შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი Shota Rustaveli National Science Foundation Национальный научный фонд Шота Руставели

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია Georgian National Academy of Sciences Национальная Академия Наук Грузии

საქართველოს თავდაცვის სამინისტრო, სსიპ საქართველოს სახელმწიფო სამხედრო სამეცნიერო-ტექნიკური ცენტრი "დელტა", სსიპ ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

Ministry of Defense of Georgia, LEPL State Military Scientific-Technical Center "DELTA", LEPL F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

Министерство обороны Грузии, ЮСПП Государственный военный научно-технический центр "Дельта", ЮСПП- Институт металлургии и материаловедения им.Ф.Н.Тавадзе

საერთაშორისო კონფერენცია

ᲐᲠᲐᲝᲠᲒᲐᲜᲣᲚᲘ ᲛᲐᲡᲐᲚᲐᲗᲛᲪᲝᲓᲜᲔᲝᲑᲘᲡ ᲗᲐᲜᲐᲛᲔᲓᲠᲝᲕᲔ ᲢᲔᲥᲜᲝᲚᲝᲒᲘᲔᲑᲘ ᲓᲐ ᲛᲔᲗᲝᲓᲔᲑᲘ ᲛოᲖᲡენებათა კრებული

International Conference MODERN TECHNOLOGIES AND METHODS OF INORGANIC MATERIALS SCIENCE

Proceedings

Международная конференция

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Сборник докладов

4-6 – ივნისი – Јипе – Июнь – 2012 თბილისი, საქართველო Tbilisi, Georgia Тбилиси, Грузия

ᲝᲠᲒᲙᲝᲛᲘᲢᲔᲢᲘ

თავაძე გიორგი – თავმჯდომარე (საქართველო) ბაძოშვილი თამარი – მდივანი (საქართველო), ბერნერი ალექსი (ისრაელი), მერჟანოვი ალექსანდრე (რუსეთი), ონიაშვილი გიორგი – (საქართველო), პატონი ბორისი (უკრაინა), ჟორდანია ირაკლი (საქართველო), სკოროხოდი ვალერი (უკრაინა), ფრანგიშვილი არჩილი (საქართველო), შტეინბერგი ალექსანდრე (აშშ), ცინცაძე გივი (საქართველო), ხვადაგიანი ავთანდილი (საქართველო), ხანთაძე ჯუმბერი (საქართველო)

ORGANIZING COMMITTEE

Tavadze George – Chairman (Georgia)

Badzoshvili Tamar – Secretary (Georgia), Berner Alex (Israel), Khvadagiani Avtandil (Georgia), Khantadze Jumber (Georgia), Merzhanov Alexander (Russia), Oniashvili George – (Georgia), Paton Boris (Ukraine), Prangishvili Archil (Georgia), Shteinberg Alexander (USA), Skorokhod Valerij (Ukraine), Tsintsadze Givi (Georgia), Zhordania Irakli (Georgia)

ОРГКОМИТЕТ

Тавадзе Гиоргий Фердинандович-председатель (Грузия)

Бадзошвили Тамара Важаевна – Секретарь (Грузия), Бернер Алексий Икрайлович (Израиль), Жордания Ираклий Сергеевич (Грузия), Мержанов Александр Григорьевич (Россия), Ониашвили Гиоргий Шотаевич – (Грузия), Патон Борис Евгеньевич (Украина), Прангишвили Арчил Ивериевич (Грузия), Скороход Валерий Владимирович (Украина), Хвадагиани Автандил Аполонович (Грузия), Хантадзе Джумбер Варламович (Грузия), Цинцадзе Гиви Васильевич (Грузия), Штейнберг Александр Семенович (США)

© გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012

© მოხსენებების ავტორები

ISBN 978-9941-10-501-2

- © Publishing Haus Meridiani, 2012
- © Authors of articles

ᲛᲝᲮᲡᲔᲜᲔᲑᲐᲗᲐ ᲙᲠᲔᲑᲣᲚᲘᲡ ᲠᲔᲓᲙᲝᲚᲔᲑᲘᲐ

ხანთაძე ჯუმბერი - (მთავარი რედაქტორი) გაბუნია დომენტი რამაზაშვილი დალი ჩხარტიშვილი ლევანი

PROCEEDINGS EDITORIAL BOARD

Khantadze Jumber (Editor-in-Chief) Chkhartishvili Levan Gabunia Domenti Ramazashvili Dali

РЕДКОЛЛЕГИЯ СБОРНИКА ДОКЛАДОВ

Хантадзе Джумбер Варламович (Главный редактор) Габуния Дементий Львович Рамазашвили Дали Ревазовна Чхартишвили Леван Сандроевич

საერთაშორისო კონფერენცია "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები" ორგანიზებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (პროექტი №05/01). მოხსენებათა კრებული გამოცემულია პროექტის ფარგლებში და წარმოადგენს მის განუყოფელ ნაწილს.

International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" is organized by financial support of the Shota Rustaveli National Science Foundation (Project №05/01). Proceedings are published within the project framework and are its part and parcel.

Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» организована при финансовой поддержке Национального научного фонда Шота Руставели (Проект №05/01). Сборник докладов издан в рамках проекта и является ее неотьемлемой частью.

ᲬᲘᲜᲐᲡᲘᲢᲧᲕᲐᲝᲑᲐ

არაორგანულმასალათმცოდნეობის პრობლემებზე საერთაშორისო კონფერენციის ჩატარების და ამ ღონისძიების ცნობილი მეტალურგისა და მასალათმცოდნის აკადემიკოს ფერდინანდ თავაძის დაბადებიდან 100 წლისთავისადმი მიძღვნის იდეა წარმოიშვა ორიოდე წლის წინათ. განვლილ პერიოდში ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, როგორც ამ ჩანაფიქრის ერთერთი მთავარი ინიციატორი, ატარებდა კონსულტაციებს ცნობილ უცხოელ კოლეგებთან. ეს ინიციატივა მოწონებული და მხარდაჭერილი იქნა ამიერკავკასიის, ისრაელის, უკრაინის, რუსეთის და აშშ მასალათმცოდნეობის სამეცნიერო ცენტრების მიერ. კრებულის მოხსენებათა ჩამონათვალი ადვილად დაარწმუნებს მკითხველს ამ კონფერენციაში მონაწილე სამეცნიერო ცენტრების რესპექტაბელურობაში.

კონსულტაციების პროცესში ჩამოყალიბდა კონფერენციის მიზნები და ამოცანები: ჩვენ უნდა გაგვეანალიზებინა პრობლემები, განგვეხილა უახლოესი შედეგები, გამოგვემჟღავნებინა ჩვენი სამეცნიერო და ტექნიკური პოტენციალი არაორგანული მასალათმცოდნეობის სფეროში საერთაშორისო პროექტებში მისი უფრო ეფექტური გამოყენებისათვის. განისაზღვრა აგრეთვე კრებულის ფორმატიც – თითოეული მოხსენების გასაშუქებლად და დეტრალური განხილვისათვის გამოიყო 15 გვერდამდე.

კონფერენციის თემატიკა ფოკუსირებულია ჰეტეროგენული მასალების მიღების ტექნოლოგიაზე, თუმცა უყურადღებოდ არ არის დატოვებული სპეციალური დანიშნულების ფოლადები და შენადნობები, კოროზიული მდგრადობის საკითხები, ნეიტრონული გამოსხივებისაგან დაცვის პრობლემები და სხვა.

ქართულ მხარეს ამ კონფერენციაზე წარმოადგენს ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, სადაც ფერდინანდ თავაძის მიერ დაწყებული იქნა კვლევები არაორგანული მასალათმცოდნეობის პრობლემათა სფეროში, აგრეთვე ელეფთერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი და გიორგი წულუკიძის სამთო საქმის ინსტიტუტი, სადაც ამ საკითხებზე აქტიურად მუშაობენ.

ამგვარაღ, მკითხველის სამჯავროზე გამოგვაქვს ჩვენი ერთობლივი ნაშრომი. ვიმედოვნებთ, რომ მსგავსი შეხვედრები თბილისში გახდება ტრადიციული და ჩვენ ყველანი ერთად შევძლებთ შევიტანოთ ჩვენი მოკრძალებული წვლილი მასალათმცოდნეობის განვითარების საქმეში – მეცნიერებისა, რომელიც ეკოლოგიურ და ბიოსამედიცინო სამეცნიერო მიმართულებებთან ერთად განსაზღვრავს კაცობრიობის მომავალს 21-ე საუკუნეში.

ორგკომიტეტის თავმჯდომარე

გიორგი თავაძე

A.T. 3200

FOREWORD

The idea to hold an International Conference on problems of inorganic materials science and dedicate it to 100th anniversary of eminent Georgian metallurgist and materials scientist Academician of the Georgian Academy of Science Ferdinand Tavadze has emerged couple of years ago. Over the past period, the F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science – one of main originators of this intention – conducted consultations with famous foreign colleagues. The initiative was endorsed and supported by the materials science centers of Transcaucasia, Israel, Russia, Ukraine and USA. The list of presentations included in the Proceedings easily convinces the reader to the respectability of research centers participating in the Conference.

In process of above mentioned consultations, it have been formulated aims and tasks of our Conference – we have to analyze existing problems, discuss recent results, expose our scientific and technological potentials in field of inorganic materials science aiming to achieve its more effective use in international projects. It was determined the format of the conference proceedings – up to 15 pages for each paper with detailed description and thorough discussion of a topic.

The scope of the Conference is focused not only on technologies of heterogeneous materials, but also steels and alloys for special purposes, issues of corrosion resistance, problem of protection against neutron radiation, etc.

At the Conference, the Georgian side is represented by F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Georgian Technical University, where Ferdinand Tavadze had originally initiated his research in field of problems of inorganic materials science, and also E. Andonikashvili Institute of Physics and G. Tsulukidze Mining Institute successfully developing same direction.

So, after finishing we offer our collective work to the reader. We hope that such meetings in Tbilisi will become traditional and we all together will make our feasible contribution to the development of materials science, which together with environmental and biomedical issues determine the future of Mankind in the 21st century

Chair oh the Organizing Committee

Giorgi Tavadze

J-123267

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея провести Международную конференцию по проблематике неорганического материаловедения и посвятить это мероприятие 100 летию со дня рождения известного грузинского металлурга-материаловеда, академика АН Грузии, Фердинанда Несторовича Тавадзе, возникла пару лет назад. За прошедший период Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе, который является одним из главных инициаторов этого замысла, вел консультации с известными зарубежными коллегами. Инициатива была одобрена и поддержана научными материаловедческими центрами Закавказья, Израиля, Украины, России и США. В респектабельности научных центров, участвующих в конференции, читателя легко убедит перечень докладов сборника.

В процессе консультации были сформулированы цели и задачи нашей конференции: мы должны проанализировать проблемы, обсудить новейшие результаты, выявить наш научный и технологический потенциал в сфере неорганического материаловедения с целью его более эффективного использования в международных проектах. Был установлен также формат предполагаемого сборника трудов конференции. Каждому докладу уделяется до 15 страниц для подробного и обстоятельного обсуждения каждого вопроса.

Тематика конференции сфокусирована на технологии получения гетерогенных материалов, хотя без внимания не остались стали и сплавы специального назначения, вопросы коррозионной стойкости, проблема защиты от нейтронного излучения и др.

Грузинскую сторону на этой конференции представляют: Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе, Грузинский технический университет, где Фердинандом Несторовичем были начаты исследования в области проблем неорганического материаловедения, а также Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили и Институт горного дела им. Г. А. Цулукиде, успешно развивающиеся в этом направлении.

Закончив работу, мы выносим наш коллективный труд на рассмотрение читателя.

Надеемся, что подобные встречи в Тбилиси станут традиционными, и мы все вместе внесем наш скромный вклад в дело развития материаловедения, науки, которая совместно с экологическими и биомедицинскими проблемами определяет будущее человечества в XXI веке.

Предсдетатель оргкомитета Гиоргий Тавадзе

J-1 3300

შ06აარს0

იუხვიდი ვ. თმს – მეტალურგია: მეცნიერება და პრაქტიკა13
შტეინბერგი ა. კონდენსირებულ სისტემებში სწრაფი რეაქციების სიჩქარის რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდები25
ოქროსაშვილი მ. <i>ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიები და მათი გამოყენების პერსპექ-</i> <i>ტივები</i>
ბერნერი ა. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის თანამედროვე მდგომარეობა51
ონიაშვილი გ., თავაძე გ. <i>ერთფაზიანი ინტერმეტალიდების სინთეზი.</i>
გორშკოვი ვ., იუხვიდი ვ. თმს-მეტალურგიის მეთოდით ტიტანის და ქრომის კარბიდების და ბორიდების ფუძეზე სხმული კომპოზიციური მასალების მიღება
მაჭარაძე დ., ნამიჩეიშვილი თ., ნოზაძე დ., ოქროსაშვილი მ. <i>ფოლად-ალუმინის მყარ ფაზაში</i> <i>დიფუზური შეერთების ელექტროსტიმულირება თერმოპლასტიკური დამუშავების პირო-</i> <i>ბებში</i>
შაპოვალოვი ვ. ძნელდნობადი ლითონების მსხვილი პროფილური მონოკრისტალები84
ნადარეიშვილი ა., პეტუშკოვი ვ., სახვაძე გ. <i>ზეკრიტიკული ქცევის განზოგადოებული მოდ-</i> ელი პოლიკრისტალური მასალების საბოლოო დეფორმაციისას
ფეიქრიშვილი ა., ჩაგელიშვილი ე., გოდიბაძე ბ., წიკლაური მ., დგებუაძე ა., მამნიაშვილი გ., აკოფოვი ფ., არაბაჯიანი ნ., გეგეჭკორი ტ., შარაბიძე ლ. <i>ახალი ნანოსრტუქტურული Cu-W</i> კომპოზიციების ცხლად აფეთქებით დაწნეხვა101
ჩიღვინაძე ჯ., აშიმოვი ს., მაჩაიძე თ., მაღრაძე ო., დონაძე გ., დვალი გ., ფეიქრიშვილი ა., ჩაგე- ლიშვილი ე., ფეიქრიშვილი ვ. <i>Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O კომპოზიტები, დამზადებული დარტყმითი</i> <i>ტალღებით კონსოლიდაციის ტექნოლოგიით</i> 116
აიდინიანი ს.,ბაღდასარიანი ა.,ნიაზიანი ო.,მანუკიანი ხ.,ზარატიანი ს. <i>ამონიუმის პარამოლიბ-</i> <i>დატის პირდაპირი აღდგენა და Mo და Mo₂C ფხვნილების თმს მეთოდით მიღება</i> 125
ოქროსცვარიძე ო., მილმანი ი., თავაძე გ., ბაძოშვილი თ., ბიაკოვა ა. <i>ჰეტეროფაზური მეტალო-</i> კერამიკული კომპოზიტების თმს – კომპაქტირება
მიქელაძე ა., გაჩეჩილაძე ა., მარგიევი ბ., ცაგარეიშვილი ო. <i>მეტალოკერამიკა ნანოკრისტალ-</i> <i>ური აბრაზიული კარბიდების ფუძეზე</i> 149
მირიჯანაშვილი ზ., ღარიბაშვილი ვ., კანდელაკი ა. <i>ფხვნილოვანი კომპოზიციური მასალების</i> <i>მიღება</i>
კეკელიძე ნ. <i>რადიაციულად მდვრადი მასალები</i> 177
ჩხარტიშვილი ლ., ცაგარეიშვილი ო., გაბუნია დ. <i>მასალები ნეიტრონებისაგან დაცვისათვის</i> ¹⁰ B-ის ფუძეზე
ჩხარტიშვილი ი., შარაშენიძე ჯ. <i>სინთეზის პროცესი ლითონ – ნახშირბადის სისტემაში</i>

შურაძე ო. პოლიკომპონენტიანი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამების აგება ნაწილობრივი სისტემების გამოსახვის მეთოდით......208

ოკლეი ა., შურაძე ო., რატიშვილი მ., მარგიევი ბ., სპეციალური ფოლადების შედგენილობისა და მათი კომპლექსური ფეროშენადნობებით განჟანგვის ტექნოლოგიის დამუშავება 228

მოსია ჯ., მინდელი მ., მგელაძე ვ. მანგანუმის დაბალხარისხიანი მადნების გამოყენების ეფექტურობა ფეროსილიკომანგანუმის წარმოების დროს......239

ჩიხრაძე ნ., ჯაფარიძე ლ., აბაშიძე გ., ფხალაძე გ. *ბაზალტისა და ნახშირბადის ჰიბრიდული ბოჭკოებით არმირებული კომპოზიტური მასალები.....*323

რეფერატები ქართულ ენაზე	
-------------------------	--

რეფე	ერა	°Ö:	ები	ဂbဥ	ლისუ	ერ ქ	ეხაზე	
,	,	~		,	2	~ (0	2(1

250

Contents

Yukhvid V.I. SHS metallurgy: Science and practice
Shteinberg A.S. Some new methods for quantitative determination of rates of fast reactions in con- densed systems
Okrosashvili M.N. Electron-beam technologies and perspectives of their applications
Berner A. Modern state of scanning electron microscopy
Oniashvili G.S., Tavadze G.F. Synthesis of single phase intermetallics
Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. Production of cast composite materials on the basis of carbides and borides of titanium and chromium with SHS metallurgy method
Macharadze D., Namicheishvili T., Nozadze D., Okrosashvili M. <i>Electrostimulation of steel-aluminum diffusion connections under thermoplastic processing in the solid phase</i> 74
Shapovalov V.A. Large refractory metal single crystals grown by plasma-induction zone melting 84
Nadareyshvili A.I., Petushkov V.A., Sakhvadze G.J. <i>Generalized gradiant model of post critica behavior of polycrystal materials</i>
Peikrishvili A.B., Chagelishvili E.Sh., Godibadze B.A., Tsiklauri M.V., Dgebuadze A.A., Mamniashvili G.I., Akopov F.Kh., Arabajian N.L., Gegechkori N.L., Sharabidze L.M. <i>Hot explosive consolidation of novel nanostructured Cu–W composites</i>
Chigvinadze J., Ashimov S, Machaidze T., Magradze O, Donadze G., Dvali G., Peikrishvili A. Chagelishvili E., Peikrishvili V. <i>Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O compositions fabricated by Shock Wave Consolidation (SWC) technology</i>
Aydinyan S.V., Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. Direct reduction of ammonium paramolybdate to Mo and Mo ₂ C powders by SHS
Okrostsvaridze O.Sh., Milman Y.V., Tavadze G.F., Badzoshvili T.V., Byakova A.V. SHS-compaction of hetero-phase metal-ceramic composites
Mikeladze A.G., Gachechiladze A.A., Margiev B.G., Tsagareishvili O.A. <i>Ceramic-metal based or nanostructured abrasive carbides</i>
Mirijanashvili Z., Garibashvili V., Kandelaki A. Obtaining of powders of composite materials
Kekelidze N. Radiation resistant materials
Chkhartishvili L., Tsagareishvili O., Gabunia D. ¹⁰ B-based materials for neutron-shielding 188

Chkhartishvili I., Sharashenidze D. Synthesis process in the metal–carbon at high pressures neutron irradiation for artificial diamonds	<i>and</i> 203
Shuradze O. Construction of polycomponental diagrams systems by the method of the image of tial systems	` <i>par-</i> 208
Oakley A., Shuradze O., Ratishvili M., Margiev B. Development of special steels and their deox tion technology with use of multi-component ferroalloys	cida- 228
Mosia J., Mindeli M., Mgeladze V. Efficiency of low grade manganese ore in production of ferricon-manganese.	osil- 239
Tavadze L. Low cost nickel-chromium austenitic acid proof steels	243
Ratishvili M. The theory and technology of development of HI-TECH steels and alloys	249
Papidze S., Zivzivadze B. Heat treatment and strength tests of the new model complex-alloyed statural steels	truc- 258
Luarsabishvili N., Badzoshvili V. Analysis of impurity inhibition of moving grain boundaries in alloy steels and the development of methods for TMT	<i>low</i> 265
Zhordania I.S., Kevkhishvili G.Sh., Loria J.B. Improving the technology of continuous castin metals	ıg of 274
Mikaberidze M., Ramazashvili D., Akhvlediani L. Investigation of corrosion resistance and electronical characteristics of nanocrystalline coatings of Ti-8Ni-Cr system alloys	<i>ctro-</i> 286
Mikaberidze M., Gordeziani G., Ramazashvili D., Akhvlediani L., Gozalishvili E. <i>Investigatic structure, mechanical properties, corrosion resistance of Ti–Ni–Si system alloys and thermodyna calculation of their phase diagram</i>	on of amic 295
Jandieri G., Jishkariani G., Sakhvadze D., G. Tavadze G. Technologies of rendering harmless regenerating solid and liquid inorganic industrial wastes	<i>and</i> 303
Nozadze D., Ejibia P. Experimental study of basalt fiber reinforced concrete	318
Chikhradze N., Japaridze L., Abashidze G., Pkhaladze G. Composite materials reinforced by ba and carbon hybrid fibers	asalt 323
Summaries in Georgien	.338
Summaries in English	.350
Summaries in Russian	.361

Юхвид В.И. СВС-металлургия: наука и практика
Штейнберг А. С. Новые методы количественного определения скоростей быстрых реакций в конденсированных системах
Окросашвили М.Н. Электронно-лучевые технологии и перспективы их применения
Бернер А. Современное состояние сканирующей электронной микроскопии
Ониашвили Г.Ш., Тавадзе Г.Ф. Синтез однофазных интерметаллидов
Горшков В.А., Юхвид В.И. Получение литых композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и хрома методом СВС-металлургии
Мачарадзе Д.М., Намичеишвили Т.Г., Нозадзе Д.А., Окросашвили М.Н. Электрости- мулирование диффузионного соединения сталь-алюминий под термопластической об- работкой в твердой фазе
Шаповалов В.А. Крупные профилированные монокристаллы тугоплавких металлов84
Надарейшвили А.И., Петушков В.А., Сахвадзе Г.Ж. Обобщенная модель закритического поведения поликристаллических материалов при конечных деформациях
Пеикришвили А., Чагелишвили Э., Годибадзе Б., Циклаури М., Дгебуадзе А., Мамниашвили Г., Акопов Ф., Арабаджян Н., Гегечкори Т., Шарабидзе Л. Горячее взрывное прессование новых наноструктурных Си–W композиции
Чигвинадзе Дж., Ашимов С., Мачаидзе Т., Маградзе О., Донадзе Г., ДвалиГ., Пеикришвили А., Чагелишвили Э., Пеикришвили В. <i>Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O композиты изготовленные технологией консолидации ударной волной</i>
Айдинян С.В., Багдасарян А.М., Ниазян О.М., Манукян Х.В., Харатян С.Л. Прямое восстановление парамолибдата аммония и получение порошков Мо и Мо2С методом CBC
Окросцваридзе О.Ш., Мильман Ю.В., Тавадзе Г.Ф., Бадзошвили Т.В., Бякова А.В. <i>СВС-компактирование гетерофазных металлокерамических композитов</i>
Микеладзе А.Г., Гачечиладзе А.А., Маргиев Б.Г., Цагарейшвили О.А. Металлокерамика на основе нанокристаллических абразивных карбидов
Мириджанашвили З.М., Гарибашвили В.И., Канделаки А.З. Получение порошков композиционных материалов
Кекелидзе Н.Р. Радиационно-стойкие материалы

Содержание

Чхартишвили Л., Цагарейшвили О., Габуния Д. Материалы для защиты от нейтронов на основе ¹⁰ В
Чхартишвили И.В., Шарашенидзе Д.А. Процесс синтеза в системе металл – углерод при высоких давлениях и нейтронного облучения для получения искусственных алмазов
Шурадзе О. В. Построение диаграмм поликомпонентных систем по методу изображения частичных систем
Оклей А.Л., Шурадзе О.В., Ратишвили М А., Маргиев Б.Г. Разработка специальных сталей и технологии их раскисления с использованием комплексных ферросплавов
Мосия Д., Миндели М. Мгеладзе В. Эффективность использования низкосортных марганцевых руд в производстве ферросиликомарганца
Тавадзе Л.Ф. Экономнолегированные аустенитные хромоникелевые кислотостойкие стали 243
Ратишвили М.А. Разработка высокотехнологичных сталей и сплавов
Папидзе С., Зивзивадзе Б. Термическая обработка и прочностные испытания новых марок комплексно-легированных конструкционных сталей
Луарсабишвили Н.Н., Бадзошвили В.И. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен в низколегированных сталях и разработка способов ТМО
Жордания И.С., Кевхишвили Г.Ш., Лория Д.Б. Совершенствование технологии непрерывной разливки металлов
Микаберидзе М.П., Рамазашвили Д.П., Ахвледиани Л.А. Исследование коррозионной стойкости и электрохимических характеристик нанокристаллических покрытий сплавов системы Ti-8Ni-Cr
Микаберидзе М.П., Гордезиани Г.А., Рамазашвили Д.Р., Ахвледиани Л.А., Гозалишвили Э.И. Исследование структуры, механических свойств, коррозионной стойкости сплавов системы Ti-Ni-Si и термодинамический расчет фазовой диаграммы
Джандиери Г., Джишкарини Г., Сахвадзе Д., Тавадзе Г. <i>Технологии регенерации и</i> обезвреживания твердых и жидких неорганических производственных отходов
Нозадзе Д., Еджибиа П. Экспериментальное исследование бетона армированного базальтовим волокном
Чихрадзе Н., Джапаридзе Л., Абашидзе Г., Пхаладзе Г. Композиционные материалы, армированные базальтовыми и углеродными гибридными волокнами
Рефераты на грузинском языке
Рефераты на русском языке
Рефераты на англисском языке

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ: НАУКА И ПРАКТИКА В.И. ЮХВИД

1. СВС-металлургия, введение

Первые работы по СВС-металлургии тугоплавких неорганических материалов были опубликованы автором с коллегами в 1975–1980 гг. [1-4]. В этих работах были сформулированы основные направления фундаментальных и прикладных исследований, в том числе наплавка защитных покрытий и центробежное получение труб. В независимых исследованиях в 1980-1982 гг. О.Одавара с коллегами (Япония) провел исследование горения железо-алюминиевого термита и разработал технологию получения труб большого размера. В 1990 году С. Вуйтицкий (США) сконструировал радиальную центробежную установку и провел первые эксперименты по получению литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Позднее центробежная СВС-технология получила развитие в работах S.G. Zhang, X.X. Zhon, S. Yin и др. (Китай) и G. Cao (Италия) с сотрудниками и др.

В настоящее время в исследованиях по СВС-металлургии принимают участие Россия, Армения, Казахстан, Грузия, страны Европы, США, Япония, Турция и др. Работы проводят по следующим направлениям:

- фундаментальные исследования (эксперименты, термодинамические расчеты, моделирование процессов)
- прикладные исследования (синтез важных для практики тугоплавких материалов, наплавка защитных покрытий, получение изделий)
- промышленная реализация (совместные разработки с предприятиями)

Для выполнения исследований осуществляется проектирование и изготовление установок, создание новых методик исследования и опытных технологий.

Доклад посвящен обзору основных резултатов полученных к настоящему времени в исследованиях по СВС-металлургии [1-20].

1.1. Схемы химического превращения исходной смеси в конечные продукты

В СВС-металлургии в качестве исходного сырья используют смеси порошков одного или нескольких оксидов металлов с восстановителем (Al, Mg, Ti и др.) и неметаллом (С, В, S и др.), способные к горению. Наиболее часто в качестве восстановителя используют алюминий. Перед началом горения смеси помещают в тугоплавкие формы (из кварца или графита) и уплотняют. Обычно горение смеси инициируют электрической спиралью, которая разогревает поверхностный слой смеси до температуры воспламенения. После воспламенения формируется фронт горения, который распространяется по смеси.

Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. В общем виде схему химического превращения, можно записать в виде: \mathbf{C}

- оксид

$$\sum v_i A_i + v_2 R + v_3 B \rightarrow v_4 C + v_5 R_x O_y + примеси,$$

где A_i – оксид металла, R – восстановитель, B – неметалл, C – соединение, $R_x O_y$ – оксид восстановителя. Примеси могут быть конденсированные (остатки исходных реагентов)

газообразные (пары и субоксиды). Ниже приведены примеры реакций. $WO_3 + 2Al + C \rightarrow WC + Al_2O_3$ $3MoO_3 + 6SiO_2 + 14Al \rightarrow 3MoSi_2 + 7Al_2O_3$

$$3NiO + 2Al + 3B \rightarrow 3NiB + Al_2O_3$$

Высокая температура горения термитных смесей (до 3000-4000 °C) приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. Высокая температура горения приводит также к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействием позволяют подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или центробежных установках.

1.2. Феноменология СВС-металлургии

Исследования показали, что процесс CBC-металлургии протекает стадийно. Можно выделить 3 основные последовательные стадии, рис.1. На первой стадии происходит горение, продуктом которого является двухфазный расплав. В двухфазном расплаве капли металлической фазы распределены в оксидной среде. На второй стадии, вследствие разницы в удельных весах, под действием поля тяжести осуществляется сепарация металлической и оксидной фаз (фазоразделение). На третьей стадии продукты горения остывают и кристаллизуются.



Рис. 1. Основные стадии СВС-металлургии: горение и химическое превращение (а), гравитационное фазоразделение (б), остывание и формирование кристаллической структуры (в), (1) – оксидная фаза, (2) – металлическая фаза.

Горение в высококалорийных смесях оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом продуктов горения и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) подавляет разброс.

После горения, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз, последующего и охлаждения продукты горения имеют вид двухслойного литого цилиндра, с четким разделением металлического и оксидного слоев. Общая высота слоев в 3–4 раза меньше, чем высота слоя исходной смеси, поскольку плотность литых продуктов выше плотности исходной смеси.

2. Закономерности СВС-металлургии: управление процессом, составом и структурой продуктов синтеза

В СВС-металлургии эксперименты проводят в лабораторных реакторах под давлением азота или аргона от 0,1 до 10 МПа и центробежных установках в интервале перегрузок от 1 до 1000 *g*.

2.1. Закономерности горения

Горение высококалорийных смесей оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферных условиях сопровождается сильным разбросом расплава и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) подавляет разброс. Горение протекает во фронтальном режиме. Средняя линейная скорость горения составляет от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в секунду. Скорость перемещения фронта горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, перегрузку, дисперсность реагентов и соотношение реагентов в смеси.

С ростом давления и перегрузки скорость горения смесей термитного типа, как правило, возрастает по степенному закону. В ряде случаев эти зависимости имеют более сложный характер.

Феноменология горения существенно зависит от дисперсности реагентов. В большинстве экспериментов дисперсность реагентов термитных смесей составляет от 1 до нескольких микрометров. Наблюдения и видеосъемка показали, что горение смесей с размером частиц реагентов от 1 до нескольких микрометров протекает в устойчивом режиме с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью.

С увеличением дисперсности алюминия и неметаллов (углерод, бор и кремний) до 0,1–1,0 мм фронт горения становится неровным. В процессе перемещения форма фронта непрерывно меняется, однако неровности фронта существенно меньше высоты таблетки.

Характер влияния размера частиц восстановителя (алюминия) и неметалла (углерода и бора) на скорость горения противоположный: с ростом размера частиц алюминия скорость горения убывает, а с ростом размера частиц неметалла – возрастает.

2.2. Закономерности фазоразделения

Полнотой выхода «металлической фазы» (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять за счет воздействия на процесс сепарации фаз перегрузкой и охлаждения двухфазного расплава инертными добавками. Это позволяет получать три класса материалов: разделенные, градиентные (частично разделенные) и керметные (перемешанные). Все три перечисленные возможности нашли использование в практике.

На рис. 2 представлены примеры управления полнотой сепарации металлической и оксидной фаз от полного разделения до полного неразделения. Эти подходы универсальны и используются для широкого круга смесей.





Рис. 2. Полнота фазоразделения (а) и макроструктура продуктов горения (б): 1 – полное разделение (два слоя), 2 – частичное разделение (градиентная структура), 3 – полное неразделение (керметная структура)

2.3. Закономерности формирования химического состава литых продуктов

В общем случае при горении образуются три фазы: высокотемпературный расплав, диспергат и газообразные продукты. После кристаллизации расплава, для случая полного фазоразделения образуется двухслойный слиток, в котором металлическая фаза и оксидная четко разделены.

Для примера, химический состав фаз, формирующийся при горении смеси оксидов хрома, титана и никеля с алюминием и углеродом представлен на слайде, рис.3.



Рис. 3. Химический состав конечных продуктов горения смеси CrO₃–TiO₂–NiO–Al– C + αCr2O3 а) металлический слой; б) оксидный слой; в) «диспергат»; г) газовая фаза

Каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но массовые доли их различны. Металлическая фаза содержит главным образом хром, титан, никель и углерод, а в качестве основной примеси – Al. Окисный слой и диспергат имеют схожий состав и состоят в основном из Al_2O_3 . Хроматографический анализ показал, что газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO. Субоксиды, образующиеся согласно термодинамическому расчету при горении, конденсируются (с последующим разложением) на холодной стенке реактора

Оптимизация состава исходной смеси и дисперсности реагентов позволяет проводить синтез при атмосферном давлении получить расчетное содержание неметалла и понизить содержание примесного алюминия в металлическом слитке до 0,1–0,5 вес. % [8, 9]. Следует отметить, что перегрузка оказывает противоположное воздействие на его содержание в слитке, в зависимости от дисперсности исходного углерода.

2.4. Формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых продуктов

Одним из главных факторов определяющим макроструктуру литого материала, полученного из термитной смеси, является степень гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз. Выше было показано, что регулируя степень гравитационной сепарации можно получать три типа макроструктуры: 1 – двухслойную структуру с четким разделением металлического и оксидного слоев, 2 – керметную структуру, в которой металлическая фаза распределена в виде частиц в окисной матрице, 3 – градиентную структуру, в которой часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице.

Микроструктура каждого из трех материалов определяется химическим составом продуктов горения и условиями кристаллизации. В данном разделе основное внимание уделено формированию микроструктуры металлического слоя при полной сепарации металлической и оксидной фаз.

Наиболее сложную микроструктуру имеют многокомпонентные композиционные материалы. Так, например, из расплава Ti–Cr–C–Ni–Al формируется матрица из Ni–Al, в которой распределены «крупные» пластины карбида хрома и «мелкие зерна» Ti–C, рис. 4.



Рис. 4. Микроструктура и состав композиционного материала Ti-Cr-Ni-Al-C

При введении в систему молибдена, он растворяется преимущественно в зернах карбида титана, которые принимают сферическую форму. Под влиянием перегрузки происходит сильное измельчение карбидных зерен, как на основе карбида хрома, так и на основе карбида титана, рис. 5. Аналогичное влияние перегрузки обнаружено для многих тугоплавких соединений и композиционных материалов на их основе.



Рис.5. Влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала Cr–Ti– C–Ni–Mo ,(a – 1g, б – 1000g)

3. Технологии и оборудование СВС-металлургии

В процессе горения смесей оксида металла с восстановителем и неметаллом происходит химическое превращение исходной смеси, формируется двухфазный высокотемпературный расплав продуктов горение состоящий из «металлической фазы» и оксида металла восстановителя. Используя жидкофазное состояние продуктов синтеза, можно решать три класса прикладных задач и получать:

1 – литые тугоплавкие соединения и композиционные материалы;

2 – литые защитные покрытия;

3 – литые изделия.

Для решения прикладных и практических задач спроектирован и изготовлен ряд технологических установок, (реакторы, центрифуги), позволяющих получать крупные слитки и изделия весом до 5–10 кг, наплавлять защитные покрытия.

Технологическая схема подготовки, проведения синтеза и наработки партий продукции одинакова и включает: сушку, дозирование и смешение компонентов, засыпку в форму, синтез в реакторе, разборку формы и извлечения литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий. Для синтеза используют порошки оксидов и металлов различной чистоты, в том числе и рудное сырье [10].

Предшествующие эксперименты в лабораторном реакторе на малых массах исходной смеси (от 20–30 г до 100–150 г показали влияние давления газа, состава смеси, дисперсности реагентов на характеристики процесса и химический состав продуктов горения). При синтезе крупных слитков влиянию обнаружено их аналогичное влияние. При переходе на большие массы (от 1 до 10 кг) в опытно-промышленных реакторах было выявлено сильное влияние масштабного фактора на параметры процесса и состав продуктов синтеза. Так, на примере получения карбида хрома обнаружено, что с ростом массы исходной смеси полнота фазоразделения и содержание углерода в слитке заметно возрастают. При этом давление в реакторе возрастает от начального $P_{\rm H} = 4$ МПа до конечного P = 120 МПа. Изменение химического состава крупных слитков требует корректировки исходной смеси, а рост давления ограничивает массу исходной смеси в реакторе.

Экспериментальные исследования показали, что при сжигании высокотемпературных смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца, рис. 6, формируется литое покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой. На равномерность растекания по основе оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, давление газа и т.д. Минимальная толщина CBC-покрытий составляет 2–3 мм, а максимальная толщина зависит от соотношения масс основы и слоя шихты и ограничена расплавлением образца.



Рис. 6. Схема наплавки (а) под давлением газа твердых сплавов на стальные основы (б)

Методом СВС-наплавки получен широкий круг покрытий из твердых сплавов на основе карбидов и боридов металлов, интерметаллидов, нержавеющей стали и др. Металлографический анализ наплавленного (хром-титановый карбид с никелевой матрицей) образца выявил 3 зоны: собственно покрытие, переходная зона и стальная основа. Покрытие содержит карбидные фазы, распределенные в матрице на основе Ni.

Зерна карбидных фаз имеют высокую микротвердость, от 12000 до 25000 MPa. Рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализ покрытий выявили следующий состав структурных составляющих:

- зерна карбидных фаз ТіС (раствор), Сг₃С₂, (Сг, Fe)₇С₃.
- матрица-раствор Fe, Cr, Ti в Ni

Очевидно, что Fe попадает в покрытие из основы. Его содержание составляет от 10 до 30 вес. %. Элементы, входящие в состав литого покрытия, равномерно распределены по его высоте, рис.7. Под воздействием перегрузки можно осуществить наплавку тонких (до 1 мм) покрытий, в которых содержание железа не превышает 5–6 вес. % [11].



Рис. 7. Интегральное распределение элементов и твердости (HRA) по высоте покрытий на стальной пластине

СВС-металлургия в центробежных установках позволяет решать широкий спектр прикладных задач, таких как:

- получение тугоплавких соединений и композиционных материалов из смесей термитного типа с низким тепловым эффектом, а также для случая, когда удельные веса металлической и оксидной фаз близки;
- фильтрационная СВС-пропитка расплавами металлов высокопористых продуктов горения элементных смесей;
- получение изделий цилиндрической и трубчатой формы, нанесение защитных покрытий в трубах и т.д.

Технологические эксперименты на осевой центробежной машине показали, что в поле центробежных сил можно получать литые трубы из высокотемпературных CBCрасплавов, а также формировать защитные покрытия внутри стальных труб. CBC-процесс осуществляют в графитовых цилиндрических формах или стальных рубах в режиме установившегося вращения. В зависимости от величины перегрузки и состава смеси и степень разделения окисной и металлической фаз можно менять и получать двухслойные, градиентные и керметные трубы.

4. Продукция СВС-металлургии и ее использование для решения практических задач

После синтеза и фазоразделения металлический и оксидный продукты CBCметаллургии имеют вид литых слоев с четкой границей между ними и легко разделяются. Прочные сплавы и композиционные материалы могут быть использованы для изготовления изделий. Хрупкие карбиды, бориды, силициды, оксиды и др. измельчают на дезинтеграторах и классифицируют. Измельченные материалы являются сырьем для различных задач порошковой металлургии. В настоящее время разработаны опытные технологии и технологические регламенты на широкий круг литых материалов и порошков из них.

4.1. Применение СВС-материалов в авиационном двигателестроении

Для повышения ресурса и обеспечения конкурентоспособности отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) необходимо создание новых жаростойких сплавов, а также технологий изготовления деталей двигателей из них. Наиболее сильное разрушающее воздействие в ГТД испытывают лопатки турбины, которые имеют сложные внешнюю форму и геометрию внутренней полости, рис. 8. Полые лопатки турбин изготавливают методами литья в корундовых формах. Жаропрочные сплавы вступают в химическое взаимодействие со стенками форм, что приводит к образованию дефектного слоя (брака). Для формирования полости используют формообразующие стержни, удаление которых после заливки представляют сложную задачу.



Рис. 8. Литые полые лопатки ГТД из промышленных суперсплавов на никелевой основе, (а) – внешний вид, (б) – внутренняя полость сложной формы

Жаростойкие сплавы. В настоящее время жаростойкие материалы используют в авиационном и морском двигателестроение (ГТД), производстве электроэнергии, магистральном транспорте нефти и газа (ГТУ). Проводятся работы по созданию ГТУ для железнодорожного транспорта и т.д. Эффективность и долговечность таких агрегатов во многом зависит от качества используемых жаростойких материалов (физико-химических характеристик). Для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов кобальта и никеля с легирующими добавками Cr, Nb, W, Mo, Ti, C, Si и др. была использована центробежная СВС-технология, рис. 9. В качестве исходной шихты использовали смеси оксидов с неметаллами и алюминием. Оптимизация состава исходных смесей, уровня перегрузки позволила получить СВС-сплавы, близкие по химическому составу промышленным жаростойким авиационным сплавам.



Рис. 9. Опытная центробежная CBC-установка (а), слитки жаропрочных сплавов на основе кобальта и никеля (б), микроструктура слитков (в). Масса слитка 5,0–6,0 кг.

При одинаковом химическом составе сплавы имеет различную структуру. Промышленный сплав неоднороден по объему, имеет крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (карбидов Nb, Cr и интерметаллидов). Напротив, CBC-сплав имеет однородную по объему структуру и малый размер упрочняющей фазы. Размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз и имеет в своем составе наноструктурные составляющие, рис.9 в.

Такое заметное отличие микроструктуры обусловлено особенностями процесса CBC (высокая температуры синтеза ~ 2500 ⁰C и интенсивное перемешивание металлического расплава обусловленного гравитационной конвекцией).

Оксидные твердые растворы. В совместных исследованиях ИСМАН и ФГУП ММПП «Салют» было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые твердые растворы на основе корунда с различным содержанием оксида хрома в них. Аналогичные результаты были получены при синтезе литых твердых растворов на основе кварца с различным содержанием оксида хрома в них. Испытания показали, что оба материала имеют высокую стойкость к высокотемпературным металлическим расплавам на основе никеля и могут быть использованы для изготовления литейных форм и формообразующих стержней в производстве лопаток газотурбинных двигателей. Детальные исследования выявили, что первый материал, $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$, является перспективным для изготовления литейных форм, позволяющим значительно повысить качество лопаток ГТД из сплава ЖС6У:

- чистоту поверхности с 5-6 до 6-7 класса;
- размер зерен в стенке лопатки в 4–6 раз;
- прочность материала отливки на 20 %.

Второй материал, SiO₂×Cr₂O₃, является перспективным для изготовления литейных стержней, формирующих полости в лопатках ГТД. Этот материал имеет уникальную аморфную структуру, хорошо спекается и имеет следующие преимущества перед промышленно используемым корундом:

- большую прочность (на 10 %);
- меньший к.т.р. (в 10 раз);
- легко удаляется из лопатки щелочью.

4.2. Порошки для нанесения защитных покрытий

Покрытия получают методами плазменного и детонационного напыления, газотермической и электродуговой наплавки.

Так для плазменного напыления используют порошки с дисперсностью 40–80 мкм, а для наплавки – до 300 мкм. При изготовлении наплавочных лент и проволок диапазон дисперсности порошков может быть существенно шире. В связи с этим было предпринято исследование процесса измельчения слитков CBC-материалов.

Измельчение литых СВС-материалов их осуществляют в две стадии. На первой стадии слитки пропускают через щековую дробилку и получают крупные гранулы, а на второй – измельчают гранулы на установке в шаровых мельницах, с последующей классификацией. Наиболее легко измельчению поддаются хрупкие материалы: карбиды, бориды и силициды. При введении в состав литого материала связки измельчение усложняется, а при достаточно большом ее содержании оно становится невозможным. Для таких материалов необходимы другие, более жесткие методы измельчения.

Ряд литых CBC-материалов прошли испытания в качестве основы для защитных покрытий. Характеристики покрытий приведены в табл. 1.

Материал	Прочность	Пористость,%	Микротвердость	Толщина
покрытия	сцепления,		Н 10 ⁻⁷ , н/м ²	покрытия, мкм
	*10 ⁻⁷ , н/м ²			
Cr ₃ C ₂ -Ni		8-10	1500	350
Cr ₃ C ₂ -Ni-Al	5,6	5-10	2500	-
Cr–Ti–Si	1,2	6–7	700–1050	350
Розовый корунд	1,3–2	3-12	2100	350

Таблица 1. Характеристики газотермических покрытий.

Покрытия имеют высокие свойства и могут существенно повысить ресурс деталей, которые используют в условиях интенсивного изнашивания.

4.3. Гранулы с высокой каталитической активностью

Метод CBC-металлургии с последующей химической активацией был использован для создания новых каталитических материалов – полиметаллических сплава Ni–Co–Fe– Mn–Al с высокоразвитой поверхностной структурой Ренея. Эти катализаторы показали высокую эффективность для решения экологической задачи по нейтрализации продуктов сгорания углеводородных топлив.

При горении углеводородных топлив образуются экологически вредные примеси: монооксид углерода, различные углеводороды и окислы азота. Для их нейтрализации используют благородные металлы – платину, рутений и палладий. Благородные металлы имеют высокую каталитическую активность, являются эффективными нейтрализаторами, но очень дороги, поэтому их замена на полиметаллические сплавы при сопоставимой каталитической эффективности является перспективной задачей.

Создание полиметаллических катализаторов решали в три этапа: 1 этап – автоволновой синтез слитков многокомпонентных интерметаллидов на основе никеля с высоким содержанием Al; 2 этап – получение полиметаллических гранул дроблением слитка, 3 этап – выщелачивание Al из сплава и создание высокоактивной скелетной структуры.

После выщелачивания поверхность гранул приобретала уникальную наноразмерную структуру Ренея. Исследования показало высокую каталитическую активность полученных гранул, соизмеримую с активностью платиновых катализаторов. Полная конверсия монооксида углерода и пропана достигалась уже при температуре 300 ⁰C.

Фильтры на базе полиметаллических гранул в настоящее время используется в городском хозяйстве Москвы на резервных энергетических дизельных установках, с целью обеспечения экологической безопасности города.

4.4. Многослойные материалы и литые защитные покрытия

Метод СВС-наплавки защитных покрытий из твердых безвольфрамовых твердых сплавов был эффективно использован для повышения ресурса деталей, работающих в

условиях интенсивного трения и износа (лопаток смесителей в производстве огнеупорных кирпичей, долот машин для дорожного строительства и деталей сельскохозяйственных машин для обработки почвы и др.). Наплавленные СВС-покрытия имеют высокую твердость и износостойкость, существенно превышающие эти характеристики промышленных наплавленных покрытий.

Наименование деталей	Материалы наплавленного СВС слоя и аналога	Повышение ресурса
Лопатка смесителя	Cr-Ti-C-Ni-Mo	20
	Ст. Г–35	
Долото	Cr–Ti–C–Fe	3–5
	Сормайт	
Полевая доска	Cr–Ti–C–Fe	2,4–2,8
	Сормайт	
Лемех	Cr–Ti–C–Fe	2,7-3,0
	Сормайт	
Клапан криогенной	Cr-Ti-C-Ni-Mo	15
установки	Ст. 4011	

Табл.2. Сопоставление ресурса СВС-наплавки и аналога.

Испытания различных деталей с СВС-наплавкой в промышленных условиях показал, что их ресурс возрастает от 3–5 до 15–20 раз, табл.2.

4.5. Литые трубы

В середине 70-х годов создатели СВС-металлургии показали возможность получения двухслойных труб и защитных покрытий в трубах, используя центробежную СВС-технологию, рис. 10.



Рис. 10. Схема трубной центробежной СВС-установки, (1) – электрический мотор, (2) – тахометр, (3) – ротор, (4) – СВС-продукт (труба), (5) – поджигающая спираль, (6) – коллектор

Металлокерамические (керметные) трубы были испытаны в качестве металлопроводов и показали хорошие результаты, табл.3.

Параметры		Вид расплава	
испытаний	Силумин	Бронза	Чугун
Температура расплава, К	990-1030	1470	1620–1650
Начальный нагрев провода, К	отсутствует	750–780	отсутствует
Время выдержки в	45	45	5
расплаве, мин			
Количество циклов	12	6	1
Вид разрушений	не обнаружено	раковины	не обнаружено
после испытаний			

Таблица 3 Результаты испытаний литых керметных металлопроводов из Al₂O₃-Ti-C-Fe

В последние годы ИСМАН совместно с Трубным завод «Строй-Профиль» была разработали опытную СВС-технология получения защитных покрытий в стальных трубах, используя в качестве исходного сырья отходы металлургического производства.

Объектами исследований были выбраны стандартные, промышленно выпускаемые сварные трубы с диаметром 57 мм, 76 мм и 108 мм и 220 мм. Для каждого из трех типов труб были определены оптимальные условия нанесения защитных износостойких покрытия из корунда толщиной от 5 до 15 мм, рис. 11.



Рис. 11. Литые двухслойные трубы, полученные в центробежной СВС-установке

Испытания двухслойных труб с внутренним слоем из литого корунда на стенде при длительном истирании абразивной суспензией показали, что их износостойкость в 20–30 раз выше, чем у стальных труб.

Литература

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1, с. 120–124.

2. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах. - Изв. АН СССР, "Металлы", № 6, 1980, с. 61–64.

3. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И. Способ получения тугоплавких неорганических материалов. А.С. 617485, З. 2145103 от 26.06.75г. Бюлл. изобр. № 28, 1978. Патент Англии № 1497025,1978. Патент Франции № 2317253, 1978. Патент Канады № 1058841, 1979. Патент ФРГ № 2628578, 1980. Патент Италии № 1063627, № 1063627, 1985. Патент Австрии № 374160, 1984. Патент Японии № 1294928, 1986.

4. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. Способ получения литых двухслойных труб. А.С. 725326, З. 2511747 от 29.08.77г. Патент США № 4217948, 1980. Патент ФРГ № 2837688, 1978. Патент Франции № 2401771, 1978. Патент Италии № 1104078, 1985.

5. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем. ФГВ, 1983, 3, с. 30–32.

6. Каратасков С.А., Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил. ФГВ, 1985, 6, с. 41–43.

7. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой. Изв. АН СССР, "Металлы", 6, 1988.

8. Д.Т. Бежитадзе, В.И. Юхвид, Г.Ф. Тавадзе, С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. Влияние инертной добавки на закономерности горения в системах V₂O₅–Al–SiO и V₂O₅–Al–Si. Сообщения Академии Наук Грузинской ССР, 1986, т. 123, № 2, с. 349–352

9. Д.Т. Бежитадзе, В.И. Юхвид, Г.Ф. Тавадзе, С.С. Мамян, А.Г. Мержанов, Ф.Н.Тавадзе. Закономерности горения системы Nb₂O₅–Al при атмосферном давлении. Сообщение Грузинской Академии Наук ССР,1987, т.125, № 1, с. 97–100.

10. Гедеванишвили Ш.В., Юхвид В.И., Ониашвили Г.Ш. Особенности химического превращения высокоэкзотермической смеси на основе рудных компонентов в волне горения. Инж-физ.ж., 1993, т. 65, №5, с. 613–616.

11. Yukhvid V.I., Kachin A.R. and Zakharov G.V. Centrifugal SHS surfacing of the Refractory Inorganic Materials. Int. J. SHS, 1994, v.3. no. 4, p. 321–332.

12. А.Е.Левашов, А.С.Рогачев, В.И.Юхвид, И.П.Боровинская. Физико-химические и технологические основы Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Москва, ЗАО "Издательство БИНОМ", 1999, с. 1–173.

13. V. I. Yukhvid. Technology of SHS casting. Proc. «SHS of materials», New-York, Taylor and Francis Inc., 2002, pp. 238-253.

14. В.Н.Санин, В.И. Юхвид, Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах, Неорганические материалы. 2005, том 41, № 3, с. 305–313.

15. D.E. Andreev, B.N. Sanin, V.I. Yukhvid, SHS Metallurgy of Titanium Aluminides, Int. J. SHS, 2005, vol.3, no. 3, p. 219–233.

16. В.И. Юхвид. Высокотемпературные жидкофазные CBC - процессы: новые направления и задачи. "Цветная металлургия", 2006, №5, с. 62–78.

17. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Доклады Академии Наук, раздел «Физическая химия». Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Том 419, № 6, с. 775–777, 2008.

18. В.И. Юхвид. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации. ФГВ, 2009, №4, с. 86–92.

19. Патент РФ RU2231418 (2004), заявка 2003113513 (2003), Б.№18, 27.06.2004. Способ получения литого оксидного материала. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

20. Патент РФ RU2270877 (2006), заявка RU2004126277, 2004. Способ получения литого сплава в режиме горения. Санин В.Н., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Мержанов А.Г., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук

142432 г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, 8 E-mail: yukh@ism.ac.ru

Some New Methods for Quantitative Determination of Rates of Fast Reactions in Condensed Systems

Alexander Shteinberg

Abstract

The quantitative determination of main characteristics of very fast reactions is extremely important for chemical engineering and metallurgy. The main obstacles limiting the use of classical methods of thermal analysis for the study of kinetics of fast high temperature reactions in condensed systems (homogeneous and heterogeneous) are spatially non-isothermal temperature distribution in the heated sample and its self-ignition. This is especially true for so-called energetic materials and their components. To get round these difficulties, two methods called "mechanical dilution" and "thermal dilution" of the studied energetic material with inert material were developed by the author and used in practice. "Mechanical dilution" is used at the study of homogeneous energetic materials. In this method, a sample consisting of 1% of the energetic material and 99% of chemically inert material is placed into a reaction cell, while the reference cell is filled with the inert material only. In the method of "thermal dilution", a thin layer of energetic material is pressed between ends of metal cylinders with masses significantly exceeding a mas s of the sample thin layer. Then the cells are placed into a standard thermal analysis device.

In the first part of this article, some experimental and theoretical data on kinetics of fast high-temperature decomposition of some typical homogeneous and hete rogeneous energetic materials (ammonium perchlorate and solid rocket propellants) are given. In a number of cases, kinetic constants of fast reactions dominating at high temperatures were shown to significantly differ from those of low -temperature reactions.

The second part of this article deals with an absolutely new method of non-isothermal kinetics – electrothermal analysis (ETA).

By using high-speed multichannel optic pyrometer the surface temperature of the mixture undergoing exothermal reaction at d eveloping gasless thermal explosion in it is measured as a function of time. After an electro-conductive sample is warmed-up due to Joule heating its extremely rapid adiabatic self-heating is sustained as a result of the following vigorous chemical reaction. This method has been used for the study of kinetics of fast high-temperature reactions occurring under conditions similar to those of combustion and explosion in the systems of so-called gasless combustion (thermits and numerous SHS/combustion synthesis-systems).

Due to application of this method in the new TA -instrument ETA-100 (allowing one to measure kinetic data at the temperature up to 3800 K with a time step as short as 0.1 ms, i.e. for full conversion times as short as 10^{-3} s) some important patterns of mechanisms of gasless combustion and explosion in the powder and multilayer SHS -mixtures (Ni + Al, Ti + C, Ta + C, Ti + B, and others) were identified.

Key words: kinetics, ignition, combustion, explosives, propellants

Information about patterns, mechanisms and kinetic parameters of high-temperature decomposition of EM (that includes all explosives, pyrotechnic compositions, gun powders,

and modern solid, liquid, and hybrid rocket propellants) is of large importance for scientifically founded solution of many practical tasks associated with their production and application. For theoretical analysis by using main expressions of the theory of stationary and non-stationary combustion of solid propellants as well as for practical applications, kinetic constants of fast high-temperature decomposition of components and compositions of solid and hybrid propellants are of special importance. Extrapolation of low -temperature kinetic data into a high-temperature region gives the values for the burning surfac e temperature which drastically disagree with experimental data obtained by thermocouple measurements. Classical isothermal methods of chemical kinetics absolutely cannot be used for solution of the mentioned tasks. Commercially available thermal analysis devises are not designed to study reaction kinetics. So in the general case, one cannot clearly identify the heat exchange conditions between the environment and the experimental cell based on its design. This complicated the quantitative analysis of the experimental data and markedly decreases the accuracy of the estimated kinetic parameters. To ensure low coefficient of heat exchange between the sample and the thermostat and to equalize the temperature and at the same time to decrease the self-heating an approach based on significant ballasting ("dilution") of the reactant was proposed. Two methods of dilution were developed: "mechanical" and "thermal". The basic experimental scheme and cells used in experiments with "mechanical" and "thermal dilution" of reactive EM with heat conducting inert material are shown in Fig. 1.

The "mechanical dilution" is used for the study of decomposition kinetics for homogeneous EM. In this case, a sample is blended with highly heat -conducting inert material in the ratio $M/m \approx 100$, where *m* and *M* are weights of the sample and the diluent. In the "thermal dilution" method developed for the study of heterogeneous energetic materials, s solid sample (about 0.5 mm thick) is pressed between the ends of two aluminum cylinders placed into a cell with the shape of a cartridge case. Due to the efficient heat removal into the aluminum cylinders, sample self-ignition at high rates of specific heat emission in the sample accompanying its high-temperature decomposition does not take place.

This method allows one, on the one hand, to ensure spatial uniformity of heating of the compound and, on the other hand, to exclude possibility of the sample self -ignition. Also (that is extremely important), due to this method the interval of the tempera tures at which behavior of energetic materials can be studied significantly widened to the region of high temperatures characteristic for their combustion and explosion.

An approach for the calculation of the kinetic constants is given in [1, 2]. Here jus t the resultant expressions are presented:

$$Q = \frac{1}{m} \int_{0}^{\infty} K(T) S \Delta T dt , \qquad (1)$$

$$\alpha = \alpha(\beta, t) = \frac{1}{Qm} \left[m_{\text{cell}} C\Delta T + \int_{0}^{t} K(T) S\Delta T dt \right],$$
(2)

$$d\alpha / dt = \dot{\alpha}(\beta, t) = \frac{1}{Qm} \Big[m_{\text{cell}} C(\Delta \dot{T}) + K(T) S \Delta T \Big],$$
(3)

where Q is the reaction thermal effect, m is the sample weight, K, the coefficient of heat exchange between the cell and the furnace walls, S, the external surface of the cell, ΔT , the DTA-signal, $\Delta \dot{T} = \frac{d(\Delta T)}{dt}$, the rate of self-warming, m_{cell} , the cell weight, C, heat capacity of the cell material, α , the conversion degree, $\dot{\alpha}$, the reaction rate, β , the heating rate.



Figure 1 Experimental approach scheme and cells for DTA, TGA and DSC; A, C, -"mechanical dilution", B, D – "thermal dilution"; 1 – experimental cells, 2 – reference cells, 3 – sample, 4- differential thermocouples

This approach was used for the study of irreversible decomposition of ammonium perchlorate (AP). The reaction was found to occur via two stages characterized by the same value of the activation energy (125 kJ/mol) and preexponential factors different by a factor of 100. The first (fast) stage described by the first-order process finishes when the conversion degree attains approximately 15 %. Kinetics of the second (slow) stage occurring in the temperature range of $280-500^{\circ}$ C can be described by equation

$$d\alpha/dt = k_2 (1-\alpha)^{0.5},\tag{4}$$

where $k_2 = 5.9 \cdot 10^6 \exp(-129000/RT) \text{ s}^{-1}$.

Decomposition patterns for heterogeneous materials were studied by the "thermal dilution" method in a wide range of the conversion degree. The original thermograms for the ammonium perchlorate–polystyrene mixture (AP–PS) obtained under thermal dilution are

shown in Fig. 2. From the thermograms and the results of their analysis (Figs. 3 –5), one can conclude that the decomposition of the AP–PS system occurs via two stages with total thermal effect of $2.5\pm0.2 \text{ kJg}^{-1}$. This conclusion is based on the monotonous change in the effective activation energy as the conversion degree grows (Fig. 5). The rate constants and the effective activation energy ($E_{a1} = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$) of the decomposition first stage ($\alpha < 0.15$) are close to those of AP decomposition. The second - stage reaction rate depends weakly on the conversion degree ($0.4 < \alpha < 0.8$), which is

characteristic of pseudo-zero order reactions.

In this case, the expression for the rate constant is

$$k_2 = 10^{18.8 \pm 0.7} \exp\left(-\frac{263000 \pm 9600}{RT}\right) [s^{-1}].$$
 (5)

Decomposition of mixtures of AP with almost all studied polymers (rubber resin, polyurethane, polystyrene and others) was found to occur via two stages.



Figure 2 Thermograms of AP–PS decomposition at β = 7.6 (1), 6.1 (2), 3.0 (3), 2.6 (4), 1.6 (5) and 1.1 (6) °C min⁻¹



Figure 3 Nonisothermal rate of AP–PS decomposition at β = 7.6 (1), 6.1 (2), 3.0 (3), 2.6 (4), 1.6 (5) and 1.1 (6) °C min⁻¹



Figure 4 Temperature dependence of the rate of AP–PS decomposition at $\alpha = 0.1$ (*a*), 0.3 (*b*), 0.5 (*c*) and 0.7 (*d*)



Figure 5 Effective activation energy of AP-PS decomposition vs the conversion degree

In the first stage, polymer is oxidized by products of irreversible decomposition of AP. At $\alpha < 15$ %, the kinetics of the reaction taking place in the mixture is similar to that of the first (fast) stage of AP decomposition. In the second (slow) stage of decomposition of the AP–polymer mixtures, the overall reaction rate is determined by the process of a complex gas (product of irreversible decomposition of AP saturated with chloric acid vapors) formation. The vapor pressure increases with increasing temperature. As a result, the activation energy of the gross-process of high-temperature decomposition of AP-based solid propellant can be expressed as a sum of the AP decomposition activation energy (E_{aAP}) and a half of the AP dissociative sublimation heat (ΔH):

$$E_{a\Sigma} = E_{aAP} + \Delta H / 2 = 129 + 21 = 250 \,\text{kJ/mol} \,. \tag{6}$$

Some aspects of high-temperature decomposition of so-called volatile EM including liquid nitrates, highly concentrated H_2O_2 , hydrazine and AP were thoroughly studied. Simultaneously occurring volumetric irreversible reactions and phase transformations under conditions of dynamic equilibrium at the interface (evaporation, in case of liqu ids, and dissociative sublimation, in case of AP) are characteristic for macrokinetics of high - temperature reactions in these EM. Processes of gas formation accompanying decomposition of the volatile EM and their thermal explosion are shown to have differe nt character than those of nonvolatile EM. Some instruments for determination of kinetic parameters and critical conditions of thermal explosion of volatile EM are described in this work. Kinetic parameters for homogeneous and heterogeneous (on surfaces of commonly used constructional materials) decomposition of highly concentrated H_2O_2 and hydrazine are determined for a wide range of temperature and reaction rate. Experimental results on thermal explosion of highly concentrated H_2O_2 quantitatively confirmed the correctness of the theory of thermal explosion of volatile EM developed by Shteinberg and Merzhanov [1].



Figure 6 Experimental setup for the study of kinetics of EM high -temperature reactions by the ETE method: 1 - sample, 2 - power transformer, 3 - optical system, 4 - Hamamatsu photodiode set, 5 - PC

The second part of the presentation is devoted to electrothermal explosion (ETE) of condensed EM [3-7] belonging to a class of gasless combustion systems (including various mixtures used in self-propagating high-temperature synthesis/combustion synthesis and thermits). Experiments on ETE are performed by using samples pressed from EM powders and characterized by high electric conductivity. The fast electrical heating of the samples is characterized by relative uniformity.

The design of an ETE experiment is schematically given in Fig. 6.

As soon as the heat-evolution rate due to high-temperature reaction in the reaction mixture becomes comparable with the Joule heat generation rate the current is s witched off. Due to a high reaction rate, further warming up of the sample occurs under adiabatic conditions. This feature of ETE significantly facilitates calculation of effective kinetic constants for super-fast high-temperature reaction responsible for combustion and explosion parameters of corresponding composite EM.

Progress in theory and practice of ETE in various SHS-systems resulted in development of a specialty instrument called electro-thermoanalyzer ETA-100 manufactured by ALOFT, Berkeley (Fig. 7). Today this instrument allows one to measure kinetic parameters of gasless reactions for a wide range of working temperatures (900 –3600K) at reaction times as short as 100 μ s. Typical thermograms obtained by using ETA-100 for ETE of a sample pressed from mechanically treated mixture of Al and Ni powders are shown in Fig. 8a [7]. A 3D temperature profile taking place as combustion waves propagate from the sample central part (with the maximum temperature caused by local thermal explosion) towards its ends is shown in Fig. 8b. The numbers of 16 autonomous electron -optic channels are indicated on the X-axis.



Figure 7 Electron-optic unit of electro-thermoanalyzer ETA-100 (ALOFT, Berkeley, CA)

The distance between the adjacent channels corresponds to a 500 μ m vertical shift along the surface of a cylindrical sample. Thus in this experiment the temperature profile as a function of time was scanned every 1 ms for a sample surface section 8 mm long.

The switching off of the sample electrical heating is programmed, and a corresponding mark appears on the thermogram. In the experiments illustrated by Fig. 8 (a, b) the heating was switched off as soon as the average temperature in the sample cross -section (channel 9) reached T = 1250 K. Data on kinetics of very fast high-temperature reactions occurring in the gasless combustion mode in the Ti + C (up to T = 3300 K), Ti + B (up to T = 3100 K) and some other systems obtained by ETE are given in [3 –7].

Data on kinetics of heat emission during high-temperature reaction in the Si + C system (up to T = 2400 K) are presented in Fig. 9 as an Arrhenius plot.

The dependences correspond to two systems consisting of Si with the particle size 5 μ m – 16 μ m and C with the particle size 63 μ m (system 1) and 63 μ m – 90 μ m (system 2). The activation energy of the silicon carbide synthesis for both systems was found to be $E_a = 230$ kJ/mol. This value is close to $\Delta H = 245$ kJ/mol characterizing the exponential growth of the C solubility in liquid Si with increasing the temperature. Therefore it was concluded that under these conditions the overall process rate is determined by the rate of C dissolution in Si melt. Due to extremely high reaction rate at the temperatures exceeding the Si melting point, ETE is the only method that can be used for determination of macrokinetic parameters of SiC synthesis in this temperature region. Data on kinetic constants for this reaction at high temperatures is of practical interest since this information can be used for development of ETE-based techniques for fast synthesis of this valuable material.



Figure 8 ETE of a sample prepared from the powder mixture Ni–Ni-clad Al performed in ETA-100; distance between the channels 500 μ m, time step 1 ms, the temperature of joule heating switch-off *T* = 1250 K; *a* – 2D thermogram, *b* – 3D thermogram [7]

The quantitative data on kinetics of fast high-temperature reactions in condensed EM obtained by the ETE method provided new information about mechanism of gasless SHS. For example, the limiting stage in macrokinetics of reactions in the Ni + Al and Ti + C systems responsible for the rate of their SHS was found to be dissolution of refractory component particles in the liquid phase of the low-melting component (but not reaction diffusion).



Figure 9 Kinetics of heat emission at high-temperature interaction between Si melt and graphite powders with different particle size values; 1 – system 1; 2 – system 2

Kinetics of the Ni + Al system was studied by using samples pressed from powders as well as multilayer cylindrical samples tightly rolled from two -layer Ni/Al foil bands (Fig. 10a) [3]. At gasless combustion of the cylindrical samples the combustion rates were measures and combustion wave temperature profiles were recorded by using a standard experimental setup (Fig. 10b) [8].



Figure 10 Multilayer sample (a; 1 - Al, 2 - Ni) and the experimental setup scheme (b; 3 - nichrome heater, 4 - mica, 5 - thermocouples, 6 - electronic amplifier, 7 - oscillograph

The rate of gasless combustion wave propagation (SHS) was found to be determined not by thermally activated solid-phase diffusion but by dissolution of the refractory reagent particles in the second component melt weakly dependent on the temperature. In this case, the combustion rate can be expressed as

$$U = (\xi D)^{0.5} d^{-1} , (7)$$

where ξ is the mixture thermal diffusivity, *D*, the diffusion coefficient in the melt, *d*, the particle size (thickness of the layers) of the refractory component. Data on gasless combustion of Ni + Al samples pressed from the powders as well as multilayer (laminated) foil samples and ultrathin layers deposited in vacuum are summarized in Fig. 11. Almost all points fall on a straight line with the slope giving the diffusion coefficient value. The obtained $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ clearly indicates that liquid-phase diffusion rate determines the system combustion rate. Similar studies for the Ti + C system [4, 15] brought out clearly that this conclusion is valid for the most systems characterized by melting of one of the components in the gasless combustion front.

This provides a simple explanation for paradoxically equal rates of gasless combustion in the systems characterized by tremendous difference in parameters of reaction (i.e. solid-phase) diffusion of the components.



Figure 11 The effects of the particle size and refractory components layer thickness on the combustion rate for powder and multilayer Ni + Al samples (1 - [8], 2 - [9], 3 - [10], 4 - [11], 5 - [12], 6 - [13], 7 - [14])

Availability of information obtained by ETE allowed one to compare data on kinetics of fast high-temperature reaction in the Ti + C system occurring under static conditions (ETA-100) and under high-speed impact. Fast self-heating of the sample at high deformation rates was studied. The ignition process was experimentally studied by using a ballistic system of 14 mm in caliber [16, 17]. The sample temperature was measured by using an optical system. The experimental setup is shown in Fig. 12a. Duraluminum bullet $1 (\Box 15 g)$ was brought up to speed of 1150 - 1300 m/s to hit then an ampoule containing sample 3 placed in between 5.45 mm thick single-crystal sapphire glass 4 and 1 mm duraluminum disk 2. The side surface of the sample was covered with a steel band. Radiation f rom the sample surface was received by three optical fibers 5 calibrated with a standard light source. Optical signals were transmitted through interfilters to photomultiplier tubes and then transformed into electrical signals and detected by digital oscil loscopes. The time resolution of the detection system determined by the clock rate of the oscilloscopes was 50 ns. The minimum reliably detected temperature was about 1700 K. The measurement accuracy at temperatures above 2300 K was not less than 2 %. The samples (2 mm thick pressed pellets, the density of 2700 kg/m³) were prepared from a stoichiometric mixture of Ti powder (for 70 % of the particles are of size $d_{Ti} = 20 - 100 \ \Box m$) and C black (particle size < 1 $\Box m$). To evaluate the effect of the chemical reaction on the sample self-heating some of the experiments were carried out in the inert mixture of C black and Ni powder, Fig. 12b. The bullet rate was determined by the time of its flight between two contact pickups with an accuracy higher than 0.1 %. The chemical reaction rate in this (dynamic) mode was found to be several orders of magnitude higher than that under static conditions, Fig. 12c.

Some obtained data allow one to assume that the reaction kinetics under high -speed impact is determined by absolutely different patterns and characterized by parameters which differ from those of reaction occurring under static conditions. For the Ti + C system the characteristic reaction time t_r is close to $t_r = d_{Ti}/u$, where u is the average rate of the mixture deformation by high-speed impact [18].

The results of the direct comparison of kinetic parameters for fast EM reactions under dynamic and static conditions allow one to assume a significant difference in the
corresponding mechanisms. Under normal (i.e. static) conditions even at very fast heating characteristic for thermal explosion, ignition and combustion, kinetics of solid EM decomposition is determined exceptionally by the temperature. On the contrary, at the sample significant deformation (especially under high-speed impact) macrokinetics of the overall process and kinetics of single stages of the chemical reaction are determined mainly by mechano-chemical phenomena. In this case, the temperature does not play the main role.



Figure 12 The study of the fast reaction in the Ti + C system under conditions of high -speed impact; a – experimental setup, b – the sample heat emission as a function of time (1 - Ti/C black, 2 - inert Ni/C black); c – kinetics of the Ti + C reaction under static (1) and high -speed impact (2) conditions

Despite a long-term interest in this area, the studies of kinetics of fast reactions in solid EM under conditions of high-speed impact have just begun.

REFERENCES

- 1. Shteinberg AS. Bystrye reaktsii v energoemkikh sistemakh. Russian Academy of Sciences: MAIK, Moscow: 2006 (in Russian).
- 2. Shteinberg AS. Fast reactions in energetic materials: high -temperature decomposition of rocket propellants and explosives. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 2008.
- 3. Shteinberg AS, Knyazik VA. Electrocombustion. In: Proc. Zel'dovich Memorial. Moscow: ENAC Publisher; 1995. pp. 358–372.
- 4. Shteinberg AS, Knyazik VA. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reactions: SHS aspects. Pure Appl Chem 1992;64:965–976.
- 5. Knyazik VA, Shteinberg AS, Gorovenko VI. Thermal analysis of carbide synthesis. J Therm Anal 1993;40:363–371.
- 6. Viljoen H, Kostogorova Y, Shteinberg AS. A macrokinetic study of the high -temperature solid-phase titanium-carbon reaction. Ind Eng Chem Res 2003;42:6714–6719.
- 7. Shteinberg AS, Lin YC, Son SF, Mukasyan AS. Kinetics of high -temperature reaction in Ni-Al system: influence of mechanical activation. J Phys Chem A 2010;114:6111 –6116.
- 8. Shteinberg AS, Shcherbakov VA, Munir ZA. Kinetics of combustion in the layered Ni Al system. Combust Sci Technol 2001;169:1–24.
- 9. Maslov VM, Borovinskaya IP, Merzhanov AG. Problem of the mechanism of gasless combustion. Combust Explos Shock Waves 1976;12:631–637.
- 10. Lebrat JP, Varma A. Some further studies in combustion synthesis of the YBa ₂Cu₃O_{7-x} superconductor. Combust Sci Technol 1993;88:211–221.
- 11. Naiborodenko YuS Itin VI. Study of gasless combustion of powder mixtures of dissimilar metals. Combust Explos Shock Wa ves 1975;11:293–300.
- 12. Dyer TS, Munir ZA, Ruth V. The combustion synthesis of multilayer Ni –Al systems. Scr Metall Mater 1994;30:1281–1286.
- 13. Weihs TP. Self-propagating reactions in multilayer materials. In: Hand -book of thin film process technology. IOP Publishing; 1997.
- 14. Ma E, Thompson CV, Clevenger LA, Tu KN. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films. Appl Phys Lett 1990;57:1262–1264.
- 15. Knyazik VA, Mezhanov AG, Shteinberg AS. Dokl Phys Chem 1988;301:689-694.
- 16. Gryadunov AN, Shteinberg AS, Dobler EA. High-speed impact-induced initiation of chemical reaction in the powder Ti-C system. Dokl Phys Chem 1991;321:1009–1013.
- Shteinberg AS, Berlin AA. Non-isothermal kinetics of high-temperature reactions in condensed energetic materials. In: F.J.Schelling, editor. Proc. 35th Pyrotechnics seminar; 2008. pp. 293–304.
- 18. Shteinberg AS, Berlin AA. Macrokinetics of heterogeneous reaction in a mixture affected by a high-velocity shock. Dokl Chem 2007;414:145–147.

Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia *and* ALOFT/Chemical Engineering & Materials Science , 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA 94708 E-mail: <u>shteinberg@aol.com</u>

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

М.Н. ОКРОСАШВИЛИ

Для получения покрытий особого назначения на поверхности металлических или неметаллических материалов электронно-лучевая технология является одной из приоритетных направлений. Срастание конденсированной пленки с подложкой осуществляется протеканием сложных физико-химических превращений на плоскости раздела фаз «подложка-паровой поток». Выявление природы этих превращений и преднамеренное изменение строения переходной зоны, в том числе течением реактивной диффузии между материалом подложки и паровым потоком, дает возмонось решения ряда практических вопросов. В настоящей работе преследовалась цель коротко изложить результаты исследований в выше указанном направлении. В частности, изучены:

1. Закономерности фазообразования в переходной зоне «подложка – паровой поток», сформированные путем конденсации одного из компонентов и течением реактивной диффузии;

2. Влияние состояния поверхности подложки на структуру и фазовый состав покрытий;

3. Основы технологии получения рентгеноаморфных (нанокристаллических) порошков методом электронно-лучевой течнологии.

Для изучения особенностей фазообразования при конденсации компонентов из парового состояния и течением реактивной диффузии, была выбрана пара медь-титан. Конденсация парового потока титана осуществлялась на ступени, образуемой пластинами меди и титана (рис.1), где раньше достигаются благоприятные условия для протекания реактивной диффузии и фазовых превращений с образованием структурных зон, характерных для данной системы.



Рис. 1. Схема испарения и конденсации

Обобщением результатов микрорентгеноспектрального и электронномикроскопического анализов поперечного сечения образцов установлено, что в переходной зоне сформированы фазы и структурные составляющие различного состава (рис.2). Атомы титана глубоко диффундируют в глубь медной подложки и образуют α твердый раствор титана в меди. Во второй зоне содержание титана резко увеличивается от 0,176 до 10,491 ат%. Гладкое строение зоны, резкое изменение концентрации и твердости, а так же соотношение атомов титана и меди, близкое к стехиометрической пропорции 1:8, дают основание заключить, что рассматриваемая зона представляет собой новую фазу, которая может быть описана формулой TiCu₈.

Следующая структурная зона содержит 18,525 ат% Ті и соответствует ζ твердому раствору на основе химического соединения TiCu₄.

Примыкающая к титановой подложке фаза содержит 34,086 ат% Ті и принадлежит высокотемпературной λ фазе на базе химического соединения TiCu₂. В условиях равновесной кристаллизации она формируется эвтектической или перитектической реакциями, но при охлаждении разлагается при 865^OC (рис. 3, а). Существование данной фазы в конденсатах при комнатной темпераеуре подтверждается рентгеноструктурным анализом.



Рис. 2. Фазовый состав переходной зоны (a) и кривая распределения твердости (б)

Предшествующая λ фазе структурная зона эвтектическая. Надо предполагать, что в отличии от равновесного состояния, она представляет микромеханическую смесь фаз ζ и λ .

Фазы и структурные составляющие, образующиеся в системе Ti-Cu в условиях конденсации титана и течением реактивной диффузии, зафиксированные нами при комнатной температуре, представлены на рис. 3, б.

Сопоставлением результатов микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов следует, что в переходной зоне Ti-Cu фазы и структурные составляющие образуются в виде непрерывных, последовательно взаимозаменяемых слоёов в соответствии с увеличением концентрации титана, исключая возможность образования до и заэвтектических областей.



Рис. 3. Часть диаграммы состояния системы Ті-Си

Механизм последовательного фазообразования можно объяснить следующим образом. В условиях подачи парового потока титана на ступени, образуемой пластинами меди и титана, процесс фазообразования начинается с поверхности, отличающейся по природе, в данном случае от медной подлжки. Адсорбированные на поверхности меди, атомы титана диффундируют в глубь подложки и образуют ряд твердых растворов титана в меди в широком концентрационном диапазоне.

Образование а твердого раствора титана в меди на границе раздела фаз подложка-паровой поток вызывает уменьшение скорости диффузии адсорбированных атомов титана в глубь подложки, так как часть абсорбированных атомов связывается атомами матрицы и между ними образуется прочная связь. С этого момента концентрация атомов титана на поверхности подложки возрастает с большой скоростью. В поверхностных слоях интенсивно развивается первая стадия зернограничной диффузии – заполнение неподвижных границ атомами диффузанта, скорость которой непосредственно в процессе конденсации на несколько порядков выше, чем при отжиге в аналогичных условиях [1, 2]. Не исключено также начало процесса миграции границ зерен, обусловленное конденсационно-стимулирующим эффектом. Не исключена также диффузия атомов меди в конденсируемой пленке титана.

Когда концентрация атомов конденсируемой фазы достигает значения, достаточного для образования в данных условиях интерметаллического соединения, начинается реактивная диффузия с материалом подложки с образованием первой промежуточной фазы, в данном случае, TiCu₈. Необходимо отметить, что при образовании первого промежуточного подслоя в условиях течения реактивной диффузии, определяющим является кинетический фактор, а не зародышеобразование или термодинамическая стабильность [3]. С момента образования устойчивого промежуточного соединения, в процесс фазообразования вступает по составу и физической природе довольно активная, новая поверхность, как подложка. На границе раздела фаз начинается интенсивное накопление атомов титана, так как количество атомов, адсорбированных с паровой фазы, значительно превосходит каличество атомов, диффундирующих вглубь подложки. При этом, поверхностные слои, которые находятся под влиянием расплавленной ванны, перегреваются гороздо больше, чем нижние, расположенные ближе к подложке. Необходимо учесть также эффект выделения скрытой теплоты конденсации. В результате всего этого меняются температурные условия кристаллизации на поверхностных слоях и создаются условия для образования термодинамически устойчивой, более богатой титаном, новой фазы. На этой стадии непосредственно на поверхности предшествующей фазы образуется ζ фаза, поглощая определенную часть толщины соединения TiCu₈.

После формирования ζ фазы, концентрационный и темпертурный факторы процесса способствуют образованию термодинамически нестабильной, отличной от эвтектического состава, жидкой фазы. С момента соприкосновения жидкости со вторым материалом подложки (Ti), происходит ее активирование и заполнение жидкой фазы дефицитным компонентом, т.е. растворение подложки. В результате, при охлаждении на границе с титановой подложкой, образуется более обогащенная титаном λ фаза, а оставшаяся жидкость разлагается по эвтектической реакции (ζ + λ). Фазы, более богатые титаном, не образуются, так как этому не способствует концентрационный фактор жидкости. В процессе образования неравновесной эвтектики значительную роль могут играть температурные и концентрационные флуктуации.

С целью определения стабильности зафиксированных нами фаз, проведен отжиг образцов в вакууме при температуре 730-780[°]С в течение 4 часов. Сопоставлением дифракционных картин до (а, рис.4) и после отжига (б) установлено, что в результате отжига исчезают довольно сильные максимумы при углах $2\theta=22,1^{\circ}$ и $2\theta=70,0^{\circ}$. Значительно увеличивается максимум ($2\theta=41,6^{\circ}$) соединения TiCu₄ (ζ фаза) и дополнительно выявляются сравнительно слабые два максимума той же фазы при углах $2\theta=31,7^{\circ}$ и $2\theta=48,4^{\circ}$. Отчетливо выявляюся также довольно сильный ($2\theta=43,1$) и сравнительно слабые два максимума той же фазы при углах $2\theta=31,7^{\circ}$ и $2\theta=48,4^{\circ}$. Отчетливо выявляются также довольно сильный ($2\theta=43,1$) и сравнительно слабые два максимума той же фазы при углах $2\theta=31,7^{\circ}$ и $2\theta=48,4^{\circ}$. Отчетливо выявляюся также довольно сильный ($2\theta=43,1$) и сравнительно слабый ($2\theta=74^{\circ}$) максимумы меди. Такое изменение дифракционной картины указывает на то, что при отжиге происходит распад неизвестной в равновесной системе фазы на соединение TiCu₄ и медь. Естественно, концентрационная точка такой фазы на диаграмме состояния Ti-Cu должна быть расположена между медью и соединением TiCu₄ (ζ фаза). В конденсированных слоях именно в этом интервале нами зафиксировано соединение TiCu₈. Следовательно, максимумы при углах $2\theta=22,1^{\circ}$ и $2\theta=70,0^{\circ}$, с большой вероятностью должны принадлежать фазе TiCu₈.

После отжига практически не меняется максимум λ фазы (рис. 5, TiCu₂), что свидетельствует о том, что в равновесной системе метастабильная λ фаза в рассматриваемых технологических условиях сформирована в виде стабильного соединения.

Полученные нами результаты являются основой для некоторых сфер практического применения парофазной технологии. В частности, разработана технология бесфлюсовой вакуумной пайки пар «металл-керамика» при температуре 800-850⁰C, которая в условиях подачи на соединяемые поверхности парового потока «активного» металла и протекания реактивной диффузии обеспечивает совмещение двух основных процессов: получение жидкой фазы на основе соединяемых материалов и одновременное осуществление пайки.

Разработана технология получения жаростойкого покрытия на поверхности ком-



Рис.4. Дифракционная картина образца до (а) и после (б) отжига



после (б) отжига. λ фаза

позиционного материала "углерод-углеродистое волокно" путем течения реактивой диффузии между углеродом – основным состовляющим комзозиционного материала и конденсированного из парового состояния чистым кремнием.

Разработана технология нанесения жаростойкого покрытия системы Fe-Cr-Al-Y путем испарения компонентов из двух независимых тиглей с использованием эффекта конденсационно-стимулирующей диффузии на подложку специального назначения.

Кроме основных технологических факторов, на структуру и функциональные свойства конденсированных покрытий существенное влияние оказывает строение и тонкая структура поверхности подложки, что особо резко выявляется при срастании оксидных пленок к металлической подложке. Поэтому объектом исследования данного вопроса была выбрана т.н. несовместимая пара - алюминиевая подложка-оксид ZrO₂. Различие кристаллических решеток Al₂O₃ и ZrO₂ и тот факт, что указанная пара не об-

разует между собой промежуточных соединений [4], которые могут играть роль переходного подслоя, не обеспечивают прочной связи между подложкой и конденсатом. Поэтому покрытие практически полностью отслаивается от подложки (рис.6, а).

Таким образом, несоответствие между алюминиевой подложкой и конденсатом диоксида циркония обусловлено наличием на поверхности подложки пленки Al₂O₃.

С целью исключения влияния естественной поверхности алюминия на процесс формирования пленки диоксида циркония, в одном и том же технологическом цикле на реальную поверхность алюминиевой подложки в начале наносился тонкий слой чистого алюминия, а затем – ZrO_2 . Макроскопическое исследование полученных образцов показало, что в сформированном довольно равномерном по толщине бездефектном керамическом покрытии не наблюдаются даже малейшие области отслаивания ни на свежеприготовленных образцах, ни после выдержки их в течение нескольких лет (рис. 6, б), т.е. на предварительно нанесенный алюминиевый подслой сцепление конденсата с подложкой существенно увеличивается.



Рис. 6. Макроструктура конденсата ZrO₂, полученная на реальной поверхности (а) и на подложке с переходным подслоем из чистого алюминия (6)

Изменение функциональных свойств и, в певую очередь, увеличение адгезии конденсата ZrO₂ с алюминиевой подложкой обусловлено изменением состояния поверхности подложки на границе раздела фаз.

Создание переходного подслоя из алюминия нарушает химическое равновесие естественной поверхности алюминиевой подложки и она становится активированной. Одним из условий приближения переходного подслоя к равновесному является адсорбция атомов (фрагментов) химического соединения, входящих в состав паровой фазы и образование пленки определенного состава. Однако непосредственное срастание пленки ZrO₂ с алюминиевым подслоем невозможно из-за большого значения несоответствия периодов кристаллической решетки, которое при температуре конденсации 400-500⁰С составляет 0,257.

В результате диссоциации диоксида циркония паровая фаза выше температуры 2133 К содержит атомы и молекулы кислорода, цирконий, оксид и диоксид циркония [5]. Надо предположить, что в результате осаждения на активную поверхность алюминиевого подслоя фрагментов пара ZrO_2 не исключено восстановление определенного количества циркония, который совместно с цирконием, входящим в состав парового потока, может образовать соединение системы Al-Zr в поверхностных слоях подложки.

В системе Al-Zr могут формироваться разные промежуточные фазы [6]. Однако низкая температура образования, изоморфность кристаллической решетки с решеткой алюминия и малая разница периодов решетки (8%) дает основание предположить, что данные технологические условия благоприятствуют образованию соединения Zr₃Al.

Действительно, рентгеноструктурным исследованием во всех образцах, наряду с моноклинной модификацей ZrO₂, выявлены максимумы соединения Zr₃Al (рис.7).

Из анализа литературных источников и исходя из принципа соответствия кристаллических решеток Zr_3Al , ZrO и ZrO_2 следует, что следующая стадия срастания фаз должна развиваться с образованием тонкого слоя соединения ZrO [7, 8], что будет способствовать сохранению минимального значения энергии на границе раздела фаз.



Рис. 7. Дифракционная картина конденсата ZrO₂, полученного на подложке с переходным подслоем из чистого алюминия

Формирование диоксида циркония должно осуществлятся на следующем этапе фазообразования.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое улучшение сцепления между алюминиевой подложкой и оксидом циркония должно быть обусловлено образованием ряда переходных фаз, что можно описать следующей схемой:

 $Al_p(Al_2O_3)+Al_k \rightarrow Zr_3Al \rightarrow ZrO \rightarrow ZrO_2$

Исходя из данных фазового анализа, кристаллическая структура ZrO₂, сконденсированного на реальной поверхности алюминиевой подложки, состоит как из тетрагональной, так и моноклинной модификаций (рис.8, а). Промежуточный алюминиевый подслой вызывает исчезновение тетрагональной составляющей структуры (б).





- Моноклинная (теоретическая)
- 2- Экспериментальная
- З- Тетрагональная (теоретическая)

При изучении низкотемпературного интервала подложки на характер структурообразования конденсатов установлено, что при конденсации чистых металлов Ni, Co, Ti и Мо ниже температуры 70° C формируются рентгеноструктурно аморфные порошки. Исследования проводились в двух температурных диапазонах конденсора: $0-100^{\circ}$ C и $0- \sim (-60)^{\circ}$ C.

Электронномикроскопическим исследованием порошка кобальта выявляется неравномерное строение наноструктуры – наряду с произвольно разбросанными, мелкодисперсными частицами наблюдаются крупные, приближенные к сфероидальной форме образования (рис.9, а). Такая структура указывает на то, что наночастицы, близкие по размерам, но имеющие разную ориентацию, объединяются в агрераты. Необходимо учитываь, что адсорбция атомов на переохлажденную подложтку происходит температурной акомодацией [9], а при формировании металлической пленки процессы поверхностной миграции практически не наблюдается ниже 200⁰С. Следовательно, поверхностная диффузия атомов, оседавших на подложку из парового потока, менее вероятна. Поэтому надо предположить, что агрегаты, состоящие из отдельных наночастиц, образуются в паровом потоке, а за тем фиксируются на конденсоре.

Аналогично, области скопления наночастиц наблюдаются и в конденсированных порошках никеля, которые образуют куполообразные ансамбли (рис. 10, а). Пространство между ними заполнено нормально ориентированными по отношению к конденсору наночастицами удлиненной формы.

Наночастицы в результате воздействия разных сил (дисперсионных, магнитных







Рис. 10. Наноструктура конденсированного порошка никеля

и т.д.), скапливаются и объединяются в агрегаты. Поэтому в литературе область малых частиц рассматривают как облако агрегатов пористого стоения, которые кроме внешней геометрической формы имеют и внутренную поверхность [10, 11]. Такая морфология зафиксирована нами в титановых рентгеноструктурно аморфных порошках (рис. 11).

В условиях больших переохлаждений, при отрицательных температурах, естественно должны ожидать увеличения как степени дисперности порошков, так и склонности их к агрегированию.В таких условиях сформированные конденсаты характеризу-



ются сильно напряженным состоянием, в результате чего наночастицы отклоняются от прямолинейной формы (рис. 12, а). В некоторых участках конгломераты завиваются и принимают приближенную к цилиндру форму (б). И в данном случае подтверждается рентгеноструктурно аморфное состояние конденсатов.

Эффект реиспарения парового потока из нагретых поверхностей нами использован для плакирования порошков методом электронно-лучевой технологии. На рис.13 представлен плакированный медью вольфрамовый порошок.

Таким образом, экспериментально показано, что состояние поверхности подложки и ее структура в значительной степени определяют не только адгезию конденсата с подложкой, но и структуру и фазовый состав конденсата. Целесообразное изменение состояния поверхности раздела фаз «подложка-паровой поток» и создание условий для протекания реактивной и конденсационно-стимулирующей диффузии, дает возможность получить композиты даже несовместимых пар, как, например, металл-керамика. Определены новые области использования электронно-лучевой технологии для получения рентгеноаморфных порошков чистых металлов, также плакирования порошков с несовместимым плакирующим материалом. Электронно-лучевые технологии не исчерпали свои возможности и в дальнейшем они будут реализовывать запросы технического прогресса.



Рис.12. Микроструктура сильно переохлажденных конденсированных порошков кобальта (а) и никеля. t_к=(-50-60)⁰C



Рис. 13. Дифракционная картина (а) и микроструктура (б) вольфрама, плакированного медью

ЛИТЕРАТУРА

- 1. С.М. Космачев, М.В. Карповский и др. Кинетика зернограничной диффузии при отжиге двухслойных пленок золото-серебро. ФММ, т.66. вып.2, «Наука», 1988, с.323-327;
- С.М. Космачев, В.М. Косевич и др. Визуализация зернограничной диффузии и миграции границ зерен в пленочных системах. ФММ, №6, «Наука», 1990, с.126-130;
- 3. Reactive Diffusion In Thin Films /Philibort I/ Appl. Surfase Cci 1991-53, p.74-81;
- Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник под редакцией д-ра техн. наук Ф.Я. Галахова. Выпуск 5. Двойные системы. Л, «Наука», Ленинградское отделение, 1985, с. 384;

- 5. И.С. Куликов. Термодинамика оксидов. Справочник. М, «Металлургия», 1986, с. 342;
- 6. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1986, с. 598;
- Э.Р. Кутелия, Н.А. Майсурадзе, Т.А. Дзиграшвили и др. Электронно-микроскопическое исследование ближнего порядка и процессов кристаллизации аморфной пленки диоксида циркония. Сообщения Академии наук Грузинской ССР, 1989, 135, №1,с.93-95;
- 8. С.М. Клоцман, В.Г. Пушин, Р.Р. Романова и др. Электронно-микроскопическое исследование структуры и фазовых превращений в тонких пленках окисла циркония. Металлофизика, т. 11, №1, Киев, «Наукова думка», 1989, с. 83-88;
- 9. Р.Ф. Стрикленд-Констэбл. Кинетика и механизм кристаллизации. Л, «Наука», 1971, с.310;
- 10. Ю. И. Петров. Физика малых частиц. М., «Наука», 1982, с. 358;
- 11. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. М., «Атомиздат», 1977, с. 264.

Грузинский технический университет, департамент металлургии, материаловедения и обработки металлов. 0175, Тбилиси, ул. Костава 69. mokrosashvili@yahoo.com

MODERN STATE OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY.

Berner A.

1. Introduction.

Scanning electron microscopy (SEM) is one of most important techniques for materials characterization. The easy of SEM application to imaging surface morphology of different specimens in their natural state makes this technique a necessary instrument for research study in such fields as metallurgy, semiconductors, ceramics, composite materials, mineralogy, etc. Recently the development of a new generation of high resolution (HR) and environmental SEM expanded its applicability to the investigation of new nanostructured and bio-materials. In addition, a modern scanning electron microscope can be equipped with different attachments for studying a local chemical composition, a local structure and local physical and mechanical properties. This is illustrated in Table 1 showing most important analytical techniques associated with SEM.

Technique	Purpose	
Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)	Overview fast chemical analysis;	
	Element mapping and line scanning	
Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS)	Exact chemical analysis with limit of element detection down to a few ppm	
Electron Back Scatter Diffraction (EBSD)	Phase identification;	
	Analysis of local structure;	
	Misorientation analysis;	
	Local texture analysis;	
	Orientation image mapping	
Cathodoluminescence (CL)	Study of physical properties of semiconductors (energy location of impurity levels, diffusion length of carriers, etc.);	
	Determination of minor elements in semiconductors and insulators	
Micro Raman spectroscopy	Local study of chemical bonding;	
	Phase identification	
Electron Beam Induced Current (EBIC) & Electron Beam Induced Voltage (IBIV) & Voltage Contrast	Visualization of regions with different potentials in semiconductor devices; Failure analysis of semiconductor devices	
Tensile attachment	<i>In situ</i> study of stretching effect on a microstructure and microtexture	

Table 1. SEM related techniques.

One can see that SEM with related analytical techniques makes it possible a comprehensive simultaneous characterization of surface morphology and topography, local chemical and phase composition, local structure, chemical bonding and a number of important physical properties. For this reason in industry SEM is undoubtedly a primary tool for input, output

and intermediate analysis of products and failure analysis. Special designed attachments allow conducting experiments in a scanning electron microscope at low temperatures (down to temperature of liquid nitrogen or even of liquid helium). Recently micro-furnaces were developed, which make it possible conducting *in situ* heat treatment of a specimen within SEM up to 1500 C with simultaneous analysis of changes in its composition and structure.

This brief description of modern SEM possibilities shows importance of SEM for materials characterization and so major tendencies of SEM design in the future is a subject of much current interest.

2. Main tendencies in SEM design

The most important parameter of SEM is absolutely a lateral resolution. A classic SEM design allowed achieving the best lateral resolution under SEM operations at high energies (larger than 20 KeV) only and using imaging in secondary electrons (SE) only. The major limitation of SEM operations at small energies (less than 5 KeV) is chromatic aberrations of electro-magnetic lenses used in the microscope optics, which increase essentially the initial probe diameter. The major limitation of imaging in back scattered electrons, X-rays or other types of signals different from SE is a large characteristic size of their interaction regions, which can be larger by a few orders in magnitude than the initial probe diameter. On another hand, SEM operations at high energies reduce the image contrast and sensitivity to the surface features. SE used in SEM for obtaining the best lateral resolution exhibit contrast depending mainly on the surface topography but very weakly on the grain orientation (orientation contrast), on the atomic number (Z-contrast) or on the phase composition (phase contrast).

Two main tendencies in modern SEM design are as follows:

- 1) Development of SEM optics operating successfully at low energies of the electron probe down to 200 V. Such SEM should be extremely sensitive to the surface features exhibiting simultaneously high resolution and a strong image contrast;
- 2) Development a detector system allowing high resolution imaging in different signals for obtaining high resolution images exhibiting different types of contrast: topographic, orientation, Z-contrast and phase contrast.
- 3. Low voltage HR SEM

Chromatic aberrations are a consequence of an energy spread of electrons emitted from the electron source. This energy spread arises as a result of thermo fluctuations and depends strongly on the source operating temperature. Typically this energy spread is equal to 0.6 eV for W-thermionic filament operating at 2500 C and to about 0.3 eV for Schottky type field emission gun (FEG) operating at 1500 C. Even for a cold FEG operating at room temperature (20 C) it achieves about 0.25 eV. The energy distribution of primary electrons arising from thermo fluctuations contributes essentially in a final value of the probe size especially at low energies. Calculations show that at low energies the probe size connected to chromatic aberrations can achieve tens or even hundreds nanometers restricting essentially HR SEM operations.

In order to override this limitation a new generation of HR SEM uses so called "acceleration – deceleration" optics. The principle of its operation is as follows. Independent of a required energy of primary electrons the electron source is always operates at an elevated energy larger typically than 10 KeV. Therefore primary electrons pass over all microscope lenses at this

elevated energy decreasing essentially the influence of chromatic aberrations. At the final part of the electron path a retarding electrostatic field is applied to the electron beam, which decelerates its energy to the required landing value. In majority cases this retarding electrostatic field applied directly to the specimen holder. Zeiss company uses for this purpose a patented optics with a final electrostatic lens located just above the specimen holder.

The "acceleration-deceleration" principle made it possible HR SEM imaging at low energies down to 200 V. Recently, FEI company introduced a new HR SEM of Magellan 400 family, which uses a specially designed patented monochromator allowing a decrease of the energy spread at the electron source below 0.2 eV. In conjunction with the above-mentioned "acceleration-deceleration" principle it made it possible to achieve HR images at extremely low energies of primary electrons down to 50 V. A few examples of HR images captured at low voltages are presented below in figures 1-5. One can see extreme surface sensitivity of images at low voltages.



Fig. 1: Pt nanoballs (3-5 nm) on SiO2 (5 nm) on Si substrate imaged at 2 KeV in SE with Magellan 400 (FEI).



Fig. 2: Carbon nanotubes (CNT) distributed in epoxy resin imaged at 2 KeV in SE with HR SEM Magellan 400 (FEI).



Fig. 3: CNT distributed in epoxy resin imaged at 0.9 KeV in SE with HR SEM Zeiss Ultra Plus.



Fig. 4: Uncoated TiO₂ nanograins imaged at 0.8 KeV in SE with HR SEM Zeiss Ultra Plus.



Fig. 5: Uncoated TiO₂ nanograins imaged at 2 KeV in SE with HR SEM Magellan 400 (FEI).

4. A new detection system

Typically the escaping region of backscattered electrons (BSE) achieves a few tenth parts of micrometer in depth that much worse than that for SE. The reason of so large emitted depth of BSE is that the majority of BSE is a result of quasi-elastic multiple scattering events of primary electrons within a sample. Between successive scattering events an electron passes a distance of the order of a mean free path so enlarging the BSE escaping region. Majority of BSE electrons leave the specimen surface within the cone having a height perpendicular to the surface with the apex semi-angle equal to 60-70°. Despite the fact that BSE are results of quasi-elastic scattering their energy can be less essentially than that of primary electrons. This is also explained by multiple scattering.

Recently, Zeiss company introduced a HR SEM with a novel detection system allowing override the above-mentioned drawbacks. To improve a lateral resolution in BSE images two new BSE detectors were developed. First of them is referred to as an angular selected BSE detector (AsB). This detector made it possible collection of BSE within the specified range of escaping angles. In particular, it allows BSE collection beyond the cone described above. It was shown that at these angles of scattering BSE after single scattering events contribute mainly to a total BSE signal. Therefore the developed detector possesses much better resolution than conventional one. It presents an ideal tool for HR imaging of any type of contrast connected to orientation.

Another patented BSE detector referred to as an energy selected BSE detector (EsB) allows collection of BSE above a predefined energy threshold. If a very narrow energy interval is selected then the detector collects only BSE with low energy losses. These low energy losses present plasmon losses and ionization losses from outer shell electrons. All these types of losses are characteristic for specific phase, and, therefore, EsB becomes sensitive to the phase contrast. As a result BSE images collected with the help of EsB exhibit Z- or phase contrast retaining also a high lateral resolution and a high sensitivity to the sample surface. One example of BSE image captured by EsB detector is presented in Fig.6 showing an uncoated surface of a composite specimen consisting of polyactide (40 % vol.) finely distributed within hydroxyapatite. The image exhibits a strong phase contrast with dark nanograins of polyactide and light nanograins of hydroxyapatite.



Fig. 6: BSE image collected at 1.16 KeV from uncoated surface of composite specimen consisting of polyactide (40 % vol.) finely distributed within hydroxyapatite: EsB, threshold energy is 805 eV.

Technion – Israel Institute of Technology, Technion city, Haifa 32000, Israel. E-mail: <u>berner@tx.technion.ac.il</u>

СИНТЕЗ ОДНОФАЗНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Г.Ш. ОНИАШВИЛИ, Г.Ф. ТАВАДЗЕ

Интеметаллиды представляют собой такой уникальный класс материалов, которые сохраняют равновесное состояние почти до температуры плавления. Интеметаллиды системы титан-алюминий характеризуются более низким удельным весом и себестоимостью, чем суперсплавы титана и никеля. Они имеют высокую жаростойкость и высокие прочностные показатели, не нуждаются в защите от окисления. Эти материалы можно применить не только в авиакосмическом производстве и в двигателестроении, но и в других отраслях промышленности.

Основной недостаток большинства интерметаллидных соединении – хрупкость при комнатной и высоких температурах. Хрупкость в системе титан-алюминий обусловлено разными причинами- это примеси внедрения, дефекты решетки и наличие разных фаз в конечном продукте. Исходя из этого, получение однофазных соединении в системе титан-алюминий даст возможность уменьшить хрупкость и улучшить свойства.

Синтез интерметаллидов низкоэкзотермический процесс. Поэтому для их получения методом СВС нужно применять процессы, стимулирующие синтеза. В нашем случае, для получения однофазных соединении в системе титан-алюминий, был выбран СВС в режиме теплового взрыва с последующим компактированием. Существующей технологией СВС-теплового взрыва, в системе титан-алюминий получают соединения только в виде порошкообразных материалов (при этом нет наличия однофазных соединений), которые нашли применение в порошковой металлургии в качестве исходных материалов, а также для нанесения защитных покрытий на различные поверхности деталей.

Получение материалов в режиме теплового взрыва один из вариантов CBCтехнологии. А.Г. Мержанов высказал мнение, что во время теплового взрыва синтез проходит в самораспространяющемся режиме [1]. Это предположение нашло подтверждение в дальнейших работах А.Г. Мержанова и его сотрудников[2,3].

Анализируя многочисленные труды, посвященные тепловому взрыву, В.В. Барзыкин пришел к выводу, что во время динамического теплового взрыва скорость нагрева является главным параметром и он имеет значительное влияние на развитие процесса и на свойства полученных материалов. Но в этих работах нет данных о тех значениях скоростей нагрева, которые дадут возможность получать материалы с заданными свойствами [4,5]. Проведенные нами исследования показали, что для получения однофазных материалов в режиме СВС-теплового взрыва, решающую роль играет скорость нагрева, значение которого экспериментально было установлено отдельно для каждой фазы. Нужно подчеркнуть, что нагрев шихты в специальной форме дает возможность обеспечить равномерный нагрев во всем объеме и одновременно получать материал и изделие. О решающем значении скорости нагрева получении однофазных интерметаллидов говорит TOT факт, ЧТО при ИЗ стехиометрической шихты, для получения моноалюминида титана (TiAl) при одном и значении всех других параметров, однофазный материал получается только томже при конкретном значении скорости нагрева. Нами впервые предложена технология получения рентгенооднофазых изделий из соединений в системе титан-алюминий в компактном, безпористом состоянии. Эта технология осуществляются в режиме теплового взрыва с последующим компактированием синтезированных продуктов.

Материал имеет мелкодисперсную структуру, а в ряде случаев и наноструктуру, что является актуальным ввиду ожидаемого увеличения как прочностных так и пластичных характеристик материала.

Был проведен термодинамический анализ процессов CBC в системе Ti-Al. который показал, что температурная зависимость свободной энергии Гиббса образования TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al делится на три этапа: от комнатной температуры (298К) до плавления алюминия (933К), от расплавления алюминия до превращения Ti $\alpha \leftrightarrow$ Ti β (1155К), от этой температуры до температур перитектического распада перечисленных соединении. Во всем исследуемом температурном интервале, с падением температуры происходит последовательный рост абсолютного значения $\Delta \tilde{G}_{\tau}^{0}$ реакции образования TiAl и TiAl₃, следовательно происходит их термодинамическое упрочнение. Исключение составляет Ti₃Al, для которого функция $\Delta \tilde{G}_{\tau}^{0}$ =£(T) с изменением температуры меняется незначительно. В интервале 298-1155К термическая прочность повышается в ряду TiAl \rightarrow Ti₃Al \rightarrow TiAl₃. Выше 1313 вплоть до 1613К TiAl₃ является термически наиболее прочным соединением.



Рис.1. Универсальная установка для высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва.1-камера, 2-подача инертного газа, 3-плита, 4-нижный шток, 5-верхный шток, 6-подпорка, 7-окно, 8-вилка, 9-образец, 10-формообразующий элемент, 11-реакционная зона, 12- боковая секция.

Результаты термодинамического анализа показали, что выше 1155⁰ К скорость исследуемых реакции будет настолько высокой, что возникнут условия для протекания синтеза в режиме теплового взрыва. Для получения однофазных соединении в системе титан-алюминий в режиме теплового взрыва, была сконструирована специальная установка, которая позволяет получать (в одну стадию) в системе титан-алюминий материал и изделия из них несложных форм (Puc.1). Базовыми материалами были выбраны соединения в системе титан-алюминий(TiAl, Ti₃Al,TiAl₃).

Недостаточное количество исследований, проведенных по направлению получения интерметаллидов в режиме CBC-теплового взрыва (CBC-TB) не позволяют заранее рассчитать отдельно для каждой фазы значение скорости нагрева. Нами экспериментально установлены оптимальные значения скорости нагрева, которые обязательны для получения некоторых однофазных соединений в системе Ti-Al. Установлены технологические параметры для получения однофазных соединений в системе Ti-Al. Установлены титан-алюминий в режиме CBC-тепловой взрыв (в исходной шихте количество Ti и Al рассчитаны для получения стехиометрических соединений TiAl, TiAl₃, табл.1).

Интерметаллиды системы TiAl получают в основном методом литья и горячим прессованием гранул. Структура этих сплавов неоднородна, состоит из γ_1 и γ_2 фаз, которые отличаются друг от друга содержанием алюминия. На сегодняшний день однозначные представления о механизмах структурообразования в данной системе отсутствуют. Исследования с целью изучения влияния размера зерна на механическое поведение интерметаллида при комнатной и повышенных температурах, виявила необычно сильную зависимость пластичности материала от этого микроструктурного параметра. Достижение субмикронного (d<1 мкм) размера зерен в Ti₃Al и TiAl ведет не только к резкому смещению интервала хрупко-вязкого перехода к низким температурам, но и приводит к повышению пластичности при комнатной температуре. Рост пластичности, как при комнатной, так и при повышенных температурах, с достижением определенной величины зерен в Ti₃Al и TiAl связано с улучшением релаксационной способности границ зерен.

Структура сплавов, полученных методом CBC-Тепловой взрыв состоит только из γ фазы и из за технологических особенностей не содержит γ_1 и γ_2 фаз. Исходя из этого, у него нет тех отрицательных свойств, которые характерны для этих фаз. Если структурное превращение стехиометрического сплава TiAl полученного методом литья и горячим прессованием гранул происходит по следующей схеме $\downarrow +\beta$, $\beta+\downarrow \rightarrow \gamma_1$, $\beta \rightarrow \gamma_2$, $\beta+\alpha_2 \rightarrow \alpha_2$, $2+\gamma_2+\alpha_2$, то при CBC-TB схема имеет следующий вид $\beta+Al \rightarrow \gamma$ и конечным продуктом синтеза является γ фаза.

Таблица 1

Параметры	полученные соединения		
	Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₃
Режимы	CBC-TB	CBC-TB	CBC-TB
Предварительное прессование, бар	10-12	9-10	8-10
Скорость нагрева, град/мин.	350-400	150-200	70-120
Температура С ⁰ , инициирования ТВ	680-700	650-670	650-670
Температура С ⁰ , СВС-ТВ	1280-1350	1250-1320	1200-1270
Окончательное прессование, бар	185-190	180-185	165-170
Полученная Фаза	Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₃
Размер зерна	<15 мкм	<15 мкм	<15 мкм

Технологические параметры CBC-TB для TiAl, Ti₃Al и TiAl₃ в режиме CBCтеплового взрыва.

Правильность вышеприведенных выводов подтверждает микроструктурный анализ полученных сплавов. Из-за особенностей условий получения соединений в системе титан-алюминий разработанной нами технологией в универсальной оригинальной установке для высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва, пластической деформации подвергаются сперва исходные компоненты Ti и Al под давлением 0,25–2,0 Кбар (в зависимости от получаемой фазы TiAl₃, TiAl и Ti₃Al). После нагрева до определенной температуры с определенной скоростью (разной для отдельных фаз TiAl₃, TiAl и Ti₃Al) происходит синтез соединения в режиме у теплового взрыва, компактирование при высоких температурах 1300 – 1600°С (разной для отдельных фаз TiAl₃, TiAl и Ti₃Al), а затем и пластическая деформация дислокационной структуры соединений TiAl₃, TiAl и Ti₃Al. В результате происходит сдвиг дислокации, образуются новые границы зерен, что приводит к измельчению зерен с образованием однофазной мелкодисперсной микроструктуры размером <15мкм. Структура TiAl состоит целиком из у фазы, а структурной составляющей Ті₃Аl является только α₂ фаза. Размер зерен в каждом случае не превышает 15 мкм. Изменение значения скорости нагрева в допустимом интервале не вызывает значительных структурных изменении, что еще раз подтверждает правильность установленных параметров. На рис.2 и 3 представлены микроструктуры образцов TiAl (2) и Ti₃Al (3). Видно, что в результате многократной пластической деформации происходит дробление дислокационной структуры, приводящее к образованию новых границ блочной полосовой структуры и измельчению зерен Ti₃Al и TiAl.





Рис.2. Микроструктура образцов TiAl с соответствующим рентгеноспектром (Al-34,37вес.%; Ti-65,63 вес.%)



Рис.3. Микроструктура образцов Ti₃Al с соответствующим рентгеноспектром (Al-35,8 вес.%; Ti-64,2 вес.%)



Рис.4. Микроструктура образцов Ti₃Al

Механические свойства алюминидов титана в основном связаны с изменением количества Al и, в случае легирования, – количеством легирующих элементов. Значительное влияние на механические свойства оказывает существование в фазе γ_1 и γ_2 фаз. В таб.2 приведены сравнительные показатели механических свойств TiAl,полученного методом CBC-TB со свойствами промышленных аналогов TiAl, легированных разными элементами.

Таблица 2.

Сравнительные показатели механических свойств TiAl, полученного разными методами

состав	Свойства		
	σ ₀₂ , МПа	$σ_{\delta}$, ΜΠα	ε, %
Ti-47Al-2V	1100	1770	18
Ti-47Al-1Mn	1260	1840	10
Ti-47Al-1Hf	1100	1790	19
Ti-47Al (литой)	750	1050	10
Ті-47Аl (прессование гранул)	1000	1200	12
Ti-47Al (CBC-TB)	1210	1800	21

Как видно из таблицы 2, показатели прочности и степени деформации TiAl, полученного методом CBC-TB выше, чем у их промышленных аналогов. Это объясняется отсутствием α_2 и β фаз в полученном материале.



Рис. 5 Жаропрочность TiAl и Ti₃Al полученных методом литья (•) и CBCтепловой взрыв (*)

Соединения Ti-Al характеризуются высокой жаропрочностью, так как Al повышает температуру превращения Ті и вызывает появление α-твердого раствора в широком ареале температур. Исследования проводили при 700°C, $\sigma_{\rm изr}$ =20 кгс/мм², в течение 50 часов. Как видно из рис. 5 соединения Ti-Al при 700⁰C имеют 4 максимума жаропрочности. Два из них соответствуют таким составам сплавов, которые расположены между фазовыми переходами α-(α+α₂) $\alpha_2(\alpha_2+\gamma)$. Остальные два И максимума соответствуют стехиометрическим составам TiAl и Ti₃Al. Общая высокая жаропрочность TiAl объясняется распадом пересыщенного α - твердого раствора в процессе кристаллизации, который сопровождается выделением дисперсной α₂ -фазы. В случае СВС-ТВ α₂ фаза появляется без промежуточных превращений. Это исключает появление нежелательных фаз и примесей в конечном продукте. Поэтому жаропрочность сплавов СВС-ТВ выше, чем у их промышленных аналогов.

На рис.6. показано изменение твердостей материалов и TiAl₃, TiAl Ti₃Al в зависимости от наличия последней операции, т.е. приводится сопостовление твердостей образцов, которые после синтеза не подвергались компактированию и

пластическому деформированию (1) с образцами, которые подверглись компактированию при температуре 1300-1500°С и пластическому деформированию (2).

Видно, что для Ti₃Al твердость в результате пластической деформации меняется от 60 HRA (220Hv) до 75,5 HRA (490Hv), для TiAl от 60HRA (220Hv) до 73 HRA (445Hv), для TiAl₃ от 62 HRA (245 Hv) до 71 HRA (400Hv).

Увеличиваются также показатели прочности, например, для Ti₃Al со значения $\sigma_{_{H3F}}$ = 29-30кг/мм² до $\sigma_{_{H3F}}$ = 51-55 кг/мм2.

Вышеуказанное позволяет утверждать, что разработанный нами технологический процесс дает возможность получать рентгенооднофазные интерметаллиды в системе титан – алюминий с нано кристаллической структурой



Рис.6 Диаграмма изменение твердостей материалов и TiAl₃, TiAl, Ti₃Al

1- образцы без пластической деформации; 2- образцы с пластической деформацией

Мы предполагаем, что механизм появления наноструктуры в соединениях в системе Ti-Al связано взаимным влиянием многократной пластической деформации с высокой степенью, нагревом с очень большой скоростью до высоких температур и быстрым охлаждением ниже критической температуры роста зерна. Результат влияния этого взаимодействия хронологический можно представить следующим образом:

1.В процессе смещивания компонентов шихты (Ті и Al) создаются такие условия, что частицы Ті и Al подвергаются деформации с высокой степенью,€≥60%. Это вызывает измельчение зерен титана и частично зерен алюминия, а также их взаимное прилипание. Первый этап можно рассмотреть, как этап смещивания и деформации с высокой степенью компонентов шихты.

2. На втором этапе продолжается пластичная деформация при высоких давлениях (1,5 Кбар), частичное перемещение дислокации и дальнейшее измельчение дефектной структуры смещенной на первом этапе шихты. Второй этап как предварительное компактирование. В образцах неполностью измельченные частицы Ті и Al находятся под эффектом наклепа, так как в частицах, имеющих дефектные дислокационные

структуры наклепа, не существует условий свободного передвижения дислокаций, из за отсутствии достаточной для этого энергии.

3. Третий этап можно рассмотреть как этап высокотемпературного реагирования и синтеза целевого соединения. Здесь же надо отметить, что сумма объемов решеток шихтовых компонентов (Ті и Al) меньше суммы объемов TiAl и Ti₃Al на 5-7,5%. Это значит, что между Ti и Al синтез происходит с увеличением объема на 5-7,5%. Естественный рост объема частично ограничен тем, что во время процесса происходит окончательное компактирование и образец находиться под действием высокого (1,2 Кбар) давления. Это со своей стороны создает дополнительное кристаллографическое напряжение. Это напряжение частично снимается за счет существующих в заготовке пор (\approx 3-5%) и из за того, что процесс получения изделия происходит в режиме теплового взрыва, который в свою очередь осуществляется тепловым ударом высокой энергии. В результате происходит перемещение дислокаций и измельчение зерен.

4. Во время получения TiAl и Ti₃Al в режиме CBC-TB после окончания реагирования мгновенно происходит окончательное компактирование конечного продукта до без пористого состояния давлением P \geq 1,2 Кбар. Четвертый этап можно определить как этап окончательного компактирования. Во время компактирования температура изделия падает ниже 800[°]C, чем достигается сохранение наноструктуры в изделии.

В заключении нужно отметить наиболее важные этапы процесса исследовании синтеза интерметаллидов в системе Ti-Al в режиме CBC-тепловой взрыв

-На основе термодинамического анализа процессов происходящих в системе Ti-Al во времия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза установлены границы термической устойчивости интерметаллидов TiAl, Ti₃Al,TiAl₃, а также температурный диапазон осуществления реакции их получения в режиме CBC-теплового взрыва.

- Показан механизм получения однофазных, наноструктурных итерметаллидов в режиме CBC-теплового взрыва. Установлены наиболее значительные параметры разработанной технологии.

Литература

- 1. Merzhanov A.G. Combustion and processes in physical chemistry and technology of Inorganic materials. Russ. Chem. Rev. 2003, 72(4), pp. 323-345;
- 2. Концепция развития CBC, как области научно-технического прогресса. Черноголовка, изд. Территория "2003".
- 3. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. Изд. Торус-пресс. 2007.
- 4. Барзыкин В.В. Тепловые режимы экзотермических реакции. Избр. Труды. Изд. Територия ," Черноголовка", 2007.
- 5. Barzikin V.V. Abramov V.G. Heat exsplosion theory. From N.N. Semenov to the present Time. Khim. Fiz. 1996. V. 15, # 6, pp.3-44

Институт металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе Тбилиси 0160, Грузия; E-Mail: g.oniashvili@gtu.ge

Получение литых композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и хрома методом СВС - металлургии.

Горшков В.А., Юхвид В.И.

Карбиды и бориды титана и хрома обладают высокой твердостью и стойкостью к агрессивным средам при повышенных температурах [1-5]. Большими возможностями для создания высокопроизводительной малоэнергоемкой технологии обладает самораспространяющийся высокотемпературного синтез (СВС), открытый в 1967 году российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [6 - 8]. Одним из перспективных направлений этого метода является СВС - металлургия, основы которой заложены в 1975 - 1990 годах. В этом варианте синтеза в качестве исходного сырья используют высокоэкзотермические смеси порошков оксидов металлов с восстановителем и неметаллом. Продуктами горения этих смесей являются карбиды, бориды, силициды и оксиды металлов, а также композиционные материалы на их основе. Для получения слитков композиционных материалов (КМ) на основе карбидов и боридов титана и хрома используют смеси оксидов хрома, титана, никеля, железа и т.д. с алюминием, углеродом и бором. Температура горения таких смесей составляет 2500-3500 К, поэтому конечные продукты после горения получаются в жидкофазном (литом) состоянии. «Металлическая» (Cr-Ti-C-B-Ni-AI-MH-Fe) и оксидная (AI₂O₃-Cr₂O₃-Ti₂O₃ и т.д.) фазы конечных продуктов синтеза имеют отличные удельные веса, поэтому происходит их гравитационное фазоразделение. В процессе охлаждения расплав кристаллизуется, а конечные продукты получаются в виде двух слитков: сверху – оксидный, снизу – «металлический» [9, 10].

В данной работе изложены результаты исследования закономерностей синтеза, состава, структур и свойств литых композиционных материалов (ЛКМ) на основе карбидов и боридов титана и хрома с интерметаллидной (никельалюминиевой) связкой, а также приведены примеры их практического использования.

<u>CB - синтез ЛКМ на основе карбидов и боридов Ті и Cr.</u>

Синтез проводили в CBC - реакторах при начальном давлении азота 4 МПа. Смеси исходных реагентов размещали в тугоплавкие (графитовые, кварцевые или алундовые) формы. Для опытов использовали следующие схемы химического превращения:

(1) $(CrO_3 + Cr_2O_3 + Al + C) + \alpha (NiO + Al) \rightarrow Cr_3C_2 - NiAl + AI_2O_3$,

(2) $(CrO_3 + TiO_2 + Al + C) + \alpha (NiO + Al) \rightarrow Cr_3C_2 / TiC - NiAl + AI_2O_3$

(3) $(CrO_3 + TiO_2 + Al + B_2O_3) + \alpha (NiO + Al) \rightarrow CrB_2 / TiB_2 - NiAl + AI_2O_3$

В экспериментальных сериях варьировали соотношение масс твердой и пластичной составляющих композиционных материалов за счет изменения соотношения компонентов исходных смесей.

Анализ продуктов синтеза показал, что во всем изученном интервале соотношений исходных реагентов продукты горения имеют литой вид, причем металлическая и оксидная фаза продуктов горения формируется в виде слоев, которые имеют четкую границу и легко отделяются друг от друга механическим путем.

Экспериментальные исследования показали, что при увеличении доли α (NiO +Al) в исходной смеси потери вещества за счет диспергирования при горении уменьшаются, а полнота фазоразделения возрастает для всех систем, рис 1.



Рис. 1. Влияние доли α (NiO + Al) в исходной смеси на полноту фазоразделения η_1 и η_2 и разброс η_3 и η_4 в системах 1 и 2.

Доля (NiO + Al) в исходной смеси (№1) существенно влияет на химический, фазовый состав и микроструктуру «металлического» слитка. При ее увеличении содержание Ni и Al в ЛКМ пропорционально возрастает, а – Cr и C уменьшается, рис 2. Рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализы показали, что материал состоит из зерен карбида хрома, равномерно распределенных NiAl – матрице.



Рис. 2. Химический состав (а) и микроструктура (б) слитка Cr₃C₂ – NiAl.

При синтезе титанохромового карбида с никельалюминиевой матрицей (смесь №2)

были получены зависимости, аналогичные первому варианту. Как видно из рисунка 3 с увеличением доли металлической связки в исходной смеси, в целевом продукте растет содержание никеля и алюминия, содержание хрома, титана и углерода падает. По данным локального рентгеноспектрального анализа слитки целевых продуктов представляют собой композиционные материалы, в которых карбидные зерна (Cr₃C₂, TiC- Cr₇C₃ раствор) распределены в матрице из алюминида никеля (Ni ₃Al или NiAl).



Рис. 3. Химический состав (а) и микроструктура (б) слитка Cr₃C₂ / TiC – NiAl.

Эксперименты по синтезу литого KM: $CrB_2 / TiB_2 - NiAl$ показали результаты, аналогичные первому и второму вариантам.



Рис. 4. Химический состав (а) и микроструктура (б) слитка CrB₂ / TiB₂ – NiAl.

При увеличении α в исходной смеси, содержание Ni и Al в ЛКМ пропорционально возрастает, а – Cr, Ti и B уменьшается, рис 4. Рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализы показали, что материал состоит из зерен CrB₂, TiB₂ и их растворов, равномерно распределенных NiAl – матрице.

Однородность распределения карбидных и боридных зерен в связке объясняется перемешиванием элементов целевого продукта, получаемых в жидкофазном состоянии в волне горения из-за больших градиентов температур и «барботажа» расплава.

Микротвердость зерен Cr_3C_2 составляет 1150-1850 кг/мм², зерен $CrTiC_x$ - 2030-2580кг/мм², а зерен $CrTiB_x$ – 1850-2500 кг/мм². Микротвердость матрицы в композиционом материале близка к микротвердости индивидуального NiAl и составляет 350 - 500 кг/мм².

Практическое использование ЛКМ на основе карбидов Ті и Сг.

КМ на основе карбидов хрома обладают высокой износо- и корозионной стойкостью при высоких температурах и, поэтому, широко используются для получения защитных покрытий деталей, работающих в экстремальных условиях [11-15]. Как правило, для получения покрытий используют порошки определенных фракций[16]. С целью получения порошков слитки синтезированных материалов подвергались измельчению и последующему рассеву. По данным металлографического анализа каждая частица порошка представляет собой композит, в котором карбидные зерна распределены в интерметаллидной матрице, рис 5.



Рис. 5. Макроструктура частицы материала Cr₃C₂ – NiAl.

Испытания карбидо - хромовых СВС порошков с интерметаллидной связкой были проведены в ARC International (Хайдерабад, Индия) и ВНИИТС (г. Москва, Россия). Для сопоставления свойств использовались промышленные порошки фирмы "METCO" (США), а также порошки завода Тулачермет и Торезского завода наплавочных твердых сплавов (Россия). Покрытия наносились на стальные основы детонационными и плазменными и методами.

Покрытия из СВС порошков обладают существенными преимуществами перед промышленными аналогами по твердости выше-на 10 – 15%, а по прочности сцепления с основой - в 1,5 – 1,6 раза (см. таблицу 1 и 2).

Таблица 1.

Прочность с основой покрытий из карбида хрома, марки СВС-ИСМАН, Тулачермет и торезкого завода.

Производитель карбида хрома	Прочность с основой, МРа	
ИСМАН	51-53	
Тула	34-38	
Торез	36-39	

Таблица 2.

Сравнительные характеристики покрытий из порошка литого CBC-карбида хрома и карбида хрома, полученного в фирме «МЕТКО».

Производитель	ИСМАН	МЕТКО
Материал	$Cr_3C_2 + 30$ wt.% NiAl	$Cr_3C_2 + 30$ wt.% NiCr
Размер частиц, mkm	250-300	150-200
Твердость Н _V , МРа	9300	8600
Пористость, %	0,8	1,2

Практическое использование ЛКМ на основе боридовТі и Сг.

Испытания литых композиционных материалов на основе боридов титана и хрома проводились во ВНИИСТ, г. Москва. Из них были изготовлены специальные наплавочные электроды диаметрами 3 и 4 мм для электродуговой наплавки.

За счет компонентного и гранулометрического состава, а также технологии наплавки получены покрытия, состоящие из твердых частиц, нерастворившихся при наплавке первичных боридов, равномерно распределенных в матрице. Матрица, как правило, аустенитная.

Изучен механизм изнашивания композиционных сплавов в условиях абразивного износа с ударами различной динамичности. Установлены наиболее рациональные размеры и количество твердых составляющих в порошковых композициях.

Наплавочные композиционные материалы обладают износостойкостью, превышающей в 2-3 раза уровень этой характеристики для известных аналогичных наплавочных сплавов (Сормайт – 1, ЭН – ИТС – 02).

В таблице 3 приведены результаты испытаний на износостойкость покрытий, полученных промышленными (С, А, Т – 590) и СВС – электродами (ЗК, 1КХ, 2КХ). Как видно из полученных данных, износостойкость слоев, наплавленных композитными СВС – электродами (ЗК, 1КХ, 2КХ) значительно выше, чем наплавленных известными промышленными электродами (Т-590, С, А).

Таблица 3.

Марка, клеймо	НV, МПа	Тип наплавленного	Относительная
		металла	износостойкость
С	4070	20Х2ФМ	2.29
А	7380	350X28	20.54
T-590	8610	350C2X25P	20.33
ЗК	8000	60X5T2H2P3	34.01
1KX	9000	60X5T3H2P3	39.00
2KX	9500	60X6T4H2P3	44.00

Результаты испытаний на износостойкость.

Высокая работоспособность покрытия определяется наличием в нем первичных боридов титана – хрома и вторичных карбоборидов и карбидов титана. Твердость упрочняющей фазы материала составляет 2000 – 3500 кг/мм².

Наплавленные покрытия хорошо показали себя при работе в условиях абразивно-ударных нагрузок, в том числе при отрицательных температурах (до –50° C) и высоких температурах (до +750° C).

Использование рудного сырья для синтеза ЛКМ.

Важным вопросом для CBC - технологии является замена исходных химически чистых окислов на более дешевые рудные концентраты. Такая замена, с одной стороны, дает возможность удешевления исходной шихты, а с другой стороны, расширяет сырьевую базу. В разработанном ранее CBC - процессе индивидуальных карбидов и боридов переходных металлов использовали как химически чистое сырье: окислы хрома, титана, бора, никеля, железа и алюминий, так и рудные концентраты [17 - 20].

В данном исследовании изучена возможность использования двух рудных концентратов, рутилового и марганцевого, для наплавки ЛКМ Сг-Ті- В-Ni-Fe-Mn-Al. Из сравнения химического состава оксидов и рудных концентратов, использованных в экспериментах, следует, что концентраты отличаются от "чистых" окислов повышенным содержанием примесных элементов: окислов железа, кремния, алюминия, кальция, магния. Содержание других примесей (S, P и др.) не превышает 1%. Примеси в рудном концентрате, с одной стороны, понижают "энергетику" в шихтовых составах, а с другой стороны, могут привести к появлению в покрытии нежелательных примесей.

Визуальный анализ продуктов синтеза из "оксидных" и "рудных" составов показал, что они имеют вид двухслойных слитков с четким разделением «металлической» и оксидной фаз.

Исследования параметров СВС показали, что замена химически чистых окислов на рудное сырье слабо изменяет технологические характеристики.

Замена химически чистых реагентов на рудное сырье также не оказывает существенного влияния на химический состав ЛКМ. Основной примесью в твердом сплаве является кремний. Кальция и магния в ЛКМ не обнаружено.

Из проведенного исследования можно сделать вывод, что замена химически чистых оксидов титана и марганца на рудные концентраты не препятствует получению высококачественных литых композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и хрома.

ВЫВОДЫ

Показана возможность прямого синтеза литых композиционных материалов (карбид хрома - алюминид никеля, титано - хромовый карбид - алюминид никеля и титанохромовый борид – алюминид никиля) с различным соотношением между карбидными, боридными и интерметаллидными фазами.

Изучены закономерности формирования химического и фазового составов, макро- и микроструктуры полученных материалов.

Показано, что в оптимальных условиях синтеза Cr, Ti ,В и C локализуются в зернах карбидной фазы и боридной фазы, а Ni и Al образуют интерметаллидную матрицу.

Структурными составляющими композиционных материалов являются Cr₃C₂, TiC - Cr₇C₃ и NiAl. Удалось избежать образования тройных карбидных хрупких фаз, что позволяет получать композиционные материалы с высокими рабочими характеристиками.

Показано, что после измельчения слитков частицы порошков сохраняют свою композиционную структуру.

Проведены испытания защитных покрытий, полученных методами плазменной и электродуговой наплавки, которые показали высокие эксплуатационные характеристики.

Показана возможность использования более дешевого рудного сырья в процессе СВС – металлургии для получения литых композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- 1. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. // М.: Металлургия, 1968, с. 384.
- 2. Щедрин К.П., Гакман Э.Л. Жаростойкие материалы. // М.-Л.: Машиностроение, 1965, с. 109.
- 3. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения металлов. // М.: Металлургия, 1976, с. 557.
- 4. Стромс Э. Тугоплавкие карбиды. //М.: Атомиздат, 1970, с. 304.
- 5. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. // М.: Атомиздат, 1975, с. 364.
- 6. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений. // Авт. свид. №255221, 1967г.
- 7. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. // Докл. АН СССР, 1972г, 204, № 2, с. 366-369.
- 8. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. // М.: Изд. Дом МИСиС, 2011, с.377
- 9. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. // ДАН, 1980 т. 255, № 1, с. 120-124.
- 10. Юхвид В.И. Процессы горения и фазоразделения в СВС металлургии. // Препринт. ИСМАН, Черноголовка, 1989, с. 22.
- 11. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. // М.: Металлургия, 1971, с. 390.
- 12.Самсонов Г.В., Портной К.И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. // М.: Оборонгиз, 1961, с. 303.
- 13. Григорьева В.В., Клименко В.Н. сплавы на основе карбида хрома. // Киев, АН УССР, 1961, с. 57.
- 14.Ковальченко М.С., Очкас Л.Ф., Юрченко Д.З. Износостойкие твердые сплавы на основе двойного диборида титана-хрома. // Порошковая металлургия, 1982, № 11, с. 54.
- 15.Ковальченко М.С., Очкас Л.Ф., Винокуров В.Б. Горячее прессование двойного борида титана и хрома. //Порошковая металлургия, 1980, № 5,с. 69-72.
- Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н. Газотермичеокие покрытия из порошковых материалов. //Справочник Киев:Наук. думка, 1987, с. 139-303.
- Гедеванишвили Ш.В., Ониашвили Г.Ш., Юхвид В.И., Горшков В.А., Боровинская И.П. Шихта для получения литого тугоплавкого неорганического материала в режиме горения. // Патент РФ № 2016111 от 15.07.1994г. Б.И. № 13.
- 18. Гедеванишвили Ш.В., Горшков В.А., Юхвид В.И., Мержанов А.Г., Асламазашвили З.Г., Ониашвили Г.Ш., Тавадзе Ф.Н. Особенности особенности марганца и его сплавов, ролученных СВС-процессом из рудных концентратов под давлением газа. // Препринт ИСМ ан СССР, Черноголовка, 1989, с. 26.
- 19. Горшков В.А., Комратов Г.Н., Юхвид В.И. Получение литого высшего карбида хрома методом СВС. // Порошковая металлургия № 11, 1992, с. 57-60.
- 20. Баграмян А.Р., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Закономерности синтеза литых боридов хрома в режиме горения. // Препринт, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980, с. 1-24.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, 142432, Московская обл, Ногинский р-он, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН E-mail:gorsh@ism.ac.ru, yukh@ism.ac.ru

ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ СТАЛЬ-АЛЮМИНИЙ, ПОД ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Д.М.МАЧАРАДЗЕ, Т.Г.НАМИЧЕИШВИЛИ, Д.А.НОЗАДЗЕ, М.Н.ОКРОСАШВИЛИ

Введение

Применение комбинированного метода электроконтактного нагрева и диффузионного соединения сталь-алюминия, обеспечивает лучший физический контакт, очистку контактных поверхностей, образование и сохранение прочных узлов схватывания. При этом активация контактных поверхностей достигается значительно эффективнее и быстрее, чем при механической, химической или вакуумной обработке.

Разработаны режимы, при которых поверхности сжимаются усилием $(5\div10)$ МПа, с одновременным пропусканием тока плотностью $(5\div10)$ А/мм². В процессе нагрева за $(5\div8)$ сек, после полного смятия и осадки микровыступов, достигается необходимый уровень активации поверхностей для прочного соединения в твердом состоянии. При дополнительном нагреве в режиме изотермической выдержки в течении (40-60) сек, и термомеханической обработки, на образованных ювенильных поверхностях между зернами, создаются усилия схватывания, достаточные для образования прочных связей.

В целях повышения механических свойств, в особенности по пластичности, а также залечивания внутренних дефектов, дополнительно предусматривается однокомпонентная (по алюминию) пластическая деформация и нормализация, в режимах повышенного давления и температуры.

Установлено, что совмещение диффузионных процессов с термомеханической обработкой, с применением на всех стадиях средств электростимулирования весьма эффективны с точки зрения поэтапного контроля параметров и управления качеством соединения сталь-алюминия, в целом.

Проведены необходимые механические испытания, определены структура, фазовый и химический состав в стыке сталь-алюминий. При этом физикомеханические свойства переходной зоны по сечению слоистого композита одинаковые.

Широкое использование в промышленности соединений разнородных металлов во многом обусловлено уникальными возможностями совмещения в изделиях достоинств каждого из соединяемых материалов. Например, сочетание легкости алюминия с прочностью стали.

Совершенствование методов соединения сталь-алюминий позволяет снизить массу изделия, повысить коррозионную стойкость, реализовать свойства, присущие каждому металлу в отдельности. Слоистые композиты из магнийсодержащих алюминиевых и нержавеющих сплавов широко используются в качестве переходников в сталеалюминевых конструкциях, в судостроении, автомобилестроении, для обшивки летательных аппаратов и д.р. Рациональное использование металла, улучшение его качества и освоение новых технологий, могут решить проблему обеспечения промышленности конструкционными материалами.

Совершенствование структуры металлопродукции и расширение выпуска экономичных профилей нового поколения, обеспечиваются применением слоистых композиционных материалов сталь – алюминий и их сплавами. Соединения AlMg₆-1.4878 (DIN X12 CrNiTi 18-9) весьма актуальны ввиду расширения их применения в автомобилестроении. В настоящее время конструкции кузова автомобиля соединяются

методом совмещения механических процессов (клепка, клинчер), склеивания и точечной сварки, что не отвечает требованию по прочности [1].

Соединения сталь-алюминий характеризуются нестабильностью из-за существенного различия химико-физических и механических свойств, термических напряжений и т.п. Наличие оксидных пленок на поверхностях и интерметаллические включения в переходной зоне, являются основными проблемами прочного соединения. Необходимость механической очистки от плен, вакуумные и взрывные камеры, барьерные прослойки из третьего металла между сталь-алюминием, все это усложняет производство композиционных материалов.

Основным направлением исследований в области совершенствования технологии, является поиск методов интенсификации процесса диффузионного соединения, которые позволяли бы получить высококачественные композиты AlMg₆-St_{0,5} при температурах ниже 0,7-0,8 Тпл. и давлениях 5-7 МПа, исключающих макропластическую деформацию приконтактных зон.

Разработка технологии

Цель: разработка комбинированного метода соединения AlMg₆-1.4878, с заданным структурно-фазовым составом переходного слоя; улучшение физикомеханических свойств за счет дополнительной пластической деформации и нормализации. Полученные закономерности могут быть перенесены и на другие пары металлов (Al-Fe, Al-Cu, Al-Ti), взаимодействия которых не требуют предварительной специальной подготовки поверхностей, не приведут к образованию интерметаллидов в переходной зоне.

Задача: формулировка требований к качеству композита (таблица 1), определение режимов (рис.1, Таблица 2) и параметров процесса (рис.2, 3), на основе обобщения экспериментальных [2], структурно-фазовых [3] и теоретических [4] исследований.

		Таблица
ПОКАЗАТЕЛИ	ТРЕБОВАНИЯ	РЕЗУЛЬТАТЫ
Предел прочности, $\sigma_{\rm B}$, МПа	550-660	600
Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	400-500	480
Относительное удлинение, б %	15-20%	22
Прочность на срез, σ_{cp} , МПа	>100	120
Прочность на отрыв, σ _{отр} , МПа	>50	75
Твердость, HV	1200	700
содержание Аl, %	7	10
толщина, μт	10	5

Характеристика механических свойств соединения AlMg₆- St_{0.5}

Известно, что при диффузионной сварке в вакууме сохраняются свойства основных металлов. Недостатками этого способа являются низкая активация поверхностей и длительное соединение в вакууме. В этом смысле электроконтактный нагрев по тепловыделению более эффективен в разнородных соединениях. Однако, соединение этим способом не удовлетворяет требованиям по прочности и особенно, по пластичности, без привлечения диффузионной сущности процессов [5], пластической деформации и термообработки.

Одной из важных проблем, возникающих при соединении St-Al в твердом состоянии, в особенности тонкостенных (1-2) мм, является переход от поверхностной к объемному тепловыделению. Методом решения указанной проблемы является использование комбинированных и гибридных технологий, основанных на нагрев проходящим по сечению заготовок током, что позволяет сочетать преимущество отдельных составляющих различных способов, с нивелированием их недостатков.

Предлагаемый комбинированный метод электроконтактного нагрева и диффузионного соединения, расширенный вариант пластической деформации и нормализации, обладает уникальными возможностями сочетания быстродействия и качества как по твердости, так и по пластичности. Многофакторное влияние на активацию поверхностей, воздействия на диффузионные процессы алюминия в сталь, а также низкие требуемые параметры, предопределяют преимущества комбинированного метода [2,3,4].

Выбраны пресс и трансформатор, проведен расчет тепловых и энергосиловых параметров, созданы средства измерения и технологической оснастки.

Согласно кинетического подхода при соединении металлов в твердой фазе, нами предусмотрены три основные стадии: формирование физического контакта, активация соединяемых поверхностей и схватывания. При этом предполагается, что соединение образуется в результате формирования физического контакта зарождения и роста т.н. активных центров прочной связи, по завершении которого начинаются диффузионные процессы. Эти особенности учтены нами при выборе режимов нагрева (стадия 1,2) и диффузионного соединения (стадия 3), а также пластической деформации (стадия 4) и нормализации (стадия 5). При этом, во всех стадиях, изменяется длительность и энергия активации, возможно за счет дислокационных, деформационных, фазовых и других механизмов электростимулирования, что в конечном счете оказывает влияние пластичность, твердость прочность соединения на И AlMg₆-St_{0.5}. Нами экспериментально установлено, что ток способствует объемному взаимодействию, в особенности в условиях при совмещении диффузионного соединения (стадия 3) процессов пластической деформации (стадия 4) и нормализации (стадия 5). К тому же при переходе от поверхностного к объемному тепловыделению, лучше залечиваются внутренние дефекты.

С целью формирования физического контакта и подготовки соединяемых поверхностей, применяется электроискровая обработка, при которой разрушение оксидных пленок и их удаление в виде брызг происходит под влиянием электрического тока определенной плотности. Одновременно с этим смятие микровыступов, под действием усилий сжатия, обеспечивает необходимую, с точки зрения прочности соединения, уровень активации поверхностей.

При чрезмерной плотности тока и малым усилиям сжатия, возможен значительный выплеск металла, а малая плотность тока не приведет к разрушению оксидных плен.

На основе анализа литературных данных, обобщения опыта взаимодействия параметров в процессе формирования и структуры соединения поверхностей, предлагается технологический цикл (рис.1), описывающий совмещенными графиками изменения P, V, J, T:



Рис.1 Технологический цикл изменения электрофизических (J, U, \triangle J, \triangle f) и термомеханических (T, P, \triangle P) параметров при формировании контакта (t1), образования соединения поверхностей (t2), изотермической выдержки (t3), пластической деформации (t4), нормализации (t5) и при охлаждении (t6), где \triangle J, \triangle f – разрядный и частотный токи, \triangle P- импульсная (ковочная) нагрузка.

Как следует из рис.1 (стадия 1), ток включается сразу же при максимальном уровне напряжения (8-10) V и минимальном усилии сжатия (0,5 МПа), что соизмеримо с пределом текучести AlMg₆ в твердо-жидком состоянии. В самом начале формирования контакта, в местах касания микровыступов, общее сопротивление из-за ограниченной площади соприкосновения оксидных плен очень большая, что полезно с точки зрения активации энергии и тепловыделений. Следовательно, плотность тока в местах взаимного касания микровыступов пятикратно превосходит значения в установившемся режиме. Мгновенный нагрев микровыступов способствует их пластическому деформированию и разрушению оксидных плен под давлением сжимающих усилий; в результате общая площадь и количество контактирующих участков быстро растет. Следует отметить, что без электростимулирования поверхностей только их площадь. С целью дробления плен, снижения времени нагрева и повышения уровня активации поверхностей, на ток нагрева накладывается конденсаторная импульсная разрядка.

Процесс подготовки поверхностей, с точки зрения формирования физического контакта с минимальным переходным сопротивлением, продолжается (на стадии 2), следствием которого является смятие микровыступов и удаление оксидных плен с поверхностей. После снижения (до 1,5V) и повторного повышения напряжения (до 3V) и соответственно, удельного тока до номинального значения (7,5 A/мм²), под действием нарастающего усилия сжатия (до 5 МПа) и повышенной температуры нагрева, контактное электросопротивление между $AlMg_6-St_{0,5}$ более интенсивно уменьшается и к концу стадии приравнивается к нулю. При соединении разнородных металлов $AlMg_6-St_{0,5}$ на этой стадии происходит образование активных центров на поверхности стали. Наличие этого периода и его длительность обусловлены особенностью пластических деформаций микровыступов алюминия. Правильный выбор параметров режима нагрева сплава $AlMg_6$ в пределах температуры $400\div500^{\circ}$ С,

позволяет за короткое время- (8-10) сек., путем активации диффузионного взаимодействия AlMg₆-St_{0,5}, создать условия схватывания и формирования соединения поверхностей. Кроме того, на этой стадии прохождение тока способствует залечиванию пор и микротрещин в зоне соединения AlMg₆-St_{0,5}, что подтверждается экспериментально.

После разогрева до необходимой температуры (420⁰C), полного смятия и осадки микровыступов, удается достичь высокого уровня активации поверхностей, достаточной для их диффузионного соединения в твердом состоянии, что подтверждено механическими испытаниями [2,3].

Объемное взаимодействие наступает с момента образования активных центров на соединяемых ювенильных поверхностях (стадия 3), с минимальным переходным сопротивлением между ними. Ток принимает максимальное значение при постоянстве давления и температуры с продолжительностью, необходимой для развития и образования соединения. С целью подавления и исключения интерметаллических образований, выбрана критическая температура 420°С. Во время этой стадии происходит развитие взаимодействия соединяемых металлов как в плоскости с образованием прочных связей, так и в объеме контакта. Процесс протекает на активных центрах и заканчивается слиянием очагов взаимодействия. При этом в соответствии энергетической модели, активация контактных поверхностей, относительная прочность соединения, выражающая степень схватывания, увеличивается пропорционально с числом образовавшихся активных центров.

Использование вибрационных колебаний ультразвуковой частоты вызывает генерирование дополнительных источников дислокации, интенсификацию взаимной диффузии стали и алюминия.

На стадии 4, с целью термопластической активации дислокационных и др. процессов, применяется пластическая деформация напряжением, значительно превосходящим предел текучести AlMg₆. При этом основным фактором повышения прочности схватывания, является создание осевого усилия скольжения приконтактного слоя AlMg₆ по St_{0.5}. Основные параметры пластической деформации, температура, величина и скорость нагружения, создаются в течении «изотермической выдержки» по аналогии с апробированными режимами однокомпонентной прокатки листов с различными соотношениями толщин слоев, при следующих исходных данных: прочность St_{0.5} \geq 250 MПа, начальная температура-420⁰C, соотношение толщин AlMg₆ к St_{0.5} не менее двух и др. После завершения диффузионного соединения применение однокомпонентной пластической деформации имеет самостоятельные практические значения с разными соотношениями толщины слоев композиционного материала. Кроме того, существенно упрощается решение проблем при прокатке (защита от окисления) и плакировании листов, т.к. схватывание происходит уже в паре стальалюминия при относительно низких давлениях, температуре и скорости деформации, чем при многократных обжатиях пакетной обработки.

На стадии 5, по завершении процессов интенсификации соединения $AIMg_6-St_{0,5}$, с целью придания стабильных механических свойств (СКМ), предусматривается эффективный вид термомеханической обработки, – нормализации при сохранении высокой пластической деформации, повышения плотности тока до (15÷20 A/мм²). В отличие от существующей технологии (после сварочной), здесь нормализация дополняет изотермическую выдержку в условиях повышения активации поверхностей. При выборе параметров режима, прежде всего исходили из факта, что температура

нагрева влияет на пластичность в меньшей степени, чем температура и время изотермической выдержки или нормализации.

В рассматриваемом случае видом термической обработки, принята нормализация в режиме быстрого нагрева до температуры $AlMg_6$ (450⁰C), выдержкой пять секунд и с интенсивным охлаждением воздушным дутьём. Изотермические превращения в процессе нормализации позволяют получить однородную мелкозернистую структуру (рис.4).

Кроме того, отклонение микротвердости в зоне соединения и термического влияния, по сравнению с основным металлом, получается значительно меньшим чем, прошедших термообработку в условиях нормализации.

На стадии 6, в режиме охлаждения, необходимо поддерживать на определенном уровне напряженное состояния, с учетом различных коэффициентов линейного сжатия. Необходимо регулировать скорость снятия нагрузки в пределах (40-10) МПа и темп снижения температуры ($425 \div 200^{\circ}$ C) для исключения дефектов. По окончании нормализации, отключение тока совмещено с приложением импульсно-ковочной нагрузки, что обеспечивает высокоскоростную деформацию приконтактных объемов соединяемых металлов. Общее время охлаждения, с учетом влияния ударной нагрузки, составляет 20 сек и определяется экспериментально (30° C за сек).

Итоговые значения электрофизических и термомеханических параметров, по разработанной технологии электроконтактного нагрева и диффузионного соединения AlMg₆-St_{0.5}, а также пластической деформации и нормализации сведены в таблице 2.

Стадия		Напряжение	Удельный	Давление	Температура	Время,
		U, V	ток, А/мм ²	Р, МПа	Т ⁰ ,С	сек.
Нагрев	t1	8	40	0,5	0÷100	2
	t2	1,5÷4	2÷7,5	0÷10	100÷450	8
Выдержка	t3	3	7,5	10	425	30
Деформация	t4	3	7,5	10÷30	425	15
Нормализация	я	3÷4,5	7,5÷20	30÷40	425÷550	15
t5						
Охлаждение	t6	4,5-0	20÷0	40÷15	550÷150	20
					Итого	90

Электрофизические и термомеханические параметры по стадиям

Таблица 2

Анализ полученных результатов

Влияние температуры в пределах 400÷500 ⁰С изучалось при различных давлениях (P=5÷40 МПа) и постоянстве времени. На рис.2 приведены взаимосвязи между температурой и давлением, для сравнения диффузионного соединения в вакууме (BC) с данными проведенного эксперимента (B¹C¹). Кривая BC условно разделяет зоны давления и температуры по высоким (выше) и низким прочностным свойствам. Как следует из рисунка, предложенный оптимальный (заштрихован) режим (при P=10÷20 МПа и T_{onrr} =400÷450 ⁰C), даже с меньшими температурой и давлением предпочтительны, т.к. процессы соединения могут завершаться на 100÷150 ⁰C ниже температуры, чем точки C¹ и C плавления.





Рис. 3 Температурно-временные условия: в скобках время при нагреве током, (заштрихован оптимальный режим)

Температура и время «выдержки» влияют на все характеристики соединения. Известны [6] температурно-временные условия в области кривых 1-2, (рис.3) при которых исключается образование интерметаллидов. Предложенный оптимальный режим (заштрихован) в области температур 400-450 ⁰C позволяет существенно сократить время (в скобках) на соединения по сравнению с диффузионной сваркой в вакууме, за счет электростимулирования. Значения удельного тока ($\Delta I=5\div10$ A/мм²) определяют в основном, скорость нагрева и осадки и мало влияет на температуру. В период «выдержки» ток активизирует диффузионные процессы, микроструктура переходного слоя принимает вид текстуры, вытянутой в сторону стали.

Структурные и металлографические исследования образцов композита AlMg₆-1.4878 выполнены в Брауншвейгском институте Сварки и склеивания, по программе INTAS ref №05-114-5449 и в Клаустальском Техническом Университете по программе DAAD. Создана экспериментальная база, оснащенная гидравлическим прессом (рис.4), средствами измерения и контроля, технологических и энергосиловых параметров а также компьютерной обработкой результатов исследования.





Рис.4. Экспериментальная установка и прессовое оборудование Брауншвайгского Технического Университета.

Рентгенографическим и спектральным анализом установлены состав переходной зоны Fe=40% и Al=60%; (рис.5) полученные результаты по микротвердости соответствуют требованиям относительно основных металлов.



Рис.5. микротвердость, рентгенографический и спектральный анализ

Наблюдается сплошная темно-серая прослойка толщиной 5мкм, микротвердостью 700МПа, средняя между алюминием (420 МПа) и сталью (3200 МПа), что приемлемо по пластичности. Оптимальное сочетание свойств, умеренная микротвердость и достаточная пластичность, определяются также содержанием Al 10-12% в переходной зоне, что согласуется с литературными данными [7].

Известно, что неравномерное скопление магния между $AlMg_6$ -1.4878, когда в стыке Mg больше, чем в глубине, при температурах $T \ge 500^{0}$ C [7], приводит к активации интерметаллических образований. В рассматриваемом случае, под влиянием тока при температуре 430^{0} C, магний скапливается с обратной неравномерностью (рис. 5), на самой границе стыка Mg значительно меньше, чем в глубине (около 4%); видно, что магний не участвует в формировании прослойки и не растворяется в алюминий и в стали.

В результате проведенных исследований установлены возможности предлагаемого метода соединения AlMg₆-1.4878, в соответствии с требованиями механических свойств (таблица 1), с учетом результатов испытаний на растяжение (рис.6), рекомендованы следующие технологические параметры: T=425⁰C, P=10 MПа, τ =90 сек., ΔJ =7,5 A/мм², при Al 10% и толщине слоя 5 мкм.



Рис. 6. Тест на растяжение

Комбинированный метод соединения в расширенном варианте пластической деформации и нормализации, имеет достоинства:

- исключаются операции по очистке поверхностей от оксидных пленок;
- отсутствует необходимость защиты поверхностей от окисления в вакууме;
- совмещение процессов соединения различными способами активации поверхностей;
- прочность и пластичность соединений может изменяться по требованию;
- позволяет получать конструкции законченных форм и размеров;
- позволяет изменять толщину слоя по алюминию;
- многофакторное регулирование процесса соединения;
- сокращение продолжительности процесса соединения;
- простая технологическая схема производства;
- качественное соединение без промежуточной прослойки;
- технологический цикл позволяет контролировать параметры на всех стадиях и управлять качеством соединения в целом;

Результаты предварительных исследований технологических возможностей комбинированного метода электроконтактного нагрева и диффузионного соединения AlMg₆-St_{0.5} позволяют сделать вывод о перспективности активации поверхностей и необходимости проведения более глубинных экспериментальных и исследовательских работ в областях электростимулирования и термопластической обработки. Это потребует дополнительных исследований структурно-фазового состояния металла в зоне стыка, от технологических параметров, а также анализа взаимосвязи структурного состояния И изменения ИХ механических характеристик. Предложенный комбинированный метод соединения в рассмотренном варианте, пригоден, в дискретных (прессование) и непрерывных (прокатка) производствах, а также в роботизированных линиях, а простая технологическая схема и аппаратура вполне реализуются на стандартных средствах обработки металлов давлением, сварки и средств компьютерной техники.

Обеспечение заданных механических свойств соединения, в особенности по пластичности, возможна также на стадиях производства и эксплуатации СКМ. В Институте электросварки им. Е.О. Патона, разработана технология высокочастотной механической проковки, созданная ультразвуковая установка позволяет пять раз повысить долговечность соединении, а предел выносливости на 30÷200%. Послесварочная высокочастотная механическая проковка стыка, способствует возрастанию предела текучести, при этом сохраняя прочность соединения AlMg₆[8].

Литература

- 1. Дильтай У. Сварка и соединение-ключевые технологии третьего тысячелетия, Автоматическая сварка, ноябрь 2008 год, Киев.
- 2. Nozadze D., Namicheishvili T., Liluashvili Z., and Macharadze D. Advanced Technology for Manufacturing of Layered Composite Materials by the Method of Electro-Contact Heating Under Pressure, Volume 4: New, improved and Existing

Technologies: Nonferrous Materials Extraction and Processing, California, 2006, [pp.595-598].

- 3. Отарашвили Г.Г., Нозадзе Д.А., Намичеишвили Т.Г., Мачарадзе Д.М. Исследование границы раздела биметалла Fe-Al с помощью Оже-Электронного спектрометра, Проблемы металлургии, сварки и материаловедения, №4(14) декабрь 2006.
- 4. Таварткиладзе Я.Н.. Нозадзе Д.А., Мачарадзе Д.М. Кинетика развития прочности соединения материалов в твердой фазе, Сборник трудов Грузинского Технического Университета №1. 2008г.
- 5. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов, справочник М.1981г.
- 6. Larikov, L. N. 1994. Diffusion Intermetallic Compounds: Vol. I, Principles. Eds. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer. New York, N.Y: John Wiley & Sons Ltd, pp. 757-770.
- 7. Рябов В.Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами, Киев, 1983г.
- 8. Шонин В.А., Недей Т.Н. Прочностные свойства стыковых соединений тонколистового сплава AlMg₆ при лазерно-дуговой сварке, Автоматическая сварка 2007, №2.

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе Лаборатория №2 0160 Тбилиси, Проспект А.Казбеги 15 Грузинский технический университет 0175 Тбилиси, Ул. Костава 77 E-mail: macharadze1@gmail.com

КРУПНЫЕ ПРОФИЛИРОВАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

В.А.ШАПОВАЛОВ

Основное назначение монокристаллов - материала для научных исследований и специальных изделий в военной технике, космических аппаратах, лазерах и других высокотехнологичных объектах. Монокристаллы тугоплавких металлов, в том числе вольфрама и молибдена, в промышленном масштабе производятся в виде стержней диаметром до 30 мм.

В последнее время появились задачи, решить которые с применением небольших монокристаллов уже невозможно. Это – мишени диаметром не менее 60мм для распыления в электронике, аноды для мощных рентгеновских трубок, зеркала для промышленных лазеров, лодочки и контейнеры для выращивания крупных монокристаллов оксидов и солей, а также широкоформатный монокристаллический прокат. Поэтому крупные ориентированные монокристаллы тугоплавких металлов, и особенно профилированные, сегодня необходимы также как и крупные слитки стали, титана и других металлов и сплавов. Появление новых высоких технологий усиливает интерес к получению более крупных кристаллов, чем те, что выпускает промышленность.

Крупные монокристаллы – это уникальные изделия, которые, в принципе, не подлежат переращиванию. Для крупных монокристаллов тугоплавких металлов не разработана многопроходная зонная плавка. Исправление дефектов в крупном кристалле кристаллизационного или примесного происхождения крайне ограничено, а зачастую невозможно. Поэтому особенность выращивания крупных монокристаллов заключается в том, что монокристалл должен быть выращен за одну технологическую операцию из материала соответствующего химического состава и соответствующей чистоты.

Среди известных способов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов наиболее применяемы способы зонной с плавки использованием высококонцентрированных источников нагрева электронно-лучевого, плазменнодугового, индукционного и комбинированного – плазменно-индукционного. Наиболее значимые практические достижения В развитии способов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов были получены Е.М.Савицким И Г.С.Бурхановым (плазменно-дуговой зонная плавка - ПДЗП), В.М.Ажажею, Ч.В. и М.В. Пикуновым (электронно-лучевой нагрев), Г.М.Григоренко и Копецким Ю.М.Помариным (плазменно-индукционный нагрев). Однако проблема гарантированного получения крупных ориентированных монокристаллов принципиально не была решена.

Для решения проблемы выращивания крупных ориентированных монокристаллов тугоплавких металлов в Институте электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины получила масштабное развитие плазменно-индукционная зонная плавка (ПИЗП). Уникальная технология включает все компоненты, необходимые для успешного роста ориентированных кристаллов. Это наличие:

- ориентированного затравочного кристалла;
- направленного температурного градиента, совпадающего с осью роста;
- металлической ванны с плоским фронтом кристаллизации;
- подпитки металлической ванны (непрерывный или капельный перенос металла);

• управляемого теплового состояния в твердой фазе (в процессе роста и остывания монокристалла).

Из-за высокой точки плавления тугоплавких металлов, самые трудные проблемы, с которыми сталкиваются в росте монокристаллов связаны с формированием требуемого теплового состояния монокристалла. Для этого необходимо использовать источники высокой температуры с высокой плотностью мошности, типа плазмы, электронного луча, лазера и т.д. Такие источники высокой температуры позволяют вырастить монокристаллы только маленьких диаметров. Кроме того, они вызывают кристаллизации. очень высокие тепловые напряжения зоне Один В высокотемпературный источник воздействует только на жидкую фазу, тогда как тепловое состояние монокристалла остается неконтролируемым в течение всего процесса роста. Кроме того, в этом случае отсутствует возможность управлять формой фронта кристаллизации, что ведет к ухудшению структуры монокристаллов. В случае использования метода плавающей зоны для выращивания монокристаллов ванна удерживается от проливов только поверхностными силами натяжения. Несогласованность скорости плавления и кристаллизации может привести к потере пространственной устойчивости ванны и проливу. Эти трудности возрастают с увеличением в характерных размерах монокристаллов. Поэтому выращивание крупных монокристаллов представляется достаточно сложной научной и технической проблемой.

В Институте электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины найдено новое решение проблемы – создан метод плазменно-индукционной зонной плавки. При осуществлении ЭТОГО способа ванну расплава удерживают с помощью высокочастотного поля, создаваемого индуктором, который охватывает снаружи по периметру растущий монокристалл. Затравочный кристалл, имеющий заданную кристаллографическую ориентацию плоскостей, помещают на водоохлаждаемый поддон и располагают в зоне действия индуктора. Схема процесса показана на рис. 1.

Затем разогревают затравочный кристалл токами высокой частоты и оплавляют его верхнюю часть плазменной дугой. В зону плазменной дуги между затравочным кристаллом и плазмотроном вводят присадочный материал в виде прутка. Этот пруток оплавляют и металл каплями поступает в ванну, образовавшуюся на затравочном кристалле.

Монокристалл формируется послойно. Плазмотрон сплавляет расходуемый пруток при перемещении из одного конца в другой. После каждого прохода плазмотрона монокристалл опускается вниз на величину равную высоте наращиваемого слоя.

Форма фронта кристаллизации может изменяться от вогнутой до выпуклой, в зависимости от соотношения мощностей, используемых высокотемпературных источников. Идеальная форма фронта кристаллизации - плоская. Это обеспечивает лучшее качество субструктуры монокристаллов. Форма фронта кристаллизации приведена на рис. 2.



Рис.1. Схема процесса плазменно-индукционной плавки выращивания крупных профилированных монокристаллов тугоплавких металлов:

1 – плазмотрон; 2 –пруток; 3– индуктор; 4 – монокристалл; 5 – поддоне; 6 – ролик; 7-капля металла; 8 – металлическая ванна



Рис.2. Форма фронта кристаллизции:(а) кристалл ПИЗП; (в) кристалл ПДЗП. Оптическая микроскопия

Методы математического моделирования теплового состояния монокристаллов в процессе его роста и охлаждения использовались для развития технологического процесса. В результате проведенной работы были сформулированы принципы, позволяющие определить диапазоны изменения мощности источников индукционного и плазменного нагрева. Кроме того, результаты математического моделирования тепловых процессов позволили оптимизировать форму индуктора, что в свою очередь открыло возможность к управлению тепловым состоянием монокристалла в процессе его роста и охлаждения. Полученные результаты послужили основой для того, чтобы разработать и построить плазменноиндукционную печь УП-122М (рис. 3), которая позволила реализовать устойчивый процесс выращивания крупных профилированных монокристаллов в виде пластин. В процессе развития технологии, мы изучили эффект влияния затравочного кристалла на формировании структуры монокристалла, а так же влияние параметров плазменного источника процесс формирования (формообразования) монокристалла.



Рис.3. Плазменно-индукционная печь УП-122М для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов.

В результате проведенной работы было показано, что плазменно-индукционный метод позволяет выращивать крупные монокристаллы любой требуемой кристаллографической ориентации.

Были выращены и изучены монокристаллы вольфрама и молибдена в виде пластин размерами 20×(140-160)×170мм (рис.4). Как показали рентгеновские и металлографические исследования слитки вольфрама и молибдена являются крупными монокристаллическими телами(рис. 5), имеют ячеистую структуру(рис. 6), вытянутую в направлении роста. Максимальный угол дезориентации фрагментов структуры - не более 5°. Было установлено, что крупные кристаллы, полученные послойным наращиванием, имеют достаточно гомогенную структуру, дезориентации фрагментов структуры не превышает 1 градуса, что обеспечивает уровень физико-химических свойств на уровне свойств небольших совершенных кристаллов, полученных традиционной электронно-лучевой зонной плавкой.



б)

ва ло

M

a)

ус Рис.4. Монокристаллы вольфрама (а) и молибдена (б) тъ

позволило исключить влияние масштабного фактора на качество субструктуры монокристалла.

Впервые были сформулированы подходы к контролю и управлению технологическим процессом выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов с использованием комбинированного плазменно-индукционного способа. Подходы базируются на следующем:

- поддержании температуры сформированной части монокристалла не ниже $\frac{1}{2}$ Т_{плавления;}

- стабилизации диаметра локальной металлической ванны в течение всего процесса выращивания кристалла;

- безотрывном перемещении металлической ванны по всей наращиваемой поверхности;

- применении затравочного кристалла высотой не менее двух-трех характерных линейных размеров выращиваемого монокристалла с масштабным уровнем субструктуры выше или равном заданному;

- длительном остывании монокристалла в режиме отжига.

Плазменно-индукционный метод имеет огромный потенциал для выращивания крупных монокристаллов вольфрама и молибдена высокого качества. Существует возможность перейти от выращивания крупных пластин к выращиванию цилиндрических слитков большого диаметра, труб, тиглей и т.д. В качестве иллюстрации можно привести пример увеличения размеров монокристаллических слитков в виде пластин. Так при незначительной модернизации установки УП-122М можно увеличить размер выращиваемых монокристаллов до размеров 25х250х300 мм.





a)

Рис.5 Направление роста ры - (а); рентгеновские топограммы: продольное - б) и поперечное - в) сечения кристалла



Рис.6. Ячеистая структура вольфрама (ув.400)

Заключение. Сегодня метод плазменно-индукционного выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов, в том числе профилированных, является

единственным в мире. Выращивание крупных монокристаллов в форме пластин позволило решить многие проблемы: получить широкоформатный монокристаллический прокат, заготовки для зеркал мощных лазеров, мишени для распыления, тонкие монокристаллические листы для изготовления термоэмиссионных преобразователей, экраны для рентгеновских установок и т.д.

Институт электросварки им. Е.О.Патона Национальной академии наук Украины, 03150, Украина, Киев, ул. Боженко, 11,(<u>office@paton.kiev.ua</u>). Тел.: 044 – 205-23-41

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ЗАКРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КОНЕЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Надарейшвили А.И¹., Петушков В.А²., Сахвадзе Г.Ж².

¹Cobham Mission System Davenport, USA

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А.Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН), Москва, Россия

В статье описываются экспериментально наблюдаемые явления закритического деформирования поликристаллических материалов. С позиции законов термодинамики представлены основные соотношения обобщенной физико-механической модели поведения среды при конечных деформациях. В модели включены такие регуляторы корректности краевой задачи, как вязкость среды, градиенты второго порядка от внутренних переменных системы и масштабный параметр (характеристическая длина) структуры среды, а также микроструктурная модель кинетики повреждаемости.

Введение. Во многих случаях интенсивная нелинейность поликристаллических конструкционных материалов проявляется в виде вязкопластичности и вязкоповреждаемости, их разупрочнение является следствием повышения температуры и накопления микроповреждений [1,2]. Поведение материалов в таком состоянии принято называть закритическим. Эксперименты показали, что происходящие при этом механизмы разрушения действуют в узкой зоне локализации полей вязкопластического деформирования и повреждений (микродефектов).

Поведение материала с учетом его пространственной структуры является нелокальным из-за взаимодействия характеристик различных масштабных уровней (характеристических длин), включая размеры самой структуры и микродефектов, зерна, дислокации и т.п. Механические характеристики, такие как предел текучести, упрочнение при испытании образцов на изгиб, кручение или на твердость оказываются зависимым от их размеров.

Введение масштабного параметра (характеристической длины) рассматриваемого уровня структуры позволяет качественно и количественно учесть влияние масштабных факторов на полевые функции деформирования. Классическая теория механики сплошных сред не способна предсказывать такие эффекты, т.к. не включает в себя параметры структуры. С другой стороны, практически невозможно выполнить квантовый и молекулярный анализ реальных конструкций в реальном времени.

Поэтому в последние годы, и особенно, в связи с широким использованием в промышленности наноматериалов и нанотехнологий, активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования по разработке мультимасштабных моделей деформируемых сред, основанных на обобщении классических моделей, где масштабный параметр используется как связывающее звено между макро и мезо механикой, между мезо и микро механикой и т.д.

Другой, не менее важной побудительной причиной разработки новых моделей, являются возникающие проблемы с корректностью постановки и численной неустойчивостью решения краевой задачи в режимах локальной потери устойчивости течения деформируемой среды вследствие разупрочнения материала [3]. Здесь также необходимо введение некого регуляризующего параметра в виде каких-либо характеристик масштабных уровней, вязкости среды, или градиентов полевых функции краевой задачи [4, 5].

В предлагаемой физико-механической обобщенной модели с позиции законов термодинамики представлены основные соотношения конечных деформации нелинейно деформируемых повреждаемых сред. В модели используются параметр характеристической длины мезомасштаба структуры среды и такие регуляторы корректности краевой задачи, как вязкость среды и градиенты второго порядка от внутренних переменных системы. В модель, кроме того, включено микроструктурное описание процесса зарождения и кинетики повреждений.

На примере решения задачи о динамическом растяжении-сжатии пластины приведены результаты численного моделирования с использованием предлагаемой уровня модели. Показано, ЧТО введение в модель параметра масштабного (характеристической ллины дислокации) позволяет не только определить местоположение, геометрию и размеры полос сдвига, возникающих в пластине, но и регулировать чувствительность конечно-элементной сетки к ширине выявленных локализованных зон неустойчивого деформирования и разрушения (полос сдвига).

Экспериментальные наблюдения. Zener и Hollomon [6] впервые использовали термин "адиабатической сдвиговой полосы". Они наблюдали сдвиговую полосу, когда материал в узкой зоне становился нестабильно пластичным, и термическое разупрочнение преобладало над деформационным упрочнением. Типичным примером является полоса сдвига в бетонных и каменистых структурах при растяжении или сильном сжатии, в структурах земляной почвы при сдвиге, в металлах при высокоскоростном ударном взаимодействии. Ширина полосы сдвига зависит от параметров материала, геометрии тела, граничных условии, распределения и скорости нагружения.

Shockey и др. в своем обзоре серии экспериментов на ударные растягивающие нагрузки [7,8] показали, что материал разрушается из-за зарождения, роста и слияния микропор. Позже, вопреки этим утверждениям, этими же авторами, был зафиксирован факт, что микроструктурные особенности не столь уж важны для возникновения сдвиговых полос, по той причине, что траектория сдвиговой полосы, не отклонялись от поверхностей максимальных касательных напряжении, даже когда материальные включения в материале испытуемых образцов изначально существовали.

В общем случае, влияние увеличения скорости деформирования влечет увеличение напряжении, в то время как, увеличение температуры, способствует снижению уровня напряжения. Исходя из этих фактов, в определяющие соотношения предлагаемой модели поведения среды были включены выше указанные эффекты. Объективности ради следует заметить, что в последнее десятилетие было разработано большое число других моделей высокоскоростного разрушении деформируемых тел, однако не все они хорошо описывают эти процессы для скоростей, выходящих за пределы квазиакустического приближения [9-11].

Опыты на микротвердость металлов [12] показывают увеличение твердости в 2 раза при уменьшении глубины вдавливания с 10 до 0.1 микрометров. Аналогично, в опытах на кручение медной проволоки [13] сдвиговая прочность увеличивается в 3 раза при уменьшении диаметра образца с 170 до 2 микрометров. Опыты на композитных материалах [14] показали увеличение макро прочности образцов при уменьшении размеров включении с той же плотностью включении в матрице композита. Указанные опыты так же подтверждают зависимость механических характеристик материалов от характеристических размеров деформируемых структур.



Рис. 1 Поврежденное и неповрежденное состояние твердого тела

Зарождение и рост микродефектов. Под повреждаемостью и разрушением будем, как и [8], понимать процесс образования и роста микродефектов (пор, трещин, включений и т.п.) в сплошном материале деформируемого тела. По Л. Качанову [16]

повреждаемость может быть определена как $\xi = (V - V)/V$, т.е. объемной долей микродефектов в объеме V, а связь между двумя поврежденным и неповрежденным состоянием тела (рис.1) определяется соотношением:

$$\bar{\tau} = \tau / (l - \xi) \tag{1}$$

Так как процесс деформирования и разрушения развивается во времени, будем рассматривать значение скорости повреждаемости в виде суммы скоростей зарождения и их развития:

$$\xi = \xi_n + \xi_s$$

Эксперименты показали, что зарождение микроповреждений в материале носит случайный характер, а повреждаемость за время Δt определяется как [7]:

$$\xi(t+\Delta t) = 8\pi \operatorname{N}^{t} R_{n}^{3} \Delta t + \xi(t) \exp\left(3\frac{P-P_{g}}{4\lambda}\Delta t\right); \operatorname{N}^{t}|_{P>P_{0}} = \operatorname{N}_{0}^{t} \exp\left(\frac{P-P_{n}}{P_{I}}\right); \operatorname{N}^{t}|_{P\leq P_{0}} = 0$$

где, Р- растягивающее давление в теле, P_n , P_g - пороговое давление зарождения и роста микропор, соответственно, R_n - параметр распределения размеров вновь образованных микропор, λ - вязкость материала, P_1 и N_0^t - параметры материала, N^t - скоростная функция числа зарождающихся микропор. Начальный уровень поврежденности конструкционных материалов обычно не превышает 3-4%.

Нелокальная формулировка полевых функций. В статье представлена нелокальная континуальная интегральная модель, в которой выбранные полевые функции (внутренние переменные термодинамической системы) заменяются нелокальными аналогами, полученные взвешенным осреднением в окрестности рассматриваемой материальной точки (рис. 2). Так, если f(x) некоторая полевая функция на области D, то соответствующий нелокальный аналог $\hat{f}(x)$ определяется как:

$$\widehat{\mathbf{f}} = \mathbf{f} + l^2 \nabla^2 \mathbf{f}$$

где, ∇^2 - градиентный оператор 2-го порядка. l – характерная длина, определяемая в основном из экспериментов на микро- и нанотвердость [14], кручение микро проволоки [13] или изгиб тонкой микропленки [15]. По результатам этих экспериментов, для многих металлов l лежит в пределах 0.25-6 µм. Существуют также дислокационные подходы к оценке параметра l [15]. В работе [5], например, предлагается $l = act(\lambda)$, где a – коэффициент пропорциональности, зависящий от микроскопических свойств материала $c = \sqrt{G/\rho}$ - скорость упругих волн в материале, $t(\lambda)$ - время релаксации напряжении, определяемое вязкостью материала.



Рис. 2 Иллюстрация нелокального описания полевой функции

Кинематика конечного деформирования. Рассматривается нелинейно деформируемая среда объема V, занимающая в R_3 область D, ограниченную поверхностью S. Мерой деформации тела D служит градиент деформаций $F = \partial x / \partial X$ (X и x – соответственно Лагранжевы и Эйлеровы координаты). Представим скорость деформации D как результат декомпозиции на малые упругие D^e, вязкопластические D^{vp} и вязкоповреждаемые D^d составляющие:

$$D = D^e + D^{vp} + D^d$$
 и $D^d = D^{ed} + D^{vpd}$

где D^{ed} и D^{vpd} упруго-повреждаемые (обратимые) и вязко/пластически-повреждаемые (необратимые) составляющие, соответственно, тензора скоростей деформации. Деформационный градиент F между конфигурациями C₀ и C_t будет:

$$F = Fe \cdot Fvp \cdot Fd$$

Суммарный Якобиан деформации J, характеризующий объемную деформацию, с учетом допущения того, что сжимаемость приходиться только на долю повреждаемости будет равен $J = J^d = det(F)$. Деформации за счет повреждаемости можно записать как:

$$\varepsilon^{d} = 1/J - 1$$

Термомеханическая формулировка. Для получения определяющих соотношений, воспользуемся неравенством Клаузиуса-Дюгема (второй закон термодинамики):

$$\tau : d - \rho_0 (\Phi + \eta T) - J^d \frac{Q}{T} \nabla_i T \ge 0$$
⁽²⁾

где Φ - плотность свободной энергии Гемгольца, $\rho_0, \rho, v, \tau, b, \eta, Q$ -есть начальная и текущая плотность, скорость частицы, напряжения Кирхгофа, массовые силы, энтропия системы и вектор теплового потока, соответственно.

Пусть $N = (\varepsilon_i, r, \zeta, \nabla^2 \varepsilon_i, \nabla^2 r, \nabla^2 \zeta)$ внутренние переменные термодинамической системы, а $M = (\Sigma, R, \Xi, \Sigma^{\nabla}, R^{\nabla}, \Xi^{\nabla})$ -соответствующие сопряженные силы. Из (2) следуют соотношения состояния термомеханической системы

$$\tau = \rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon^{\rm e}}; \quad \eta = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}; \quad \frac{Q_i}{T} = \rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial \nabla_i T}; \quad P = -\rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial J}; \quad M_i = \rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}; \tag{3}$$

Запишем термодинамический потенциал F и поверхность вязкопластической текучести *f* с учетом повреждаемости ξ в виде:

$$F = f + \frac{p_1}{2}\overline{\Sigma}: \overline{\Sigma} + \frac{p_2}{2}\overline{\Sigma^{\nabla}}: \overline{\Sigma^{\nabla}} + \frac{p_3}{2}\overline{R^2} + \frac{p_4}{2}\overline{R^{\nabla^2}}$$
$$f = \sqrt{\frac{3}{2}(\overline{\tau'} - \overline{R}): (\overline{\tau'} - \overline{R})} - \overline{\tau}_{\mathrm{T}}(\mathrm{T}) - \overline{\Sigma}(\varepsilon_{\mathrm{i}}, \mathrm{T}) - \overline{\Sigma^{\nabla}}(\varepsilon_{\mathrm{i}}, \mathrm{T}) + \mathrm{n}\xi \mathrm{J}_1^2 - \overline{\tau_T^{vp}}(\mathrm{T}) \equiv 0$$

где, $J_1 = tr(\tau) - 1$ -й инвариант напряжений, $p_1 - p_4 - \kappa o \Rightarrow \phi \phi$ ициенты, n- параметр материала. Аналогично (1), для сопряженных сил имеем M=M/(1- ξ),

Для описания вязкопластического материала, используем модель Пежины [2]:

$$\varepsilon^{\mathrm{vp}} = \frac{1}{\lambda} \left[< \overline{\tau^{\mathrm{vp}}} > /(\overline{\tau_T} + \overline{R} + \overline{R^{\mathrm{v}}} - n\zeta \mathbf{J}_1^2) \right]^m \cdot \partial \mathbf{f} / \partial \tau$$

где, $\langle \rangle$ - скобки Маколи, λ - вязкость материала, $\bar{\tau}_{T}, \bar{\tau}^{VP}$ - статический и вязкопластический пределы текучести, соответственно. Модуль упругости определяется как:

$$C = 2GI + (K - \frac{2}{3}\mu)I \otimes I$$

Определяющие соотношения объемного упругого модуля К и модуля сдвига G больших объемных сжатий для значительных изменений температуры и разупрочнения, порождаемые повреждаемостью, приведены в [18]. Определим Ф в виде квадратичной формы и подставим в уравнения (3), принимая при этом процесс деформирования адиабатическим. Определяющие соотношения термодинамической системы в окончательном виде приведены в табл. 1.

Таблица 1: Обобщенная модель

• Соотношение напряжение-деформация

 $L(\tau) = C : (\varepsilon - \varepsilon^{vpd}) - \alpha T; \alpha$ - тензор термомеханических коэффициентов.

• Закон течения

 $\overline{\varepsilon} = \Lambda \partial f / \partial \tau$

• Изотропный и кинематический закон упрочнения

$$\hat{\Sigma} = \overline{\Sigma} + 1^2 \cdot \nabla^2 \overline{\Sigma}$$
 - изотропное ; $L_v \hat{R} = L_v \overline{R} + 1^2 \cdot L_v \nabla^2 \overline{R}$ - кинематическое

• Соотношение кинетики повреждения

$$\underbrace{\underbrace{\underbrace{}}}_{\underbrace{}} \underbrace{\underbrace{}}_{t} + \Delta t = 8 \pi N^{t} R_{n}^{3} \Delta t + \underbrace{\underbrace{}}_{\underbrace{}} \underbrace{\underbrace{}}_{t} \underbrace{\underbrace{}_{t} \underbrace{}_{exp} \left(3 \frac{P - P_{g}}{4 \lambda} \Delta t \right); N^{t} |_{P > P_{0}} = N_{0}^{t} \exp \left(\frac{P - P_{n}}{P_{1}} \right); N^{t} |_{P \le P_{0}} = 0$$

• Условие вязкопластичности повреждаемого материала

$$\mathbf{f} = \sqrt{3J_2(\overline{\tau'} - \overline{R})} - [\overline{\tau}_T + \hat{\Sigma}][I + (\lambda \varepsilon_i)^{1/m}][I - \left(\frac{T}{T_m}\right)^n] + n\xi \mathbf{J}_I^2 \le 0$$

• Условие Куна-Такера

$$\Lambda \ge 0, f \le 0 \Leftrightarrow \Lambda f = 0$$

• Баланс энергии

$$\rho c_p T = \kappa [\overline{\tau} : \overline{\varepsilon} + \overline{\varepsilon}_i \ \overline{\Sigma} + \nabla^2 \ \overline{\varepsilon}_i \ \nabla^2 \ \overline{\Sigma} + \overline{R} : L_v(\overline{r}) + \nabla^2 \ \overline{R} : L_v(\nabla^2 \ \overline{r})] + \rho H_{ext}$$

H_{ext} - внешний тепловой источник, к- коэффициент потери механической энергии.

• Уравнение состояния

$$P = \rho_0 \Gamma_0 c_v T_n (1 + \varepsilon^d)^{\Gamma_0 + I}; T_m = T_{m0} \exp[2a\varepsilon^d / (1 + \varepsilon^d)] [1 + \varepsilon^d]^{2(\Gamma_0 - a - 1/3)}$$

• Условие разрушение материала

 $\tau_i \geq \tau_{iF}$ и/или $\xi \geq \xi_F$, τ_{iF} - сдвиговая интенсивность напряжении.

Численные результаты. В качестве апробации приведенной выше модели рассмотрим моделирование динамического процесса сжатия/растяжения прямоугольной пластины в условиях плоской деформации. Пластина с размерами 30х60 мм (рис. 3, а) и

механическими характеристиками: модуль Юнга $E = 2 \ 10^{11}$ Па, модуль упрочнения $E_h = 0.25 \ 10^{11}$ Па, предел текучести $\sigma_T = 20$ МПа, коэффициент Пуассона 0.3. В обоих случаях сжатия/растяжения, верхняя грань пластины перемещается со скоростью v = 15 мм/с.

Решение задачи получим методом конечных элементов (МКЭ) для трех вариантов конечно-элементной сетки, составленной из квадратичных 8-узловых элементов: 15×30 , 30×60 , 45×90 при значениях характеристической длины структуры материала l = 0 (классический вариант) и l = 2.5 мм. Эта задача рассматривалась в целом ряде работ, например [17], и обоснованно может быть использована в качестве модельной.

Для инициализации сдвиговой полосы внутри пластины введем локальное несовершенство ее механических свойств – «ослабим» модуль упругости углового конечного элемента, полагая $E_{vzz} = 0.3E$.













Рис. 3. Моделирование сдвиговой полосы при сжатии в пластине для шагов сетки 15×30, 30×60,45×90: а) геометрия пластины и деформация сетки при *l*=0, б) эквивалентные деформации при *l* = 0, в) деформация сетки при *l* = 2.5 мм, г) эквивалентные деформации при *l* = 2.5 мм

Из полученных результатов, рис. 3, следует, что в классическом случае без учета параметра структуры (l = 0) ширина полосы сдвига уменьшается при увеличении шага сетки, что, конечно же, не соответствует действительности. Изменяются при этом и уровни пластических деформаций, рис. 3,б. Однако при использовании l = 0.25 мм не происходит изменения геометрии полосы сдвига, она остается устойчивой, и уровней эквивалентных деформаций, рис. 3 в,г.

На рис. 4 представлены результаты моделирования растяжения пластины с размерами, приведенными на рис. 4 а, и с аналогичными механическими характеристиками, как и выше. Здесь рассматриваются два варианта конечно-элементной сетки: 10×20, 20×40 при тех же значениях характеристической длины *l*. Здесь для инициализации сдвиговой полосы внесем несовершенство в геометрию пластины - увеличим слегка размер ее верхнего края.

Возникающая в пластине полоса сдвига весьма локализована и направлена так же под углом, примерно равным 45°. При измельчении сетки она, как и в предыдущем случае, стремится к линии, что не соответствует картине, наблюдаемой в эксперименте [17]. Более того, и уровни эквивалентных пластических деформаций, возникающих в пластине, рис. 4 б, оказываются различными для разных сеток, что так же не реально.









Рис. 4. Моделирование сдвиговой полосы при растяжении пластины для шагов сетки $10 \times 20, 20 \times 40$: а) геометрия пластины и деформация сетки при l = 0, б) эквивалентные деформации при l = 0, в) деформация сетки при l = 2.5 мм, г) эквивалентные деформации при l = 2.5 мм

Повторяя вычисления с учетом структурного параметра (l = 2.5 мм), удается выявить не только реальное положение и геометрию локализованной полосы сдвига, рис. 4 в, г, но и получить устойчивое решение самой краевой задачи, рис. 4 г.

Выводы. В предлагаемой конструкции физико-механической обобщенной модели, с позиции законов термодинамики представлены основные соотношения конечных деформации повреждаемых поликристалических сред. В модели включены регуляторы корректности краевой задачи в виде вязкости среды, градиентов второго порядка от внутренних переменных системы, параметр характеристической длины, а также микроструктурная модель кинетики повреждаемости.

Приведенные примеры численного моделирования показывают регулирующую роль параметра масштабного уровня (характеристической длины дислокации) к чувствительности конечно-элементной сетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-01-00088-а, и Минобрнауки России, госконтракты № П655 от 19.05.2010 и 14.740.11.0825 от 01.12.2010 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nemat-Nasser, S.* "Phenomenological Theories of Elastoplasticity and Strain Localization at High Strain Rates," Appl. Mech. Rev., 45: S19-S45. 1992.

2. *Perzyna, P.* "Interactions of Elastic-Viscoplastic Waves and Localization Phenomena in Solids," In: Wegner, J.L., Norwood, F.R. (eds.) Proc. ASME Book AMR, 137: 114-121. 1995.

3. *Кукуджанов В.Н.* "О структуре полос локализации деформировании и нелокальной пластичности при динамическом нагружении", МТТ, Изв. РАН, 1998, №6, с.104-115.

4. *Петушков В. А.* Вязкопластическое течение и локализация деформаций в повреждаемой среде при ударных воздействиях// Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ. 2009, **2**:3, 336–351.

5. *Duszek, K. and Perzyna, P.* "On Combined Isotropic and Kinematic Hardening Effects in Plastic Flow Processes," International Journal of Plasticity, 7: 351-363. 1991.

6. Zener C, Hollomon JH. "Effect of strain rate on plastic flow of steel". J appl Phys 14, 1944.

7. *Shockey D*. Materials aspects of adiabatic shear phenomenon in Metallurgical Applications of Shock-Wave and High-strain-Rate Phenomena. Marcel Dekker Press, New York 1988.

8. *Shockey D, Seaman L and Curran D.* "The influence of microstructural features on dynamic fracture. In Metallurgical Effects at High Strain Rates" Plenum Press, New York 1973.

9. Seamen L. Curran B.R., Shockey D.A. "Computational models for ductile and brittle fracture"// Journ. of Appl. Phys.1976, v.47, N11, p. 4814-4826.

10.*Gu, C., Kim, M., Anand, L.,* Constitutive equations for metal powders: application to powder forming processes. Int. J. Plasticity 17, 147–209. 2001.

11.*Петушков В.А. Надарейшвили А.И.* "Математическое моделирование деформирования и разрушения объемных тел при высокоскоростном ударном взаимодействии""; Математическое моделирование, том. 16, № 5. 2004, стр.17-29.

12. Stelmashenko, N.A., Walls, M.G., Brown, L.M., and Milman, Y.V. "Microindentation on W and Mo Oriented Single Crystals: An STM Study," Acta Metallurgica et Materialia, 41: 2855-2865.1993.

13. Fleck, N.A., Muller, G.M., Ashby, M.F., and Hutchinson, J.W. "Strain Gradient Plasticity: Theory and Experiment," Acta Metallurgica et Materialia, 42: 475-487. 1994.

14. Zhu, H.T., Zbib, H.M., and Aifantis, E.C. "Strain Gradients and Continuum Modeling of Size Effect in Metal Matrix Composites," Acta Mechan., 121: 165–176. 1997.

15. Stolken, J.S. and Evans, A.G. "A Microbend Test Method for Measuring the Plasticity Length-Scale," Acta Mater, 46: 5109-5115. 1998.

16. Качанов Л.М. "Разрушение ползучести" Изв. Акад. Наук вып. 8, с. 26-31,1958.

17. Voyiadjis, G.Z. "Determination of the Material Intrinsic Length Scale of Gradient Plasticity Theory," In. 10-th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, New Orleans, 2003.

18 J. Eftis, C. Carrasco, R.A. Osegueda "A constitutive-microdamage model to simulate hypervelocity projectile-target impact, material damage and fracture" International Journal of Plasticity 19 (2003) 1321–1354

HOT EXPLOSIVE CONSOLIDATION OF NOVEL NANOSTRUCTURED Cu–W COMPOSITES

A. B. PEIKRISHVILI¹, E. SH. CHAGELISHVILI¹, B.A. GODIBADZE¹, M.V. TSIKLAURI¹, A.A. DGEBUADZE¹G. I. MAMNIASHVILI², F.KH.AKOPOV², N.L.ARABAJIAN², T.O.GEGECHKORIL.M. SHARABIDZE²

ABSTRACT

Copper–20 wt.% tungsten (Cu–20%W) powder mixtures were consolidated into cylindrical rods using both hot shock wave consolidation (HEC) and hot vacuum compaction (HVC) processes. Two types of Cu–W precursor compositions, one type with a nanometer-scale W and another with coarser grain sizes of > 1 μ m W were consolidated to near theoretical density at 800 °C and at 1000 °C. The shock wave loading intensity was about 10 GPa; the loading intensity during static compression was 33.9 MPa (346 kg/cm²).

The investigations showed that the combination of high temperatures (above 800 °C) and the use of a two-stage shock wave processing method were found to be beneficial to the consolidation of the Cu–20%W composites, resulting in high densities, good integrity, and good electrical properties. The structure and property of the samples depended on the distribution and size of the precursor W particles. It was established that for the Cu–W composites, the use of the nanoscale W precursor gave better results than that with the > 1 μ m grain size. Specifically, the coefficient of relaxation is lower, equaling to 4.3-8.6 *versus* 8.0-10 for the Cu–W composition made with the larger, micrometer W grain size. It was further established that the electrical properties of the consolidated composites with nanoscale W are characterized with higher resistance and lower dependence of the susceptibility with the applied external magnetic field.

It was demonstrated that HEC undoubtedly has advantages compared to other technologies (e.g., HVC) allowing the fabrication of novel Cu–W composites with improved electrical properties, sometimes even better then those of pure Cu.

INTRODUCTION

In recent years, tungsten (W)-based heavy alloys have received increased use in both commercial and industrial applications. Most heavy alloys consist of W particles embedded in matrix of other metals or their alloys such as iron, nickel, or copper [1]. In particular, W–copper (Cu) composites may have potential uses as heat dissipation materials in the microelectronics field [2], diverter plates in fusion reactors [3], or in special industrial (i.e., aerospace) applications.

Experimental studies relating the mechanical properties of samples formed from nanocrystalline precursor powders show that these ultra-fine grained materials are fundamentally different from their normal, coarse-grained counterparts. These materials often have very unusual properties: they are ultra-hard and wear resistant, have an ideal compatibility of strength and elasticity, and are characterized by super-plasticity. When the average grain size is less than

or equal to the wavelength of visible light, the material will also have unique optical, thermal, electrical and magnetic properties as well. Therefore, a decrease of the grain size and concomitant control of the defect substructure of the grains seems to be a promising way to improve properties of these materials. At present, there are various methods (e.g., cold or hot isostatic compaction in vacuum or other media) for the manufacturing of monolithic specimens using precursor powders ranging from micro- to submicrometer- to nanometer-sized powders (i.e., covering the visible-light spectrum from infrared to ultraviolet wavelengths).

All existing conventional technologies, alongside with imparting positive properties, introduce certain negative features. Nanometer-scale grains are very sensitive to heating; with increasing temperatures, these powders begin to grow rapidly. Typically, this grain growth is non-uniform and its overall impact causes imperfections and nonuniformity in the nanostructure and, as a result, monolithic materials formed under such conditions do not have the unique physical and mechanical properties that are otherwise would be intrinsic to nanostructured materials.

Usually, decreasing the compaction or sinter temperature during low-temperature manufacturing processing does not lead to a desirable outcome. In this case, the relatively large free surface area of the powder precludes the attainment of high-density samples. Additionally, at low temperatures, the required interfacial grain-to-grain boundaries do not form; this is especially true during the compression and consolidation of refractory and ceramic powders. Thus, the as-pressed samples are characterized with high level of porosity and, therefore, inadequate physical or mechanical properties.

Nevertheless, sufficient experience has been accumulated to provide solutions to some of the aforementioned problems. The idea is to apply high temperatures, up to 1,500 K, to the samples and carry out rapid consolidation at the hot, elevated temperature, conditions. Heating of the powders or alloys before loading assists in increasing the sample's plasticity. As a result, common boundaries, interfacial solid solutions, intermediate layers (for the case of joining bulk alloys), and other beneficial features form. The short heating period, ≤ 50 s, prevents or suppresses grain growth processes. For example, in the case of the consolidation of amorphous powder, we have found that the short heating cycle retards the devitrification during heating. The subsequent rapid consolidation, in essence a quenching operation, maintains the nanoscale features and the amorphous or glassy structure in the sample. A possible method for the rapid application of the consolidation wave is by the use of explosives, wherein the detonation of an explosive creates the required shock wave or pressure pulse.

A further novelty of the proposed, non-conventional approach relies on the fact that the consolidation of solid samples in a cylindrical geometry from submicrometer- and nanometer-sized W–Cu powders is performed in two stages:

- a) first stage: preliminary explosive compression of the precursor powder blend is carried out at room temperature with a loading intensity of 5-10 GPa to increase the initial density and to activate the particle surfaces in the blend;
- b) second stage: the same, already predensified cylindrical sample is reloaded by an primary explosive shock wave with a loading intensity of 10 GPa, but at a temperature between 20-800 °C.

It is expected that the effect of the first consolidation stage is to primarily compact the precursor powder without causing a change in its microstructure. However, unlike that in conventional compaction carried out under quasi-static conditions where the powders are subjected to elevated temperatures for extended times, the second, hot consolidation stage is performed on the pre-compacted samples by an electric resistance heating method. The heating takes place at a high rate (about 10 to 20 K/s), reaching the process temperature in approximately 0.3 to 1 min. The shortened timescale significantly decreases the probability of the thermally activated grain growth process (as it was demonstrated in the preliminary experiments), while the high intensity shock wave loading imparts fluidity to the grain surfaces thereby increasing their plasticity and, thus generate the particle-particle bonds that would otherwise not form under the quasi-static conditions.

In this study we undertook the consolidation of copper–20 wt.% tungsten (Cu–20W) powder mixtures into cylindrical rods using both hot shock wave consolidation (HSWC) and hot vacuum compaction (HVC) processes. Two types of Cu–W precursor compositions, one type with a nanometer-scale W and another with coarser grain sizes of > 1 μ m W were consolidated to near theoretical density at 800 and 1000 °C. The shock wave loading intensity was about 10 GPa; the loading intensity during static compression was 33.9 MPa (346 kg/cm2).

The intent of the investigations were to determine if the use high temperatures and the use of two-stage shock wave processing method would be beneficial, resulting in high densities, good integrity, and good electrical properties. The effects of the distribution and precursor size of the W on the structure and property of the samples were of interest. Of further interest was a determination of the mechanical properties (elastic modulus and internal friction losses) as a function of precursor W size, processing method, and processing temperature. Lastly, the electro-magnetic properties (electrical resistivity and diamagnetic susceptibility) were measured. These results are described.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

The key operational component of the planning experiments HEC with vertical configuration of explosive charge that allows to consolidate nanostructural Cu-W precursors at elevated temperatures. Application of vertical configuration of charge in contrast to preliminary experiments where were applied horizontal location (USSR Patent# 576,702) allows to increase without limitation the sizes of explosive charges. As a result the pulse duration during the compression (loading) will increased resulting of obtaining samples with higher densities. From the other hand increasing of pulse duration will allows to decrease consolidating temperature and to compress samples at 1000-11000°C and as a result to prevent recrystalization processes in consolidated nanostructural billets. In addition there appears possibility to install heating furnaces having different dimensions and as a result to increase essentially the dimensions (length, diameter) of fabricated billets.

The constructed new HEC device (Figure 1) consists from main 3 parts:

- 1. Heating system- cylindrical heating furnace;
- 2. Feeding cylindrical system to forward heated billets;
- 3. Set-up of explosive charge.

The HEC device have additional completing remote sub systems too such as: a) furnace protecting/billet feeding automatic mechanism, b) temperature measurement/control system and

c) explosive detonating mechanism.

The preliminary predensified cylindrical billet (1) were located in central hole of heating furnace(4).

The heating billet is fixed in furnace by Opening and closing movement mechanism(6). After heating of billet up to necessary temperature the opening (6) sheet will opens furnace and billet moves through the feeding cylindrical system (9-11) to the set-up of explosive charge(17). After receiving signal that billet passed feeding system and is located in final position (13) the detonation through the detonators and detonation cords there takes place and explosive compression of heated billets there takes place.



Figure 1. Set-up of HEC device. 1. consolidating powder material; 2. Cylindrical Steel container, 3. Plugs of steel container, 4. Heating wires of furnace, 5. Opening and closing movement of furnace, 6. Opening sheet of furnace, 7. Closing sheet of furnace, 8. Basic construction of HEC device, 9. Feeding steel tube for samples. 10. Movement tube for heated container, 11. Connecting tube from rub, 12. Accessory for fixing explosive charge, 13. Circle fixing passing of steel container. 14. El. Detonator, 15. Detonating cord, 16. Flying tube for HEC, 17. Explosive charge, 18. Lowest level of steel container, 19.Bottom fixing and stopping steel container, 20. Send,

The one of technical problem that was necessary to solve during the running project was fact that in contrast to small dimension samples where participants had good/definite experience to fabricate big dimension billets according to technical requirements was connected with additional and pre shutting tests to definite optimal charge dimensions (cold and HEC), intensity of compression (cold and HEC), optimal heating temperature, etc. From the other hand all mentioned test required correspondent structural analyses too to evaluate ongoing reaction syntheses between the reaction mixtures and formation of nickel aluminates. In contrast to previous investigations the pre-shutting tests of big billets essentially increased the cost of experiments and expenditure of expensive materials.



Figure 2. The view of HEC billets of different composition

In order to prevent the expenditure of expensive nanoscale nanostructural Cu-W powders the blend precursors of micron grain size tungsten powders were used during the first stage preshutting experiments. The such approach was correct and was confirmed by results.

HEC Procedures

Consolidation of the samples was performed in two stages. Predensification of the powders was by explosives at room temperatures. In some cases before dynamic predensification the location of precursors into the containers were performed by static means or by vibro densification. In all cases, the second stage was done by HEC. A cylindrical compaction geometry was used in all of the HEC experiments (see Figure 1).

The Cu-W bland precursors were placed inside a steel-tube container. The container was sealed at both ends with threaded steel plugs. A concentric cardboard box was filled with the powdered explosive materials from ANFO or AC-4 explosive (table 1) and was placed around the cylindrical sample container.

Determined by the volume, type, and density of the sample composition, the heating lasted about 60 min. The temperature was measured using a chromel-alumel thermocouple whose tip was situated inside the heating furnace. When the set temperature was reached the furnace was switched off by remote control and feeding mechanism was open. Based on the weight of billets the it was passed through the feeding tube inside of cylindrical charge. As soon as the billet reaches the bottom of explosive charge and the remote control light fixed the arrival of billets in requested position automatically the detonation circuit was switched on and the explosive was detonated through the detonator. As soon as the contacts were out of the way, the detonation circuit was switched on and the explosive was detonated. The corresponding pressure at the wall of the steel container was up to 10 GPa.

After HEC, the steel casing, surrounding the explosively consolidated billets, was carefully removed. Representative longitudinal and transverse sections were taken using a diamond saw or an electro-discharge machine. These sections were mounted and polished to a mirror finish for examination by SEM and EDS analyses. Other sections were also cut, polished to remove the damaged surface layer, and mounted into holders for XRD analysis. Finally, microhardness measurements, using 500-gf Vickers indenter, were performed.

As there were established during the compression even using low detonation velocity explosive material like Igdianite (D=2.5km/sec) and Granulite AC-4, (NH4NO3-91.8%, Diesel fuel -4.2%, Aluminum-4%, D=3.2km/sec) the Makh's central configuration in Cu-W composites and packaging defects as a radial cracks (both cases) were observed after HEC.

The figure 4 represents the mentioned and shows formed defects in the HEC billets.



Figure 3. The formation of Makh's wave configuration in preconsolidated rods at room temperatures.

The table 1 represents characteristics of explosive materials used in experimental part of project.

Table 1

Name of	Chemical content	Detonation	Density	Heat of
explosive		velocity m/sec	g/sm3	explosion
				Kkal/kg
Igdanit(ANFO)	NH4NO3+5-6%Diesel fuel	2200-2800	1.1	
Granulit (AC-	NH4NO3+4.2%Diesel	2600-3200	1.1-1.3	1080
4)	fuel+4%Al			

In order to avoid the formation of defects in the central parts of billets and to obtain high quality billets after preconsolidation step there were made same necessary corrections in experimental conditions such as: reduction of diameter of explosive charge and reduction of mass of initiating explosive materials too (Hexogen, D=6.0km/sec).

RESULTS AND DISCUSSION

In the experiments, we have used two nominally nanometer-sized powders (one from Treibacher Industrie, AG, Althofen, Austria and another from Chongyi Zhangyuan Tungsten Co., Ltd., Chongyi, China). Additionally, we used two micrometer-sized powders, a nominally 1- μ m M10 grade W from Osram Sylvania, Towanda, PA, and a 5-6 μ m powder from Ukraine (I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Kiev, Ukraine).

Microstructural Properties

Using scanning electron microscopy (SEM) it was found that while the nanometer powders did indeed contained nanometer-scale particles, they were heavily agglomerated into multimicrometer agglomerates. Additionally, it was found that both the Treibacher and Osram powders have similar agglomerate and particle size.

Figures 4(a) and 4(b) illustrate the HEC sample microstructures of the Cu–20%W billets fabricated with the Treibacher nanometer-sized W shown in (a) (left column), and the Frantsevich 5-6- μ m-sized W (b) (right column), respectively, at increasing magnifications after the completion of the second-stage of HEC at 800 °C.





Figure 4. Microstructures of the HEC Cu–20%W samples at increasing magnifications; (a) - Cu–20%W (Treibacher nano) and (b) Cu–20%W (Frantsevich 5-6 μ m). Preconsolidation temperature was 800 °C and the shock loading intensity was about 10 GPa. Based on a comparative examination of the samples, it is practically impossible to find any major difference in their microstructures. While the W appears mostly agglomerated, it seems that, in general, both HEC samples have a uniform distribution of the two phases; that is, the W phase is uniformly distributed in the Cu matrix. Note that the larger 5-6 μ m-sized W grains have undergone considerable fragmentation.

As shown in Figure 5, measurements of the hardness variation of the 800-°C HEC Cu–20%W billets showed that composite fabricated from the nanometer-sized W is characterized with lesser scatter of the microhardness values, taken at random locations along the compaction axis. In contrast, the hardness variation and scatter in the HSWC Cu–20W composite sample with the micrometer-sized W is greater. A comparison of the sample hardnesses of the billets containing the nanometer- and micrometer-size W shows that the larger grain-size W is more inhomogeneous, with isolated regions with considerably higher hardness values. It is likely that the lack of homogeneity and incomplete distributions of the Cu and W phases may also lead to similar non uniform strength and plastic properties as well.


Figure 5. Hardness distributions of the W-20%Cu composite samples; subjected to HEC at 800 °C. The nanometer- and micrometer-sized W precursors are from Treibacher and Frantsevich, respectively.

Electronic and Magnetic Properties

Despite the apparent structural and mechanical non-uniformities exhibited by the HSWC Cu–W composite samples, the samples showed significant improvement of their electronic properties. In particular, in some cases the HEC Cu–20%W samples demonstrated better electronic characteristics than pure copper. Summarized in Figures 4 through 6 are the results of measurement of electro-magnetic and mechanical properties (electrical resistivity, diamagnetic susceptibility, elastic modulus, and internal friction) for several micrometer- and nanometer-sized Cu–20%W samples.

The electrical resistivity measurements for the samples consolidated by both HEC and HVC methods were carried out by the standard four-point method and are presented in Figure 6. As it is seen from the figure, the composites fabricated by HEC are characterized by higher resistivity values than those obtained by the HVC method. The resistivity further decreases with increasing temperature for the HVC samples.



Figure 6. Resistivity measurement results for the Cu–20W composites subjected to HSWC or HVC. The loading intensity for HEC was about 10 GPa. The quasi-static consolidation pressure during HVC was equal to 33.9 MPa (346 kg/cm2). Shown in (a) are the 800-°C HSWC samples;

curve-1 Treibacher W and curve-2 Frantsevich W, respectively. Shown in (b) are the 800-°C HVC samples; curve-1 Osram W, curve-2 Frantsevich W, and curves-3 through 5 are Treibacher, Zhang-Yuan W, and Treibacher/Zhang-Yuan W mixture, respectively. Shown in (c) are the 1000-°C HVC samples; curve-1 Treibacher W, curve-2 Zhang-Yuan W, curve-3 Osram W, respectively.

Moreover, a comparison of the nanometer-sized and micrometer-sized Cu–W composites obtained by HEC shows that nanometer-size W containing compositions are have higher resistivity values than the resistivity of micrometer-size samples (see Figure 6[a]). There is also a change in the temperature dependence for the nano- and larger-sized Cu–W composites under the HVC compaction conditions. At the higher temperature (see Figure 4[c]) there is a lower concentration of defects in the microstructure (porosity, dislocations, impurities, etc.) that would be more pronounced at the lower compaction/consolidation temperature (see Figure 6[b]). Thus increasing the HVC compaction temperature to 1000 °C leads to complete reduction of the differences between the nano- and micrometer samples and, thus all of the samples exhibit the same characteristics.

The magnetic susceptibility of the samples was measured using an inductance-capacitance (LC) oscillator. The samples were inserted in to the LC inductor coil and the frequency was varied. The real part of the magnetic susceptibility is proportional to the ratio of the square of the

shift in frequency from resonance, $\chi \sim \frac{\Delta f^2}{f^2}$, where f is the LC oscillator's natural frequency and

 Δf is the difference between the resonance and the natural frequencies (the oscillator's natural frequency is ~ 3 MHz).

Figures 7(a) and (b) display the measurement results for the real part of the magnetic susceptibility. In the two sets of graphs, the susceptibilities χ' are plotted. As shown in the figures, the susceptibility of the nanometer HSWC sample is greater; although it saturates at lower fields, it shows considerably shallower dependence on the field intensity. In contrast, the susceptibility of the micrometer HEC sample is comparable to that of pure Cu; though pure Cu exhibits a flatter field dependence at lower fiend intensities than the micrometer sample. Note that the susceptibility of the nanopowder-based sample is about four times greater than the micrometer-based sample.

It is interesting to note that the HVC samples exhibit little or no field dependence. However, the relative difference between the magnitudes of the susceptibilities of the nanometerand micrometer-sized samples remains. It is interesting to note that despite of the nominal size difference between the two micrometer precursor W powders, there is no difference between their susceptibilities.

Based on the unusual resistivity properties of the nanometer-sized powder samples, their mechanical behavior, including the relative stiffness (elastic modulus) and loss mechanisms (internal friction) were also measured. The measurements were conducted using an acoustic spectrometer on specimens of a rectangular shape (thin plates) in which the quarter-wave bending and vibration mode could be excited [4]. The natural frequency of vibrations was in the range of 1-5 kHz. The vibrations were excited by the electrostatic method. Measurements of the temperature dependence of the internal friction (Q^{-1}) and elasticity modulus were carried out from 100 to 500 K as the samples were heated at a rate of 1 K/min. The maximum amplitude of the deformation of the vibrating specimens did not exceed ~ 10^{-6} .

During bending vibrations of a rectangular specimen, the elastic modulus E is proportional to the square of the resonance frequency, f_r , according to the formula:

$$f_r = \alpha \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

where α is a proportionality constant, *h* is the plate thickness, *l* is the length of the vibrator, and ρ is the sample density. Thus *E* can be presented in units of the square of the natural resonance frequency f_r^2 of the acoustic vibrator. Likewise, the internal friction factor, Q⁻¹, could be determined from the measurement of the vibrational damping exhibited by the sample.



HVC at 1000 °C



Figure 7. Results of the magnetic susceptibility measurements of the HEC and HVC Cu–20%W composites. Figure 5(a) compares the normalized susceptibility of the nano- and micrometer 800- °HEC samples to conventional copper; curve-1 Treibacher W; curve-2 Osram W; and curve-3 conventional, pure Cu. Figure 5(b) displays the measured susceptibilities of the 1000-°C HVC samples; curve-1 Osram W; curve-2 Zhang-Yuan W; and curve-3 Frantsevich W.

The internal friction measurements for the samples from the micro- and nanometer powders are summarized in Figure 8.



Figure 8. Results of the measurement of the modulus of elasticity (f_r^2) and internal friction (Q^{-1}) of the Cu–20W composites, fabricated by HSWC (*I*) and HVC (*II* and *III*). Figure 6(a): HSWC samples consolidated at 800 °C; curve-1 Treibacher W and curve-2 Osram W; note, the figure is further split into (a)-a, the modulus of elasticity and (a)-b the internal friction. Figure 6(b): HVC sample consolidated at 1000 °C; curve-1 Zhang-Yuan W. Figure 6(c): HVC sample consolidated at 800 °C; curve-1 Osram W.

As seen from Figure 8(a), both HEC samples show a monotonic increase of the modulus with decreasing temperature; the nanostructured sample has a much higher elastic modulus (I) than the micrometer-sized sample (at least by five times). This is in good agreement with the relaxation data for Q⁻¹. The micrometer sample also shows a loss peak at a lower temperature that the nanometer sample. This fact confirms and shows the advantages of the nanostructured composites, which are characterized with improved mechanical and electrical properties. Essentially, the nanostructured Cu–20%W sample materials have higher stiffnesses and higher strengths. It may be also mentioned that this is possibly due to the formation of a high concentration of uniformly distributed number of small defects in the Cu–W composites containing the nanometer-sized W phase. These uniformly distributed defects also contribute to the observed lower dissipation in the 100 to 350 K temperature range than the micrometer-based samples.

From a comparison of the HSWC (*I*) and HVC (*II* and *III*) results, in relation to the observed elastic modulus and relaxation behavior, another general tendency emerges. In moving from a nanometer- to a conventional grain-size structure, there is a tendency to have an increased tendency for relaxation. Unlike the HSWC samples, the HVC have higher stiffness values.

However, regardless of the precursor size, the low temperature stiffness rapidly drops and goes through a minimum. This is also confirmed by a corresponding maximum in the internal friction and greater relaxation values of the HVC samples. While frozen in at low temperatures, with increasing temperatures, there are more potential internal friction-based loss mechanisms available in the HVC samples. That is, the stored internal energy per cycle can be more readily dissipated. Further, a comparison of the HVC samples (II and III) confirms that the consolidation temperature has an important role during the densification process. The Cu–20%W composite fabricated at 800 °C is characterized with a higher relaxation index than that fabricated at 1000 °C. It is likely that the less intense relaxation processes exhibited at higher temperatures (II) is caused by a fewer number of available structural defects such as porosity, dislocations, impurities, etc., compared to those at available at a lower temperature exhibited in III. Obviously, at higher temperatures during HVC, extrinsic defects are eliminated and hence the available low-temperature loss mechanisms are reduced.

Analysis of these results shows differences in both physical and mechanical properties of nanostructured and microstructured Cu–20%W composite samples. It is known from the conductivity experiments that the nanometer-sized samples were characterized by a larger resistivity as compared to those of the micrometer-sized ones. The higher resistivity is apparently related to decreased dimensions of the grains and the corresponding increased surface area. Moreover, the nanostructured sample also shows relatively lower magnetic field dependence of susceptibility, as compared to the micrometer grain size sample (Figure 7[a]) and the pure Cu sample. It is postulated that the reasons for this behavior are related to:

- 1. the reflectivity of electrons at grain boundaries, and
- 2. the difference in electron mean free paths between the two powder sizes.

When we compare the HEC and HVC results, it could be argued that in our case the first factor, the reflectivity, is more important for HEC than HVC at 800 °C for the nanostructured Cu–20%W samples. The reflectivity of electrons at grain boundaries is expected to be larger for the nanometer-sized precursors. The HSWC samples are defect rich. Unlike during HSWC, the long time cycles during HVC cause defects to coalesce and then gradually be removed. With higher temperatures, the process is accelerated. Thus, the second factor, that relates the high concentration of extrinsic defects to the reduction of the mean free path, which, in turn, increases scattering and hinders electron conduction. Compared to the HVC samples, this would also be more dominant in the nanostructured HEC samples.

CONCLUSIONS

An HEC process was used to consolidate nanostructured W precursor powders into Cu–20%W composites to near full density. The composites have better and more uniform mechanical properties and electronic characteristics than those measured for conventional (micrometer grain size) composites.

Electrical resistivity measurements of the Cu–20%W composites indicate the formation of nanostructured features at the grain boundaries. This effect, manifested as a higher electrical resistivity, is more pronounced for the HEC samples than those fabricated with the HVC method.

It was further established that the Cu–W composites containing nanometer-scale W have a stronger diamagnetic susceptibility response and are characterized with a lower dependence of the susceptibility on the applied magnetic field than composites containing micrometer grain size W or pure copper.

REFERENCES

- 1. A. Bose and R. M. German, Developments in the Sintering of Tungsten Heavy Alloys. Sintering Theory and Practice. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996.
- R. M. German, K. F. Hens, J. L. Johnson, and Y. Bin, Powder Metallurgy Processing of Heat Dissipation Components for Microelectronic Applications. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Specialty Materials and Composites. Proceedings of the 1993 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF Press, Princeton, NJ, 1993, pp.189-202.
- J. Boscary, S. Suzuki, K. Nakamura, T. Suzuki, and M. Akiba. "Thermal Fatigue Tests on CVD–W/Cu Divertor Plates, Fusion Engineering and Design," Proceedings of the 1997 4th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, Vol. 39-40, Pt. A, Elsevier, Lausanne, Switzerland, 1999, pp.537-542.
- F. K. Akopov, N. A. Arabadzhian, N. D. Kvataya, G. S. Oniashvili, I. V. Chkhartishvili. "Magnetic and Acoustic Spectroscopies of Sintered Composite Materials," Phys. Met. Metallogr., Vol. 97, No. 3, 2004, pp.266-268.
- 5. A. I. Gusev. "The Effects of Nanocrystallic State in Solids," Usp. Fiz. Nauk, Vol. 168, 1998, pp.55-82.

¹Tsulukidze Institute of Mining and Technology, Tbilisi, Georgia ²Javakhishvili State University, Andronikashvili Institute of Physics, Tbilisi, Georgia

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O COMPOSITIONS FABRICATED BY SHOCK WAVE CONSOLIDATION (SWC) TECHNOLOGY

J. CHIGVINADZE¹, S.ASHIMOV¹, M.MACHAIDZE¹, O.MAGRADZE¹, G.DONADZE¹, G.DVALI¹A.PEIKRISHVILI², E.CHAGELISHVILI², V. PEIKRISHVILI³

Investigation of vortex matter in strongly anisotropic high-temperature superconductors is one of important problems both for understanding of fundamental problems connected with strongly anisotropic high-temperature superconductors [1], and from the point of view of their practical applications particularly their behavior in electromagnetic fields and under the current loading [2].

The critical temperature of this class of high-temperature superconductors is so high that they remain superconductive at temperatures when thermal fluctuations play essential role because their energy becomes compared with the elastic energy of vortex and also with the pinning energy [3]. This creates preconditions for phase transformations among them at temperatures higher than T_c and to the appearance of new HTSCs with higher critical temperatures of transition in the superconducting state and also the appearance of magnetic phases above T_c . Due to the layered crystal structure and anisotropy, which are characteristic of high-temperature superconductors, it is created conditions for the appearance on *B-T* diagram (*B* is magnetic induction, *T* is temperature) different phases [4-15].

One of fine examples of a phase transition in vortex matter is the *3D* three-dimensional transition of Abrikosov vortices in *2D* quasi-two-dimensional ones, so-called pancake vortices. Such phase transition takes place in HTSC system $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ [12,13]. During this transition a sharp dissipation energy decrease of moving Abrikosov vortices (almost two orders of value) takes place what in its turn could be related with an essential increase of pinning force. Further experiments showed out that in the same material the pinning force also sharply increases at the *3D-2D* transition (approximately on 300% in value) [15] what makes such materials perspective for technical applications, the more so that the upper critical field H_{c2} when superconductivity is destroyed could reach 150 T [1]. It is essentially higher as compared with H_{c2} in traditional type II superconductors used currently in practice.

Thanks to high superconducting parameters (critical temperature T_c , critical magnetic field H_{c2} , etc.), the HTSC systems Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O can be used for commercial purposes in fields of high-current and high-precision energetics, nano- and microelectronics, aerospace technology and medical diagnostics.

We turn further to the main aim, namely to the description of possible technical applications of our composites of HTSC system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O fabricated by Shock Wave Consolidation (SWC) technology.

Goals:

1. To show that powders of precursors of unmixed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system can be consolidated with good results.

2. To show advantage of Shock Wave Consolidation (SWC) technology, as compared to other traditional technologies.

3. To develop new high-density materials from Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system with micro and nanophase powders having improved magnetic and electrical properties.

Novelty:

The novelty of the proposed approaches is in consolidation of bulk samples of high density from superconducting powders of mixtures with the dimensions of the order of \emptyset ~2-5mm, L~ 50-70mm. The process of consolidation performed into two stages:

1. Explosive pressing of powder precursor mixtures is made at room temperature with 5-20 GPa loading for increasing the initial density and for activation of the surface of mixture particles.

2. The obtained cylindrical sample is pressed by explosive wave of 5-10 GPa, but now at $700-800^{\circ}$ C.

The study of superconducting characteristics shows that after the action of explosive wave, the material retains superconductivity and the explosive pressing of powder precursor mixtures at room temperature with 5GPa, 7GPa and 12GPa loading does not change significantly the superconducting state of material.

After explosion, the pronounced texture is formed, which with the increase of pressure and the pressure temperature up to 700-800°C, could results in the increase of current-carrying abilities of synthesized superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O material.

We suggest further the results on the critical temperature increase of superconducting transition in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O HTSC system samples fabricated using SWC technology.

In Fig.1, the temperature dependence of magnetic susceptibility χ for starting sample Bi-Pb-Ca-Cu-O (2223) is presented and the critical temperature of superconducting transition is defined which appeared to be equal T=107K



Fig. 1. Dependence of magnetic susceptibility χ on temperature.

We measure the critical temperature of superconducting transition by three methods:

Two of them are the standard methods of T_c measurement, the third one is the original supersensitive mechanical method.

1. through measurement of magnetic susceptibility $\chi = f(T)$;

2. electric resistance R=f(T);

3. applying supersensitive mechanical method using the dependence of oscillation period of

superconductive cylinder suspended by a thin elastic thread and performing torsional oscillations in the transverse magnetic field t=f(T).

The mechanical method of measurement of the critical temperature T_c of transition in the superconducting state is a part of developed by us in the Andronikashvili Institute of Physics methods for study of pinning, dissipation processes and investigations dynamics of Abrikosov vortex lattice in superconductors [17-21]. These methods proved to be much more sensitive as compared with traditional methods for investigation of superconductors such as resistivity and magnetic susceptibility measurements.

The measurement of critical temperature using supersensitive mechanical method is based of the change of oscillation period of a superconductive cylindrical sample suspended by a thin elastic thread and performing axial-torsional oscillations in transverse magnetic field H>Hc1. At transition in the superconducting state in the high-temperature superconductor it is created quantized vortices of magnetic flux – Abrikosov vortices [16]. Abrikosov vortices are fixed on the crystal lattice defects and this fixed vortices cause the change of superconducting cylinder oscillation frequency, and torn off ones give a change in the dissipation of oscillations. Therefore the investigation of temperature dependence of frequency (period) and dissipation of oscillations give one opportunity to define the critical temperature of transition in the superconducting state, study dissipation processes taking place in vortex matter. And reveal new HTSC phases with higher critical temperatures T_c if they are present in the investigated HTSC samples. Due to the high sensitivity of the method (of the order of≈10⁻¹⁷ W.) it is possible to record superconducting phase at their concentration being much lower then one of the main phase of the investigated sample.

Measuring the mechanical moment of pinned vortices in direct experiments we measure pinning force what makes it possible to judge about the current bearing capacity of HTSC.

The methods of investigations of pinning and dissipation processes are described in works [17-20].

The method of investigation of the Abrikosov vortex dynamics is described in work [21].

In Fig. 2 the results of T_c measurements are presented which were obtained by using these three methods for starting superconducting sample Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223). As it is seen, all three methods give $T_c=107$ K.



Fig. 2. Dependence of period t on temperature of superconducting sample suspended on a thin elastic thread and making axial-torsional oscillation in transverse magnetic field.

The method scheme and setup for measurements using mechanical method of the T_c , pinning force, dissipation processes and Abrikosov vortex lattice (magnetic flux quanta) dynamics it is presented in Fig. 3



Fig. 3. The schematic diagram and the geometry of the experiment: 1 - sample, 2 - upper elastic filament, 3 - lower filament, 4 - leading head, 5 - glass rod. φ is an angle between \vec{M} and \vec{H} .



Fig.4. Dependence of period t on temperature T of superconducting sample suspended by a thin elastic thread and making axial-torsional oscillations in transverse magnetic field, at $P\sim 5GPa$.

In Fig. 4 it is presented the temperature dependence of oscillation period of suspension system with a superconducting sample suspended by a thin elastic thread and performing axial-torsional oscillations in a magnetic field directed in perpendicular to the axis of superconducting cylinder for the HTSC system Bi/Pb (2223) sample synthesized by SWC technology at P~5GPa. As it is seen from figure the critical temperature of superconducting transition after the shock wave effect increases as compared with the starting sample on 8 degrees, since $T_c=107K$ to $T_c=115K$. The surface photo of this sample presented in Fig.4, a shows the absence of surface contamination.



Fig.4,a. The polishing of samples (P=5GPa) shows that there is no contamination and there is a reasonable consolidation, i.e. good densification results.



Fig. 5. Dependence of period t on temperature T of superconducting sample suspended on a thin elastic thread and making axial-torsional oscillation in transverse magnetic field, at $P\sim7GPa$.

In the next Fig. 5 it is presented similar results for $P\approx7GPa$. In this case the critical temperature further increases and turns to be of the order T=130K, i.e. the increase of T_c constitutes value of the order of 23 degrees. Fig.5, a shows a rather good sample consolidation.



Fig. 5, a. Sample is compacted at pressure P=7GPa and figure is taken with magnification in 350 times.



Fig.6. Dependence of t-period on temperature T of superconducting sample suspended on a thin elastic thread and making axial-torsional oscillation in transverse magnetic field, at $P\sim12$ GPa.

And, finally, in the next Fig.6 it is presented similar results for pressures of the order of $P\approx 12$ GPa. In this case T_c increases on additional 8 degrees and constitutes value of T_c=138K.





The pictures presented in Fig 4,a, Fig.5,a and Fig.6,a show a good consolidation.



Fig. 7. Dependence of period t on temperature T of superconducting sample suspended on a thin elastic thread and making axial-torsional oscillation in transverse magnetic field, at P~5GPa, P~7GPa and P~12GPa.

The use of Shock Wave Consolidation (SWC) for creation of new superconducting materials will allow one to synthesize such high-temperature superconducting systems in which the critical parameters of superconductors can be increased significantly.

We next present the effect of shock wave consolidation (SWC) on critical transition temperature in superconductive state T_c of high-temperature superconductive system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

Using this superconductive system at room temperature the SWC was carried out at $P\approx 5$ GPa, $P\approx 7$ GPa and 12GPa. The results are presented in fig. 4, fig. 5 and fig. 6. The picture shows that $P\approx 5$ GPa increases the critical temperature of transition into superconductive state T from $T_c=107$ K up to $T_c=115$ K (8 degrees), SWC with $P\approx 7$ GPa makes $T_c=130$ K (23 degrees) and SWC with P=12GPa makes $T_c=138$ K (31 degrees).

The research is in progress.

It is studied the possibility of increasing of the current bearing capacity in samples of studied by us HTSC Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O systems fabricated using Hot Explosive Consolidation technology.

In conclusion it can be said that:

The advantage of hot SWC technology over the traditional technologies of the synthesis of superconducting composites is:

1. The materials of high-density are made from Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting system;

2. After the action of explosive wave the superconductivity is retained.

3. After the explosion, a pronounced texture is formed indicating the creation of efficient

pinning centers and thus, the increase of current-carrying ability of the obtained material.

4. The critical temperature T_c of transition to superconducting state is increased from $T_c=107K$ (starting sample) using the SWC technology for synthesis in range of pressure from P=5GPa up to P=12GPa with increase of T_c on 31K up to $T_c=138K$.

References:

- 1. G. Blatter, M.V. Feigelman, V. B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, "Vortices in high-temperature superconductors", Rev.Mod. Phys. 66, p. 1125-1388,(1994);
- 2. A.M. Campbell, J.E. Evetts Tailor and Francis LTD London 1972.
- 3. V.M. Pan, A.V.Pan, Low Temperature Physics, v27, №9-10, pp. 991-1010.
- 4. Brandt E. H., Esquinazi P., Weiss W. C. Phys. Rev. Lett., 1991, v. 62. p.2330.
- 5. Xu Y., Suenaga M. Phys. Rev. 1991, v. 43. p. 5516 Kopelevich Y., Esquinazi P. arXiv: cond-mat/0002019 v1
- 6. E. Koshelev and V. M. Vinokur, "Dynamic Melting of the Vortex Lattice". Phys. Rev. Lett. 73, 3580–3583 (1994).
- 7. E.W. Carlson, A.H. Castro Neto, and D.K.Campbell, "Vortex liquid crystals in Anisotropic type II superconductors", Phys. Rev. Lett., 1991, v. 90, p.087001.
- 8. D. E. Farrell, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett., 1991, v. 67, pp.1165-1168.
- 9. S.M. Ashimov, J.G.Chigvinadze, Cond-mat/0306118.
- 10. V.M.Vinokur, P.S. Kes and A.E. Koshelev, "Flux pinning and creep in very anisotropic high temperature superconductors", Physica C 168, (1990), 29-39.
- 11. M.V. Feigelman, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, Physica C 167 (1990) 177.
- J.G. Chigvinadze, A.A. Iashvili, T.V. Machaidze, "On the Possibility of Observation of the 3D-2D Phase Transition in Vortex Lattice of Layered High-Temperature Superconductors of BSCCO (Bi_{1,7}Pl_{0,3}Sr₂Ca₂Cu₂O₄)". Phys.Lett.A. 300 (2002) 524-528.
- J.G. Chigvinadze, A.A. Iashvili, T.V. Machaidze, "On Amplitude Oscillation of Strongly Anisotropic High-Temperature Superconductors of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system". Phys.Lett.A.300(2002) 311-316.
- C. J. Olson, G.T. Zimanyi, A.B. Kolton, N. Gronbech-Iensen, "Static and Dynamic Coupling Transitions of Vortex Lattices in Disordered Anisotropic Superconductors". Phys. Rev. Lett. 85(2000)5416.
 C.J.Olson, C.Reichbardt, R.T.Scalettar, G.T.Zimanyi, cond-mat/0008350.
- 15. S.M. Ashimov, J.G. Chigvinadze, Physics Letters A 313 (2003) 238-242.
- 16. A.A.Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 32 (1957), 1442-1452.
- 17. E.L. Andronikashvili, J.G. Chigvinadze, R.M. Kerr, J. Lowell, K. Mendelson, J.S. Tsakadze, Cryogenics, (1969), 9, #2, 119-121.
- 18. J.G. Chigvinadze, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 63 (1972) 2144.
- 19. J.G. Chigvinadze, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 65 (1973) 1923-1927.

20. S.M. Ashimov, J.G. Chigvinadze, Instrum. Exp. Tech. (USSR) 45 (3) (2002) 431, translated from: Prib. Tech. Eksp. 3 (2002) 151.

21. J.G. Chigvinadze, J.V. Acrivos, S.M. Ashimov, A.A. Iashvili, T.V. Machaidze, G.I. Mamniashvili, Th.Wolf. Investigation of stimulated dynamics of vortex matter in high-temperature superconductors, Physics Letters A 349 (2006) 264–270.

¹Andronikashvili Institute of Physics, I.Javakhishvili Tbilisi State University, Tamarashvili st. 6, 0177, Tbilisi, Georgia
²G.Tsulukidze Mining Institute, 7, E. Mindeli str. Tbilisi, 0186, Georgia
³Georgian Technical University, 77, Kostava str. Tbilisi, 0175, Georgia
E-mail: <u>chigvinadze@yahoo.com</u>

Direct Reduction of Ammonium Paramolybdate to Mo and Mo₂C Powders by SHS

S.V. Aydinyan, A.M. Baghdasaryan, O.M. Niazyan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan Institute of Chemical Physics NAS RA, Yerevan, AM-0014, Armenia Yerevan State University, Yerevan, AM-0025, Armenia

Introduction

Molybdenum and its compounds, particularly molybdenum carbide (Mo₂C) have long since attracted a considerable attention in the science and many branches of modern technology because of their high melting point, low evaporation rate, high conductivity, thermal and chemical stability, high hardness and strength, etc. Molybdenum is involved in many processes, for example, as alloying agent to strengthen and harden steels, in the preparation of electrical bulbs, high temperature heating elements, in the rocket engine, etc. [1,2]. In addition, molybdenum carbide showed catalytic properties similar to those of noble metals, which led to an explosion of interest in the use of molybdenum carbide as catalysts for a wide range of reactions, especially over the past decade. They have been shown to be particularly active for hydrogenation, hydrocarbon isomerization, ammination, methane activation and acetone condensation reactions [3-5]. Molybdenum carbide is also used as electrochemical capacitor and in cutting tools production [6].

Molybdenum mining from molybdenite (MoS₂) ores includes multiple stages, such as milling, flotation, acid treatment and roasting in air at temperatures 500-650°C. The MoO₃ concentrate obtained upgraded by dissolving in an ammonium hydroxide solution. The resulting ammonium molybdate tetrahydrate (AMT) solution must be further processed by evaporation and calcination to pure molybdenum trioxide. Thus, starting from molybdenite ores, the last step in producing of molybdenum powders is the hydrogen [7-9] or carbon [10,11] reduction of molybdenum trioxide. This technology includes multiple stages, which are laborious and energy-consuming. Therefore, more simple and efficient technological approaches are necessary for the production of molybdenum and its carbide with controlled properties.

In recent years by our research group investigations are carried out in the direction of refractory metal powders and their carbides preparation by combustion synthesis method. Particularly, processing of molybdenum oxide raw materials is performed to produce molybdenum (Mo) and molybdenum carbide (Mo₂C) fine powders [12-15].

In our previous works [12,13] it was shown that the reduction process of MoO₃ by Mg is characterized by high combustion temperature (T_{ad} ~3000°C) which leads to the proceeding of interaction in the explosive mode. In this case significant amounts of initial reactants evaporate and non-complete reduction takes place. In order to moderate reduction conditions, e.g. to decrease interaction temperature, high exothermic MoO₃+Mg reaction was coupled with low exothermic one (MoO₃+C). It was revealed that by applying this approach, the reaction temperature decreases up to 2000°C and molybdenum fine powders (2-5 μ m) were produced by combustion reaction. In addition, the interaction mechanism in the MoO₃+Mg+C system was explored by derivatographic analysis method [13].

In the presented work it is suggested an alternative way for the production of molybdenum and molybdenum carbide via direct reduction of AMT by applying self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Taking into account that AMT+Mg reaction is characterized by high exothermic effect (2800°C), it is supposed to realize this process in mild conditions due to coupling with low exothermic reactions.

The aim of this work is:

1. to control AMT+Mg high exothermic interaction by coupling with AMT+C and/or AMT+Zn low exothermic mixtures and find out the optimum conditions for AMT reduction in combustion mode;

2. to investigate the reaction mechanism under "milder" conditions, such as at low heating rates and tuning the process over time by DTA method at non-isothermal conditions;

3. to except one more step in the molybdenum production technology, using AMT instead of molybdenum oxide, as well as directly obtain fine molybdenum or molybdenum carbide (Mo₂C) powders in a one macroscopic stage.

2. Experimental

The raw mixtures were prepared using powders of AMT ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O) ("pure" grade, Ukraine, particle size 1-5 μ m), Mg (MPF-3, Russia, particle size 150-300 μ m), zinc (PZR-1 mark, purity 99.5%, average particle size 50 μ m, VMP, Yekaterinburg, Russia), carbon black (P-803TM, Russia, particle size <1 μ m). A green mixture of the reactants was homogenized in a ceramic mortar for 30 min. Cylindrical samples with 20-40 mm in diameter and height of 50–70mm were prepared from the green mixtures. Experiments were carried out in a laboratory constant-pressure reactor (CPR-31) using nitrogen (purity 99.97%, oxygen

content no more than 0.02%) gas at pressures from 0.5 to 5MPa. The prepared samples were placed into the reactor, which was sealed, evacuated, and purged with nitrogen. The reactor was then filled with nitrogen to the desired pressure. Combustion process was initiated by short-term (for 1-2.0 s) annealing of a tungsten wire located on the upper surface of the sample. Two BN-coated W-5Re/W-20Re thermocouples with 200µm in diameter were placed into each specimen (~10mm in depth) perpendicular to the cylinder axis to measure the maximum combustion temperature (T_c) and the temperature distribution within the combustion board at the rate of 2 kHz, and were recorded by a computer. The average value of combustion velocity (U_c) was calculated by the U_c=L/ Δ t formula, where L is the distance between thermocouples, Δ t is the time distance between the signals of thermocouples. The standard errors of measurements for T_c and U_c were ±20 °C and 5%, respectively. The reacted samples were washed with 10wt.% hydrochloric acid, then by deionized water to remove MgO(ZnO).

Differential thermal analysis (DTA) of selected mixtures was performed in nitrogen or argon flow using "Derivatograph Q1500" (MOM, Hungary). The heating rate at DTA experiments was adjusted to 10 °C/min and 20°C/min.

The combustion products, as well as quenched DTA samples were studied by XRD analysis with monochromatic CuK α radiation (diffractometer DRON-3.0, λ =0.15406 nm). SEM (BS-300 and LEICA-440i microscopes) analyses were conducted to study the microstructure of combusted samples and washed powders. The gaseous products were analyzed by gas-chromatography (LChM-72) method.

3. Results and discussion

3.1 Combustion laws in the (NH₄)₆Mo₇O_{24*}4H₂O+xMg+(21-x)C(Zn) systems

Firstly we studied combustion laws in the AMT - magnesium system. As expected, in this mixture combustion proceeds vigorously, temperature reaches up to 2500°C, and combustion wave propagation is about 1 cm/s. Combustion products represent as metallic molybdenum and magnesium oxide. The high temperature impedes to control the reduction process; the product obtained is coarse-grained and contains agglomerates. To eliminate this disadvantages the part of magnesium was substituted by zinc in one hand, and by carbon in the other.

Combustion laws were explored in the AMT+xMg+(21-x)C(Zn) initial mixtures in various proportions of AMT+Mg and AMT+C or AMT+Zn. It was shown that varying their ratios and increasing the part of low exothermic mixtures, allows to decrease combustion parameters (combustion velocity, maximum temperature, reagents heating rate in the combustion wave) (Fig. 1).



Fig. 1. Combustion temperature and velocity vs. carbon amount (mol) for the AMT+xMg+(21-x)C mixtures, $P(N_2)=2$ Mpa

The results obtained, suggest that using Mg+Zn reducing mixture in the range of $5 \le x \le 13$ enables to perform interaction in the mild and controllable conditions. The $7 \le x \le 13$ interval seems to be optimal and the combustion temperature in this interval makes about 1400-1500°C, which is ~1000°C lower than in the case of pure magnesium [14].



Fig. 2. SEM micrographs and XRD patterns of Mo (a) and Mo₂C (b) obtained at combustion of AMT +17Mg+4C and AMT+8Mg+13C mixtures, respectively

In the case of coupling AMT+Mg and AMT+C reactions, combustion temperature makes about 2000-2200°C in the range of $17 \le x \le 20$ and after acid leaching process solid product of combustion represent as pure molybdenum (Fig. 2a). In the $8 \le x \le 11$ interval (T_c=1800°C) combustion product is molybdenum carbide (Mo₂C) (Fig. 2b).

It should be noted that in contrast to Mg+Zn mixture, using of Mg+C reducing mixture makes possible both to realize the interaction in the mild conditions and also to decrease the amount of byproduct (MgO). At higher x values ($8 \le x \le 11$) carbon participates in the molybdenum carbide formation too.

The influence of external inert gas pressure on the optimum synthesis conditions of desired materials was studied too. Based on the results obtained, it is recommended to carry out the process of molybdenum preparation at pressure 1-2 MPa. Optimum pressure for the molybdenum carbide formation is higher (4-5 MPa).

As we can see from the micrographs (Fig. 2), molybdenum obtained at optimum conditions by combustion of AMT+17Mg+4C mixture, has 1- 5μ m particle size (Fig. 2a). Combustion of AMT+8Mg+13C mixture leads to the formation of fine-grained (1- 2μ m) molybdenum carbide (Mo₂C) (Fig. 2b). In the AMT+7Mg+14Zn mixture flame propagation is slow enough, which ensures controllable proceeding of the reaction



Fig. 3. SEM micrograph and XRD pattern of Mo obtained at combustion of AMT+7Mg+14Zn mixture

and at moderate synthesis temperatures (1400-1500°C) yields non-agglomerated metal particles 0.1-1 µm in size (Fig. 3).

<u>3.2 DTA study of (NH₄)₆Mo₇O_{24*}4H₂O+xMg+(21-x) C (Zn) mixtures</u>

Due to significant non-isothermal nature and high velocities of SHS processes in systems under study, the detailed observation of the kinetics and mechanism of the process is too complicated. One of the ways to overcome the problem is to investigate the reaction under "milder" conditions, such as at low heating rates and tuning the process over time.

In order to study the behavior of AMT and reducers interaction with AMT at the linear heating conditions, thermal analysis technique was used.

3.2.1. Thermal decomposition of AMT

Differential thermal analysis (DTA) for thermal decomposition of AMT showed three well

separated endothermic stages [16], which are detected in a certain temperature range (Fig. 4). The first - low temperature stage (190-230°C) is conditioned by elimination of all hydrate water from AMT, while the second stage (230-265°C) is caused with removal of water from anhydrous salt. The third stage (265-395°C) corresponds to the removal of ammonia (NH₃). According to the



DTA curve, decomposition of AMT is finished nearly at 400° C and MoO₃ is obtained as a main condensed product, which makes ~85% of the green sample.

3.2.2. DTA study of AMT+21Mg stoichiometric mixture

It was shown, that in the (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O+21Mg stoichiometric mixture, after three

decomposition stages, according to the DTA curve, solid state interaction between Mg and MoO₃ starts at 540-620°C (Fig. 5). As a result, certain amount of MoO₃ is converted into MoO₂:

 $MoO_3+Mg = MoO_2 + MgO$ (1) At about $630^{\circ}C$ Mg melts and the reaction of remained MoO_3 is continued with melted Mg up to complete transformation into MoO_2 at about



720°C. Then at about T_{max} =750°C, the second intensive exothermal stage appears, which corresponds to the MoO₂ reduction into Mo metal.

$$MoO_2 + 2Mg = Mo + 2MgO$$
(2)

The analogous studies for the reduction of AMT with zinc and carbon at the same conditions were performed too. It was shown, that the reduction process with zinc starts immediately after its melting ($T=400^{\circ}C$) and ends at $T=650-700^{\circ}C$. The AMT reduction by carbon

proceeds in two main stages. Firstly, at T=530-700°C the exothermal reduction of MoO₃ into MoO_2 takes place. Then, at T=830-890°C, the second stage occurs, which corresponds to MoO_2 reduction with formation of molybdenum metal. Really, the reduction process ends at 950 °C.

<u>3.2.3. DTA study of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4H_2O+14Mg+7C$ mixture</u>

In the AMT-Mg-C ternary mixture the reduction process starts by carbon at 510-620°C following the fully decomposition of AMT with the formation of MoO₃ (380°C). Indeed, according to the TG curve, the mass loss for this stage is Δ m=4mg, which conforms to the following reaction (Fig. 6).

 $2MoO_3 + C = 2MoO_2 + CO_2$ (3)

At 630°C magnesium melts, but the intensive exothermic reaction with MoO_2 starts later and takes place only at round $T_{max}=710^{\circ}C$ by the reaction (2).

The comparison of results of DTA studies for AMT+21Mg (Fig. 5) and AMT+14Mg +7C (Fig. 6) show, that:

a) Mg melting endotherm was observed in both DTA curves (see Fig. 5 and 6).

b) the reduction process of AMT (actually, MoO₃) with Mg starts in solid state, before Mg melting and is continued after its melting. Reduction of MoO₂ by Mg takes place at round T_{max} =755°C.



c) in the case of Mg+C combined reducers, Mg reduction starts only at about 710° C by reaction with MoO₂.

Thus, it is assumed, that the reduction of AMT with (Mg+C) combined reducers takes place according to the scheme presented below. It starts with the decomposition of AMT till molybdenum oxide (MoO_3) . Then the latter reacts with carbon by formation of MoO_2 . By further reduction of MoO_2 with Mg and carbon, it is possible to obtain either Mo or Mo_2C depending on carbon amount in green mixture.



<u>3.2.4. DTA study of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4H_2O+xMg+(21-x)Zn$ mixture</u>

The results of DTA studies of the mixtures, similar to those, being studied in combustion mode, showed that the use of AMT+xMg+(21-x)Zn combined scheme makes possible to ensure AMT complete reduction to Mo.

By applying DTA technique some mixtures were studied in detail with different *x* values (*x*=14, 10.5 and 7). The comparison of DTA curves for (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O+14Mg+7Zn (1) and (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O+21Mg (2) mixtures are presented in Fig. 7(a), which shows, that the reduction processes of AMT with Mg and (Mg+Zn) combined reducers are very different. In the case of AMT+21Mg mixture the reduction process starts at about 540°C and is finished at round T_{max} =755°C (Fig. 7a, curve 2). According to the DTA curve for AMT+14Mg+7Zn (1) mixture, at ~400°C Zn melts and then followed intensive exothermal reaction till 440°C. After some stopping of DTA shift, which corresponds to the metallic Mg dissolution in liquid Zn according to the Mg-Zn phase diagram (see Fig. 7(b)), an intensive interaction between Mg-Zn melt and MoO₃ (MoO₂) (T_{max}=560°C) starts, which is practically finished at 700-720°C. So, in this case we didn't observe Mg melting endotherm in DTA curve.

According to the DTA curves, the maximal reduction temperature for mixture (1) decreases about 200°C, compared with mixture (2).



Fig. 7. (a) Comparative DTA curves of (1) and (2) mixtures, $V_h=10^{\circ}/min$, (b) Phase diagram of Zn-Mg system

Thus, in the case of reduction by Mg+Zn mixture, the overall reaction pathway significantly differs from the previous ones. Firstly, the reduction process starts just after Zn melting, which react with MoO₃ yielding MoO₂. Then reduction by Mg starts. It is worth noting, that after Zn melting, due to specific nature of Mg-Zn phase diagram, Mg dissolves in Zn melt forming Zn-Mg eutectic melt and further reduction process is continued by the reaction of Zn-Mg melt with MoO₂. This means that the formation of Mg-Zn eutectics has an important role in the interaction scheme under study.



Conclusion

1. Coupling of low exothermic AMT+C or AMT+Zn with high exothermic AMT+Mg reactions makes possible to perform controllable combustion synthesis and obtain fine

powders of molybdenum and molybdenum carbide (Mo₂C) by direct reduction of AMT;

- In the case of coupling of AMT+C with AMT+Mg, carbon partially participates in reduction process and moderate reaction conditions, therewith increasing of reaction yield. At higher C/Mg ratio the remained carbon provides the molybdenum carbide formation.
- 3. DTA analysis show, that the reduction process of AMT starts with weaker reducer (Zn, C), then continues with stronger one (Mg).

References

- 1. E. R. Braithwaite, J. Haber, "Molybdenum: an outline of its chemistry and uses", Elsevier, 1994, p. 662.
- 2. Shields, "Molybdenum and its Alloys," Adv. Mater. Processes, 1992, pp. 28-36.
- 3. A. Lewandowski, P.Szyman'ska-Kolasa, Da Costa, C. Sayag, "Catalytic performances of platinum doped molybdenum carbide for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization", Catal. Today 119, 2007, pp. 31-34.
- 4. J. S. Lee, S. T. Oyama and M. Boudart, "Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders", J. Catal. 106(1), 1987, pp. 125-133.
- 5. P.-M. Patterson, T.-K. Das and B.-H. Davis, "Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides", Appl. Catal., A 251(2), 2003, pp. 449-455.
- 6. W Håkan Hugosson, Olle Eriksson, Ulf Jansson, and Börje Johansson, "Phase stabilities and homogeneity ranges in 4d-transition-metal carbides: A theoretical study", Phys. Rev. B 63(13), 2001, pages 11.
- G.-S. Kim, Y. J. Lee, D.-G. Kim, Y. D. Kim, "Consolidation behavior of Mo powder fabricated from milled Mo oxide by hydrogen-reduction", J. Alloys Compd. 454, 2008, pp. 327-330.
- 8. G. P. Martins, T. Kangsadan, G. Scott, C. Wagner, J. Van Hoose, "A 21st century perspective on molybdenum powder production by hydrogen reduction", Mater. Sci. Forum 561–565, 2007, pp. 447-452.
- S. Majumdar, T. G. Sharma, T. Samajdar, P. Bhargava, "Kinetic studies on hydrogen reduction of MoO₃ and morphological analysis of reduced Mo powder", Metall. Mater. Trans., B 39, 2008, pp. 431-438.
- 10. S. Chaudhury, K. Mukerjee, V. N. Vaidya, V. Venugupal, "Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of MoO₃ to Mo₂C", J. Alloys Compd. 261, 1997, pp. 105-113.
- 11. M. Saghafi, A. Ataie[,] and S. Heshmati-Manesh, "Effects of mechanical activation of MoO₃/C powder mixture in the processing of nano-crystalline molybdenum", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29(4), 2011, pp. 419-423.

- 12. S.V. Aydinyan, Zh. Gumruyan, Kh.V. Manukyan and S.L. Kharatyan, "Self-sustaining reduction of MoO₃ by Mg+C mixture", Mater. Sci. & Eng. B 172, 2010, pp. 267-271.
- 13. Kh. Manukyan, S. Aydinyan, A. Aghajanyan, Y. Grigoryan, O. Niazyan, S. Kharatyan, "Reaction pathway in the MoO₃+Mg+C reactive mixtures", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 31, 2012, pp. 28-32.
- Kh. Manukyan, D. Davtyan, J. Bossert and S. Kharatyan, "Direct reduction of AMT to elemental molybdenum by combustion reaction", Chem. Eng. J. 168(2), 2011, pp. 925– 930.
- 15. D. Davtyan, Kh. Manukyan, R. Mnatsakanyan, S. Kharatyan, "Reduction of MoO₃ by Zn: Reducer migration phenomena", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 28 (2010) 601–604.
- C. Thomazeau, V. Martin, P. Afanasiev, "Effect of support on the thermal decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O in the inert gas atmosphere", Appl. Catal. A: General 199 (2000) 61–72.

СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

О.Ш.ОКРОСЦВАРИДЗЕ, Ю.В. МИЛЬМАН, Г.Ф.ТАВАДЗЕ, Т.В. БАДЗОШВИЛИ, А.В. БЯКОВА

В настоящее время одним из наиболее перспективным и активно развивающимся вариантом технологии СВС, является силовое СВС-компактирование. Этот технологический тип СВС совмещает горение и механическое воздействие на разогретый продукт, что позволяет получать компактные малопористые или беспористые материалы и изделия на основе простых и сложных карбидов, боридов, силицидов и т.д. в одну технологическую стадию [1].

СВС-компактирование монофазных и многофазных композитов проходит в реакционной СВС-прессформе. В частности, из приготовленных смесей окислов, восстановителей и металлических порошков прессуются брикеты. Пресс-форма помещена на рабочем столе гидравлического пресса. Инициирование реакции производится разогретой электрическим током вольфрамовой спиралью. После прохождения высокотемпературной (~2000-2500⁰C) реакции во всем объеме смеси, производится прессование разогретого продукта горения.

В работе приведены результаты исследования технологии получения, состава, структуры и некоторых физико-механических свойств металлокерамических композитов

- 1. TiB-Ti;
- 2. TiB-Ti B_4C ;
- 3. TiB-Ti(подложка) + Fe-TiB₂ (покрытие);
- 4. ТіВ-Ті подложка) + Си-ТіВ₂ (покрытие),

синтезированных с применением технологии СВС-компакторования.

Процесс получения компактированных образцов вышеперечисленных систем заключается в следующем: сушка исходных порошков; дозировка компонентов, смешение компонентов (24 часа, шаровая мельница), из приготовленной шихты прессовались исходные заготовки (брикеты) для СВС-компактирования.

Для получения компактированных образцов методом СВС с прессованием используется нестандартное оборудование (пресс-формы CBCкак для компактирования), так и стандартное, используемое в порошковой металлургии: шаровые мельницы, шаровые смесители, гидравлический пресс и др. Необходимым выбора рабочего пресса является соизмеримость скорости условием движения поршня и скорости горения. В опытах использовался гидравлический пресс с усилием 260 тс. и скоростью хода поршня 50 мм/с. Работа пресса осуществлялась в автоматическом режиме по заданной программе.

Корректировка режимов синтеза одно, двух и трехслойных композитов при получении качественных консолидированных изделий и покрытий заключалась в установлении оптимальной скорости горения в зависимости от дисперсности частиц, морфологии зерен, количества наноразмерных добавок и т.д. Критерием качества являлось равенство толщин по торцам изделия. В экспериментах использовали следующие порошки:

- Китайский титановый порошок изометрической формы с дисперсностью частиц 100-180 мкм;
- Китайский титановый порошок изометрической формы с дисперсностью частиц ~ 45мкм и чистотой продукта 98%;
- Китайский титановый порошок изометрической формы с дисперсностью частиц ~ 45 мкм и чистотой продукта 99,6%;
- 4. Российский титановый порошок марки ПТМ дендритной формы с дисперсностью частиц ~ 45 мкм;
- 5. Бор аморфный (коричневый) Китайский;
- 6. Медь с дисперсностью частиц ~ 1 мкм;
- 7. Железо с дисперсностью частиц <100 мкм;
- 8. Синтетический графит (Швейцарский) марки KS 15.

Процессы горения изучались в специальной экспериментальной пресс-форме с прозрачным рабочим объемом. В ней полностью имитируется процесс горения. Результаты фиксируются на цифровой камере с дальнейшей компьютерной обработкой.

После выбора Китайского титанового порошка изометрической формы с дисперсностью частиц ~ 45 мкм и чистотой продукта 99,6%, на стоп – кадрах, рис.1. представлены исследования по определению скорости горения смеси TiB-Ti – B₄C в зависимости от наноразмерной добавки в виде B₄C. На представленных фотографиях наноразмерную добавку варьировали в пределах от 5 до 12%. Экспериментами установлено, что максимальной скоростью горения обладает экзотермическая смесь с наноразмерной добавкой 5% и составляет v=3,89 см/с. При наноразмерной добавке в количестве 7% скорость горения составила v=3,5 см/с. Это является важным потому, что введением 7% наноразмерной добавки в конечном продукте образуется оптимальное соотношение боридных и карбидных фаз.









4

Рис.1. Экзотермическая смесь TiB-Ti+5%B₄C (скорость горения смеси составила 3,9 см/с)

Проведенными исследованиями установлено, что все практически экзотермические смеси обладают большими скоростями горения. Эти оптимизированные составы дали возможность корректировать параметры синтеза при получении консолидированных изделий с покрытиями.

инициирование CBC процесса осуществляют Известно. что с торца предварительно спрессованной таблетки. Чем выше скорость протекания процесса синтеза от точки А до точки В (рис.1), тем ниже градиент температур на этих концах и тем выше формирование однородной структуры по сечению образца. Следует учитывать и то, что важную роль для каждой конкретной смеси играет температура горения и температура фазообразования продуктов горения. Поэтому, время нахождения в жидко-пластическом состоянии синтезированной таблетки на концах А и В разная. Установлено, что на механизм и закономерности формообразования изделий во время СВС - компактирования скорость горения смесей для каждого конкретного случая должна быть оптимальной. На рис. 2а представлена схема формообразования для случая, когда температура фазообразования продуктов горения невысокая, скорость горения смеси оптимальная, а градиент температур на концах А и В низкий. На рис 26 представлен случай, когда температура фазообразования продуктов горения высокая, скорость горения смеси высокая, а градиент температур на концах А и В средний. На рис 2в представлен случай, когда температура фазообразования продуктов горения высокая, скорость горения смеси низкая, а градиент температур на концах А и В высокий.

Эти выводы подтвердились экспериментальными данными.

На основе полученных закономерностей и полученных результатов произведена корректировка и оптимизация технологических режимов получения консолидированных изделий из: TiB-Ti; TiB-Ti-B₄C; TiB-Ti-технический алмаз; TiB₂-Cu; Fe-TiB₂; TiAl-Al.



Рис. 2. Схема формообразования СВС – продукта

Полученные композиты: подложка – покрытие – твердые включения, исследовались с применением металлографического анализа.

На рис. 3.1. представлены результаты рентгеноструктурного анализа поперечного сечения образца покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложке TiAl. Были получены рентгенограммы из трех участков структуры в поперечном сечении. Среди них получены рентгенограммы, относящиеся к области, близко расположенной к поверхности покрытия, области, расположенной к межфазной границе покрытие – подложка, и к области, относящейся к поверхности подложки.



a)



Рис. 3.1. Рентгенограммы покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложке TiAl: а - покрытие; б – межфазная граница покрытие – подложка; в - подложка





Рис. 3.2. Рентгенограммы покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложке TiB-Ti: а- покрытие; б – межфазная граница покрытие – подложка; в - подложка

Дифракционные пики, относящиеся к области покрытия TiB-Ti+7%B₄C, идентифицируются как линии, принадлежащие различным боридам, таким как TiB, Ti₂B и TiB₂ (см. рис. 3.1а). Кроме того, четко просматриваются дифракционные пики, принадлежащие Ti и B₄C. Как видно из рис. 3.1в, в подложке присутствуют дифракционные пики, относящиеся к Ti и нескольким типам интерметаллидов на основе Al, таким как AlTi₃, Ti₃Al и Al₃Ti₅. В области межфазной границы между покрытием и подложкой существует смесь боридных фаз и интерметаллидных соединений, предположительно, образованных в результате взаимодействия между покрытием и подложкой. Как следует из рис. 3.16, дифракционные пики соответствуют таким интерметаллидным соединениям, как AlTi₃ и Ti₃Al, которые четко видны, наряду с дифракционными пиками борида TiB. Кроме того, выявлены пики, относящиеся к оксиду Ti₂O, в межфазной границе. Следует обратить внимание на дифракционные пики, относящиеся к B (бору), который обнаружен в области, близко расположенной к межфазной границе покрытие – подложка. Этим подтверждается образование химической связи между покрытием и подложки ракционные и подложка.

Рентгенограммы, полученные с поперечного сечения образца покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложке TiB-Ti, представлены на рис. 3.2.

Дифракционные пики, относящиеся к тем же фазам, которые выявлены при исследовании покрытия TiB-Ti+7%B₄C, нанесенного на подложку TiAl, обнаружены и на поверхности этого же покрытия на подложке TiB-Ti, как представлено на рис. 3.2. Среди них дифракционные пики, принадлежащие боридам TiB, Ti₂B, TiB₂, а также относящиеся к Ti и B₄C. В отличие от покрытия TiB-Ti+7%B₄C, небольшие пики Ti₂B₅ дополнительно выявлены на рентгенограммах, относящихся к области подложки TiB-Ti, кроме пиков, соответствующих боридам титана, обнаруженных в покрытии. Кроме того, в области подложки обнаружены дифракционные пики, принадлежащие оксиду TiO₂ и бору. Вблизи межфазной границы, между покрытием и подложкой, выявлены пики, относящиеся к фазам, обнаруженным как в покрытии, так и в подложке. Как и в случае покрытия TiB-Ti+7%B₄C, нанесенного на подложку TiAl, дифракционные пики, относящиеся к B, и Ti₂O, обнаружены в переходной зоне покрытия TiB-Ti+7%B₄C, нанесенного на подложкое взаимодействие между покрытием и подложки.

В покрытии TiB-Ti+7%B₄C на подложке TiB-Ti присутствуют те же фазы, что в таком же покрытии на подложке TiAl. Однако переходная зона в этом случае сформирована иначе – широкая переходная зона отсутствует (рис. 4).



a) X 30, BEI



b) X 100, BEI

Рис. 4. Общий вид композиции покрытия TiB-Ti + 7% B₄C на подложке TiB-Ti в поперечном сечении

	4	0				
Гаопина		Основные	механические	своиства	керамических	композиции
гаолица	т.	OCHODIDIC	MCAulth Teenne	CDONCIDA	Repairin teerin	композиции

Материал	Предел прочности при сжатии о _{comp} , МПа	Предел прочности при изгибе о _{bend} , МПа	Вязкость разрушения (трещиностойкость) К _{1с} , МПа.м ^{1/2}	Твердость HRA	Модуль Юнга Е, ГПа
TiB-Ti	2330	1525	17,55	86	340

Таким образом, получен практически беспористый высокомодульный композит оптимизированного состава TiB-Ti, консолидированный CBC-компактированием наношихты, который обладает повышенной механической прочностью и трещиностойкостью.

Исследование структуры, физико-механических и высокотемпературных свойств СВС компактированных наноматериалов

Для определения температурной зависимости прочности бикомпозитов (1) $TiB_{0.6}+30\%Al_2O_3//TiB_{0.6}$ и (2) $TiB_2+Cu//TiB$ -Ti, было выполнено исследование «горячей твердости» в интервале температур 20-800°С.

Измерение твердости в интервале температур проводили в вакуумной установке ВИМ-1 («горячая твердость») индентором Виккерса при нагрузке 2,34 Н. При каждой температуре было сделано по 8-10 отпечатков. Измерение отпечатков твердости, а также исследование зон деформации материала вокруг отпечатков твердости, проводили после охлаждения образцов на металлографическом микроскопе с помощью цифровой камеры.

На рис.5 представлено изменение твердости от температуры бикомпозита (1) со стороны $TiB_{0.6}+30\% Al_2O_3$ (фазовый состав: бориды TiB (кубической и орторомбической модификации), TiB_2 , и оксиды Al_2O_3 и Ti_3O) и (2) – со стороны TiB_2+Cu (фазовый состав: TiB_2 и Cu).



Рис.5. Температурная зависимость твердости бикомпозитов (1) $TiB_{0.6}+30\% Al_2O_3//TiB_{0.6}$ и (2) $TiB_2+Cu//TiB-Ti$, полученных по CBC технологии

В связи с тем, что бикомпозит (1) имеет неоднородную структуру, наблюдается большой разброс значений твердости при низких температурах (до 300°С). При этом значение твердости достаточно высокое (до 16 ГПа) за счет оксида Al₂O₃ и боридов

титана TiB и TiB₂. С повышением температуры твердость постепенно снижается, но остается достаточно высокой ~ 8 ГПа при 800 °С.

Структура бикомпозита (2) содержит борид TiB_2 с повышенным содержанием меди, также в структуре присутствуют скопления избыточной меди. Именно поэтому этот бикомпозит обладает невысокой твердостью ~5 ГПа, которая намного ниже, чем у бикомпозита (1). В исследованном интервале температур 20 – 750 °C твердость постепенно снижается и составляет ~1 ГПа при 750 °C. Образование окисной пленки меди на поверхности не позволило провести исследования при более высоких температурах.

Также было выполнено исследование механических свойств и структуры оптимизированного компактированного СВС технологией наноматериала, полученного в виде трехслойного композита (рис.б).



Рис.6. Схематическое изображение трехслойного композита

Измерена твердость (HRA) каждого слоя. На рис.6 представлены средние значения твердости, вычисленные из 8-10 измерений. Максимум твердости имеет слой TiB-Ti, материал которого обладает повышенной прочностью и трещиностойкостью.

На рис.7 представлены результаты послойного рентгеноструктурного анализа поперечного сечения этого композита. На рентгенограммах, полученных при послойном сканировании в слое Fe-TiB (спектр 1) четко идентифицируются дифракционные пики, принадлежащие γ -Fe, α -Fe, TiB₂. Спектр 2 имеет те же дифракционные пики. Спектр 3 характеризует переходную зону (от слоя Fe-TiB к TiB-Ti), в которой, к уже обнаруженным пикам, добавился пик TiB. Среднему слою TiB-Ti соответствуют спектры 4 и 5, в которых обнаружены дифракционные пики TiB (орторомбический) и Ti. Спектр 6 соответствует переходной зоне от TiB-Ti к TiB-Ti-B₄C, в нем обнаружены пики TiB (ГЦК), TiB (орторомбический), TiB₂, Ti₃B₄, Ti, B₄C.

Установлено, что при переходе к слою TiB-Ti-B₄C, в α -Ti параметр решетки уменьшается, его становится меньше и происходит образование Ti₃B₄, чего не наблюдалось в среднем слое.


0 mm Fe-TiB -	Спектр 1: γ -Fe, α -Fe, TiB ₂
----------------------	--

1 mm **Fe-TiB** - Спектр 2: γ -Fe, α -Fe, TiB₂

2 mm переходная зона - Спектр 3: γ-Fe, α-Fe, TiB₂, TiB(o)

3 mm **ТіВ-Ті** - Спектр 4: ТіВ(о), Ті

4 mm **TiB-Ti** - Спектр 5: TiB(o), Ti

5 mm переходная зона - Спектр 6: TiB(c), TiB(o), TiB_2 , Ti_3B_4 , Ti, B_4C

6 mm **TiB-Ti-B₄C** - Спектр 7: TiB(c), TiB₂, Ti₃B₄, Ti, B₄C

 γ -Fe – ГЦК, α -Fe – ОЦК, TiB(c) – ГЦК, TiB(o) – орторомбический

Рис.7. Рентгенограммы, полученные при послойном сканировании поперечного сечения тройного композита Fe-TiB//TiB-Ti//TiB-Ti-B₄C

На рис.8 представлены результаты измерения твердости поперечного сечения покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложках TiB-Ti (а) и TiAl (б). Как видно, структура покрытия неоднородна в обоих случаях. Отдельные частицы B₄C (рис. 8 а) с твердостью 46,7 ГПа хаотически расположены в матрице TiB-Ti, твердость которой составляет 18,9 ГПа. По мере удаления от поверхности покрытия в направлении межфазной границы, значение твердости резко снижается и составляет 5 ГПа, что соответствует твердости интерметаллидной подложки TiAl.

В случае нанесения этого же покрытия на подложку TiB-Ti (рис. 8 б), твердость отдельных частиц B₄C в покрытии составляет 40,4 ГПа, что несколько ниже, чем в случае подложки TiAl. Матрица при этом тоже менее твердая (HV = 12,9 ГПа). По мере удаления от поверхности покрытия в направлении подложки твердость постепенно снижается с 13,0 до 11,4 ГПа.



Рис.8. а



Рис. 8.б

Рис.8. Изменение твердости в поперечном сечении покрытия TiB-Ti+7%B₄C, нанесенного на подложку TiAl (а) и на подложку TiB-Ti (б)

Для выяснения поведения покрытия при повышенных температурах, было выполнено исследование температурной зависимости твердости HV CBC-покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложках TiB-Ti и TiAl в интервале температур 20 – 800 °C.

На рис.9 представлены температурные зависимости твердости покрытия одного состава TiB-Ti+7%B₄C, нанесены методом CBC на подложки TiB-Ti и TiAl.



Рис.9. Температурная зависимость твердости керамического покрытия TiB-Ti+7%B₄C, нанесенного на подложки TiAl и TiB-Ti

Как видно из рис. 9, характер температурной зависимости твердости керамического покрытия оказывается типичным для ковалентных кристаллов – линейная зависимость при низких температурах. Измерения твердости при температурах выше 800 °С не проводились из-за образования на поверхности покрытия окисной пленки.

Величина микротвердости покрытия TiB-Ti+7%B₄C (независимо от того, на какую подложку нанесено) в интервале температур 20–600 °C снижается с повышением температуры практически одинаково.

Выводы:

- 1. Многослойные образцы, полученные методом СВС, имеют плотную упаковку атомов на границе раздела двух слоев.
- Методами X-гау изучен фазовый состав переходных слоев покрытия TiB-Ti+B₄C на подложках TiAl и TiB-Ti. На подложке TiAl, вследствие высокой диффузионной подвижности атомов Al, образуется переходный слой, в котором участки Ti окружены слоем твердого раствора алюминия в титане переменного состава, интерметаллидами Ti₃Al и Al₃Ti.
- Получен практически беспористый высокомодульный композит оптимизированного состава TiB-Ti, консолидированный CBCкомпактированием наношихты, который обладает повышенной механической прочностью и трещиностойкостью.
- 4. Когда покрытие наносится на керамическую подложку ТіВ-Ті, твердость при ~800°С остается достаточно высокой НV ≈ 5,5 ГПа.

Литература

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка. Изд. ИСМАН, 1990, 512 с.

Институт Металлургии и Материаловедения им. Фердинанда Тавадзе, 0160, Тбилиси, Грузия, <u>www.mmi.ge</u> ; E-mail: otari_ok@yahoo.com

Институт Проблем Материаловедения им. И.Н. Францевича, НАН Украины, 03142, Киев, Украина, <u>www.ipms.kiev.ua</u>; E-mail: milman@ipms.kiev.ua

МЕТАЛЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АБРАЗИВНЫХ КАРБИДОВ

А.Г. МИКЕЛАДЗЕ, А.А.ГАЧЕЧИЛАДЗЕ, Б.Г.МАРГИЕВ, О.А. ЦАГАРЕЙШВИЛИ

1.Введение

Металлокерамические материалы представляют собой керамическую матрицу с высоким модулем упругости и связующими керамику компонентами, обладающими существенно низким модулем упругости и характеризуются способностью эффективно поглощать и рассеивать упругую энергию. Нанокристаллическая структура металлокерамик дает возможность существенно повысить износостойкие, абразивные и жаростойкие свойства при сохранении ударной вязкости и удовлетворительной пластичности.

Перспективность применения высокоабразивных карбидов титана, вольфрама и бора в качестве матрицы гетеромодульной керамики определяется их высокой температурой плавления, высокими значениями твердости и модуля упругости и химической стойкостью к агрессивным средам. Благоприятное сочетание комплекса свойств в металлокерамике должно определяться прежде всего высоким модуля упругости и твердостью карбида, прочностью пластичной матрицы-связки, а также совершенством связи на границе раздела фаз.

Металлокерамические материалы. полученные традиционными технологическими являются объектами широкого методами промышленного использования [1-6]. Они успешно применяются в машиностроении, ракетостроении, самолетостроении, в атомной энергетике. Поэтому повышение эксплуатационных параметров металлокерамических изделий является важной задачей материаловедения. Однако резервы дальнейшего повышения свойств этих материалов традиционными способами практически исчерпали себя. Реальным путем улучшения их служебных характеристик является создание нанокристаллических систем, в которых размер частиц не превышают 100 нм. Свойства таких материалов качественно отличаются от свойств тех же материалов в крупнокристаллическом состоянии.

В представленной работе в качестве высокомодульной керамической матрицы нами выбраны высокоабразивные карбиды титана, вольфрама и бора. Подбор цементирующих фаз определялся термодинамической, химической и физической совместимости, смачивание компонентов и степень их взаимодействия определяют возможность успешного решения вопроса создания нанокристаллической металлокерамики.

разработан получения B работе метод нанокристаллических металлокерамических композиционных порошков широкого спектра. Суть метода заключается в распылении жидких растворов солей соответствующих компонентов и высокомолекулярных углеводородов, в реактор с восстановительной карбидообразующей средой при температурах 500-950°С. После селективных процессов восстановления и карбидизации получаем порошок, каждая частица которой может состоять из карбидов (TiC, WC, B₄C) и цементирующих металлов (Ni, Co, CuMn, CuTi). Технология обеспечивает широкий спектр используемых компонентов, высокую степень их равномерного распределения и дисперсность (<100нм), На базе этой технологии получены металлокерамические, нанокристаллические композиционные сплавы нового типа со структурными особенностями, где металл переходит в керамику с непрерывным изменением структуры, морфологии и свойств, что предотвращает возникновение внутренних напряжений и тем самым создаются условия сочетания жаропрочных, жаростойких, износостойких свойств керамики с пластичностью и вязкостью металла.

2. Экспериментальная часть

а) Система ТіС-Ni

Композиционные порошки системы TiC-Ni получали методом распыления жидких растворов исходных компонентов. В качестве прекурсоров использовали гидрид титана, хлорид никеля и уротропин-как карбидообразующий компонент. Использование гидрида титана для получения TiC перспективно, т.к. при карбидизации он регенерирует необходимый для карбидизации порошок активного титана и водород. Порошок активного титана (в отличии от порошка, полученного традиционным методом) при низких температурах легко взаимодействует с карбидообразующим реагентом. Протекающий при этом процесс можно изобразить схематически:

 $TiH_2 \rightarrow Ti^* + H_2$ (Тi-активный), $Ti^* + C \rightarrow TiC$ NiCl₂·6H₂O \rightarrow Ni+HCl+H₂O TiC+Ni \rightarrow (TiC-Ni)

Распыление жидкой смеси компонентов проводили в атмосфере аргона при температуре 350-400оС. Затем температуру печи повышали до температуры карбидизации – 850⁻950^oC, выдерживали в течении 1 часа. После завершения процесса карбидизации титана в печь подавали водород с цель востановления никеля до металлического состояния и охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона.Полученные продукт представляет собой агломерированный порошок черного цвета с насыпной плотностью 0,45-0,48 гр/см³. Фазовый состав сплавов, синтезированных при температурах 850 и 950^oC представляен на рис.1.



Рис. 1. Дифрактограммы сплавов TiC+Ni(10% по массе), синтезированных при 850 °C (b) и 950 °C (a)

На дифрактограмме образца, синтезированного при 850° C (рис.1b) наблюдаются максимумы, характерные для TiC, а также фазы свободного титана и NiTi. Последняя не наблюдается в образце, синтезированного при 950° C (рис.1a). Следует отметить, что

увеличение времени карбидизации от 1 до 3 часов, дает возможность уже при 850°С получить сплав TiC+Ni(10% по массе) без NiTi и свободного титана.

Наблюдаемый на дифрактограмме максимум NiTi указывает на неравновесное состояние, обусловленное технологией получения соединения. Низкая интенсивность наблюдаемого максимума *TiC* и его уширение указывает на высокую дисперсность фазы.

Полученный материал находится в неравновесном состоянии. По этому повышение температуры термической обработки вызывает его структурную стабилизации. В частности – рост размера зерна с одной стороны и с другой стороны распад нестабильного соединения NiTi на составляющие компоненты. При этом, никель остается в свободном состоянии, а находящийся в системе свободный титан взаимодействует с остаточным углеродом, образуя TiC (рис.1а).

Таким образом, полученные результаты показывают, что термическая обработка при 850°С достаточна для получения высокодисперсного композиционного порошка на основе карбида титана.

Однако, получение нанокристаллического композиционного порошка TiC+Ni(10% по массе) - эта часть решения проблемы получения образцов и изделий на основе TiC. Не менее важная задача - консолидация полученного порошка, не ухудшая его нанокристаллического состояния.

Нетрадиционные методы быстрой консолидации дают возможность уменьшить время воздействия высоких температур, что обусловливает ограничения роста размеров зерен и соответственно - высокую плотность компактированных материалов.

Среди известных методов быстрого компактирования для консолидации нанокристаллической металлокерамики был выбран метод искрового плазменного синтеза (ИПС) [7,8]. При реализации ИПС импульсный ток, проходящий через частицы предварительно компактированного при низких давлениях порошка образует высокоэнергетический плазменный разряд на границе раздела частиц. Для ИПС характерно: кумулятивное воздействие давления и электрического тока на процесс компактирования порошка и фазообразования; уменьшение скорости роста частиц, обеспечивающееся быстрым объемным нагревом дает возможность снизить скорость роста частиц. Она позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние материалов за счет быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла.

Изготовленная установка ИПС (рис.2) позволяет проводить компактирование нанокристаллических материалов как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Рабочее давление создается гидравлической системой, а максимальная нагрузка на образец составляет 25 000 кГ. Основным узлом нагревательной системы является понижающий трансформатор, управляемый электронным блоком. Нагревательная система позволяет пропускать в компактированном объеме переменный ток до 4000 А. Для пуансонов используются графит марки КМ54-15. Это позволяет получать рабочее давление до 100 МПа. Регистрация параметров компактирования (давление, проходящий через образец ток, сопротивление образца, температура, перемещение пуансонов) производится с помощью компютерного блока.



Рис.2 Установка искрового плазменного синтеза а- общий вид; б-камера компактирования.

Процесс компактирования TiC+Ni(10% по массе) проводится в два этапа. На первом этапе стартовый нагрев образца и активирование процесса компактирования производится пропусканием постоянного тока до 500 А при напряжением 10 В, давление не более 5 МПа. На втором этапе сила тока возрастает от 500 до 2000А, а давление на образец увеличивается от 5 до 20 МПа. Продолжительность полного цикла компактирования составляет 3-4 минут.

Перемещение температурного фронта от поверхности пунсона к центру образца и скорость его перемещения определяется теплопроводностью компактированного материала. При компактирование сплава TiC+Ni(10% по массе) температурный градиент от центра до его поверхности не превышал 100°C.

В результате компактирования получали образцы из TiC+Ni (10% по массе) 2 типов – цилиндрические (диаметром 16 мм, длиной 3-10 мм) и призматические (4х4х40 мм³) для исследования физико-механических свойств.

Растрово-электрономикроскопическое (РЭМ) изображение излома компактированного образца TiC+Ni (10% по массе) представлен на рис.3.

структурных компонентов конгломератов металлокерамических Размеры порошков оценивался по уширению дифракционных максимумов с применением $\Delta(2\Theta) = m\lambda/(D_{HKI}\cos\Theta)$ $\Delta(2\Theta)$ полуширина формулы Шерера [6]. гле интерференционных максимумов в радианах; т – форм-фактор кристалла(изменяется от 0,98 до 1,39), λ - длина волны; D_{HKL} – размер зерна нормал (hkl) плоскости (нм); Θ угол Брэга.

Размер частиц металлокерамики составляет 100 нм. С учетов этих результатов можно предположить, что наблюдаемый на РЭМ снимке зерна представляют агломераты более мелких частиц. Плотность образцов составляла 4,63 г/см³, предел прочности – 24 МПа; пористость -94%; твердость - HRA=93,8 кГ/см².

Таким образом, разработан технологический процесс компактирования твердосплавных материалов из нанокристаллических композиционных порошков карбида титана, сохраняющий в образцах и изделиях нанокристаллическую структуру.



Рис.3 Растрово-электрономикроскопическое (РЭМ) изображение излома компактированного образца из TiC+Ni(10% по массе).

Из указанных порошков методом всесторонного гидростатического обжатия с последующим высокотемпературным спеканием изготовлено сопло Вентури для водоструйнной резки длинной 76 мм и центральным отверстием 0,7 мм.



Рис.4 Сопло Вентури для водоструйнной резки, изготовленное из металлокерамики TiC+Ni (10% по массе)

б) Система WC-Со

С целью получения металлокерамики на основе карбида вольфрама был применен хлорид вольфрама $WCl_6.6H_2O$ и хлорид цементирующего металла $CoCl_2$. $6H_2O$. Органические (спиртовые) и водные растворы компонентов распылялись на химической инертной кварцевой подложке в окислительной атмосфере при температуре $400^{\circ}C$. Второй этап метода предполагает карбидизацию образовавщегося оксида вольфрама WO_3 при $850^{\circ}C$ и водородное востановление оксида кобальта Co_3O_4 при $750^{\circ}C$. Органический растворитель в данном случае рассматривается не только как карбидообразующий элемент, а также как гомогенизатор компонентов металлокерамики, что определяет получение металлокерамики в наноструктурном состоянии.

На рис.5 показана растрово-электрономикроскопическое изображение (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) порошка металлокерамики WC- Co (10% по массе).



Рис.5 Растрово-электрономикроскопическое изображение (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) порошка металлокерамики WC- Co (10% по массе)

Компактирование порошков металлокерамики WC- Co (10% по массе) осушествлялось на искрового плазменного синтеза по методике приведенной выше. Параметры компактирования: температура консолидации - 1200°C, продолжительность процесса – 5 мин., давление – 20 МРа.

Оценка размера зерна по формуле Шерера проведена для интерференционного максимума (201) при угле (2 Θ =102,7°), аппаратурное уширение составляло $\approx 0,5^{\circ}$ или 8,72.10⁻³ рад. Если принебречь уширением от деформации и другими типами дефектов размер зерен металлокерамики на основе карбида вольфрама составляет 40 нм.

Таким образом разработан метод получения металлокерамики на основе карбида вольфрама с цементирующим металлом (кобальтом), которий обеспечивает высокую дисперсность композиционных порошков. Метод реализуется простым аппаратурным оформлением, низкоэнергетичен и в качестве исходных продуктов используется с комерческой точки зрения выгодные компоненты соли вольфрама и кобальта. ИПСкомпактированием получены пилотние образцы твердосплавного режущего инструмента.



Рис.6 Твердосплавный резец, изготовленный из WC- Co (10% по массе)

в) Система B₄C-CuMn (CuTi)

Целью создания композиционных металлокерамических материалов является достижение комбинации свойств неприсущих каждому из исходных компонентов в отдельности. Химическая и физическая совместимость, смачивание и степень взаимодействия карбида бора и цементирующих сплавов определяют возможность успешного решения вопроса создания металлокерамики на основе карбида бора.

Химическая совместимость компонентов металлокерамики является сложной проблемой для карбида бора. Выбор металлических фаз весьма ограничен. С одной стороны при удовлетворительном смачивании ($\Theta < 90^{\circ}$) переходные металлы и металлы группы железа интенсивно реагируют с карбидом бора создавая нежелательные промежуточные фазы, с другой стороны непереходные металлы не взаимодействуют с карбидом бора и не смачивают его ($\Theta > 90^{\circ}$). При выборе связок для карбида бора необходимы следующие условия: хорошая смачиваемость металлов или сплавов, высокая адгезия связки к поверхности карбида, невысокая реакционная способность связки по отношению к карбиду бора, возможность контроля степени реакции на границе раздела фаз, минимальные различия коэффициентов термического расширения фаз.

Переходные металлы IV-VI групп при температурах 1100-1600°С реагируют с карбидом бора с образованием боридных фаз различных составов. Металлы V-VI групп образуют от 5 до 7 боридов, отличающихся содержанием бора, кристаллической структурой, плотностью и другими физическими свойствами. Образование боридов происходит в интервале температур 1240-1430°С.

Взаимодействие карбида бора с металлами подгрупп 4-го и 6-го периодов показало их низкую реакционную способность при температурах плавления. В процессе синтеза металлокерамики связующая металлическая фаза не должна вызывать деградацию структуры и механических свойств карбида бора. Между компонентами металлокерамической композиции не должно происходить химического взаимодействия.

При выборе металлических связок для карбида бора одним из важных условий является хорошая смачиваемость металлом (сплавом) поверхности карбида. Перспективными связками для карбида бора можно считать непереходные металлы. Большинство из них не взаимодействуют В₄С при отсутствии смачивания. Улучить смачивание и повысить химическое родство на границе раздела можно введением адгезионноактивных добавок.

Марганец и титан в сплавах с медью являются адгезионноактивным по отношению к карбиду бора и снижает краевой угол смачивания. Исходя из этих предпосылок в качестве металлической связующей фазы подобраны сплавы на основе меди. В частности твердый раствор (Cu-67% по массе, Mn-33% по массе), медьтитановый сплав (Cu-78% по массе, Ti-22% по массе).

Изучена температурная зависимость краевого угла смачивания в системах B₄C-CuMn и B₄C-CuTi. В обеих случаях при температуре плавления жидкий цементирующий сплав полностью не смачивает поверхность карбида бора. Выдержка при температуре плавления или повышение температуры уменьшает угол смачивания. Как видно из рис.7 оба сплава полностью смачивает поверхность карбида бора.

Изучение процессов смачивания показало, что в обеих системах угол смачивания между матрицей и цементирующими сплавами $\theta \approx 0$. Однако в системе B₄C-CuMn полное смачивание наблюдается при температуре 1150°C, на 100°C меньше чем в системе B₄C-CuTi. На рис.8 показан общий вид (а) и вертикальный срез (б) модельной сборки B₄C-CuMn. Цементирующий сплав CuMn полностью смачивает поверхность B₄C не образуя широкий переходной слой.

Из известных методов получения металлокерамических материалов на основе карбида бора выбран карботермический метод. Он предполагает пиролиз прекурсоров в интервале температур 900°С-1300°С. Прекурсорами выбраны борный ангидрид,

поливиниловый спирт-PVOH, как источник атомарного углерода, и хлориды связующих металлов - CuCl₂·2H₂O, MnCl₂·4 H₂O и гидрид титана TiH₂.







Рис.8 Адгезионные процессы в системе B₄C-CuMn

Процесс получения предполагал распыление и выпаривание суспензии поливинильного спирта РVOH, ангидрида бора и солей соответствующих компонентов цементирующего сплава с последующим двухстадииным синтезом в среде аргона.

Рентгенограмма карбида бора, полученного карботермическим методом из смеси поливинилового спирта и ангидрида бора, показана на рис.9.



Рис.9 Дифрактограмма нанокристаллического карбида бора

Низкая интенсивность максимумов и значительное уширение максимума при 20° указывает на высокую дисперсность синтезированного карбида бора. Размер зерен, оцененный методом Шерера, составляет 100 нм.

Дифрактограмма металлокерамики B₄C+CuMn (Cu-67 % по массе, Mn-33% по массе) показана на рис.10.



Рис.10 Дифрактограмма металлокерамики B₄C-CuMn

На дифрактограмме (рис.10) не наблюдаются максимумы, соответствующие карбиду бора. Они подавляются максимумами CuMn – соединения более высокой электронной плотностью. Химическое вытравливание из композиционного порошка металлического соединения CuMn проявляет на дифрактограмме максимумы B₄C, аналогичные максимумам на дифрактограмме, приведенные на рис.9. Следовательно в процессе синтеза формируется металлокерамика на основе нанокристаллического карбида бора.

Темнополное изображение микроструктуры металлокерамики B₄C-CuMn показана на рис.11. Матричный материал и цементирующий сплав распределены равномерно.



Рис.11 Микроструктура металлокерамики B₄C-CuMn

С целью установления оптимальной продолжительности процессакомпактирования металлокерамики B₄C-CuMn изучалось зависимость предела прочности при изгибе металлокерамики от времены компактирования (рис.12).



Рис.12 Зависимость предела прочности при изгибе от продолжительности компактирования

Увеличение продолжительности компактирования от 2 до 8 мин вызывает уменьшение предела прочности. Оптимальная продолжительность процесса компактирования составляет 2-3 мин.

Процесс компактирования порошка металлокерамики B_4C -CuMn проходит в два этапа: на первом этапе протекает стартовый нагрев образца и активация процесса компактирования (Параметры 1 этапа: напряжение – 10В, ток-500А, давление не более 2 МПа). На 2 этапе происходит оканчательное компактирование металлокерамики (Параметры 2 этапа: напряжение – 22 в, ток-1500А, давление – 4 МПа). Полная продолжительность процесса 2-3 мин. В процессе компактирования порошков композиции B_4C -CuMn градиент температуры между центром и поверхностью образца не превышает $100^{\circ}C$.

Изучена зависимость предела прочности на изгиб от содержания цементирующего сплава в металлокерамике (рис.13). Предел прочности на изгиб измеряли трехточечным методом при скорости нагружения $2x10^{-2}$ мм/мин. Размеры образца 40x4x4 мм. Установлено, что оптимальным количеством цементирующего сплава является 35% по массе.

Важное требование предъявляемое к высоконагруженным деталям из гетеромодульной керамики является стабильность геометрических размеров в интервале рабочих температур. С этой целью в работе измерялась температурная зависимость коэффициента термического расширения (рис.14), измерения проводились на вакуумном дилатометре с индуктивным преоброзователем, Скорость нагрева образца 3 град/мин. Размеры образца: диаметр – 6 мм, высота –10 мм.

В температурном интервале 600-800°С рост коэффициента термического расширения незначителен, что определяет стабильность геометрических размеров высоконагруженных деталей из металлокерамики в указанном температурном интервале.



Рис. 13 Зависимость предела прочности при изгибе металлокерамик
и $\rm B_4C$ -CuMn от содержания цементирующего сплава CuMn



Рис.14 Температурная зависимость коэффициента термического расширения металлокерамики B₄C-CuMn.

Литература

- 1. G.V. Samsonov, G.P. Upadhaya, V.S. Neshpor -Physical materials science of carbides Kiev: Naukova Dumka (1974).
- 2. O.S. Kiparisov, Yu.V. Levinskii, Petrov A.P. Titanium Carbide: preparation, properties, application. Moscow:-Metallurgy (1987).
- 3. S. Wendell, S.William . Materials. 38 78 (1997).
- 4. K. S. Suslick and G. J. Price. Ann. Rev. Mater. Sci. 99 295 (1999).
- 5. S.C. Tjong, H. Chen. Materials science and engineering. R45 1 (2004).
- 6. M.A. Meyers, A.Mishra, D.J.Benson. Progress in materials science 51, 427 (2006)
- 7. А.И.Райченко Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. Москва. Металлургия (1987).
- 8. Field Assisted Sintering Technology ("FAST") for the consolidation of innovative materials, J. Hennicke, H.U.Kessel, cfi/Ber.DKG 81 [11] (2004) E14-E16.

Институт металлургии и материаловедения им.Ф.Н.Тавадзе 15, пр. Ал.Казбеги, Тбилиси, 0160, Грузия E-mail: t_otari@hotmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

З.М.МИРИДЖАНАШВИЛИ, В.И.ГАРИБАШВИЛИ, А.З.КАНДЕЛАКИ

Решение проблемы обеспечения различных областей промышленности современными материалами, может быть достигнуто порошковой металлургией путем разработки высокоэффективных технологических процессов получения новых – износостойких, жаропрочных, сверхтвердых, полупроводниковых, диэлектрических и других материалов, способных работать в экстремальных условиях. Широкое применение находят также порошки композиционных материалов для упрочнения и восстановления изношенных деталей машин и механизмов.

Разнообразие свойств и требований, предъявляемых к композиционным порошкам, в зависимости от областей их применения, требуют использования различных методов их получения. В настоящее время получение порошковых сплавов и композиционных материалов разного состава осуществляют, преимущественно, классическим способом, включающим смешивание отдельных дорогостоящих порошковых компонентов и спекание прессованной шихты. В этом случае из-за неравномерного распределения частиц исходных порошков, затрудняется получение порошков сплавов гомогенного состава.

В последнее время ведутся интенсивные работы по восстановлению оксидов металлов углеродом, окисью углерода, водородом, активными металлами – восстановителями; совместному осаждению металлов при разложении карбонатов; автоклавному методу восстановления металлов водородом из водных растворов солей. Все эти процессы имеют свои недостатки, среди которых следует отметить: малая производительность процессов, получение продуктов, загрязненных примесями (особенно углеродом), послойное наложение металлов друг на друга при автоклавном процессе и др.

Одной из ключевых областей, где происходит сочетание экологических и экономических аспектов является разработка комплексных мероприятий, включающих переработку отходов, извлечение из них и вторичное использование ценных составляющих. Существует несколько групп отходов, требующих различных методов переработки в зависимости от их состава и физико-химических свойств.

Изобретение [1] касается переработке природного или вторичного вольфрам содержащего сырья . Вскрытие сырья производят содержащими натрий (калий) реагентами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основанным на использовании экзотермической реакции взаимодействия углеродосодержащих материалов с натриевой (калиевой) селитрой.

В работе [2] предложена технология переработки твердосплавных отходов, включающая их обжиг, размол, выщелачивание металла (кобальта) раствором серной кислоты, упаривание раствора с осаждением сульфата кобальта - CoSO₄7H₂O и отделение -WO₃H₂O с получением вольфрамовой кислоты – H₂WO₄.

Химико-металлургические методы переработки оксидного сырья имеют ограниченные возможности. Схема переработки весьма громоздка, включает множество технологических операций, требующих большого расхода реактивов или переделов, слабо поддающихся интенсификации: обжиг, выщелачивание, осаждение, упаривание, нейтрализация, многократная фильтрация и др.[3].

Особо следует отметить отходы, где составляющие находятся в металлическом виде. Для переработки карбидосодержацих отходов предлагаются различные

способы: окисление карбида металла в щелочных растворах гипохлората натрия, растворение металла в минеральных кислотах, термический обжиг с последующим выщелачиванием раствором щелочи в автоклаве. Однако эти способы малопригодны вследствие низких скоростей взаимодействия отходов с реагентами, сложности процесса и громоздкости оборудования.

На свойства порошкового материала, помимо выбранного технологического процесса, первостепенное значение приобретает также качество и характер применяемого исходного сырья. Особый интерес представляют хлоридные процессы, продукты переработки которых прочно внедрились в ряд металлургических и химических производств.

Высокая реакционная способность хлора, значительное разнообразие свойств его соединений, а также легкость взаимодействия хлоридов с другими химическими соединениями дают возможность достаточно полно извлекать из перерабатываемого материала все ценные составляющие вещества высокого качества [4-6]. Поэтому процессы хлорирования сырья в данном случае можно считать без альтернативными методами.

В результате экспериментальных данных [7], металлы по начальной температуре хлорирования можно расположить в следующий ряд: Ni - 680^{0} C; Mg– 600^{0} C; W- 540^{0} C; Cr - 520^{0} C; Mo - 420^{0} C; Ti - 250^{0} C; Cu- 240^{0} C;Fe - 215^{0} C.Сплавы хлорируются со значительно большей скоростью, чем металлы. Так, например, ферромолибден и ферровольфрам взаимодействуют с хлором в 10^{3} быстрее железа и в $10^{5} - 10^{6}$ раз быстрее молибдена и вольфрама [6]. Поэтому, в промышленных масштабах при производстве хлоридов металлов предпочтительнее в качестве исходного сырья использовать металлсодержащий материал (отходы производства, не боеспособные сердечники бронебойных снарядов, лом, стружка и др.).Одним из преимуществ хлорирования металлосодержащих материалов является также то, что процесс можно проводить в автотермическом режиме.

Для производства композиционных порошков широкого спектра использованы хлориды металлов, производимые нами путем переработки газообразным хлором металлосодержащих отходов [8-12]. Разработаны оптимальные параметры хлорирования сырья. В частности, объяснены термические эффекты, имеющие место в процессе хлорирования, определены изменения степени хлорирования сырья в зависимости от его фракционного состава, температуры, времени, скорости подачи и концентрации хлора в газовой смеси и др.

Наряду с технологическими параметрами первостепенное значение приобретает аппаратурно-технологическое оформление процесса. Нами опробовано несколько вариантов основных узлов хлоратора с учетом температуры плавления и возгонки образующихся хлоридов. В результате обобщения экспериментальных данных разработана конструкция универсального хлоратора, схема которого показана на рис.1. Конструкция состоит из следующих основных узлов: универсального хлоратора; бункера для загрузки сырья (отходы); гранулятора для грануляции расплавленных хлоридов; конденсаторов, предназначенных для конденсации возогнанных хлоридови системой очистки избытка хлор-газовой смеси.

Получаемые хлориды металлов являются качественным промежуточным продуктом используемым для производства как порошков чистых металлов, так и

композиционных материалов широкого спектра. Если учесть, что металлсодержащие отходы (изношенные твердосплавные изделия, инструменты из твердых сплавов, сердечники бронебойных снарядов и другие виды лома) характеризуются простотой химического состава, которые по технико-экономическим показателям, могут обеспечить получение качественных хлоридов соответствующих металлов, то эти преимущества ускорят решение вопроса их промышленного освоения.

Особый интерес представляет получение порошков композиционных материалов нанокристаллических измерений (50-500 нм). Такие порошки, из-за их широкого комплекса физических, механических и химических свойств, могут существенно повысить износостойкие, абразивные и жаростойкие свойства покрытий (изделий) при сохранении ударной вязкости и удовлетворительной пластичности [1,13].

Известные способы получения тугоплавких карбидов подробно описаны в литературе [14,15]. Существующая технология получения твердых сплавов на основе карбида вольфрама, при применении в качестве исходного сырья оксидов вольфрама, состоит из нескольких стадий: а)получение порошкового вольфрама водородотермическим восстановлением его ангидрида в интервале температур 700-950⁰C; б) карбидизация смеси порошка вольфрама и сажи в атмосфере водорода при 2000-2200⁰C; в) приготовление смеси карбида вольфрама и цементирующего металла (Со или Ni) путем их механического перемешивания и г) высокотемпературное спекание прессованных образцов (изделий) Недостатком следует считать многостадийнность и энергоемкость процесса. Кроме того, технология не обеспечивает получения компонентов высокой дисперсности.



Рис.1.Схема конструкции универсального хлоратора

 1,2 - Бункеры для подачи шихты; 3-Корпус хлоратора (анодная масса); 4- Дно;
5-Фильтр; 6-Термопара; 7-Коллектор; 8-Конденсатор; 9-Кожух; 10-Рукавный фильтр; 11-Кожух агрегата; 12-Фурма; 13-17 Система очистки избытка хлора. В последнее время авторами работ [16-21] разработан новый способ получения нанодисперсных твердых сплавов с цементирующими металлами основанный на водородтермическом восстановлении и карбидизации смеси молекулярных растворов хлоридов и углеводородных реагентов, или же конверсии молекулярных растворов в атмосфере со сверхнизким окислительным потенциалом с последующей селективной карбидизацией получаемых металлов. Недостатком указанного способа является его пригодность только для определенного, сильно ограниченного ряда металлов и сплавов, а также малопроизводительность процесса.

способом Одним из наиболее эффективным и перспективным получения широкого композиционных порошков спектра является совместное (преимущественно алюминотермическое) металлотермическое восстановление хлорид-оксидной смеси соответствующих металлов в присутствии частиц порошка армирующей, упрочняющей фазы, или получение металлокерамических порошков с ультра дисперсными включениями В оксидов, карбидов, нитридов, виде ЭТОГО интерметаллидов и др. [22-24]. Преимущество способа обусловлено сравнительно низкой температурой и скоротечностью протекания процессов восстановления, простотой конструкции нестандартного оборудования, безотходного цикла процесса, минимальными энерго- и материальными затратами, возможностью получения широкого круга металлов и композиционных материалов.

На рис.2 представлена комбинированная схема получения порошковых продуктов из хлорид-оксидной смеси, которую можно осуществить в двух вариантах: I – дистилляцией побочных продуктов реакции при температуре 900-950[°]C в вакууме 10^{-2} $^{-1}0^{-3}$ мм.рт.ст; II – гидрометаллургической обработкой побочного продукта – солевого расплава. Наиболее приемлемой и экономически оправданной технологией следует считать алюмотермическое восстановление хлорид-оксидной шихты. В данном случае отпадает цикл дистилляций или гидрометаллургической переработки побочных продуктов. Образующийся в процессе восстановления побочный продукт (AICI₃) из-за низкой температуры возгонки (180[°]C), полностью отделяется от основного продукта и улавливается специальным конденсатором.

Порошки, получаемые по разным вариантам, отличаются по технологическим свойствам: гранулометрическим составом, насыпным весом, текучестью, формой частиц и др. Отличие свойств порошков в первую очередь обусловлено разной формой частиц порошка. По первому варианту получаются порошки преимущественно губчатой формы (рис.3а), по второму варианту – порошки осколочной формы (рис.3б), а порошки, получаемые алюмотермическим способом имеют дендритную – игольчатую форму (рис.3в).

Ниже представлены и обобщены экспериментальные данные о свойствах некоторых порошков и покрытий.

Порошки NiCr-TiC и NiCr-Cr₃C₂

Опытные партии указанных порошков получены алюминотермическим восстановлением смеси хлоридов никеля и хрома в присутствии стандартного порошка карбида хрома или титана.

Определением гранулометрического состава порошков на приборе французской фирмы «Культроникс» показано, что в порошках с карбидом титана содержание мелких фракций заметно больше, чем в порошках с карбидом хрома. С увеличением

содержания карбидов в композиционных порошках наблюдается тенденция к их измельчению.

Форма частиц композиционных порошков во многом зависит от морфологических особенностей основных составляющих их структуры – карбидов, как бы наследуя их строение. Частицы порошков карбида при восстановлении смеси хлоридов никеля и хрома выступают в роли готовых центров кристаллизации сплава нихром, кристаллы которого зарождаются и растут на поверхности карбидов. Создавшиеся температурные условия обусловливают дендритный характер роста кристаллов с сильно разветвленной морфологией. При своем развитии несколько (или множество) кристаллов врастают друг в друга, образуя частицу композиционного порошка с разрыхленной, губчатой морфологией. Форма частиц таких порошков повторяет форму карбидной фазы, инициирующей зарождение и рост их кристаллов.

Для идентификации структурных составляющих композиционных порошков металлографические шлифы подвергались испытанию на микротвердость и локальному рентгеноспектральному анализу. Исследования показали, что микротвердость зон карбидов хрома равна 1250-1350 кг/мм², а зон карбидов титана -2800-2900 кг/мм².

Распределение никеля и хрома в металлической матрице довольно равномерное и соответствует концентрации – 80% Ni, 20% Cr. Частицы карбидов, как механические включения, довольно равномерно распределены в матрице. В процессе восстановления шихты не происходит перераспределения элементов между карбидами и никель-хромовым твердым раствором.

С целью установления возможности применения этих порошков в качестве материала износостойких покрытий, они были напилены на образцы из жаропрочного никелевого сплава ЖСбУ. Плазменное напыление осуществлялось на установке УПЗД плазматроном со вставками Е 739-5135 в режиме: сила тока 250А, напряжение 95V, расход аргона на плазму 8,0 л/мин, расход газа на порошок 6,7 л/мин, расход порошка 2,5 кг/час.

Локальный рентгеноспектральный анализ покрытий проводили по точкам в характеристических лучах на основные элементы (Ni,Ti, Co, AI, W, Cr) входящие в состав жаропрочного никелевого сплава ЖСбУ. Изображения покрытий в поглощённых электронах и характеристических лучах (рис.4) показывает равномерное распределение хрома и никеля в металлической основе покрытий. Наличие алюминия, вольфрама и кобальта не обнаружено как в нихромовой основе, так и в карбидной фазе покрытий. Очевидно, при мгновенном оплавлении и затвердевании в процессе нанесения плазменных покрытий порошков, не успевает перераспределение элементов между основным металлом и металлом покрытий. Образование промежуточных слоев также не имеет места по той же причине.

Порошки СгВ₂-АІ₂О₃

Указанный порошок получен путем алюминотермического восстановления смеси хлорида хрома и борного ангидрида в интервале температур 750-800⁰C с последующим гомогенизирующим отжигом продуктов восстановления при температуре 1000⁰C в течении 3-х часов. Побочный продукт - хлорид алюминия (AICI₃), имея в рассматриваемых температурных условиях высокую упругость пара, полностью улетучивается, и в результате получается композиционный материал

диборид хрома – оксид алюминия. Аналогичным путем можно получить композиционный порошок типа ((Ti,Cr)B₂ - AI₂O₃.



Рис.2.Комбинированная схема получения порошков композиционных материалов



а) губчатая

б) осколочная

в) игольчатая

Рис.3. Форма частиц порошков

В результате исследования свойств композиционного материала CrB_2 -AI₂O₃установлено: плотность колеблется в пределах 4,42 – 4,59 г/см³; средний размер частиц равняется 12,2 мкм; удельный вес свободной насыпки - 1,04 г/см³, а удельный вес утряски соответствует 1.52 г/см³.

Максимальная плотность горячепрессованных образцов (полученных при давлении прессования от250 до 300 кг/см² и в интервале температур 1850-1900⁰C) составляет 97%.

При рассмотрении микрофотографии спеченных образцов видно,что поры, образованные при прессовании, видны в виде отдельных темных участков (рис.5). Наблюдаются разнообразные формы зерен, которые В основном имеют полиэдрическую форму. Границы зерен чистые, В них не обнаружены мелкодисперсные выделения. В структурах наблюдаются линии скольжения и двойники, которые образовались после пластической деформации во время горячего прессования (рис.5а). Частицы зерен равномерно распределены, а его микроструктура соответствует 12-му баллу (рис. 5б).

Исследованием композиционного материала (CrB₂-AI₂O₃), а также шлиф-порошков сверхтвердых материалов ЭБ (электрокорунд белый) и КЗ (карбид кремния) на абразивный износ(по ГОСТ9206-70) установлено, что самой высокой прочностью из исследуемых образцов обладает композиционный материал, средняя разрушающая нагрузка которой составляет 1450 г/зерно. Это объясняется тем, что во время совместного восстановления хлорида хрома и борного ангидрида алюминием, между боридом хрома и окисью алюминия, за счет незначительной взаимной растворимости, образуется узкая диффузионная зона сцепления, что вызывает изменение параметров кристаллической решетки и деформацию поверхности зерен, приводящих к повышению их прочности, а следовательно, к увеличению абразивной способности материала.

Порошки композиционного материала CrB₂-AI₂O₃, крупностью 100-150 мкм, наплавлены на листы из стали марки Cr3 вдуванием плазменной струей. Сила тока 400А, напряжение дуги 40V, скорость наплавки - 15 м/час. Твердость поверхности наплавленной порошком равна 82-85 HRA. Микрофотографии зон наплавки приведены на рис.6.



Рис.4 Изображения плазменного покрытия из композиционного порошкаNiCr-Cr₃C₂в поглощенных электронах и характеристических рентгеновских лучах.

Металлографический анализ среза наплавочного слоя выявляет различные структурные зоны. Примыкающий к основному металлу слой состоит в основном из эвтектики и избыточных боридов, количество которых возрастает по мере удаления от основного металла. В соответствии со структурными зонами меняются и твердости от 1600 до 1700 кг/мм². Исследованиями показано, что микротвердость наплавочных образцов из композиционного материала превосходит микротвердость твердого сплава «BK-8».

Концентрационные кривые распределения бора подтвердили существование переходной зоны между основными металлами и наплавочным материалом. Содержание бора увеличивается от 3-4 вес% до 11,8-12,5 вес% от переходной зоны до

края наплавки, что подтверждается увеличением микротвердости от основного металла до края наплавки.

Рассмотрение данных измерения микротвердости, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов позволяет предположить, что в зоне непосредственного контакта наплавочного материала со сталью образуется эвтектика, состоящая из твердого раствора на основе железа и боридов типа (FeCr) B₂. По мере удаления от примыкающей зоны к поверхности наплавки содержание бора увеличивается и, соответственно, увеличивается твердость, что вызвано образованием избыточных боридов типа Cr_2B , а у края наплавки Cr_2B и CrB.

Как из вышеуказанных наплавочных изделий, так и из твердосплавного материала У13, были изготовлены резцы, которые испытывались на износ. Процесс исследования проводился на токарно-винторезном станке марки 16К20. Испытуемым материалом был избран цилиндрический вал, изготовленный из Ст45. Рабочий режим был одинаковым для всех применяемых резцов. Скорость резания была 2-2.5 м/мин. Скорость подачи резца 0,05 мм/об, ход глубины резца в обрабатываемом материале 0,5 мм, изнашивание головки резца измеряли через каждые 30 минут на оптическом микроскопе МИМ-7.

Испытаниями установлено, что резцы, на которые был наплавлен композиционный материал CrB_2 -AI₂O₃, проработали почти в 2,5 раза больше времени, чем резцы, изготовленные из твердого сплава P-18, и в 11-12 раз больше, чем из углеродистой стали У13.



Рис.5. Микрофотографии композиционного материала CrB₂-AI₂O₃ (x800)

Порошок WC-NiFe

Указанный порошок получен инжекцией водных растворов солей (WCI₆, NiFeCI₄) в атмосфере водорода в интервале температур 750-800⁰С с одновременной селективной карбидизацией компонентов (рис.7). Безусловным преимуществом этого процесса является применение солевых растворов компонентов, что позволяет достичь высокой гомогенности конечного продукта. Быстрый перевод жидких растворов в твердое состояние обеспечивает наноразмерность (<50 нм) порошков. Этот порошок характеризуется однородностью структуры и значительно (в 3 раза) повышенной износостойкостью (рис.8 а,б)



Рис.6. Микрофотография средней зоны наплавки (а) и края наплавки (б)

В процессе электроискрового легирования карбидами металлов значительное упрочненного поверхностного формирование слоя влияние ПО оказывает гранулометрический состав продуктов эрозии, что зависит от природа металла. При использовании карбидов ввиде анода происходит хрупкое разрушение карбидов. Часть таких карбидов внедряется в поверхность катода, но в большинстве случаев они не сцепляются с катодом. Поэтому коэффициент переноса материала анода на катод не превышает 8-10%. Кроме того, не вывляется определенная зависимость между эрозией анода и приростом катода. В начальном периоде легирования происходит сцепление материала анода с порверхностью катода, а при продолжении обработки он откалывается и уменьшается вес катод.

Установлено, что карбиды металлов с низким коэффицикнтом переноса, в процессе упрочнения имеют низкий уровень предела деэрозии. Следует отметить, что эти м атериалы в совокупности с высокой твердостью характеризуются холроршей износотойкостью, поэтом у целес ообразно их применение при электроискровом легировании, как износостойкого легирующего материала.

Упрочнение поверхности стали электроискрового методом легирования осуществлялось на установке «Элитрон-20». Анодными электродами служили стержни, изготовленные методом жидкофазного спекания спрессованного нанокристаллического порошка WC-NiFe. Для сравнения применялись электроды стандартных твердых сплавов ВК-6 и ВК-10. В качестве катода использовались образцы Ст45, поверхности которых предварительно полировались и обезжиривались. Электроискровое легирование происходило по двум режимам: 1 – по мягкому режиму (частота колебания 200 гц, сила тока 4 а); 2 – по глубокому режиму (200 гц, 6 а). В первом случае толщина покрытия достигала 20-40 мкм, во втором случае - 50-70 мкм.



Рис.7. Схема получения твердосплавных порошков

1 – Перемешивание солевых растворов компонентов;

2 – Инжекция солевого раствора;

3 – Водородотермия - карбидизация (порошковый продукт)



Рис.8. а) нанопорошки ; б) микроструктура и износостойкость

При глубоком режиме поверхность покрытия получалась сильно шероховатой. Поэтому, для получения гладкой поверхности, легирование осуществлялось сначала по грубому режиму, а затем та же поверхность покрывалась по мягкому режиму.

Металлографические исследования показали, что независимо от использования анодных электродов разного состава, легированные промежуточные прослоики представлены в виде светлых слоев, толщина которых также не зависит от применяемого электрода (рис.9 а,б).

Микротвердость слоев, упрочненных электродами стандартных твердых сплавов ВК-6 и ВК-10, колеблется в пределах H=1000–1400 кг/мм². Микротвердость поверхностей, упрочненных электродами, изготовленными из нанопорошков заметно выше H = 1350– 1700 кг/мм². Следует отметить, что более высокой твердостью обладают покрытия из электродов состава WC -10% NiFe(1000–1400 кг/мм²).





а б Рис.9. Структура слоя упрочненного электроискровым легированием (основной материал) а) легированный электродом из BK-10 б) легированный электродом из WC -10% NiFe

Испытания на сухой износ производились на установке «СМЦ-2». Поверхность испытуемых роликов (Ф50х10 мм) легировалась электродами WC -10%NiFe. для сравнения часть роликов покрывалась стандартными твердыми сплавами ВК-6 и Т15К6. Продолжительность каждого рабочего цикла составляла 10 мин. Коэффициент ползучести нижнего ролика – 15%, частота вращения вала - 300 об/мин, нагрузка на испытуемый образец - 60 кгс.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно.что образцы, покрытые с помощью электрода, полученного из сплава WC -10%NiFe, обладают высокой износостойкостью и вызывают более интенсивный износ непокрытых роликов, чем образцы, покрытые стандартными твердыми сплавами ВК-6 и T15K6.

Вышеуказанная технология, в сочетании с широко используемым в последнее время методом механического легирования, открывает новые пути в области создания дисперсно упрочненных жаропрочных материалов любого состава с уникальными свойствами.

В наших условиях легирование (или упрочнение) восстановленных порошков механическим путем осуществляли в мельнице аттриторного типа (рисунок 10), основными узлами которой являлись: водоохлаждаемая вертикальная емкость (объем 4 л) с герметичной крышкой; стальные шары Ф6-8 мм; вращающаяся мешалка (280-1070 об/мин) и электродвигатель (рис.10).

таблица 1

N⁰	Анодная	Вес образца, г		Время испытания на износ, мин					
	масса	До	После	10	20	30	40	50	60
		легир	легир						
1	WC-8%NiFe	164,68	164,79	164,8	164,78	164,78	164,77	164,77	164,76
	(опытный))	163,53		163,42	163,34	163,27	163,22	163,18	163,14
2	BK-8	163,88	163,94	163,96	163,96	163,94	163,94	163,93	163,90
	(стандарт)	163,41		163,30	163,24	163,17	163,12	163,07	163,04
3	T15K6	163,76	163,87	163,92	163,9	163,88	163,88	1 <i>6</i> 3.88	163,86
	(стандарт)	164,51		164,38	163,3,	164,24	164,16	164,12	164,06

Испытания на износ электроискровых покрытий при нагрузке 60 кгс

Металлотермическое восстановление хлоридной шихты в совокупности с методом механического легирования способствует образованию гомогенного порошкового сплава, легированного различными добавками (Ti, Nb, Ta, W, V, Mo, AI или др.) или упрочненного ультрадисперсными частицами оксидных фаз (AI₂O₃, ZrO₂ или Y₂O₃). Оптимальными параметрами механического легирования порошков в мельнице атриторного типа являются: скорость вращения оси аттритора -330-420 об/мин; диаметр загружаемых шаров Ф6 мм; соотношение шаров к массе шихты – 18:1; продолжительность процесса 20-25 часов[25,26].

Сочетанием этих методов созданы уникальные по составу и свойствам порошки (NiCr-ZrO₂/Y₂O₃; TiC-WC-NiCr; Co-Ni-Cr- ZrO₂; NiCr-La₂O₃; Ti-Ni-Co- Y₂O₃; NiCr-Cr₃C₂; NiAI-TiB₂ и др), получение которых практически невозможно другими известными способами. Эти порошки предназначены как для изготовления деталей, так и для нанесения порошковых покрытий.

Материалы, изготовленные из указанных порошков, могут быть успешно применены в конструкциях энергетических систем, работающих при высоких температурах, под воздействием статических и динамических нагрузок в сильно агрессивных газовых средах. Ожидается увеличение надежности и длительности службы таких конструкций на 25-30%.

Использование таких порошков в качестве материала для порошковых покрытий позволяет получить покрытия с высокой равномерностью распределения компонентов. Они выгодно отличаются от применяемых в настоящее время механических смесей отдельных порошков, которые ввиду их различных удельных масс и текучести, при газопламенном (в том числе и плазменном) напылении распределяются неравномерно и способствуют получению слоистой структуры.

Научно-технологические исследования компаний, ведущих производящих композиционные материалы, направлены на получение порошков частиц ультрадисперсных или нанокристаллических измерений. Механическое измельчение материалов является значительным ресурсом этой отрасли промышленности. В данном случае возможно достичь такого уровня физико-механических свойств, ЧТО практически невозможно традиционными технологиями.

Механическое диспергирование металлических и керамических порошков (TiNi, TiC, NiAI, WC-Co, карбид бора и др.) нами осуществлено в магнитно-вихревой мельнице (рис.11).



Рис.10 Высоко -энергетическая мельница аттриторного типа



Рис.11. Магнитно-вихревая мельница

За счет взаимного столкновения цилиндрических тел (0,9 – 1,1 мм) во вращаючимся магнитном поле (n=8000 об/мин), порошки фракции 350 – 1500 мм в течении 30 – 60 мин диспергируются до 5 мкм и, при этом исключается их загрязнение посторонними примесями. В данном случае, предел прочности образцов на изгиб достигает 4500 МПа, а ударная вязкость – 0,5 ндж/м². Указанный уровень позволит производителям повысить одновременно прочность и вязкость изделий, изготовленных из твердых материалов.

В настоящее время в лаборатории продолжаются работы по разработке и получению композиционных порошков широкого спектра.

Литература

- 1. ChubA.V., GorshkovA.V., etal. Method for the extraction of tungsten from the ungstencontaining material. – Rept. Of the "Solikamsk Manganese Plant", 2007;
- 2. M.A.Meyers, A.Mishra, D.J.Benson "Mechanical properties if nanocrystalline materials" Progress in materials science 51, 427-556, 2006.
- Николаев Ф.И., Майоров В.Г. Технология отходов твердосплавного материала с получением соединений кобальта и вольфрама. Информация ИХТРЭМС КНЦ, 2007
- 4. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов.Изд.»Наука»,1966
- 5. Фурман А.А., Рабовский Б.Г.-Основы химии безводных хлоридов. Изд.»Хмия», 1970
- 6. Фурман А.А.- Неорганическиехдориды. Изд.»Химия», 1980А. Коршунов Б.Г.,
- 7. Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М., Металлургия, 1970.
- 8. Картвелишвили Ю.М., Мириджанашвили З.М. и др.- «Способ получения хлористого марганца», Авт.свидетельство .№539740, 1975.
- 9. Картвелишвили Ю.М., МириджанашвилиЗ.М.и др.- «Способ получения безводного хлорида хрома», Авт.свидетельство №
- Картвелишвили Ю.М, МириджанашвилиЗ.М.и др.- «Получение хлорида марганца из некондиционного марганцевого сырья». Материалы 1V Всесоюзного совещания. »Металлургия марганца» Москва, 1986
- 11. Kartvelishvili J., .Mirijanashvili Z. and etc "Method of Receiving Metal Aluminium", A ", Authorship Certificate, "Not for Publication", #3545468, 1987
- 12. МириджанашвилиЗ., ПуларианиЮ., ГарибашвилиВ., Цикаридзе З. Исследование термодинамических характеристик и термических эффектов хлорирования вольфрамсодержащих отходов. Журнал национальной АН Грузии «Наука и технологии»., №10 12, 2011. с.74-79
- 13. M.A.Meyers, A.Mishra, D.J.Benson "Mechanical properties ifnanocrystalline materials". Progressin materials science 51, 427-556, 2006.
- 14. Тугоплавкие металлы. Книга под редакиейГ.В.Самсонова. Изд.»Наукова Думка»,Киев,1970, с.16
- 15. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких материалов. М., Металлургиздат, 1967
- 16. A. Mikeladze, M. Antadze et al Development of New Nanocrystalline Hard Metals. 3rd ISTC Korea Workshop on Materials Science.Chang-Won, Korea, 2004

- Garibashvili V., Mirijanashvili Z.et al Manufacturing of Dispersion-Strengthened Powders for Refractory, Wear Resistant Coatings by Mechanical Alloyng. V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. INCOME, Novosibirsk, Russia, 2006
- 18. Mikeladze A., Gatschetschiladze A. et al. Elaboration of nanocrystalline metal-ceramic for functional layers of solid oxide fuel cells. Energy, #4(28), 2003
- 19. Mikeladze A. New Technology for the Manufacturing of Nanocrystalline Materials. Conf. on Nanotechn.IEEE-NANO 2002 Aug, 26-28, 2002. Washington DC.
- 20. Kandelaki A., Rukhadze L. Patent of Georgia. "Way of reception Ni and Co", 2007.
- 21. Gabunia D., Gachechiladze A., Mikeladze A. Obtaining Opportunities of Boron Carbide Powders Based Hetero-Modulus Ceramics. Micro et Nano Scientiae Mare Magnum. XIV International Clay Conference. June 14-20, 2009. Italy.
- 22. Kartvelishvili J., Garibashvili V. and ets "The Preperation Processes of Compozite Powders with Nickel-Chromium Base", Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 153, #2, 1996.
- 23. Kartvelishvili J., Garibashvili V. andets "Development of the Production Technology of Composite Powders for Heat and Wear Resistings and Research of the Coatings". The Attachment to the Magazine, "Aviation Industry", #3, 1987.
- 24. Kartvelishvili J., Mirijanashvili Z. and etc –"Receiving of Metal Powder from Processed Rickling Solutions of MettalurgyIndustry,"Collection of works of International Conference New processes and materials in powder metallurgy, Kiev, 1997.
- 25. Гарибашвили В., Мириджанашвили З., Ш.Накаидзе., В.Габуния Получение порошкового жаропрочного материала с применением технологий металлотермического восстановления и механического легтрования. Журнал национальной АН Грузии «Наука и технологии»., №10 12, 2005. с.82-87
- 26. Mirijanashvili Z.,Garibashvili V., Gabunia V.. Manufacturing of Dispersion-Strengthened Powders for Refrectory, Wear Resistant Coatings by Mechanical Alloying. V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying.INCOME 2006, Novosibirsk, Russia.

F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science Tbilisi 0160, Georgia E-Mail: v.garibashvili@gmail.com

РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

н.п.кекелидзе

Введение

Одной из важнейших задач современного неорганического материаловедения является создание высокоэффективных радиационно-стойких электронных материалов.

Первостепенной и принципиально важной проблемой освоения космоса является разработка малогабаритных и высокоэффективных электронных приборов и источников энергии. Указанная проблема может быть успешно решена лишь с помошью полупроводниковых материалов и приборов, созданных на их основе. Однако как в космосе, так и в других экстремальных условиях, эти материалы и приборы подвергаются жесткому облучению, что вызывает изменение их параметров, а часто, и выход из строя, резкое снижение эффективности исследований и связано с огромными финансовыми затратами.

Кроме космоса важнейшей областью применения радиационно-стойких материалов и приборов на их основе являются наземные ядерные установки, атомные электростанции, ядерные реакторы, ускорители, атомные подводные лодки, ледоколы, ракеты, склады радиационных отходов, а также радиационно загрязнённые территории и др. Среди них исключительно важное значение имеет Чернобыль и Фукушимо.

Сегодня особенно большое внимание уделяется созданию таких радиационностойких материалов, которые выдерживают исключительно большие дозы (флуенсы) облучения. Подобная ситуация возникает при межпланетных полётах, на коммуникационных спутниках, пребывающих длительное время на орбитах, при излучении выбросов большого количества заряжённых частиц и электромагнитной радиации с поверхности солнца, при зондировании хвостов комет и др.

После Чернобыльской аварии и катастрофы Фукушимо особенно остро встал вопрос создания роботов, начинённых высокорадиационно-стойкими полупроводниковыми приборами.

Технология

В эффективных электронных материалах InAs-InP нами, с сотрудниками, было открыто т.н. двухмодовое поведение колебаний решетки твёрдого раствора [1], которое указывает на сохранение индивидуальности подрешёток InP и InAs в твёрдом растворе. Наши результаты были подтверждены в Кларендонской лаборатории в Оксфорде [2], в ядерном исследовательском центре в Сакле (Франция) [3], так же, как и в новой работе[4].

На основе отмеченного открытия нами, с сотрудниками, были разработаны новая концепция и новая технология и созданы радиационно-стойкие материалы, которые практически не претерпевают ощутимых изменений, даже после жёсткого облучения огромными потоками. Заметим, что с применением твёрдых растворов InP-InAs можно создать важнейшие полупроводниковые приборы, в том числе: фотоэлементы, лазеры, фотодиоды, некогерентные излучатели и приёмники, датчики, транзисторы, генераторы Ганна и др. Твёрдые растворы InP-InAs позволяют конструировать приборы с почти «непрерывными» параметрами, допускают полную смешиваемость компонентов для всех составов. В них не искажается характер прямых оптических переходов.

Достигнутые нами результаты являются следствием обширных исследований, часть которых отображена в работах [5-9].

Эксперимент

Монокристаллы InAs, InP и твёрдых растворов InAs-InP были получены с помошью модифицированной зонной плавки. Легирование осуществлялось до концентраций примесей 1.10¹⁹ см⁻³.

Измерения электрических и оптических свойств проводились в интервале температур 4.2-300К, а термоэлектрических и тепловых свойств-300-700К. Кристаллы облучались в основном быстрыми нейтронами до флуенсов 2.10¹⁸ н/см², а также высокоэнергетическими электронами (50МэВ) и частично электронами с энергией 3 МэВ, 7.5 МэВ.

В литературе приведены работы по улучшению радиационной стойкости материалов [10-16]. Однако исключительно мало данных для больших доз облучения. К тому же, нами разработаны и применены совершенно новый принцип и новая технология. Необходимо отметить, что часть результатов нами была получена ранее и описана в изобретении с грифом " секретно"(№89035, 1975, СССР). Работа была выполнена по заданию военно-промышленного комплекса СССР. В настоящее время работу можно применить для мирных целей.

Радиационно-стойкий электрический материал

На рис.1 представлена температурная зависимость концентрации электронов в монокристалле InP до (1) и после (2) облучения потоком быстрых нейтронов Φ =2.10¹⁸ н/см².



Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока (*n*) от температуры для кристалла InP ($n_0=3\cdot10^{16}$ см⁻³): 1- до облучения, 2- после облучения быстрыми нейтронами ($\Phi=2\cdot10^{18}$ н/см²).

Видно, что после облучения резко меняются свойства материала. Как показывает анализ, после облучения в кристалле образуются радиационные дефекты с глубокими энергетическими уровнями, которые играют роль центров захвата электронов. В результате, концентрация электронов резко падает (примерно на три порядка). Измерения показывают, что подобная картина наблюдается и в материале *p*-типа. Важно подчеркнуть, что отмеченное поведение характерно практически для всех полупроводниковых материалов. Разными исследователями показано, что после облучения, напр., кристаллов кремния и арсенида галлия, концентрация носителей может уменьшиться на пять, шесть порядков. Таким образом, полупроводник превращается в полуизолятор и электронный прибор, сконструированный на его основе, перестаёт функционировать.

На рис.2 изображена та же зависимость, но для твёрдого раствора InAs-InP состава с 80% фосфора. Видно, что хотя характер изменений сохраняется, спад концентрации носителей происходит слабее по сравнению с кристаллами фосфида индия.



Рис.2. Зависимость концентрации носителей тока (*n*) от температуры для кристалла InP (n_0 =3.6·10¹⁶ см⁻³) с добавками 20% As: 1- до облучения , 2- после облучения быстрыми нейтронами (Φ =2·10¹⁸ н/см²), 3- после отжига при 300⁰C, 4- после отжига при 400⁰C.

В материале с содержанием 30% As (рис.3) уменьшение концентрации электронов происходит ещё более слабо.



Рис.3. Зависимость концентрации носителей тока (*n*) от температуры для кристалла InP ($n_0=2.5\cdot10^{16}$ см⁻³) с добавками 30% As: 1- до облучения, 2-после облучения быстрыми нейтронами ($\Phi=2\cdot10^{18}$ н/см²).

Для сравнения на рис.4 представлены также данные после облучения высокоэнергетическими электронами с энергией 50 МэВ. Видно, что характер изменения остался прежним, однако спад концентрации носителей уменьшается.



Рис.4. Зависимость концентрации носителей тока (n) от температуры для кристаллов InP с $n_0=1,5\cdot10^{16}$ (1а и1b) и $n_0=1,18\cdot10^{16}$ см⁻³ (2а и 2b): 1а и 2а - до облучения, 1b и 2b нейтронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{18}$ H/cM^2) после облучения быстрыми И облучения высокоэнергетическими электронами энергией МэВ $\Phi = 5 \cdot 10^{17} \text{ s/cm}^2$ С 50 И соответственно.

На рис.5. представлены результаты измерений для облучённого быстрыми нейтронами арсенида индия.



Рис. 5.Зависимость концентрации носителей тока (*n*) от температуры для кристалла InAs ($n_0=3\cdot10^{16}$ см⁻³): 1- до облучения, 2- после облучения быстрыми нейтронами ($\Phi=2\cdot10^{18}$ н/см²).

Видно, что InAs проявляет противоположные свойства по сравнению со свойствами InP, как это впервые показал Окерман[17]. В отличии от фосфида индия, после облучения арсенида индия концентрация электронов в нём не уменьшается, а растёт. Вслед за Окерманом нами было показано, что InAs обладает уникальными радиационными свойствами, заключающиеся в том, что в арсениде индия облучение **при любых условиях** увеличивает концентрацию электронов. Наши результаты подтверждены Валуклевичем[18] и Герстенбергом[19]. Мы облучали кристалы InAs быстрыми нейтронами, высокоэнергетическими электронами (50МэВ), а также
электронами с энергиями 3 МэВ, 7.5 МэВ и ионами; меняли дозу облучения и температуру облучения, способ выращивания, тип и степень легирования (в широких пределах -от $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ до 10^{19} см⁻³ и неизменно обнаруживали, что в результате облучения в кристаллах InAs рождаются «радиационные доноры», роль которых играют междуузельные атомы мышьяка.

На рис. 6 изображены те же зависимости, но для твёрдого раствора с 90%-ым содержанием мышьяка.



Рис.6. Зависимость концентрации носителей тока (*n*) от температуры для кристалла InAs ($n_0=1.5\cdot10^{16}$ см⁻³) с добавками 10% Р: 1- до облучения, 2- после облучения быстрыми нейтронами ($\Phi=2\cdot10^{18}$ н/см²).

Общий характер свойств сплава остаётся таким же, как и в случае арсенида индия, но рост концентрации электронов значительно замедляется.

В основу создания радиационно-стойких материалов легли обнаруженные нами в твёрдых растворах InAs-InP радиационные процессы, имеющие противоположные направления. Как было отмечено выше, подрешётки InAs и InP сохраняют свою индивидуальность и в твёрдом растворе. Облучение в подрешётке InAs твёрдого раствора, равно как и в исходном соединении, рождает доноры и концентрация электронов начинает расти, а в подрешётке InP происходит обратный процесс– с облучением концентрация резко уменьшается.

На основе обнаруженного эффекта был разработан новый принцип и новая технология создания радиационно-стойких материалов. Ввиду того, что в твёрдых растворах InAs-InP реализуется исключительное сочетание двух подрешёток, в которых во время облучения развиваются противоположно направленные процессы, естественно, можно считать, что при определённых составах сплавов установится равновесие и произойдёт автоматическая взаимная компенсация процессов и «самозалечивание» материала, приводящее к радиационной стойкости.

Нами и была реализована отмеченная ситуация. Мы вырастили монокристаллы твёрдого раствора InAs-InP необходимого состава. На рис.7 представлена зависимость электропроводности сплава от потока облучения быстрыми нейтронами (1). Для сравнения приведена также зависимость для кремния (2).



Рис.7. Зависимость электропроводности твёрдого раствора $InP_xAs_{1-x}(1)$ и Si (2) от дозы облучения быстрыми нейтронами.

Приведённые результаты чётко демонстрируют, что электропроводность, точнее, важнейший параметр всех полупроводниковых материалов и приборов-концентрация носителей тока, практически не претерпевает изменения даже после облучения огромными потоками жёсткого облучения $\Phi = 2 \cdot 10^{18}$ н/см², тогда как электропроводность «главного» материала полупроводниковой микро- и оптоэлектроники-кремния падает на несколько порядков, превращаясь в полуизолятор.

Таким образом, можно заключить, что предложенная нами технология позволяет создать высокоэффективные электронные материалы, которые смогут выдержать очень большие дозы жёсткого облучения.

Радиационно-стойкий оптический материал

Используя выявленные нами в твёрдых растворах взаимнокомпенсирующие радиационные процессы, можно создать материалы, основные оптические параметры которых практически не меняются после жесткого облучения.

В результате того, что в арсениде индия облучение ведёт к росту концентрации электронов, мы должны наблюдать проявление эффекта Бурштейна, т.е. смещение края оптического поглощения в сторону больших энергий. Отмеченное явление демонстрируется на рис.8, где приведены данные для кристаллов InAs, облучённых электронами с энергией 3 МэВ.



Рис.8. Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения (*K*) в области края для кристаллов InAs с исходной концентрацией электронов $n_0=2.7\cdot10^{17}$ см⁻³: 1- до и 2-после облучения электронным потоком $\Phi=7\cdot10^{17}$ э/см².

Из рис. 8 четко видно, что облучение кристаллов *n*-InAs потоком быстрых нейтронов рождает эффект Бурштейна. Увеличение дозы облучения вызывает дальнейщее смещение края в сторону больших энергий (Рис.9).



Рис.9 Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения (*K*) в области края для кристаллов InAs: 1-до облучения, 2-после облучения электронами потоком $\Phi = 7 \cdot 10^{17}$ э/см², 3-после облучения потоком $3 \cdot 10^{18}$ э/см².

Как отмечалось выше, в твёрдом растворе подрешетка InAs сохраняет свои индивидуальные свойства и, на самом деле, в твёрдом растворе InAs-InP, близкому по составу к арсениду индия, облучение также вызывает смещение края оптического поглощения к большим энергиям (рис.10), однако сдвиг края меньше, чем в арсениде индия.



Рис.10. Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения (*K*) в области края кристаллов твёрдого раствора $InP_{0.1}As_{0.9}$ с $n_0=3.5\cdot10^{16}$ см⁻³: 1-до облучения, 2-после облучения электронами потоком $\Phi=2\cdot10^{18}$ у/см².

На Рис.11 представлена зависимость коэффициента оптического поглощения в области края от энергии фотона до и после облучения кристалла фосфида индия.



Рис.11. Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения (*K*) в области края кристаллов *n*-InP с n_0 =1.1·10¹⁶ см⁻³: 1-до облучения, 2-после облучения электронами потоком Φ =5.9·10¹⁷э/см².

Из рисунка видно, что в данном случае осуществляется обратный эффект: радиация вызывает смещение края оптического поглощения в сторону низкой энергии. Отмеченное явление вызвано флуктуацией заряжённых радиационных дефектов, которая ведёт к появлению хвостов плотности состояний и к некоторому «сужению» ширины запрещённой зоны.

Как и вслучае подрешётки InAs в твёрдых растворах близких по составу к InAs, подрешётка InP сохраняет свои свойства в твёрдом растворе с содержанием 80% фосфора. Мы также наблюдаем чёткое смещение края (точнее, его длиноволновой части) в область низких энергий, что хорошо демонстрируется данными, приведёнными на рис.12.



Рис.12. Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения (*K*) в области края кристаллов InP_{0.8}As_{0.2} с $n_0=3.8\cdot10^{16}$ см⁻³: 1-до облучения, 2-после облучения электронами потоком $\Phi=1\cdot10^{17}$ э/см².

Сдвиг края ослабевает по мере уменьшения содержания фосфора в твердом растворе. Величина смещения краев зависит от исходной концентрации электронов в материале.

Такие же процессы выявлены в кристаллах, облучённых высокоэнергетическими электронами с энергией 50 МеВ и быстрыми неитронами потоком $\Phi = 2 \cdot 10^{18}$ н/см².

Подбирая состав твердого раствора и исходную концентрацию легирующих доноров, был получен материал, в котором важнейщий оптический параметр материала-край оптического поглощения, практически не меняется после облучения.

Радиационно-стойкий термоэлектрический материал

Как известно, основной параметр термоэлектрических преобразователейтермоэлектрическая эффективность -определяется соотношением:

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{X}$$

где *α* - коэффициент термо - Э.Д.С. (коэффициент Зеебека).

 σ - электропроводность,

Х - теплопроводность.

Естественно, при облучении все указанные величины претерпевают значительные изменения, приводящие, как правило, к спаду Z. Однако с помощью разработанной нами технологии можно добиться принципиального улучшения ситуации. Для этой цели необходимо вырастить сплав, близкий по составу к арсениду индия. В указанном сплаве с облучением электропроводность σ будет расти, а теплопроводность X будет уменьшаться в результате появления дополнительного механизма рассеяния фононов на радиационных дефектах. В результате величина σ/X значительно увеличится с облучением. Уменьшение теплопроводности будет усиливаться также в результате наличия рассеяния фононов на неоднородностях сплава. Применение кристаллов InP и сплавов, близких к нему по составу, не дают положительных результатов, так как в этих случаях электропроводность падает с облучением на несколько порядков, перекрывая все другие эффекты и вызывая резкое уменьшение термоэлектрической добротности.

Как показали выполненные измерения коэффициента Зеебека α , как в InAs, так и в InP, равно как и в сплавах, уменьшается после облучения, создавая тем самим серьезные проблемы. Последнее усиливается еще и тем, что параметр α возведен в квадрат.

Однако в экпериментах наблюдается, что коэффициент термо-ЭДС изменяется с облучением слабо, тогда как электропроводность может расти на несколько порядков.

Таким образом, подбирая состав твердого расвора и степень легирования, можно получить сплав, при облучении которого рост σ/X превзойдет, или, по крайной мере, скомпенсирует α^2 .

Сконструированные на основе подобных сплавов термоэлектрические генераторы можно разместить вблизи активных зон атомных электростанций, ядерных реакторов, на ракетах, космических аппаратах и др., где они могут играть роль эффективных преобразователей тепловой энергии.

Заключение

Разработаны новый принцип и новая технология и созданы радиационно-стойкие материалы, выдерживающие большие потоки жесткого облучения ($\Phi \ge 2 \cdot 10^{18}$ н /см²).

Литература

- N.P. Kekelidze, G.P. Kekelidze, Z.D. Makharadze. J.Phys.Chem.Sol., vol.34, Issue 12, pp.2117-126, 1973
- 2. R.J.Nicholas et.al. J.Phys.C.: Solid St.Phys., vol.13, pp. 899-910, 1980
- 3. N.Talwar et al. J.Phys.C.: Solid St.Phys., vol.13, pp. 3775-93, 1980
- 4. D.J. Lockwood at al. J. Appl. Phys. 102, 03351, 2007
- 5. N.P. Kekelidze, G.P. Kekelidze, "Radiation Defects and Radiation Effects in Semiconductors, ser. 31 London, 1976
- 6. N.P. Kekelidze, G.P. Kekelidze. "Radiation Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Oiso, Iapan, 1980
- 7. G.P. Kekelidze, N.P Kekelidze, D.G. Kekelidze at al. Georgian Engineering News. #4. 2004
- N. Kekelidze, D. Kekelidze., L. Milovanova, E. Khutsishvili, Z .Davitaya,
 B. Kvirkvelia, D. Khomasuridze. Acta Physica Polonica A., p.27, 2011
- 9. N.P. Kekelidze., G.P Kekelidze. Inst. Phys. Conf. Ser., 1, 387, 1977
- N.Kolin, D.Mercurisov, S.Soloviev. Physics and Technique of semiconductors, vol.37, #2, 2000
- 11. Н.Г Колин, В.Н, Брудный, Д.И Меркурисов, В.А Новиков. ФТП, т. 39, вып. 5, 528, 2005
- 12. Н.Г. Колин, В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев. ФТП, т. 39, вып. 4, 409, 2005
- V.M. Boyko, V.T Bublic, M.I. Voronova, N.G Kolin, D.I. Mercurisov, K.D Sherbachev. Physica B:, vol. 373, 82, 2006
- A. Cesca, G. Gasparotto, V. Mattei, F. Rampazzo, B. Boscherini, F.Fraboni, G. Priolo, F.Ciatto, D. Acapito, C. Bocchi. Phys. Rev., vol.68, 2003
- C. Carmody, H.Tan, C.Jagadish, O.Douheret, K.Maknys, S. Anand, Y. Zou, L. Dao, M.Gal. J. Appl. Phys., 95 (2), p.477, 2004
- I. Bolshakova, I. Duran, R Holyaka, E. Hristoforou, A. Marusenkov. Sensor Letters, Vol. 5, pp.283–288, 2007
- 17. L. W. Aukerman. Phys. Rev. 115 (5), pp.1133–1135, 1959
- 18. W.Waluklewicz, J.Vac.Sci.Technol. B5{4}, pp.1062-1066, 1987
- 19. H.Gerstenberg. Phys.Stat.Sol.(a), 128, p.4831, 1991.

LEPL-Institute of Metallurgy & Material Science 15, Al. Kazbegi ave, 0160, Tbilisi, Georgia E-mail:nodar.kekelidze@tsu.ge

¹⁰B-BASED MATERIALS FOR NEUTRON-SHIELDING

L. CHKHARTISHVILI, O. TSAGAREISHVILI, D. GABUNIA

1. Introduction

One of the major challenges of our time is the creating an environment in which people would be protected from the harmful effects of ionizing radiation. The above has been confirmed once again by the strongest effects of the earthquake and subsequent tsunami that occurred in Japan last year. As a result, there were small leaks of radioactive substances and the danger of severe leakage. In the light of these developments, at the International Atomic Energy Agency (IAEA) conference it has been revised approach to the problem of nuclear safety and emergency responses to nuclear accidents.

Taking into account the existing risk, more attention should be paid to the detection of sources of different types of radiation, the measurement of fluxes of emitted elementary particles, as well as the development of facilities for radiation protection of the environment, population, and special personnel working at nuclear plants. From this perspective, a particularly important task is the protection from the neutron irradiation, which is caused by two factors. First, in nuclear weapons and nuclear energy production there are used neutron reactions and correspondingly wastes of nuclear plants also are neutron-radioactive. Secondly, the neutron irradiation is one of the most dangerous to human health and life because of the large mass of neutrons combined with the ability to penetrate deeply into the living tissues.

It follows the need in reliable neutron shields for various purposes. It is clear that the working body of any of these facilities must be made from of a material containing the isotopes of chemical elements that are most strong neutrons absorbers. For this purpose, especially suitable is the boron isotope ¹⁰B, which is characterized by high values of the capture cross section of slow, so-called thermal neutrons, which are used primarily in heavy nuclei decay chain reactions in nuclear reactors. Suffice it to say that the capture cross section of a neutron with a standard velocity of ~ 2200 m / s (according to the temperature scale of energy, thermal neutron kinetic energy ~ 0.025 eV corresponds to the room temperature 20 °C) is 3835 b, whereas for the another stable isotope of boron ¹¹B, the same value is only 0.0055 b [1]. Natural isotopic composition of boron is ^{nat}B = 19.9 % ¹⁰B + 80.1 % ¹¹B, which leads to a weighted value of the capture cross-section of 767 b. It should be noted that the ¹⁰B nuclei retain the ability of strong absorption for high-energy neutrons as well.

In addition, it should be emphasized lightness and other technologically attractive properties of the structural modifications of elemental boron and boron-rich solid compounds, such as high hardness, low electrical and thermal conductivities, resistance to high temperatures and corrosive environments, etc. This set of properties makes it a promising the making neutron shields with high technical characteristics from the materials containing high concentrations of boron isotope ¹⁰B. At present there are known number of papers on the use of ¹⁰B-based materials in containers and armors for neutron shielding of devices, equipment and vehicles, but not directly people. List of relevant quotations one can find, for example, in Review [2]. Only note that present neutron shields mostly are made from Fe – B alloys with very low boron content [3, 4].

Present work aims to study the possibilities of creating sets of materials based on 10 Bpowders, which can serve as a working body of the neutron shields designed to protect first of all people – both the general population and staff of nuclear plants. The paper is organized as follows. After this introduction (Section 1) in Section 2 it is provided an overview on existing neutron sources and biological effects of neutron irradiation. Section 3 presents the results of calculations of maximal concentrations of the ¹⁰B isotopes in structural modifications of elemental boron (crystals, amorphous material and nanophases) and various boron-rich compounds. In Section 4, the dependences of the neutron radiation penetration depth in boron-containing materials versus incident neutrons energy and the ¹⁰B isotope content are constructed. Section 5 describes the technology producing of boron powders enriched in ¹⁰B isotope, which can later be used to produce composite coatings with good neutron-protective properties. Finally, the Section 6 summarizes the main results of the present work.

2. Neutron sources and their biological effects

The overview presented in this Section is based on the text-book [5] and the IAEA [6] data. There are several fundamentally different neutron sources. Let briefly describe the operating of each of them.

• Neutron radiation of a very high intensity occurs during a nuclear weapon testing or its use in hostilities. The most dangerous neutron flux would be formed by the neutron bomb explosion, because it is a weapon that is not intended for significant infrastructural damages, but primarily to kill people and other living organisms. It should be noted that work on neutron weapons have long ceased. As for the issue of exploring the possibilities of protection against nuclear weapons in general, it is beyond the scope of our consideration.

• As for the sources of the neutron fluxes related to the peaceful (i.e., non-military) uses, among them the most important are the nuclear reactors, which are intended for the electrical power production from the heat released during a nuclear reaction or energy supply of special-engines. As in the case of nuclear weapons, nuclear reactors are operated using the neutron chain-reaction. But in the reactor it is a controllable reaction, the system does not reach the explosion-state and, therefore, and the neutron flux through the reactor protective shell is relatively weak. It is well known that heavy nuclei contain neutrons in relatively high proportion. Therefore, when they decay there are formed nuclei-fragments supersaturated with neutrons and several free neutrons. The process of decay of a heavy nucleus can be initiated by the nuclear-neutron collision: because of electrical neutrality even very lowenergy neutron is capable to achieve the nucleus vicinity, where it can be captured by the short-acting nuclear potential. The result is a creation of so-called compound nucleus which shortly decays with emission of more neutrons. The example of reactions of this type which occurs in nuclear reactors is a decay of the uranium nucleus with formation of rubidium and cesium nuclei and neutrons emission: ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{37}Rb + {}^{140}_{55}Cs + 4{}^{1}_{0}n$. So instead of a single neutron it will be arisen 4 neutrons. Additional neutrons cause the disintegration of other uranium nuclei and thus number of neutrons increases avalanchely - chain-reaction grows on. In every act of such collision the certain amount of useful heat releases which is transferred to the user. Here are some typical technical characteristics of a small nuclear reactor. From the reactor with a capacity of about 100 MW located inside a protective shell in the form of a sphere of radius ~ 100 cm, after each act of fission through the protective shell goes out at an average ~1 neutron. It corresponds to the neutron flux intensity of $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ n} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}.$

• The emergence of one more artificial source of neutron radiation is closely related to the nuclear weapons production of and the nuclear reactors operation. It is a spent nuclear fuel – a neutron radioactive waste.

• Weak artificial neutron sources are neutron generators, whose appearance is due to the fact that in recent neutron fluxes are increasingly utilized in various areas of human life and industry. These areas include: science (neutron radiography of materials, radiobiological analysis in anthropology, zoology and botany, etc), industry (oil wells logging, radioactivation analysis of rocks and deposits in the ore-processing enterprises, control of the nuclear reactor functioning, express analysis of the products under the processing, nondestructive analysis of the closed areas, e.g., during the customs inspection, etc), agriculture (determination of the proteus content in the grain crops, etc), environmental protection (detection of radioactive wastes, soil water pollutions, sediment toxins, some other hazardous and toxic substances, etc), and medicine (diagnosis of fibrous degradation, radiation therapy of cancer, etc). Depending on the purpose, neutron generators are of different types. For example, in so-called deuterium and deuterium-tritium generators, where nuclear reactions involve hydrogen heavy isotopes deuterium ${}_{1}^{2}H$ (D) and tritium ${}_{1}^{3}H$ (T), energies of the emitted neutrons are ~ 2.5 and ~ 14.3 MeV, respectively. In this case, the typical value of the integrated intensity is of about 10 n/s. In the generator of other type that uses the spontaneous decay of the heavy nucleus of californium Cf, emitted neutrons are with energies above 7.5 MeV. For scientific purposes commonly there are used neutron fluxes produced in proton accelerators with so-called photoneutron reaction in which high-energy (accelerated) protons detach neutrons from the nuclei of heavy atoms constituting the target.

• For weak neutron sources serves natural ones in the form of uranium deposits. For example, there is the reaction a spontaneous decay of uranium with formation of lanthanum and bromine and emission of 3 neutrons: ${}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{87}_{35}Br + {}^{145}_{57}La + 3{}^{1}_{0}n$.

• Extremely weak natural source of neutrons is the cosmic radiation.

Influence of radiation on a living tissue in a very complicated process. For this reason, the consequences of exposure of any kind to human health and life depend, on the one hand, on the level of exposure, and, on the other hand, on the type of radiation.

For relatively low levels of radiation energy impact on living cells is the only reason of radiation damage. In such cases, the living matter can self-regenerate and therefore weak irradiation does not lead to lasting harm. However, at high doses the rapid destruction of cells takes place. In addition, for survived but heavily damaged cells exposure can have serious and long-term harmful effects. Namely, the radiation damage of the cell nucleus can lead to the undesirable biological effects that may occur after several years or even a decade. All this is true, in particular, for neutron irradiation. We need only add that the neutron fluxes tend to provide high values of so-called linear energy transfer to living tissue. The term "linear" here means that within the corresponding energy range the parameter characterizing the irradiation effect is proportional to the irradiated energy. Quantitatively, this characteristic is determined by the energy released by radiation beam per unit length of its trajectory into the tissue. For this reason, the primary physical damage caused by neutron irradiation is more dangerous to humans than other types of damages from exposure at the same flux.

Secondary radiation damage of the tissue from heavy particles is associated with the ionization of the medium and the subsequent formation of active toxic chemicals. The mechanism of injury of this kind is following. Living tissue mainly is composed of water H₂O in the liquid state (~ 80 %), in which some gases are dissolved. Incident radiation causes the ionization of these simple molecules containing light chemical elements, like the hydrogen H and oxygen O, transforming them into pairs of positive ion H₂O⁺ and negatively charged free electron e⁻. Subsequently, these free electrons are very likely to be captured by neutral water molecules, which they turn into negative ions H₂O⁻. Pairs of molecular ions of water with

charges of both signs are unstable. Finally it leads to their dissociation into free radicals OH• and H•. Due to the presence of unpaired electrons, these simple radicals are very active chemically. They interact with molecules of another species to form some new free radicals R•, which can initiate undesirable processes in a critical biological system. It should be also noted that because of the high oxygen content in tissue exposure can lead to a different set of undesirable chemical reactions called as oxygen effect.

Typically, the flow of heavy particles is ionizing because the particles are charged. These include, for example, protons and α -particles – nuclei of hydrogen ${}^{1}_{1}$ H and helium ${}^{4}_{2}$ He, respectively. Neutron irradiation is an exception in this regard too. Because of the lack of electric charge neutrons are unable to cause a primary ionization of the tissue substance detaching electrons from water molecules. But on the other hand, due to the same electrical neutrality, they penetrate quite deeply into tissue and come in the short-range strong interaction with the charged nuclei of hydrogen atoms – protons. Neutrons detaching protons cause a secondary ionization because protons are heavy charged particles. For this reason, neutron radiation is more dangerous than other kinds of ionizing radiation – it penetrates the living tissue more deeply and causes there no less strong ionization.

Basic dosimetric quantity which characterizes the degree of exposure is the averaged absorbed dose – the total energy of absorbed radiation per unit of body weight. The unit of the absorbed dose is the Gray (Gy), Gy = J / kg. This physical characteristic cannot adequately describe the biological effects of radiation, since the nature of damage to living tissue largely depends on the type of radiation. For this reason, it was introduced the concept of equivalent dose (widely used in medicine), which by a suitable weight factors takes into account the relative shares of different types of irradiation damage (the concept of effective dose similarly takes into account the different sensitivity of the organs of the body to the given type of exposure). The unit of equivalent dose is Sievert (Sv). Since the weighting factors are dimensionless, again Sv = J / kg. For neutrons the radiation weighting factor's dependence on their energy has a complicated form. It can be approximated by the interpolation function

$$v \approx 5 + 17 \exp\left(-\left(\ln 2E\right)^2/6\right),$$
 (1)

in which neutron energy *E* is given in MeV. Permissible dose limits are introduced for so-called reference man, an adult of Caucasian race described for this purpose. For the general population the total annual dose should not exceed ~ 1, in particular for the skin ~ 50 mSv / y. For the nuclear plants staff same doses are, respectively, ~ 50 and ~ 500 mSv / y.

Neutron protective properties of a material is determined by their penetration depth l_0 . This parameter depends, on the one hand, on the concentration of centers interacting with neutrons *n* and, on the other hand, on the cross-section σ of an elemental act of interaction:

$$l_0 = 1/n\sigma.$$
 (2)

The physical meaning of the penetration depth is as follows. Let the intensity of the neutron flux incident on the sample surface is equal to J_0 . Then the flux J at the depth l will be

$$J = J_0 \exp(-l/l_0).$$
 (3)

Thus, l_0 is the distance which must to pass neutrons in the material to decrease flux value in the direction of the initial propagation in $e \approx 2.72$ -times. The neutron shield penetration depth is nothing as effective thickness of the protecting layer.

3. Maximal concentrations of ¹⁰B isotopes in boron and boron-rich compounds

It is clear that to maximize the neutron shielding properties of the solid phases of boron compounds and composites it should be used the ¹⁰B-monoisotopic material and not a material with the same chemical composition, but with a natural isotopic composition of boron. For this reason, we will assess the maximal concentration of the ¹⁰B isotope atoms as the total concentration of boron atoms in a structure n according to the formula

$$n = N/V , \qquad (4)$$

where *N* is the number of boron atoms in the unit cell, and *V* is the unit cell volume. In view only of neutron-protective properties, structural modifications of elemental boron seem to be preferable, because their *n* is expected for higher values. However, the neutron shield materials have to meet some other requirements too, such as adaptability of the material obtaining process, its mechanical strength, good adhesion to the substrate, etc. For this reason, probably a designer have to make compromises and instead of elemental boron use various boron compounds and boron-containing composites, in which the concentration of neutron-absorbing boron atoms (¹⁰B) will be reduced by the presence of other chemical elements as well as the porosity of the structure. It is not excluded that in solving of the neutron-shield problem, the recently discovered elemental boron nanostructures can play an important role. In the bare boron nanostructures, high concentration of the ¹⁰B isotope atoms may be combined with a number of new and unique physical properties.

We have calculated the maximal concentration of boron atoms in the 4 known crystalline modifications of boron, which are the α - and β -rhombohedral and α - and β -tetragonal phases. The data for these structures were taken from the monograph [7]. α rhombohedral boron is interesting primarily because its structure serves as basis for such important compounds as boron carbides and also oxide, phosphide and arsenide. Suffice it to say that the boron carbides are formed by adding about 3 carbon atoms in each unit cell of the α -rhombohedral boron crystal. Consequently, these compounds will be characterized approximately by the same concentration of boron atoms that pure α -rhombohedral boron. Among the crystalline modifications of boron the β -rhombohedral boron is believed to be a ground-state phase. Boron forms solid solutions with number of metals on the basis just of the β-rhombohedral lattice by accommodation the metal atoms within the large crystallographic voids that are inherent in this structure. For this reason, these materials will be characterized by approximately the same concentration of boron atoms. As for the tetragonal crystals of boron, those traditionally considered as a spatially periodic structures of boron atoms stabilized by the presence of certain impurities and / or structural defects. However, in recent years it was experimentally confirmed the existence of nanoscale samples of almost perfect crystals of the tetragonal elemental boron.

In addition, the maximal concentration of boron atoms we have calculated for a series of boron compounds (description of these crystalline structures was taken from the monograph [8]). We restricted ourselves to those compounds of boron, which like the structural modifications of elemental boron are characterized by the large crystallographic voids. The fact that the absorption of a neutron by the ¹⁰B nucleus yields the release of helium into a gaseous state: ${}_{5}^{10}B + {}_{0}^{1}n \rightarrow {}_{3}^{7}Li + {}_{2}^{4}He \uparrow$. For this reason, if the crystalline structure does not consist of large voids enough to accumulate and wide channels enough to smooth gas-release, the internal pressure of the helium released during neutron shield exploitation can damage it – promote the fracturing and cracking in the working part.

As an example of boron compounds with nonmetals we have examined the layered crystals of hexagonal h-BN and rhombohedral r-BN boron nitrides. In these structures, the interlayer interaction is caused by the weak van der Waals forces and for this reason, the interlayer distances there are very large (the length of the interlayer B - N bonds is 3.33 Å, which is more than twice the length of the intralayer B - N bonds - 1.45 Å), and therefore, the helium atoms can migrate quite freely between the atomic layers. As an example of boron compounds with metals Me we have considered diborides MeB₂, which also possess layered structure to facilitate the free moving of the gaseous helium to the sample's surface. In this case, the structures of boron and metal atoms layers are distinguished. They are connected via a strong chemical (covalent) bonding. For this reason, strictly speaking, diborides not belong to the layered crystals. Nevertheless, in this structure there are quite broad channels for the free movement of a monatomic gas: the distance between the boron layers usually is > 3 Å, and distances between atoms within the metal layers ~ 3 Å. More specifically, we have conducted calculations for the zirconium diboride ZrB₂. This choice is related to the fact that in this crystal intralayer bonds length between metal atoms virtually coincides with the bonds length in the pure metallic Zr. Finally, we assessed the maximal concentration of boron atoms in layered crystals of boron oxide B_2O_3 and boric acid H_3BO_3 . Of course, because of its poor mechanical properties these structures are not directly suitable in any way for the neutron shields manufacture. However, they are interesting as the most common precursor-substances for a variety of boron compounds and composites.

The crystal structures of elemental boron as well as boron-rich compounds are characterized by the presence of large crystallographic voids. For example, in the β rhombohedral boron unit cell only ~ 36.5 % of the space is filled by regular atoms. On the other hand, these structures are built mostly of slightly distorted individual or jointed or bonded with each other boron icosahedra B_{12} . These two factors cause an anomalous property of boron - compress, not expanse on melting. It is known that substances with a similar anomaly are very rare. The fact is that the boron melting process basically destroys intericosahedral bonds, while most of icosahedral clusters retain their individuality. Freely moving in liquid, the icosahedra fill the voids characteristic for the solid state what means the system compression. Therefore, if amorphous boron is considered as a solidified melt then its structure can be represented as a chaotic network with icosahedral clusters in its sites instead of individual atoms. Clearly that in this model, the concentration of boron atoms in the amorphous phase can be comparable with that in the boron crystalline phases (or even slightly exceed this value). In the real structure of amorphous boron there are found not only isolated icosahedra, but also icosahedra jointed together by an edge or a face. In addition, the structure of amorphous boron contains separated atoms, planar clusters, etc. As we pursue the goal of only to estimate the concentration of boron atoms, we adopt a simplified structural model of amorphous boron imagining it as a system of close-packed perfect icosahedra. At an average the neglecting of presence of other structural units should be compensated by that of chaotic distribution of icosahedra in space.

The diameter D of the sphere at the vertices of the icosahedron is determined from the following formula $D/d = \sqrt{(\sqrt{5}+5)/2}$, where d denotes the length of the icosahedron edges, the length of the intraicosahedral bonds. If icosahedra are assumed to be incompressible balls, calculating their volume the diameter D should added by d: $D \rightarrow D + d$. Because the volume $\pi (D+d)^3/6$ of such a ball contains 12 boron atoms, their concentration in the icosahedra is $72/\pi (D+d)^3$. To obtain an estimate of the concentration

of boron atoms in the amorphous model structure, this value must be multiplied by the volumetric close-packing factor $\pi/3\sqrt{2}$ for the identical balls. Finally, we obtain

$$n_{Amorphous} = \frac{48}{\left(\sqrt{2} + \sqrt{5} + \sqrt{5}\right)^3 d^3}.$$
 (5)

The maximal possible concentration of boron atoms in the amorphous structure has been estimated by substituting in this formula d for the equilibrium distance between a pair of interacting boron atoms, 1.78 Å, according to the quasi-classical B – B potential [9].

In addition to these three-dimensional structures of boron and its compounds, we have examined an example of elemental boron nanostructures in form of nanotubular bundles. The existence of boron nanotubes at first theoretically was predicted by Boustani et al, and then they were actually obtained (see mini-review [10]). Such nanostructures are able to provide a fairly high concentration of the neutron-absorbing boron atoms. On the other hand, they may possess some unique physical properties [11], including the important ones from the standpoint of neutron shielding. For example, from such bundles it can be woven an elastic material suitable for the manufacture of neutron-protective clothing instead of hard neutron shields. It is important to note that the boron nanotubes of any chirality are expected to be metallic, in contrast, on the one hand, the bulk semiconducting modifications of elemental boron and, on the other hand, the carbon nanotubes, some of which (depending on chirality) are also semiconducting. Therefore, the use of the boron nanobundles can help to solve the problem of neutron shielding in conjunction with the electromagnetic shielding.

An important step in determining of the concentration of atoms in nanosystems is to build an adequate geometrical model of its structure. Characteristics such as the diameter of the cylindrical surface, where atomic sites are placed, one-dimensional crystal lattice constant and the number of atoms per corresponding unit cell for boron nanotubes can be analytically found within the conventional geometrical model of carbon nanotubes adapted for the case of boron [12] considering the tube as the result of wrapping the fragment of the certain atomic sheet into a cylinder. However, this model is not suitable for ultra-small nanotubes, which are more sensitive to the difference between the real polyhedron-shape of a nanotube from the ideal cylindrical-curved one. But, for the neutron shield just the small radius nanotube bundles are of main interest because they are denser.

Based on two assumptions that in boron nanotubes (1) the lengths of all bonds are equal and (2) all atoms are placed on the same cylindrical surface, Lee, Cox and Hill proposed socalled idealized geometric model [13]. The model is idealized in the sense that the tube surface tessellation method used leads to the equivalency of all the atomic sites and all bonds. An idealized model constructed for nanotubes with arbitrary chiral indices leads to a system of explicit, but transcendental equations and, therefore, the calculation of their geometrical parameters for given indices is too tedious numerical procedure. At the same time we introduced another version of polyhedral model for non-chiral boron structures - zigzag and armchair nanotubes [14]. The method of tessellation used took into account the cylindrical symmetry of the structure – the surface of the corresponding boron sheet had been broken only along bonds those are parallel to the tube axis. The model has demonstrated the ability of an analytical representation of the nanotube diameter and one-dimensional lattice constant through the bond lengths and indices. For this reason we call our model as analytic polyhedral model. Note that such geometrical model does not describe the expected from the ab initio calculations buckling surfaces of the boron nanotubes. However, such buckling should be small enough that it almost does not affect the estimates of the concentration of atoms in the nanotubular structures of boron. In order to maintain analytic expressions for the main geometrical parameters in the case of boron chiral nanotubes, further from the above mentioned relations the interpolation formulas for nanotube diameter $D_{(n,m)}$ and one-dimensional lattice constant $L_{(n,m)}$ have been constructed [15]:

$$\frac{D_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{1}{2\sin(\pi/2n)} \sqrt{3 - \frac{m}{n} \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2(\pi/2n)}\right)} , \qquad (6)$$
$$\frac{L_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \sqrt{1 - \frac{m}{n} \left(1 - \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2(\pi/2n)}\right)\right)} , \qquad (7)$$

where $d_{(n,m)}$ is the bond length in a chiral nanotube, while n = 1,2,3,... and $0 \le m \le n$ are its indices. Here, for the elimination of divergences at n = 1 the Kronecker symbol δ_{n1} is introduced. These formulas coincide with the exact ones for zigzag and armchair nanotubes at the limit values of the index m, respectively, m = 0 and m = n. The number of atoms $N_{(n,m)}$ per unit cell of boron nanotube of any chirality is determined only by the index n:

$$N_{(n,m)} = 2n . \tag{8}$$

It should be noted that in a few of boron "nanotubes" with ultra-small diameters the coordination number of atoms is less than 6, what contradicts the geometric model accepted. For example, zigzag "nanotube" (1,0) is a flat zigzag atomic chain, in which the kink angles are exactly equal to $\pi/3$. Because of this, each atom in addition to 2 bonds with nearest neighbor atoms in the chain forms 2 bonds which are parallel to the tube axis. So, the coordination number of atoms in this structure is 4. Essentially it is a tape constructed from the close packed pair of atomic chains. Armchair "nanotube" (1,1) is also a flat zigzag atomic chain, in which, however, kink angles exceed $\pi/3$. Therefore, in this case, two additional bonds cannot be formed and the coordination number of atoms remains 2. It is not hard to guess that the most stable state corresponds to a simple linear chain (i.e., with the kink angle limiting value of π). Armchair "nanotube" (2,2) can be represented as a linear chain of regular tetrahedra with boron atoms at the vertices, which are jointed to each other by edges perpendicular to the tube axis. The coordination number of atoms in this structure equals to 5. Despite the fact that coordination of these degenerate forms is reduced, the above formulas "work" for them. Isolated degenerate forms of course cannot be realized. However, together they can form an ultra-nanoscale fibers or bundles restoring the missing bonds. Besides, a degenerate nanotubular structure can serve as the core of boron multiwalled nanotubes.

The above formula for the boron nanotubes diameter $D_{(n,m)}$ determines the diameter of the cylindrical surface, where are placed the centers of atoms. In the calculation of complex geometries of boron nanotubular forms, one should take into account that nanotubes' inner and outer diameters differ from $D_{(n,m)}$: they equal to $D_{(n,m)} - d_{(n,m)}$ and $D_{(n,m)} + d_{(n,m)}$, respectively. Calculations of the concentration of boron atoms in boron nanobundles n_{Bundle} is easier to implement within the analytical geometric model. Concentration of atoms in the (n,m) isolated boron nanotube is equal to $N_{(n,m)}/\pi (D_{(n,m)} + d_{(n,m)})^2 L_{(n,m)}$. To determine the value of n_{Bundle} , this quantity should be multiplied by the factor $\pi/2\sqrt{3}$ of close-packing of parallel cylinders in a bundle. As a result, we obtain

$$n_{Bundle} = \frac{4n}{\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{2\sin(\pi/2n)} \sqrt{3 - \frac{m}{n} \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2(\pi/2n)} \right)} \right)^2 \sqrt{1 - \frac{m}{n} \left(1 - \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2(\pi/2n)} \right) \right)} d_{(n,m)}^3$$
(9)

In real bundles, boron nanotubes are likely to be jointed with each other, what increases their density. On the other hand, their distribution is chaotic, which should reduce the density. Using the above formula at $d_{(n,m)} \rightarrow d \approx 1.78$ Å for most bundles of small boron nanotubes we ignore both these effects assuming that they compensate each other.

In principle, it is possible to limit the concentration of boron atoms by their concentration in the close-packed "crystal" built from the boron atoms. We emphasize that this is purely hypothetical object that is not confirmed experimentally. If an atom of boron is considered as a sphere of diameter d, its volume would be equal to $\pi d^3/6$. It corresponds to the concentration of atoms of $6/\pi d^3$. Multiplying this value by the volumetric close-packing factor $\pi/3\sqrt{2}$, we obtain the desired quantity:

$$n_{Close-packed} = \sqrt{2} / d^3.$$
⁽¹⁰⁾

Table. Concentration of boron atoms in structures of boron and boron-rich compounds.

Structure	n, cm ⁻³
Boric acid H ₃ BO ₃	$1.40 \cdot 10^{22}$
Bundle of (2,1) B-nanotubes	$2.73\cdot 10^{22}$
Zirconium diboride ZrB ₂	$6.47 \cdot 10^{22}$
Amorphous B	$1.23 \cdot 10^{23}$
β -rhombohedral B, Solid solutions of metals	$1.27 \cdot 10^{23}$
α -tetragonal B	$1.29 \cdot 10^{23}$
β-tetragonal B	$1.30 \cdot 10^{23}$
Boron oxide B_2O_3	$1.34 \cdot 10^{23}$
α -rhombohedral B. Carbides and other B-compounds	$1.37 \cdot 10^{23}$
Bundle of (2.0) B-nanotubes	$1.65 \cdot 10^{23}$
Layered boron nitrides h-BN and r-BN	$1.65 \cdot 10^{23}$
Bundle of (2.2) B-nanotubes	$2.05 \cdot 10^{23}$
Bundle of (1.0) B-nanotubes	$2.19 \cdot 10^{23}$
Bundle of $(1,1)$ B-nanotubes	$2.36 \cdot 10^{23}$
"Close-packed" B	$2.51 \cdot 10^{23}$

The results of calculations are summarized in the Table. Let note main features revealed. First, the concentration of B atoms in all three-dimensional boron modifications (4 crystalline and 1 amorphous) are almost the same: $(1.23 - 1.37) \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Second, the concentration of boron atoms in certain boron compounds can be comparable (e.g., boron oxide B₂O₃) to that in the structures of elemental boron or even exceed it (e.g., layered boron nitrides h-BN and r-BN). This result once again underlines the effect of the large voids in the three-dimensional all boron structures. Third, the concentration of atoms in bundles of small-diameter boron nanotubes is expected to be higher than in solid-state structures, near the limit achievable in hypothetical close-packed crystal. From these estimates it imply that the

physical-technical parameters of the boron-containing materials designed for the neutron shield is sufficient to evaluate in the range $n = (1 - 25) \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

4. Neutron flux penetration depth in boron containing materials

In general, standards for determining the cross-sections of neutrons with the nuclei of isotopes of various chemical elements are clearly established [16]. National Nuclear Data Center (NNDC) at the Brookhaven National Laboratory, USA, deals with a world scale collection and comparison of such data. Nuclear Energy Agency (NEA), Cross Section Evaluation Working Group (CSEWG), Working Party on International Nuclear Data Evaluation Co-Operation (WPECO) and other international bodies, as well as National Libraries evaluating the nuclear data serve for this center as the sources of information. In this work we are using the Japanese Evaluated Nuclear Data Library's (JENDL's) data for stable boron nuclei updated in the past year [17].

As noted above, in nature there are two stable isotopes of boron ¹⁰B and ¹¹B, nuclei of which differ only by a neutron. But, this is enough for a radical difference in their ability to interact with the neutron fluxes. ¹⁰B isotope interacts with neutron through three processes: elastic scattering, inelastic scattering and capturing (non-elastic interaction). As for the ¹¹B nucleus, for it the third channel of interaction absents. There are evaluated the cross-sections values for all these interactions, as well as total cross-sections separately for the nuclei ¹⁰B and ¹¹B, depending on the incident neutron energy in a very broad range of $10^{-5} - 10^7$ eV. It is interesting to note that similar function can also be used to determine experimentally boron content in the composite materials with complex structure [18].

As shown by recent critical developments in nuclear energy sector, it is important to ensure the neutron protection for a wide range of neutron energies, not only for thermal neutrons. Therefore, the above dependences should be analyzed in the entire range of energy, in which the cross-sections were measured. We conclude that for neutron of almost any energy from this range, the total cross-section of interaction with the ¹⁰B nucleus is clearly superior to that with the ¹¹B nucleus. This superiority is entirely due to the neutron capture by ¹⁰B nucleus, which in the case of the ¹¹B nucleus absents. In addition, the total cross-section of neutron interaction with ¹⁰B nucleus is mainly determined by the neutron capture by this nucleus. Since the capture cross-section of a particle is inversely proportional to its momentum, it turns out that total cross section of the neutron interaction with a ¹⁰B nucleus should be nearly inversely proportional to the neutron momentum, i.e. square-root of the neutron energy

$$\sigma/\sigma_0 = \sqrt{E_0/E} \,. \tag{11}$$

Here σ_0 is the total cross-section of the ¹⁰B nucleus–neutron interaction at fixed neutron energy E_0 . Based on the foregoing, we introduce the following two approximations:

– Neglecting the total cross-section of neutron interaction with the ¹¹B nucleus as compared with that with the ¹⁰B nucleus, we mean that a boron-containing material used for neutron shielding always is ¹⁰B-monoisotopic. Otherwise, the neutron penetration depth calculated for the ¹⁰B-monoisotopic material should be divided on the relative content of this isotope. For example, if boron is of natural isotopic composition the divisor equals to 0.199. (This approach is essentially similar to the introduction of a "boron equivalent" concept for some material that is a term widely used in nuclear techniques. Let $\sigma_{\rm B}$ and $\sigma_{\rm Z}$ are the cross-sections of thermal neutron capture by boron B and by a chemical element Z of natural

isotopic compositions, and A_B and A_Z are their correspondingly weighed atomic masses, respectively. Then, so-called conversion factor f_Z for the Z element equals to the ratio $\sigma_Z A_B / \sigma_B A_Z$. If x_Z is a relative concentration of Z element in the material, then one can immediately calculate boron equivalent (BE) of Z element in material under the consideration, $BE_Z = f_Z x_Z$. For example, a boron equivalent of the nuclear reactor control rods, which usually are made from graphite, is defined as the sum of partial boron equivalents of all impurities, including boron, but excluding carbon, which is not an impurity for graphite.).

– Dependence of the total cross-section of the boron nucleus–neutron interaction on the neutron energy on a logarithmic scale is described by the line, whose slope and ordinate axis intercept length equal to $-\frac{1}{2}$ and 2.783, respectively:

$$\lg \sigma \approx -\frac{1}{2} \lg E + 2.783.$$
 (12)

The implication here is that the units of cross-section and energy are b and eV, respectively. The intercept length value is based on the fact that for the "room temperature" neutron flux, i.e. with neutrons energy of $E_0 \approx 0.025 \,\text{eV}$, the total cross-section of interaction with the ¹⁰B nucleus is $\sigma_0 \approx 3835$ b.

In a logarithmic scale, the dependence of the neutrons penetration depth as a function of their energy calculated for the material containing the maximal possible concentration of ${}^{10}\text{B}$ atoms, $2.51 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, is the line

$$\lg l_0 = \frac{1}{2} \lg E - 2.182.$$
 (13)

The implication here is that the units of penetration depth and neutron energy are cm and eV, respectively. Note that for low-energy neutrons penetration depth is rather small. For example, for the "room temperature" neutron flux $l_0 \sim 10 \,\mu\text{m}$. This means that in the neutron shields made from the boron-containing material the role of the working part plays only a thin surface layer. One can made an important conclusion that expensive ¹⁰B-isotopically enriched material should be used only for growth of the shield surface layer, whereas a much thicker substrate can be made from the same material but of natural isotopic composition. Penetration depths for neutrons of different energies can be easily recalculated for the ¹⁰B isotope concentration actual values if above formula is properly adjusted.

From the relations stated above one can find expression

$$l = \frac{1}{n\sigma} \ln \frac{J_0}{J} \tag{14}$$

determining thickness l of the material with ¹⁰B nuclei volumetric concentration of n, which the neutron flux value reduces from J_0 to J. Let take $J_0 \approx 3 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$, like the neutron flux at outer surface of the protective shell of the above described nuclear reactor. Kinetic energy of a thermal neutron (i.e. at "room temperature") equals to $E \approx 0.025 \text{ eV}$. As radiation weighting factor for such neutrons is $w \approx 5$, incident averaged effective dose of the neutron irradiation outgoing from the nuclear reactor shell within $1 \text{ y} \approx 3 \cdot 10^7 \text{ s}$ for the reference man with body surface area of ~ 10^4 cm^2 and weight of ~ 100 kg can be estimated by ~ $2 \cdot 10^3 \text{ Sv}$. Neutron shield have to reduce this value to the averaged effective dose limit of ~ 1 mSv. Therefore, we can assume $J_0/J \approx 2 \cdot 10^6$. As it was mentioned, the thermal neutron absorption cross-section by the ¹⁰B nucleus equals to 3835 b. From the corresponding concentration-dependence of the required neutron-shield thickness we can state that neutron

shield materials containing boron 10 B isotope can be produced in form of thin (~ 0.1 cm) and, consequently, light and elastic layers.

5. Using of boron-containing coatings for protection against neutron irradiation

Thus, analysis of published data confirms the effectiveness of boron of natural isotopic composition and at best a ¹⁰B-isotopically modified material for formation of composite coatings that protect the materials, products and equipment from the neutron irradiation. On the other hand, according to the results of our above evaluations, people protections against neutron radiation may be created by growing a thin coating of boron-rich compounds containing the ¹⁰B isotope, boron of natural isotopic composition or directly ¹⁰B-monoisotope on the appropriate substrate-materials. Note that in general the elaboration of coatings with predetermined characteristics is a complex scientific and technical challenge as well as one of the major problems of materials science. Currently, number methods for producing thin coatings are known. Conventionally, they can be grouped into non-thermal and thermal methods of preparation. Without going into a detailed description of these methods, we'll be restricted by a brief description of their usages for boron-containing materials.

Non-thermal methods include the using of the boron-containing organic-based special dyes. They are applied within hard for the mechanization spaces or, using different kinds of moulds when painting large surfaces, are including in the mechanization process. However, such activities require the necessary preliminary surface treatment by shot setup and cleanup. Because the spraying in the air these dyes become highly flammable and toxic components contained in dyes – dangerous to human health. In addition, these coatings have low wear resistance.

The method of detonation is often used for protective coatings against low or high temperatures and corrosion or abrasion (e.g., of various parts of nuclear reactors). Its main difference from other types of coatings is a high density (up to 95 % of the theoretical density) of the formed layer. This method is mainly applied for coating of large (up to 10 m) and fairly heavy (up to 5 tones) articles. However, such method also requires pre-cleaning of the surface by shot setup. In this case process is quite noisy and requires special soundproofing to ensure normal conditions for service personnel installing detonation coatings.

Thermal methods include spraying of the coating material by evaporation and vapor condensation in air or vacuum and thermal spray deposition processes of powder compositions. In the case of boron and boron-containing compositions, the thermal coating method can be accomplished by precipitation of boron halogenides, boron-containing materials or vapors using gas-thermal-plasma method of the coatings obtaining.

The deposition of boron halides onto thin heated up to the required temperature tungsten filaments are widely used for the obtaining of boron fibers and powders. However, this method requires heating to relatively high temperatures (about 800 - 1000 °C). Heating the surface of articles to such temperatures is difficult and for most articles simply unacceptable. It cannot be used for articles made from lower-melt materials such as aluminum. This narrows the possibilities of the method and therefore its use for coating by boron or boron-containing compositions is quite limited.

For boron-containing materials and compositions, the method of deposition and vapor condensation is also associated with some other difficulties in its implementation. First, boron-containing materials themselves have a high melting point. So to get their vapors, one needs special vacuum equipment such as facilities for electron beam melting. Chemical aggressiveness of boron-containing material in a molten state requires the use of refractory and expensive crucibles such as boron nitride. Secondly, the adhesion of the films on the surface of articles is often poor due to the differences in the thermal expansion coefficient values of coating and substrate (in this case, the surface of an article). The process of the thin coatings growth on parts of complex configuration is also associated with certain difficulties during its implementation.

In general, a powder plasma spraying coating has several advantages compared with other methods: the method is technically simple, allows to vary the boron content in the powder compositions, presents an opportunity, if necessary, to vary the temperature of the substrate surface, the initial components of the coatings are in high-temperature plasma flow for a short time. Coating process can be automated for coating in remote places applying so-called plasma pistol.

It is a fact that when applying a plasma coating on the air, the components of the boroncontaining powder composition are oxidized. Thus, such coverage should be obtained in plasma cambers with a controlled atmosphere or by using the vacuum-plasma spraying method. The main advantages of these methods are not merely the absence of oxidation of the deposited material, but also high strength bonding between the substrate and coating, the minimal possible porosity and minimal changes in the material chemical composition before and after spraying. Modern equipment allows computer control of such coatings formation process.

At the same time it should be noted that in the thermal spray coating technology or plasma method, the use of coating powders or powder compositions with a given particle sizes with the necessary fluidity to their feeding to the plasma-zone is one of the important problems.

In this regard obtaining powders of boron or boron-containing materials with a certain configuration of particles, given dispersity, high density, bulk density, fluidity that meets the requirements of the plasma technology is an urgent task.

Produced at the present time boron powders are amorphous or a mixture of crystalline and fine (amorphous) modifications of boron in a wide range of dispersion $(1.0 - 200 \ \mu m)$. They have a low bulk density $(0.2 - 0.5 \ g / cm^3)$, aggregate, balling, and are practically non-flowing. Non-fluidity of powders leads to the feed instability into a hopper-feeder installation for a plasma coating. This situation seriously hampers the use of boron powder of natural isotopic composition or ¹⁰B-monoisotope to create a plasma coating providing a neutron protection.

For delivery boron powder into the plasma jet, it can be used a powder-carrier which may be a component of certain composition [19]. We have established the possibility of obtaining a composite B - Al and B - Fe powder coatings with particles $(10 - 20 \mu m)$ having satisfactory fluidity, which allows their direct use for coatings. However, the production of the B - Fe powder particles is possible only after the chemical treatment of the plasma-treatment-products to remove the powder carrier and the resulting phases. This in to some extent makes it difficult to obtain boron powders suitable for use in plasma technology.

To simplify the process of plasma coating using boron powders, we propose [20] an alternative technological scheme of dispersion of the melted crystalline boron to obtain crystalline boron powders in the range of dispersion ensuring the powder fluidity and its use for the plasma production of coatings.

However, it should be noted that the grinding process of crystalline boron ingots has some specific features due to the β -rhombohedral boron high hardness and abrasive-ability. It is a rather difficult task complicated by the peculiarities of changes in β -rhombohedral boron powders physical and technological properties observed in the process of obtaining by the mechanical grinding. The essence of these changes is that as a result of dispersing or crushing, the structure of the produced particles does not change, whereas in obtaining boron powders in abrasion dispersion particles are observed in so-called "amorphized" phase. It consists of fine $(5 - 7 \mu m)$ particles with a destroyed surface structure resulting from abrasion, so-called "mechanical activation" of the powder.

In these circumstances, we have developed technological scheme of obtaining of the β -rhombohedral boron powders, including the ¹⁰B-isotopically modified, comprising: crushing the boron melted ingots in the jaw and roller crushers and subsequent fine grinding in the grinding apparatus of impact-abrasive effects; crushing products classification according to particle sizes, purification and separation of the fine, called "amorphized", part of the crystalline particles.

The above technological scheme provides more pure powders of β -rhombohedral boron with stabilized physical and technological characteristics in both broad and narrow ranges of dispersion needed in plasma technology.

However, it is necessary to pay attention to the fact that now we also develop [21, 22] the chemical methods for the preparation of highly ultrafine powders, including nanocrystalline powders, of boron and boron-containing materials which may also have good prospects for the use in boron-containing coatings grown by the methods of plasma technology.

6. Conclusion

In conclusion we note once more that the application of thin coatings made from the ¹⁰B-isotopically modified materials (e.g., powders) can not only greatly simplify the problem of protection against neutron irradiation of materials, appliances and products (this may allow the use of available construction materials instead of expensive, for example, specially alloyed steels and alloys), but also ensure the safety of personnel of plants using neutron sources and the effective protection of the environment from radioactive contamination.

Such thin layers will be useful coatings not only for radiation disks, but also for consumables such as protective clothing – suits, gloves, and shoes designed for personal defense against neutron radioactive materials.

References

- 1. V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. Neutron News, 1992, 3, 1, 26-37.
- 2. L. S. Chkhartishvili. Isotopic effects of boron. Trends Inorg. Chem., 2009, 11, 105-167.
- 3. J. Abenojar, F. Velasco, J. M. Mota, M. A. Martínez. Preparation of Fe / B powders by mechanical alloying. J. Solid State Chem., 2004, 177, 2, 382-388.
- 4. Sh. Nakaidze, V. Gharibashvili, M. Antadze, O. Tsagareishvili. Neutron-absorption deformable boron-rich ferrous alloys. J. Solid State Chem., 2004, 177, 2, 592-595.
- 5. B. R. Martin. Nuclear and Particles Physics. An Introduction. 2008, Chichester: John Wiley & Sons.

- 6. IAEA. International basic standards for protection against ionization radiation and for safety of radiations. Safety Ser., 1996, 115, 1, 1-354.
- 7. G. V. Tsagareishvili, M. E. Antadze, F. N. Tavadze. Production and Structure of Boron. 1991, Tbilisi: Metsniereba.
- 8. G. V. Samsonov, T. I. Serebryakova, V. A. Neronov. Borides. 1975, Moscow: Atomizdat.
- 9. L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. Quasi-classical determination of electronic energies and vibration frequencies in boron compounds. J. Solid State Chem., 2000, 154, 1, 148-152.
- 10. A. Quandt, I. Boustani. Boron nanotubes. Chem. Phys. Chem., 2005, 6, 10, 2001-2008.
- 11. J. Kunstman, A. Quandt, I. Boustani. An approach to control the radius and the chirality of nanotubes. Nanotechnology, 2007, 18, 155703, 3.
- 12. A. Gindulyte, W. N. Lipscomb, L. Massa. Proposed boron nanotubes. Inorg. Chem., 1998, 37, 25, 6544-6544.
- 13. R. K. F. Lee, J. Cox, J. M. Hill. An exact polyhedral model for boron nanotubes. J. Phys. A, 2009, 42, 065204, 23.
- 14. L. Chkhartishvili. On quasi-classical estimations of boron nanotubes ground-state parameters. J. Phys. Conf. Ser., 2009, 176, 012013, 9.
- 15. L. S. Chkhartishvili. Geometrical structure of chiral and degenerated nanotubular forms of bare boron. In: Nanostructures in Condensed Matter. 2011, Minsk: BSU Publ. Center, 324-329.
- 16. A. D. Carlson. The International Evaluation of the Neutron Cross Section Standards. 2004, Brookhaven: NIST.
- 17. JENDL 4.0. Sublibrary: Neutron reactions, 2010.
- P. V. Seldyshev, V. N. Shvetsov. Estimates of Boron Content in Boron-Containing Ceramics by Transmission of Neutrons from IREN Resonance-Neutrons Source. 2010, Dubna: JINS.
- D. L. Gabunia, O. A. Tsagareishvili, M. D. Darchiashvili, L. D. Gabunia, G. Sh. Darsavelidze. Gas-thermal treatment of the boron powders and obtaining of coatings. In: Proc. 3rd Int. Conf. MEE. 2004, Kiev: IPMS, 368-369.
- 20. D. L. Gabunia, O. A. Tsagareishvili, A. A. Gachechiladze, G. F. Tavadze. Obtaining of the β -rhombohedral boron powders. In: Proc. 5th Int. Conf. MEE. 2008, Kiev: IPMS, 115.
- D. Gabunia, A. Gachechiladze, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili. Obtaining opportunities of boron carbide powders based hetero-modulus ceramics. In: Micro et Nano – Sciantiæ Mare Magnum, 1. 2009, Bari: SA Publ., 86.
- A. Gachechiladze, D. Gabunia, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili. On technological process of synthesis of boron carbide nanodispersive powders. In: Proc. 4th Int. Boron Symp. 2009, Eskişehir: OGU, 67-71.

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy & Materials Science, 15, A. Kazbegi Avenue, Tbilisi, 0160, Georgia. E-mail: t_otari@hotmail.com

ПРОЦЕСС СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ – УГЛЕРОД ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

И.В.ЧХАРТИШВИЛИ, Д.А.ШАРАШЕНИДЗЕ

Особое место в ряду материалов, синтезируемых в динамических условиях нагружения, занимает алмаз. Многочисленные исследования показали, что известные технологии получения синтетических алмазов связаны с большими экономическими затратами и использованием дорогостоящей научной и промышленной аппаратуры.

Разработана технология синтеза алмазов с использованием в качестве энергоносителя нейтронное облучение. По давлению и температуре разработанная технология приближается к природным условиям синтеза алмазов. Она защищена патентом Грузии [1].

Необходимые энергетические условия для перехода графита в алмаз создаются в результате использования энергии взрыва и нейтронного облучения. Известны работы как о влиянии ударно-волнового нагружения, так и нейтронного облучения на состояние твёрдых тел. Однако, неизвестны работы, которые посвящаются исследованию сочетания взрывных и радиационных воздействий.

Исследования проводились на реакционных смесях марганец-никель-графит и медь-графит. Содержание графита в смесях составляло 8-10 вессовых процентов. В экспериментах применялись спектрально чистый графит с размером частиц 50 мкм и порошки меди, никеля и марганеца с размерами частиц 8-50 мкм.

В начале производится нагружение исходной системы металл-углерод слабыми ударными волнами р≤1.75 ГПа (17.5 кбар) в цилиндрических ампулах сохранения. В результате такой обработки графит переводится в активированное состояние с ромбоэдрической структурой. Следующей операцией является облучение быстрыми нейтронами в низкотемпературном режиме (100 и 300 К).

После облучения образцы выдерживались в защитной камере для снижения наведенной радиоактивности. Основной вклад в радиационную активность образцов вносят металлические составляющие шихты, так как графит не характеризуется у-излучением (характерное излучение для графита - β).

Синтезированные алмазы выделялись из реакционных смесей путём химического обогащения. В качестве основного метода и изучения изменений в структуре исследуемых материалов был выбран рентгеноструктурный метод анализа.

Ударно-волновое нагружение приводит к уширению рентгеновских рефлексов для всех элементов, входящих в реакционную смесь. При анализе профилей рентгеновских линий выяснилось, что уширения связаны главным образом с микронапряжениями в образцах при деформировании.

Доза облучения набиралась при непрерывном режиме работы реактора (~100 *r*) и рассчитывалась по потоку нейтронов в канале. Флюенс нейтронов составлял ~3 · 10 ²² H/м², энергия Е≥0.1 МЭв. При энергии 0.1 МЭв скорость нейтронов равнялась 4.3 ·10³ км/с.

В результате динамических воздействий происходит статическое смещение атомов, приводящее к уменьшению интегральной интенсивности. Сравнение экспериментальной и теоретических данных показало, что статические смещения в графите после ударного нагружения составляют 20-30% межплоскостного расстояния в графите. В результате таких смещений могут возникать флуктуационные малые области, в которых расстояние между плоскостями графита меньше, чем в исходной структуре. В этих областях, под действием нейтронного облучения, создаются благоприятные термодинамические условия, приводящие к структурной перестройке графита в алмаз.

Следует отметить, что после взрывной обработки происходит увеличение микронапряжений. При последующем облучении нейтронами наблюдается уменьшение уровня микронапряжений. В этом отношении облучение эквивалентно «отжигу».

Расшифровка электронограмм, полученных от облученных образцов, показала, что исследуемая структура соответствует алмазу.

Характерной особенностью полученных алмазов является мелкодисперсное поликристаллическое строение зерен. Рост Алмазного поликристалла имеет ступенчатый характер. Это можно объяснить многократным воздействием давления при ударно-волновой нагрузке и в процессе облучения. В образцах встречались и хорошо огранённые монокристаллы алмаза (рис.).

Известно, что нарушение идеальности строения кристалла приводит к существенным изменениям картины распределения интенсивности рентгеновских рефлексов. В одном случае ширина рентгеновских линий остаётся постоянной, а интегральная интенсивность меняется – имеет место образование изолированных частиц новой фазы. В другом случае наблюдается уширение без изменения интегральной интенсивности линий. Такие изменения связаны с линейными дислокациями и т.д.



Рис. Электронная микрофотография монокристалла алмаза (Х 10000).

Полученные данные показывают, что ширина линии графита в пределах погрешности эксперимента остаётся постоянной, тогда как интегральная интенсивность и параметр решётки меняются. Указанное изменение в профиле линии по-видимому может быть связано с образованием зародышей частиц новой фазы. Ими в данном случае могут быть карбиды элементов, входящих в состав шихты или зародыши алмазных включений. На рентгенограмме, снятой после облучения, не наблюдается присутствие характерных линии карбидов. Следовательно, изменение в профиле линии от плоскости графита связано с образованием алмазных включений. Доказательством возможности осуществления фазового перехода в алмаз служит результаты расшифровки дебаеграмм, снятых с обогащенного алмаза (таблица 1).

таблица 1

Теоретические и экспериментальные значения межплоскостных расстояний графита и алмаза

Межплоскостные расстояния d						
	Литературны	Экспериментальные значения, нм				
Ал	маз	Графит		Алмаз		
d	HKL	d	HKL	d	HKL	
0.205	111	0.338	0.02	0.2067	111	
0.126	220	0.212	1.00	0.1266	220	
0.107	311	0.202	1.01	0.1079	311	
0.0885	400	0.169	0.04	0.0893	400	
0.0813	331	0.123	11.0	0.0819	331	

Для осуществления фазового перехода графита в алмаз необходимым является изменение расположения атомов в кристаллической решетке графита. Такое смещение атомов из узла решетки должно вызывать уменьшение интегральной интенсивности, что и наблюдается в наших экспериментах. Причиной указанных смещений должно быть образование термических пиков, которые формируются в процессе облучения веществ быстрыми нейтронами [2]. Бомбардирующая частица передает атому решетки энергию Q. Эта энергия высвобождается в виде тепловой энергии в небольшой области среды, а затем распространяется по законам теплопроводности. В этой области атомы становятся сильно возбужденными. Такие возбуждения называются температурными клиньями. Типичные значения энергии, передаваемой бомбардируемым атомам, лежит в области от 10 до нескольких сот кэв. В связи с этим, в качестве типичного источника клина можно рассмотреть выбитый атом, обладающий определенной энергией. В первом приближении можно рассматривать этот атом как источник сферического клина с энергией возбуждения Q. Фактически эта энергия вводится в некоторую область заметных размеров и для большей точности надо считать, что воэбуждение происходит вследствие суперпозиции клиньев меньшего размера, расположенных в рвзличных точках вдоль пути частицы.

В таблице 2 приведены данные по распределению температуры в графите (в температурном клине), полученные решением уравнения теплопроводности [3]. Температура имеет максимум в центре и быстро падает с увеличением расстояния.

таблица 2

неитрона						
Энергия налетающего	Энергия первичного	Расстояние от	Температура в			
нейтрона	выбитого атома	центра клина,	тепловом клине			
Е, МЭв	Q, МЭв	<i>τ</i> ·10 ⁻⁹ м	T(r,t), град. ⁰ С			
0.1	$14.2 \cdot 10^{-3}$	1	$4.3 \cdot 10^3$			
		10	$3 \cdot 10^3$			
		50	0.58			
1.0	$142 \cdot 10^{-3}$	1	$4.3 \cdot 10^4$			
		10	$3 \cdot 10^4$			
		50	5.8			
3.0	420. 10-3	1	$13 \cdot 10^4$			
		10	$9 \cdot 10^4$			
		50	17.4			

Распределение температуры в тепловом клине в зависимости от энергии налетающего

Изменение механических свойств при облучении зависит, главным образом, не от температурных напряжений, а от изменения в локальных местах агрегатного состояния. Изменения объекта в локальных местах приводят к появлению напряжений вокруг этих мест. Оценки показывают, что возникающие при этом давления в матрице превосходят по величине $2\sigma_s / \sqrt{3}$, где σ_s – предел упругости. Вокруг локальной области изменения агрегатного состояния зона пластической деформации, радиус которой определяется по методике, приведенной в работе [4].

Для графита радиус зоны пластической деформации равняется г $\approx (1,72\div5,51)$ х10нм. Возникающие вокруг теплового клина напряжения могут релаксировать путем пластической деформации, если матрица, окружающая ее, пластична. Вслучае непластичной, хрупкой матрицы релаксация будет происходить лишь путем растрескивания зерен матрицы вокруг теплового клина.

Если в процессе облучения релаксация возникших напряжений происходит путем растрескивания зерен матрицы (измельчения областей когерентного рассеивания), то на рентгенограммах должно наблюдаться заметное уширение дифракционных рефлексов, которое в наших экспериментах не зафиксировано. Можно считать, что возникшее напряжение вокруг экстремальной зоны срелаксируется путем фазового перехода.

Для подтверждения полученного результата, было проведено облучение чистого графита – как предварительно обработанного ударными волнами, так и без нее. Как показали эксперименты, облучение графита без металла не вызывает существенных изменений. Спад температуры в клине происходит за $10^{-10} - 10^{-11}$ с. Напряжения, возникающие в процессе образования термических пиков, снимаются без пластической деформации. Не зафиксирован фазовый переход.

Следует отметить, что радиационно стимулированное превращение графита в алмаз наблюдается при температуре облучения 300К. При более низких температурах фазовый переход не обнаруживается.

В разработанной технологии синтеза алмазов узловым этапом является облучение быстрыми нейтронами. С экономической точки зрения выгодно применение действующих реакторов для синтеза алмазов. Такой подход к поставленной задаче позволит значительно увеличить эффективность разработанной технологии синтеза алмазов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. «Способ получения искусственных алмазов». Патент Грузии, №369, 1996г.
- 2. М.П.Шаскольская «Кристаллография», М., «Высшая школа», 391с. 1971г.
- 3. Б.Н.Юдаев «Теплопередача». М., «Высшая школа», 360с. 1973,
- 4. И.М.Лифшиц и др. «К теории радиационных изменений в металлах». «Атомная энергия», №6, 1969г.

Институт металлургии и материаловедения имени Фердинанда Тавадзе, лаборатория №2 0160,Тбилиси, проспект А. Казбеги 15, Email – Jemalsha@mail.ru

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПО МЕТОДУ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЧАСТИЧНЫХ СИСТЕМ

О.В. ШУРАДЗЕ

* Предпосылки к постановке задач исследования

Новые уникальные технические проекты, базирующиеся на последних достижениях науки, не могут быть осуществлены без материалов, свойства которых не соответствуют их требованиям. Разработка новых материалов с заранее заданными физическими, механическими и др. характеристиками является перманентноактуальной проблемой металловедения и физико-химического анализа. Успехи, достигнутые в этом направлении, обеспечили современный уровень развития промышленных отраслей (машиностроительной, оборонной, медицинской, приборостроительной и криогенного машиностроения), микроэлектроники, энергетических объектов, транспорта (наземного, морского, воздушного и космического), сверхскоростных компьютеров, средств связи и др.

Поиски экономно-легированных материалов, имеющих широкий спектр физических, механических и технологических свойств, отвечающих запросам развивающейся техники, проведённые чисто эмпирическим путем, являются малоэффективными. Основой выяснения природы взаимодействия между металлами и познания природы металлических сплавов, выбора их состава и технологии обработки являются диаграммы состояния как равновесные, так и метастабильные [1 – 3].

В практическом материаловедении диаграммы состояния являются базой для изучения фазового состава структурных составляющих, необходимой при разработке новых материалов, создании технологии их получения и обработки. При построении диаграмм состояния, как правило, используются слитки небольшой массы с мелким зерном, в которых ликвационные процессы менее выражены, чем в крупных слитках. Их легче гомогенизировать и закаливать с высоких температур с большими скоростями. Учитывая определяющую роль диаграмм состояния в создании новых материалов и разработке технологии их производства, в передовых научных центрах мира их исследованию уделяется большое внимание. Проводятся мероприятия, связанные с координацией работ в области изучения диаграмм состояния металлических систем и их анализа.

Научное направление построения диаграмм состояний расчетным путем (с привлечением компьютерной техники) интенсивно развивается, но результаты, полученные этими методами, даже для простых систем, оцениваются пока как «приближённые». Для сложных систем, состоящих из многих компонентов и фаз, единственным методом, позволяющим на практике установить, сколько фаз и конкретно какие образуют систему при данных значениях параметров состояния, является экспериментальное построение диаграмм состояния.

В настоящее время высокий комплекс необходимых свойств сплавов достигается путем расширения экспериментальных исследований диаграмм состояния многокомпонентных систем. Для разработки практически важных, сложных сплавов особое значение приобретает их систематическое исследование методами физикохимического анализа. Для отображения результатов реакций образования сложных сплавов и равновесия фаз становится необходимым привлечение методов многомерной геометрии. В связи с недостаточной наглядностью и сложностью изображения равновесий и их проекций, методами многомерной геометрии некоторое развитие получили упрощенные методы их изображения. Одним из таких методов является способ изображения частичной поликомпонентной системы при любом заданном числе компонентов [4]. Метод особенно удобен для систем, в которых участвующие компоненты входят в состав твердых растворов металла растворителя.

Для изображения исследуемой части системы используется куб, одна из вершин которого принимается за начало декартовой системы координат, отвечающей твердому раствору, образованному частью компонентов системы при каком-то определенном их соотношении (вершина этой фигуры отображает состав одной фазы с любым заданным числом компонентов, отвечающей двойному, тройному или более сложному твердому раствору), а вдоль трех координатных осей откладываются три других компонента. Как результат, ребра куба будут соответствовать квазибинарным системам (образованным между исходным твердым раствором и каждым из добавленных элементов), грани–квазитройным (образованным между исходным твердым раствором и каждой парой добавляемых элементов), а внутренний объем куба–квазичетверным (между исходным твердым раствором и тремя добавленными элементами). Таким образом, в зависимости от выбора состава исходного твердого раствора можно получить пространственную фигуру для изображения отдельных областей пяти-, шести- и более компонентных систем.

В связи с ограниченным количеством никеля в земной коре, для удовлетворения возрастающего спроса на нержавеющие стали, получили распространение безникелевые стали или стали с низким содержанием никеля и повышенным содержанием марганца. Возможность частичной или полной замены никеля марганцем в аустенитных сталях давно привлекает внимание металлургов. Аустенитные хромомарганцевые стали по сравнению с хромоникелевыми обладают более высокими механическими свойствами и пониженной температурой перехода парамагнитное ↔ антиферомагнитное состояние. За последнее время, несомненно, расширилась сфера их практического применения как материалов, работающих при отрицательных температурах, немагнитных материалов повышенной прочности, материалов, работающих в условиях абразивного износа, кавитации и т.д. Базой для разработки всех хромомарганцевых сплавов являются богатые железом сплавы системы Fe – Cr – Mn.

Анализ литературных данных показал, что нет единого мнения исследователей относительно границ фазовых областей в системе Fe – Cr – Mn [5 – 17]. Возникает вопрос: какой относительный вклад вносит чистота сплавляемых материалов в распространение фазовых областей системы Fe – Cr – Mn? Требование к чистоте исследуемых материалов является одним из важнейших в науке о металлах и сплавах, так как повышенное содержание в них примесей часто приводит к превратному представлению об их свойствах.

В сплавах системы Fe – Cr – Mn наиболее нежелательным является содержание в них углерода и азота, так как они сильно искажают действительную картину определяемых свойств. Существующие диаграммы состояния системы Fe – Cr – Mn большей частью построены на сплавах недостаточно чистых и выплавленных без применения защитной атмосферы. Суммарное содержание в этих сплавах С и N, попадающих в них из атмосферы, достигало 0,1 – 0,25% по массе* [7, 10–14]. При построении диаграмм состояния исследователи стремились применять сплавы, приготовленные из весьма чистых шихтовых материалов (доступных в момент ______*) В дальнейшем % содержания элементов будет приведен по массе

исследований), наиболее совершенные технологии их выплавки и современную исследовательскую аппаратуру. В результате уточнялись некоторые положения фазовых границ. В работах [9, 17] сделана попытка ревизии диаграммы Fe – Cr – Mn на сплавах, выплавленных в инертной атмосфере и содержащих не более 0,05 % С.

Если проследить на существующих диаграммах системы Fe – Cr – Mn влияние марганца на предельную концентрацию хрома в γ-твердом растворе, нетрудно заметить, что, чем чище сплавляемые шихтовые материалы и технология приготовления сплавов, тем существеннее снижается предельная растворимость хрома в γ-твердом растворе. Линию JS проводят параллельно линии Fe – Mn. В работе [9] наблюдается некоторое снижение растворимости хрома с ростом содержания марганца. Как отмечалось выше, правильное представление о границе аустенитной области и влиянии марганца на предельную концентрацию хрома в γ-твердом растворе, а также о расположении других областей возможно при наименьшем количестве примесей (C и N), сильно искажающих фазовые области в системе Fe – Cr– Mn.

Во второй половине прошлого столетия появились стандартные лабораторные плавильные луночные дуговые печи с нерасходуемыми вольфрамовыми электродами, позволяющие вести плавку микромасштабных (до 20 г) металлических сплавов как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Возможность получения чистых по составу сплавов определила программу исследования для достижения намеченной цели:

-исследование на микросплавах, богатых железом. Эта часть системы Fe – Cr – Mn является основой для разработки новых перспективных, технологичных, высоко-прочных сплавов с минимально возможным содержанием суммы углерода и азота;

-выбор за основу конкретного состава ненасыщенного γ-твердого раствора для дальнейшего легирования;

-систематическое исследование влияния легирования на выбранный γ-твердый раствор, с целью изучения равновесия частичных многокомпонентных систем и графического изображения протяженности их гомогенных аустенитных областей;

-на основе ограниченной области поликомпонентного γ-твердого раствора выбор состава и разработка сложнолегированного экономичного сплава с практически важным комплексом свойств.

* Исходные шихтовые материалы

С целью максимального снижения концентрации углерода в сплавах, поглощения азота из атмосферы и предотвращения взаимодействия расплава с огнеупорными материалами (главные источники загрязнения сплавов) в настоящей работе особое внимание уделено подбору шихтовых материалов и методике выплавки.

Шихтовыми материалами для синтезирования особо чистых сплавов, используемых для построения диаграмм состояния, служили как стандартные, так и специально изготовленные порошки: железо карбонильное марки ВЗ, марганец электролитический марки Мр00 [18], хром порошковый восстановленный марки ПХС, кремний полупроводниковой чистоты марки КП-1, молибденовый порошок, вольфрамовый порошок марки В.

* Технология приготовления шихты, выплавка и разливка сплавов

Для синтезирования сплавов был использован гравиметрический метод. Состав сплава принимался расчетным. Шихта, состоящая из порошков (приблизительно одинаковой дисперсности) основных и легирующих элементов, взвешивалась на аналитических весах. Далее, с целью достижения однородности смеси порошков, шихта перемешивалась в лабораторной мешалке в течение 5 часов. Затем навеска в 20 г

спрессовывалась в прессформе под нагрузкой 50 кН в цилиндрические брикеты диаметром 20 мм и высотой 12-14 мм.

Выплавка сплавов производилась способом двойного переплава в луночной дуговой печи и во взвешенном состоянии в индукционной высокочастотной бестигельной печи ЭТМ–27. Вначале брикеты загружались в дуговую луночную электропечь марки LK–24 с охлаждаемым медным подом и нерасходуемым воль- фрамовым электродом. После создания вакуума 1,33 Па рабочая камера промывалась аргоном высокой степени чистоты и затем заполнялась им до давления $1\cdot10^5-1,5\cdot10^5$ Па. Проплавлялся титановый геттер и далее производилось расплавление брикетов. Трехразовый переплав с переворачиванием лепешек гарантировал однородность сплавов. Состав сплавов контролировался сравнением массы шихты (до плавления) и сплава (после плавления). Общий угар компонентов в сплавах после трехкратного переплава в дуговой печи не превышал 1–2 % массы шихты.

Полученные лепешки проплавлялись во взвешенном состоянии в атмосфере гелия высокой чистоты, заполнявшего рабочий объем печи после создания в нем вакуума 0,133 Па. После выдержки расплавленного металла во взвешенном состоянии до 1 минуты расплавленный металл выливался сквозь нижний поддерживающий виток индуктора в медную изложницу. Полученные слитки были длиной 65 мм и диаметром 6 мм.

Для подтверждения равномерности состава определена картина распределения элементов по всему продольному и поперечному сечению слитка на микрозонде MS-46 (рис. 1).



Рис. 1. Концентрационные кривые распределения элементов Cr и Mn

* Термическая обработка сплавов

Для проведения термообработки исследуемые слитки нарезались на образцы длиной 15 мм, маркировались и запаивались в эвакуированные кварцевые ампулы. Структура и свойства сплавов изучались в отожженном и закаленном состоянии. Закалка исследуемых сплавов производилась в воде после четырех часов выдержки от температуры 1200 0 C для системы Fe – Cr – Mn и от температуры 1100 0 C для системы Fe – Cr – Mn – Si – Mo – W. Отжиг сплавов осуществлялся по ступенчатому режиму, соответственно от 1200 и 1100 0 C, в течение 24 часов. Изотермический разрез при 700 0 C построен на отожженных сплавах, нагретых до 700 0 C и охлажденных в воде.

* Физико-химические и физико-механические методы исследования

В процессе исследования диаграмм состояния для выявления структурных составляющих образцы препарировались, полировались механический (Metapolan 2) и электролитический (ElYPOVIST). Использовались методы световой (Neophot 2) и электронной (JEM – 150) микроскопии, рентгеноструктурного (ДРОН – 2) и микрорентгеноспектрального (MS– 46) анализов, дюрометрии, феритометрии (ФА – 1) и четырехзондовый метод определения удельного электросопротивления со шлифа.

* Диаграмма состояния Fe – Cr

Сплавы системы Fe – Cr многократно изучались с использованием различных методов физико-химического анализа. На анализе многочисленных работ по сплавам железо–хром построены сводные диаграммы [1–3]. Имеющиеся данные о предельной концентрации хрома в γ -петле противоречивы, из-за чистоты исследуемых сплавов, по содержанию в них углерода и азота. В процессе исследования системы Fe – Cr – Mn для системы Fe – Cr установлено, что при содержании углерода в пределах не более 0,0045% крайняя точка γ -петли содержит менее 12% хрома, а сплав с концентрацией хрома в 11% находится внутри однофазной γ -области. Установлено, что двухфазная $\alpha+\gamma$ область в наиболее широкой части γ -петли ограничена очень узким интервалом с концентрацией хрома 11,4–11,6%. При концентрации 0,006% углерода в структуре сплавов содержащих, 21–22% хрома, создаются условия для образования σ -фазы [5].

* Диаграмма состояния Fe-Mn

Исследовались сплавы с содержанием до 45 % Mn, а содержание углерода в них изменялось в пределах 0,0018 – 0,0065 %. По результатам исследования сплавы разделяются на четыре группы: І. Область α-фазы распространяется до 12 % Mn. Структура состоит из полиэдров α-фазы в чистом виде или в виде капельного (мартенситоподобного) феррита. II. Сплавы с содержанием от 12 до 16 % Mn, имеющие в структуре наряду с α-мартенситом аустенит и ε-мартенсит (содержит до 16 % ферромагнитную фазу). III. Распространяется до 28 % Mn. Все сплавы в интервале 16–28 % Mn не ферромагнитные и их структура состоит из γ- и ε-фазь. С увеличением концентрации марганца одновременно повышается количество γ-фазы. Между полосами ε-фазы появляются все более широкие однородные промежутки, пока не образуется структура однородного γ-твердого раствора. IV. Сплавы с содержанием выше 28 % Mn представляют твердый раствор марганца в γ-железе с типичной крупнозернистой структурой γ-твердого раствора. Изменения структуры отожженных сплавов системы Fe–Mn представлены на рис. 2.

* Диаграмма состояния Fe-Cr-Mn

Богатые железом сплавы системы Fe – Cr – Mn изучались при температурах 1200 и 700 0 C. При 1200 0 C в исследуемой области диаграммы Fe – Cr – Mn значительную часть занимает поле α -твердого раствора (рис. 3). От этой области (с понижением содержания хрома) отходит двухфазная область α + γ , границы которой проходят вдоль стороны Fe – Mn. Однофазная область γ -твердого раствора с 18 % Mn суживается и при содержании 45 % Mn уменьшается до 9,5 % Cr. Образование устойчивых промежуточных соединений сужает область ограниченных твердых растворов [19].



Рис. №2. Структура отожженных сплавов системы Fe–Mn, x500 a – 8% Mn; б – 16% Mn; в – 20% Mn; г – 27% Mn; д – 30% Mn; е – 32% Mn

Очевидно, что область твердых растворов сужается с увеличением стабильности промежуточной фазы. На диаграмме сужение γ-области наблюдается с той же точки, с которой появляется σ - фаза.



Рис. 3. Изотермический разрез при 1200 ⁰С системы Fe – Cr – Mn

Таким образом, сужение γ -области с повышением концентрации Mn более 18% в системе Fe – Cr – Mn объясняется образованием σ -фазы. Выше α , $\alpha + \gamma$ и γ областей простираются $\alpha + \sigma$, $\alpha + \gamma + \sigma$, $\gamma + \sigma$ и σ -области.

Для построения диаграммы изотермического разреза системы Fe – Cr – Mn при 700 0 C точки F, A, D и O, P (рис. 4), расположенные на сторонах, соответствующих системам Fe – Cr и Fe – Mn, взяты из литературных данных [7].



Рис. 4. Изотермический разрез при 700 ⁰С системы Fe – Cr – Mn

Данные различных работ по составу характерных точек сплавов системы Fe – Cr – Mn сопоставлены с полученными данными табл. 1.

Результаты изотермических разрезов при температурах 1200 и 700 ⁰C свидетельствуют, что граница предельной концентрации Cr в γ -твердом растворе расположена ниже, чем в известных диаграммах системы Fe – Cr – Mn, а площадь, занимаемая трехфазной областью $\alpha+\gamma+\sigma$, здесь наибольшая. В связи с тем, что превращение $\gamma \rightarrow \varepsilon$ сопровождается сокращением объема при закалке (быстрое охлаждение сплава сопровождается также одновременным уменьшением объема и не мешает поэтому переходу $\gamma \rightarrow \varepsilon$), его не удается предотвратить. Известно [7, 15 – 16], что с увеличением содержания Cr в Fe – Cr – Mn сплавах M_s перемещается к более низким температурам и действует стабилизирующим образом на аустенит по отношению к $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращению. На рис. 5 дается структурная диаграмма системы Fe – Cr – Mn при 20 ⁰C, с учетом мартенситных превращений [8].

Содержание Сг в сплавах не превышает его растворимости в γ -твердом растворе. Стабилизирующее действие Сг на превращение $\gamma \rightarrow \varepsilon$ проявляется при содержании Мп более 23 % и усиливается с повышением его концентрации (табл. 2). Введение хрома в сплавы железа с марганцем в том количестве, в котором он может находиться в γ -твердом растворе, не меняет характера диаграммы твердости, а лишь незначительно смещает ее характерные точки (рис. 6).

Лите- рату- рный источ-	Т-ра изотер- мичес- кого	Обозначения					Предельная концентрация Cr в% в ү-твердом		
чник	разре- за,°С	E J		В		содержании Мп в %			
		%	%	%	%	%	%		
		Cr	Mn	Cr	Mn	Cr	Mn	20	40
11	20	—	—	15,0	14,4	—	_	15,0	12,5
12	650	22,5	4,0	15,0	19,0	28	27,0	15,0	15,0
13	700	23,0	4,0	11,5	11,3	27	14,5	14,0	14,5
6	20	20,5	6,5	13,8	15,0	28	29,0	14,5	14,5
16	700	_	_	12,0	12,0		—	12,0	—
8	650	19,5	8,5	13,8	15,0	24	20,0	12,0	10,0
8	750	20,0	8,0	14,0	14,5	24	18,0	12,0	10,5
8	850	20,0	8,0	14,5	17,0	25	18,0	13,0	10,5
Собст-	700	19,0	4,5	12,0	18,0	29	19,0	11,5	9,5
венные	1200	_	_	_	—	—	-	12,0	10,0
данные									

Таблица 1. Характерные точки на диаграмме состояния системы Fe - Cr - Mn



Рис. 5. Структурная диаграмма системы Fe – Cr – Mn при 20 $^{0}\mathrm{C}$

На объемной диаграмме имеется несколько поверхностей, переходящих одна в другую, которые соответствуют поверхностям существования α ; α, ε, γ; ε, γ и γ-фаз:

1-поверхность прямого γ→α превращения;

2-поверхность $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ превращения;

3-поверхность, ограничивающая область у и є-фаз;

4-поверхность интенсивного уменьшения количества є-фазы;

5-поверхность стабильного у-твердого раствора.

* Система γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Mo – W

Требования к современным сплавам очень высокие. Они должны обладать комплексом повышенных механических, технологических, коррозионных и особых физических свойств. Одновременно эти свойства должны быть стабильными в широких пределах температур, от отрицательных до повышенных. Практически все сплавы используются в гомогенном (в виде твердых растворов) или в гетерогенном (в виде конгломерата из нескольких фаз) состоянии.

N⁰	Содержание элементов, % по массе			Фазовый
п/п	Fe	Cr	Mn	состав
1	75	0	25	$\gamma + \epsilon$
2	70	5	25	$\gamma + \epsilon$
3	72	3	25	$\gamma + \epsilon$
4	70	5	25	$\gamma + \epsilon$
5	68	7	25	$\gamma + \epsilon$
6	67	8	25	γ
7	66	9	25	γ
8	65	10	25	γ
9	64	11	25	γ
10	73	0	27	$\gamma + \epsilon$
11	70	3	27	γ
12	68	5	27	γ
13	65	8	27	γ
14	63	10	27	γ
15	62	11	27	γ
16	70	0	30	γ
17	67	3	30	γ
18	65	5	30	γ
19	63	7	30	γ
20	68	0	32	γ

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов системы Fe - Cr - Mn

Влияние элементов на структуру и свойства железных сплавов связано с образованием твердых растворов и химических соединений с железом и между собой. Диаграммы состояния, отображающие природу взаимодействия элементов и кристаллохимические данные о закономерностях формирования фазового состава и структуры, являются теоретической основой для создания новых металлических материалов.

Высокомарганцевые сплавы системы Fe – Cr – Mn – это перспективные конструкционные материалы для криогенных установок, особенно с точки зрения их необычной стабильности при намагничивании [20 – 23]. В качестве основы для разработки сложнолегированной аустенитной стали был выбран разбавленный исходный γтвердый раствор со следующим соотношением компонентов–Fe70:Cr5:Mn25 [указанное соотношение исходного γ-твердого раствора в дальнейшем будет обозначаться символом «О»–основа, или γ(Fe70:Cr5:Mn25)], а в качестве легирующих элементов–Si, Мо и W.
Si в аустенитных Fe – Cr – Mn сталях используется для повышения окалино- и коррозионностойкости, а также в целях уменьшения растворимости азота и углерода в аустените. Si уменьшает энергию дефектов упаковки (ЭДУ) аустенита, повышает мартенситную точку и увеличивает полноту γ→ε превращения.



Рис. 6. Изменение твердости закаленных сплавов системы Fe – Cr – Mn в зависимости от концентрации Cr и Mn

Мо и W в сложнолегированных сталях при высоких температурах затрудняют диффузионный обмен, рекристаллизацию и коагуляцию дисперсных фаз, чем существенно препятствуют разупрочнению. Область γ-твердого раствора (на базе «О»), легированного указанными тремя элементами, представляет собой определенный объем, ограниченный тремя координатными плоскостями и поверхностью предельно насыщенного γ-твердого раствора, имеющий весьма сложную конфигурацию.

Построение указанной поверхности состоит из ряда этапов:

1.Определение растворимости Si, Mo и W в «О» в отдельности (координатные оси соответствуют квазибинарным системам «О»–элемент).

2.Определение совместной растворимости двух элементов (попарно) в «О» (координатные плоскости соответствуют квазитройным системам: «О»–элемент 1 – элемент 2).

3.Определение совместной растворимости трех элементов Si, Mo и W в «О» и построение поверхности предельно насыщенного у-твердого раствора квазичетверной системы «О» – Si – Mo – W.

Полученная таким образом пространственная фигура позволяет наглядно определить границы распространения многокомпонентных твердых растворов и образование избыточных фаз за пределами их насыщения.

* Квазибинарная система γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si

При исследовании квазибинарной системы «О»–Si было установлено, что кремний не оказывает тормозящего влияния на низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение. Предельная концентрация кремния в исходном γ -твердом растворе в определенной

степени зависит от характера термической обработки и соответственно составляет 6,5 и 7,0% для отожженного и закаленного состояния [21]. В свою очередь, двухфазную аустенитно-ферритную структуру закаленные и отожженные сплавы имеют всего лишь до 7,5% Si [24]. В структуре закаленных сплавов с 7,5 – 8,0% Si образуется σ -фаза, поэтому их структура вплоть до 10% Si трехфазная. Сплав с 10% Si двухфазный, так как практически не содержит γ -фазу. Структура отожженных сплавов с концентрацией Si от 7,5 до 8,0% Si усложняется. Наряду с аустенитом, ферритом и σ -фазой выделяется α' -фаза (силицид). Сплав с 9,0 % Si состоит уже из трех фаз: γ , α' и σ -фазы (рис. 7).





* Квазибинарная система ү(Fe70:Cr5:Mn25) – Мо

Результаты исследования системы «О» – Мо показывают, что молибден тормозит низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение. Наличие в структуре ε -фазы постепенно уменьшается, и при 3 % Мо в отожженных сплавах она практически равна нулю. От 3% Мо границы зерен утолщаются, а основная масса становится чисто аустенитной. Указанное явление межкристаллитной внутренней адсорбции в исследуемом твердом растворе наблюдается до 5% Мо. При содержании 5% Мо появляется σ -фаза в виде мелких округлых включений. Структура $\gamma+\sigma$ сохраняется во всех исследуемых (до 10% Мо) сплавах [25]. Следует полагать, что двухфазная $\gamma+\sigma$ структура сохраняется и в сплавах с более высокой концентрацией Мо. После термической обработки все сплавы немагнитные. По-видимому, температура перехода в область α -фазы выше 1100°С и в структуре имеются $\gamma+\sigma$ фазы.

* Квазибинарная система γ(Fe70:Cr5:Mn25) – W

Исследование системы «О» – W показало, что W влияет на исходный γ -твердый раствор аналогично Mo. Вольфрам стабилизирует аустенит по отношению к $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращению. При содержании до 3% W в структуре имеется ε -фаза, далее ее пластинки становятся тоньше и при содержании W 5% наблюдается образование избыточной фазы, количество которой возрастает по мере увеличения содержания W. Ферромагнитные измерения исследуемых сплавов демонстрируют полную идентичность влияния Mo и W на структуру исследуемого аустенитного твердого раствора [25]. Сплавы с вольфрамом немагнитные, гетерогенная область состоит из γ и σ -фаз.

Экспериментально определенные предельные растворимости ферритообразующих элементов Si, Мо и W в однородном ненасыщенном у(Fe70:Cr5:Mn25) твердом растворе и их зависимость от режимов термической обработки приведены в табл. 3.

Элементы	Растворимость в % по массе							
	Режим термической обработки							
	Отжиг Закалка							
Si	6, 5	7,0						
Mo	2,5 2,5							
W	4,5	4,5						

Таблица 3. Предельная растворимость элементов в исходном у-твердом растворе

* Аустенитная область квазитройной системы ү(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Мо

Исследование квазитройной системы «О» – Si – Мо проводилось в пределах концентрации до 9% Si и до 6% Мо по шести разрезам при постоянном содержании кремния и переменном в каждом из них молибдена. Известно, что, в отличие от кремния, молибден, как и вольфрам, повышает ЭДУ аустенита и, тем самым, тормозит низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение, уменьшая количество ε -фазы в структуре сплавов [26 – 28]. С образованием второй структурной составляющей (σ -фазы) существенно уменьшается количество ε -фазы. Особенно это заметно у отожженных сплавов. В закаленных сплавах с концентрацией Si до 5%, а Мо до 3% количество ε фазы остается значительным, даже в сплавах с γ + σ структурой. Структура двухфазных сплавов с концентрацией Мо более 1% для отожженных и 1,5% для закаленных, с содержанием Si до 4 и 5,5 соответственно, состоит из аустенита и σ -фазы. При дальнейшем увеличении концентрации Si в структуре сплавов наряду с аустенитом, ферритом и σ -фазой образуется и силицид [29].

* Аустенитная область квазитройной системы γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – W

Система исследовалась по пяти разрезам до 9% Si и до 5% W. Кремний и вольфрам различно влияют на низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение и на количество ε -фазы в структуре сплавов. Если вольфрам тормозит, то кремний способствует этому превращению, уменьшая ЭДУ аустенита [24, 27 – 28]. В исследуемых сплавах, совместно легированных Si и W, уменьшение в структуре количества ε -фазы становится заметным после 3%W. Если в аустенитной составляющей двухфазных сплавов $\gamma+\alpha$ и $\gamma+\sigma$ с концентрацией вольфрама 3% и кремния до 6% имеется значительное количество ε -фазы, то в аустенитной составляющей сплавов, содержащих 4 – 5% W и Si также до 6%, она практически отсутствует. Структура двухфазных сплавов с концентрацией W более 2% и Si до 6 – 7% состоит из аустенита и σ -фазы. Структура сплавов, содержащих до 2% W и с концентрацией Si 5% и выше, весьма сложна, так как, наряду с γ , α и σ -фазой, образуется и α' -фаза (Fe₃Si) [30].

* Аустенитная область квазитройной системы γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Mo – W

Система исследовалась в пределах концентраций до 9% Мо и W по пяти разрезам при постоянном содержании W и переменном содержании Мо в каждом из них. Влияние этих элементов на характер низкотемпературного превращения исходного аустенитного твердого раствора практически одинаково. Мо и W, повышая ЭДУ аустенита, тем самым существенно тормозят $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение, что, в конечном итоге, приводит к уменьшению количества ε -фазы в структуре сплавов. В этой, так же как и в других сопряженных, квазитойных системах, появление в структуре даже небольшого количества второй фазы (σ-фазы) существенно уменьшает количество ε-фазы. Это особенно заметно проявляется в отожженных сплавах. В структуре как отожженных, так и закаленных сплавов с содержанием Мо и W за пределами их растворимости в аустените образуется σ-фаза. Размеры области γ-твердого раствора в квазитройной системе «О» – Мо – W при температурах 700 и 1100 °С практически одинаковы [31].

Результаты проведенных исследований позволили четко ограничить области у-твердых растворов для всех приведенных квазитройных систем (табл. 4).

Таблица 4. Координаты предельной растворимости элементов в исходном ү-твердом растворе, легированным попарно Si и Mo, Si и W, Mo и W, и структура отожженных сплавов за пределами насыщения

Легирующй		% элементов по массе								
элемент										
Si	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0			
Мо	2,0	1,7	1,3	1,0	0,5	0,25	$\gamma + \alpha$			
Si	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0			
W	3,75	3,0	2,5	2,0	1,75	0,5	$\gamma + \alpha$			
W	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0			
Mo	2,0	1,5	1,0	0,4	$\gamma + \sigma$	$\gamma + \sigma$	$\gamma + \sigma$			

* Квазичетверные системы с постоянным содержанием одного компонента

С целью определения области аустенитного твердого раствора системы γ (Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Mo – W исследованы квазичетверные системы с постоянным содержанием одного компонента и переменным двух других элементов. По результатам исследования графически изображается предельно насышенная поверхность аустенитного твердого раствора системы «O» – Si – Mo – W. Экспериментальные исследования проводились в той последовательности, в какой изучалась система, а именно, по выбранным разрезам.

* Разрезы, параллельные стороне «О» – Si – Мо

Разрезы исследовались при постоянных содержания в сплавах W – 1, 2, 3, 4% и переменных содержания Si и Mo. Сплавы с содержанием 1% W, расположенные параллельно оси «O» – Si, в отожженном и закаленном состояниях сохраняют структуру однородного γ -твердого раствора до 5,5 и 5,8% Si соответственно. За пределом насыщения твердого раствора, с повышением содержания Si, наблюдается образование избыточных σ , α и α' фаз. Сплавы, параллельные оси «O» – Mo, за пределом насыщения состоят из γ и σ фаз. Разрезы, содержащие 1, 2, 3 и 4% W, по характеру изменения структуры и свойств повторяют друг друга, в связи с чем они не будут описаны раздельно.

При одновременном изменении концентраций Si и Мо граница предельной растворимости этих элементов в *γ*-твердом растворе меняется в широких пределах:

а) для сечения с постоянным содержанием W 1% растворимость Si меняется от 0 до 5,5% при одновременном изменении растворимости Мо от 2 до 0%;

б) для сечения с постоянным содержанием W 2% растворимость Si меняется от 0 до 4% при одновременном изменении растворимости Mo от 1,5 до 0%;

в) для сечения с постоянным содержанием W 3% растворимость Si меняется от 0 до 2% при одновременном изменении растворимости Мо от 0,8 до 0%.

Предельная концентрация Si и Mo в исходных γ-твердых растворах разрезов, параллельных стороне «O» – Si – Mo (с учетом изменения в них концентраций W), несколько зависит от характера термической обработки. В закаленных сплавах наблюдаются некоторые сдвиги в сторону большего содержания Si. Графические изображения аустенитных областей квазитройной системы «O» – Si – Mo и разрезов квазичетверных систем, параллельных стороне «O» – Si – Mo, представлены на рис. 8.



Рис. 8. Аустенитные области квазитройной системы «O» – Si – Mo (1 - W = 0%) и разрезов квазичетверных систем, параллельных стороне «O» – Si – Mo (2 - W = 1,0%; 3 - W = 2,0%; 4 - W = 3,0%); a) 700°С; б) 1100°С

* Разрезы, параллельные стороне «О» – Мо – W

Исследования указанных систем проводились с постоянным содержанием в сплавах Si – 1, 2, 3, 4 и 5% и переменным содержанием Мо и W. При исследовании структуры исследуемых разрезов обнаруживается существование области γ-твердого раствора и области двухфазного равновесия–γ+σ. По характеру изменения структуры и свойств исследуемые разрезы идентичны. Исследование сплавов разрезов, параллельных стороне «О» – Мо – W, показало, что при совместном легировании исходного γ-твердого раствора Мо и W граница предельной растворимости в них меняется в следующих пределах:

а) для сечения с постоянным содержанием Si 1% растворимость Мо меняется от 0 до 2% при одновременном изменении растворимости W от 3,7 до 0%;

б) для сечения с постоянным содержанием Si 2% растворимость Мо меняется от 0 до 1,5% при одновременном изменении растворимости W от 3 до 0%;

в) для сечения с постоянным содержанием Si 3% растворимость Мо меняется от 0 до 1,2% при одновременном изменении растворимости W от 2,5 до 0%;

г) для сечения с постоянным содержанием Si 4% растворимость Мо меняется от 0 до 1% при одновременном изменении растворимости W от 2 до 0%.

Предельные концентрации растворимости Мо и W в исходных γ-твердых растворах разрезов, параллельных стороне «О» – Мо – W (с учетом изменения в них концентраций Si), незначительно зависят от режимов термической обработки: наблюдаются некоторые сдвиги в сторону их увеличения при закалке по сравнению с отжигом (рис. № 9).

* Разрезы, параллельные стороне «О» – Si – W

Разрезы исследовались при постоянном содержании в сплавах Мо-0,5, 1,0 и 2,0 % и меняющейся концентрации Si и W. Результаты исследования показывают, что при

совместном легировании исходного у-твердого раствора Si и W границы предельной растворимости в них меняются в следующих пределах:

а) для сечения с постоянным содержанием Мо 0,5% растворимость Si меняется от 0 до 5,3% при одновременном изменении растворимости W от 3,6 до 0%;

б) для сечения с постоянным содержанием Мо 1% растворимость Si меняется от 0 до 4,4% при одновременном изменении растворимости W от 2,7 до 0 %; предельная концентрация Si в исходных γ -твердых растворах разрезов, параллельных стороне «О» – Si – W (с учетом изменения в них концентраций Мо и W), незначительно зависит от характера термической обработки – наблюдаются некоторые сдвиги в сторону ее увеличения при закалке по сравнению с отжигом.



Рис. 9. Аустенитные области квазитройной системы «O» – Mo – W (1-Si = 0%) и разрезов квазичетверных систем, параллельных стороне «O» – Mo – W (2-Si=1,0%); 3-Si=2,0%; 4-Si=3,0%; 5-Si=4,0%); a) 700°С; б) 1100°С

Гетерогенные области разрезов, параллельных стороне «О» – Si – W, состоят из γ , σ и α фаз. Разрезы с 0,5, 1 и 2 % Мо по характеру изменения структуры и свойств идентичны (рис. 10).



Рис. №10. Аустенитные области квазитройной системы «O» – Si – W (1– Mo=0%) и разрезов квазичетверных систем, параллельных стороне «O» – Si – W (2 – Mo=0,5%; 3 – Mo=1,0%; 4 – Mo =2,0%); a) 700°С; б) 1100°С

По результатам экспериментальных данных аустенитные области квазичетверных систем (с постоянным содержанием одного компонента), параллельных сторонам «O» – Si - Mo, «O» – Mo - Wu «O» – Si - W, ограничены.

С использованием диаграмм состояния соответствующих квазибинарных, квазитройных и разрезов квазичетверных систем построены диаграммы состояния аустенитной части шестикомпонентной системы для температур 700 и 1100 °С (рис. 11 – 12).



Рис №11. Аустенитная область квазичетверной системы «О» – Si – Мо – W при 700 °C



Рис 12. Аустенитная область квазичетверной системы «О» — Si — Мо — W при 1100 °C

На основе частичной шестикомпонентной диаграммы выбран состав стали, перспективной для использования в качестве конструкционного материала, имеющего хорошее сочетание прочности, пластичности и вязкости в интервале температур 20– -196°С. Магнитная восприимчивость указанной стали очень низка, и она находится в парамагнитном состоянии от комнатной температуры до температуры жидкого азота [32, 33].

выводы

1. Уточнены диаграммы состояния Fe – Cr и Fe – Mn: a) при содержании C около 0,0045% предельная концентрация Cr в γ -твердом растворе менее 12%; двухфазная (α + γ)-область в наиболее широкой части γ -петли ограничивается узким интервалом концентраций хрома–11,4 – 11,6%; б) исследованная часть диаграммы состояния системы Fe – Mn в зависимости от характера фазовых превращений разделена следующим образом: в сплавах с содержанием Mn до 12%, при охлаждении до комнатной температуры, происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение; сплавы с содержанием Mn в пределах 12 – 16%, характеризуют $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ превращением и при низких температурах имеют структуру α - и ε -мартенсита; сплавы с содержанием Mn от 16 до 28% имеют структуру состоящую из γ - и ε -фаз; сплавы с содержанием Mn более 28% представляют собой γ -твердый раствор.

2. Построены изотермические разрезы диаграммы состояния системы Fe – Cr – Mn при температурах 1200 и 700°C, а также структурная диаграмма системы Fe – Cr–Mn с учетом мартенситных превращений при 20°C для сплавов с суммарной концентрацией С и N до 0,005%. Показано: а) действие Mn как элемента, увеличивающего растворимость Cr в аустените при 1200°C и содержании Mn до 18%, практически отсутствует. При содержании Mn более 18% область γ -твердого раствора сужается и граница растворимости Cr смещается к более низким концентрациям Cr; б) при содержании марганца 18% достигается максимальная растворимость Cr в γ -твердом растворе, равная при 700°C 12%, а при 1200°C –12,5 %. С дальнейшим увеличением содержания Mn концентрация Cr в γ -твердом растворе уменьшается по линейной зависимости, достигая при 45% Mn 9,0 и 9,5% Cr при температурах 700 и 1200°C соответственно; в) Действие хрома как элемента, стабилизирующего аустенита в железомарганцевых сплавах, наблюдается при содержании Mn более 23% и усиливается с ростом его концентрации.

3. Определена растворимость ферритообразующих элементов (Si, Mo, и W) в γ твердом растворе при постоянном соотношении элементов в трехкомпонентной основе γ (Fe70:Cr5:Mn25). Установлено: а) предельная растворимость Si незначительно зависит от характера термической обработки и соответственно равна 6,5 и 7 % для отожженного и закаленного состояний; Si не оказывает тормозящего действия на низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение; за пределом насыщения γ -твердого раствора Si образуются σ , α и α' -фазы; б) предельная растворимость Mo в аустените составляет 2,5 % и не зависит от характера TO; Mo тормозит низкотемпературное $\gamma \rightarrow \varepsilon$ превращение; за пределом насыщения аустенита Mo образуется σ -фаза; в) предельная растворимость W в аустените составляет 4,5 %, действие вольфрама, аналогично действию молибдена, не зависит от характера TO; за пределом насыщения аустенита вольфрамом образуется σ-фаза; Мо и W растворяются в исходном γ-твердом растворе примерно в эквиатомных количествах, соответ-ственно 1,44 и 1,42 ат. %.

4. Впервые исследована диаграмма состояния системы у(Fe70:Cr5:Mn25)- Si - Mo -W в области однородного аустенита для температур 1100 и 700 °C: а) установлены предельные растворимости элементов для системы у(Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo 0≤ Si ≤6,5 % и 0≤Mo≤2,5 %; для системы γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – W 0≤ Si ≤6,5 % и 0≤W ≤4,5 %; для системы γ(Fe70:Cr5:Mn25)- Мо - W и 0≤Мо≤2,5 % и 0≤W ≤4,5% (при этом при максимальной растворимости одного элемента растворимость второго минимальна); б) установлены аустенитные области квазичетверных систем (при постоянном содержании одного компонента), параллельных плоскостям, ограничивающим квазитройные системы ү(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Mo, ү(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – W и у(Fe70:Cr5:Mn25) – Мо –W; в) построены диаграммы состояния на основе ненасыщенного твердого раствора у(Fe70:Cr5:Mn25), на которых ограничены области распространения двух-, трех- и четырехкомпонентных у-твердых растворов, образующихся соответственно при раздельном, попарном и комплексном легировании исходного у-твердого раствора Si, Мо и W. При комплексном легировании растворимость элементов может изменяться в следующих пределах: $0 \le Si \le 6.5$ %; $0 \le Mo \le 2.5$ %; $0 \le W \le 4,5$ %; г) на основе частичной шестикомпонентной диаграммы определен состав парамагнитной, до -196°С, стали, который защищен авторским свидетельством №1091592.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Хансен М. и Андерко. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962, с. 556.
- 2 Вол. А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962, с. 936.
- 3. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металургиздат, 1970, с. 367.
- 4 Корнилов . И.И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. М.: Из-во АН СССР, 1961, с. 516.
- 5. Шурадзе Р.В., Пирцхалайшвили В.А.: О предельной концентрации хрома в γ-петле бинарной системы железо хром. Металловедение и коррозия металлов: Сб. научн. тр., ИМЕТ АН ГССР, 1980. Вып. 6, с. 29 34.
- 6. Шурадзе Р.В., Пирцхалайшвили В.А.. К вопросу о строении системы железо-хроммарганец. – Сб. « Фазовые равновесия в металлических сплавах». М., 1981, с.269-272.
- 7. Григорьев А.Т. С плавы железа с хромом и марганцем. М.: Изд-во АН СССР,159 с., ил.
- 8. Шведов Л.И., Павленко З.Д. Структура и фазовый состав сплавов Fe–Cr–Mn. Изв. АН БССР, сер.физ.-техн. Н., 1975, №2, с. 22 27.
- 9. Шведов Л.И. Изотермические разрезы системы Fe–Cr–Mn–C. Доклады АН БССР, 1975, 19, №8 с. 700–710.
- 10. Köster W. Die Eisenecke des Sjstems Eisen-Mangan-Chrom.-"Archiv für das Eisenhüttenwesen"- 1934, 12, S. 687 – 688.
- 11. Schmidt M., Legat H. Hitzebenstäntige Crom Mangan –Stähle. "Archiv für das Eisenhüttenwesen"– 1937 V.10, №7, S. 297 –306.
- 12. Legat H. Beitrag zur Kenntnis der austenitischen Crom-Mangan-Stähle. "Archiv fur das Eisenhüttenwesen"– 1938, 11, S. 337–341.
- 13. Burgess C.O., Forgeng W.D. Constitution of Iron chromium manganese Alloys. Metals Technoloy, v.5, №3, Technical Publication №911, p.p. 1 22.
- 14. Schafmeister P. und Ergang R. Die spröde σ-Phaze im Dreistoffsistem Eisen-Chrom-

Mangan – "Archiv für das Eisenhüttenwesen"– 1939, v. 12, №10, S. 507 –510.

- 15. Schumann H., Dührkop I. Martensitische Umwandlungen in Kohlenstoffarmen austenitichen Mangan–Chrom–Stähle–Neue Hütte, 1972, 17, №1, S.18 24.
- Dührkop I., Schumann H. Zusammenhang Swischen Gefügeaufbau und mechanischen Eigenschaften metastabiler austenitischer Mangan–Chrom–Stähle–Neue, 1972, 17, №6, S. 348–353.
- 17. Тавадзе Ф.Н., Пирцхалайшвили В.А, Набичвришвили М.А. Исследование структуры сплавов железного угла системы железо-хром-марганец. Сообщения АН ГССР, 1968, 49, №3, с. 641 646.
- Садунишвили О.С., Агладзе Р.И., Гофман Н.Т.. Об одном из путей получения марганца γ – модификации. – В кн. : Электрохимия марганца. V сб. работ. Тбилиси, «Мецниереба» с. 41 – 48.
- 19 Шурадзе. О.В., Влияние концентрации марганца на линию JS изотермических диаграмм системы железо–хром–марганец. Грузинский технический университет Труды, № 3 (442), 2002, с. 21-25.
- 20 Шурадзе. Р.В., Пирцхалайшвили В.А., Тавадзе Ф.Н.. Немагнитная хромомарганцевокремнистая сталь с молибденом и вольфрамом. – В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. М.: «Наука», 1986.
- Немировский Ю. Р., Немировский М. Р., Кибальник В.Д., Мирмельштейн В. А. Исследование процессов при отпуске деформированных немагнитных Fe – Cr – Mn сталей. – В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. М.: «Наука», 1986.
- 22. Грикуров Г.Н., Гагнидзе И.П., Тавадзе Ф.Н. Температурная зависимость прочности, пластичности и вязкости закаленных сплавов системы Fe−Cr−Mn при температурах 20, –196 и –253 °C. В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнтных сталей. М.: «Наука», 1986.
- Кривцов Ю.С., Федорова О.А., Штернин С.Л. Влияние скорости нагружения и низких температур на склонность к хрупкому разрушению высокомарганцевой немагнитной стали. – В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. М.: «Наука», 1986.
- 24. Шурудзе Р.В., Пирцхалайшвили В.А., Тавадзе Ф.Н.. Влияние кремния на структуру аустенитного твердого раствора Fe70–Cr5–Mn25, содержащего C+N<0,01% по массе. Сообщ. АН ГССР –Том 99, №2. 1980, с.413 416.
- 25. Шурадзе Р.В., Пирцхалайшвили В.А., Тавадзе Ф.Н.. Влияние молибдена и вольфрама на хромомарганцевый аустенитный твердый раствор Fe70–Cr5–Mn25. Сообщ. АН ГССР, Том 100, №1, 1980, с.153 156.
- 26. Богачов И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов– М.: «Металлургия», 1973 295 с., ил.
- 27. Лысак Л.И., НиколинБ.И. Физические основы термической обработки стали. Киев: «Техника», 1975 304 с., ил.
- 28. Соколов О.Г., Богачев И.Н., Филиппов М.А., Сулимова Е.Н. Принципы легирования конструкционных маломагнитных сталей с гексагональной атомно-кристаллической структурой. –В сб: Структура и свойства немагнитных сталей. М.: «Наука», 1982, с. 38 51.
- 29. Пирцхалайшвили В.А., Шурадзе О.В. Аустенитная область квазитройной системы γ(Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo. Безникелевые и малоникелевые хромомарганцевые аустенитные сплавы. Тбилиси, 1984, с. 17–23. Деп. в ГрузНИИНТИ 20.12.84, №127.
- 30. Пирцхалайшвили В.А., Шурадзе О.В. Аустенитная область квазитройной системы γ(Fe70:Cr5:Mn25)–Si– W. Безникелевые и малоникелевые хромомарганцевые аустенитные сплавы. Тбилиси, 1984, с. 24–29. Деп. в ГрузНИИНТИ 20.12.84, №127.
- 31. Шурадзе О.В., Тавадзе Ф.Н. Аустенитная область квазитройной системы γ(Fe70:Cr5:Mn25)–Si– W. Безникелевые и малоникелевые хромомарганцевые

аустенитные сплавы. Тбилиси, 1984, с. 11–16. Деп. в ГрузНИИНТИ 20.12.84, №127.

- 32. А.С. СССР, № 1091592. Немагнитная сталь. Р.В. Шурадзе, В.А. Пирцхалайшвили, Ф.Н. Тавадзе (СССР). № 3451347/8-01. Заявлено 12.04.82.
- 33. О. Шурадзе, Н. Симонишвили. Некоторые свойства немагнитного хромомарганцевого сплава с высоким содержанием марганца. Тбилиси, «Энергия», №1(37)/2006 с. 91 94.

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе Тбилиси, 0160, ул. Ал. Казбеги 15 oshuradze @ mail. ru

РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ РАСКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

А. Л. ОКЛЕЙ, О.В. ШУРАДЗЕ, М. А. РАТИШВИЛИ, Б. Г. МАРГИЕВ

Важнейшей задачей материаловедения является разработка сталей и сплавов, имеющих широкий спектр высоких механических, физических и технологических свойств, таких как прочность, пластичность, вязкость, износостойкость, хладностойкость, тепло – и коррозионная стойкость, немагнитность и обладающих способностью легко подвергаться обработке давлением и резанием, хорошей свариваемостью и др.

Технология раскисления И модифицирования жидкой стали во-многом предопределяет качество готовой продукции. Одним из эффективных путей совершенствования процесса раскисления и модифицирования стали явлется использование комплексных раскислителей и модификаторов. Составы пилотных комплексных раскислителей и модификаторов разрабатывались с учётом потребностей новых сложнолегированных сталей, разрабатываемых в Институте металлургии АН Грузии. По результатам проведённых исследований был оптимизировован ряд составов многокомпонентных раскислителей и модификаторов на основе кремния, содержащих марганец, алюминий, магний, титан, бор, ванадий, щёлочно – и редкоземельные элементы, которые были защищены авторскими свидетельствами [1-5]. Таким образом, в Институте сформировалось, в настоящее время уже общепризнанное, научнотехническое направление получения качественной стали, путем использования комплексных раскислителей и модификаторов. В формировании и развитии данного направления большой вклад принадлежит Ф. Н. Тавадзе, как учёному, разработавшему ряд многокомпонетных комплексных модификаторов и лигатур [6-9]. Они были использованы для повышения качества как новых, так и существующих сложнолегированных сталей.

Применение многокомпонентных раскислителей и модификаторов, по сравнению с двух -, максимум, трёхкомпонентными ферросплавами (например, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Ti, Fe-Si-Mn, Fe-Si-Ca и т. д.), позволяет наиболее полно осуществлять внепечное раскисление, достигать более высокой степени чистоты металла по газам, неметаллическим включениям и вредным примесям, снижать сегрегацию компонентов в слитке [10-13].

На стадии выплавки многокомпонентных раскислителей и модификаторов преимущественно учитывалась целесообразность использования недефицитного минерального сырья, отходов обогащения, вторичных и отвальных продуктов металлургического передела, что имеет важное значение для защиты окружающей среды [12, 14-16].

Комплексные раскислители и модификаторы выплавлялись либо непрерывным углетермическим способом плавки в рудовосстановительных электропечах, либо силикотермическим – в индукционных электропечах [17-19]. Их использование вначале проводилось в лабораторных условиях при выплавке разработанных в институте новых сталей и сплавов, а затем на промышленном уровне в производстве ответственных марок сталей и чугунов. Наиболее продвинутыми в части промышленного использования являются сплавы Si-Mn-Ca-Al, Fe-Si-Ca-Al, Si-Mn-Ca-Ba-Al-Ti, Si-Mn-Ca-Al-B-Ti, Si-Ca-Al-Mg-P3M и Si-Mn-Ca-Al-P3M. С целью исследования влияния разработанных многокомпонентных комплексных раскислетелей и модификаторов на процесс раскисления стали, проводились специальные исследования. Ниже описано подобное исследование, проведённое с использованием сплава Fe-Si-Ca-Al, как сплава наиболее общего назначения. Состав сплава: Si 50-56%, Ca 8-10%, Al 5-9%, Mn 2-3%, C 0.20-0.30%, P 0.020-0.035%, Fe-остальное.

Процесс раскисления исследовался в 50 кг индукционной печи с магнезитовым тиглем. В качестве исследуемого материала использовалось армко-железо. Раскисление проводили в сравнении с силикомарганцем, силикокальцием и алюминием. Реультаты исследований по вариантам раскисления приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ вариан тов раскис ления	Характеристика вариантов раскисления [*]	Исход ное содер жание О ₂ , %	Мин. содер жа ние О ₂ , %	Время достижения мин. содер жания О ₂ , %, мин	Скорость раскисле ния, % О ₂ /мин
1	0.3% Si (Si-Mn) + 0.15% Al	0.160	0.030	6.0	0.0016
2	1.0% Si (Si-Ca)	0.145	0.045	6.0	0.0010
3	1.0% Si (Si-Ca) + 0.15% Al	0.135	0.022	3.0	0.0051
4	1.0% Si (Fe-Si-Ca-Al)	0.145	0.016	2.5	0.0066
* Все эле	ементы присаживались в метал	іл в экви	валентны	ых количествах	

Во время выдержки в печи после добавки раскислителей (15-20 мин), из металла отбирали одновременно по две пробы: одну-для анализа на кислород, вторую-для определения оксидных включений.

Исследованием установлено, что при раскислении стали по различным вариантам отчетливо проявляется разница в характере изменения содержания кислорода в начальные промежутки времени после присадки раскислителей. При этом установлено преимущество металла, раскисленного сплавом Fe-Si-Ca-Al (табл. 1). Из полученных данных видно, что плавки, раскисленные по вариантам 1, 2 и 3, характеризуются значительно меньшими скоростями снижения содержания кислорода, чем плавки, раскисленные сплавом Fe-SI-Ca-Al.

Установленные различия между скоростями удаления кислорода из металла в начальные периоды раскисления определяются природой и характером первичных оксидных включений, образующихся после добавок раскислителей. В плавках I и 2 вариантов первичные продукты раскисления в пробах, отобранных через 30 сек после добавок Si-Mn и Si-Ca, наблюдаются в виде мелких и очень крупных глобулей изоморфных железомарганцевых силикатных частиц, обогащенных закисью марганца до 48% и глобулей высококремнеземистых силикатных стекол, содержащих SiO2 до 85%. При раскислении силикокальцием включения содержат до 9% CaO. При дальнейшей выдержке металла в печи, содержание этих включений, согласно валового химического анализа, уменьшается. При этом содержание SiO2 во включениях увеличивается.

При металлографических исследованиях металла, раскисленного силикокальцием, обнаружено наличие двух видов глобулярных включений: разобщенные глобули силикатных частиц и глобули серого цвета, которые по данным микрорентгеноспектрального анализа, в основном, состоят из CaO и SiO2 (20-23%Ca и 1,5-3% Si).

Введение в металл алюминия, после присадок Si-Mn и Si-Ca, резко изменяет характер и природу продуктов раскисления. В пробах, отобранных через 30 сек после присадки в металл алюминия, оксидные включения обогащены глиноземом до 80-82%. При этом наблюдаются включения двух видов:

- неправильной глобулярной формы частицы средних размеров с гетерогенной структурой, состоящие из смесей корунда, шпинели и силикатного стекла;

- высокодисперсные неправильной кристаллической и каплеобразной формы частицы алюмосиликатного стекла, корунда и переохлажденного ∝-Al2O3, встречающиеся в обособленном виде и в виде сросшихся гроздьевидных конгломератов.

Кроме этих включений, при раскислении по варианту 3, обнаружены частицы искаженной глобулярной формы, которые имеют гетерогенную структуру и состоят из окислов кальция и алюминия, сцементированных алюмокальциевыми силикатными стеклами. По данным микрорентгеноспектрального анализа они в основном состоят из CaO и Al₂O₃ (2.5-17.8% Ca и 9.2-15% A1). При выдержке плавок, раскисленных по вариантам 1 и 3, содержание глинозема и окиси кальция во включениях интенсивно снижается за счет повышения в них содержаний SiO₂, MnO и FeO.

При раскислении железа по 4 варианту, продукты реакции в пробе 1, отобранной через 30 сек после присадки сплава Fe-Si-Ca-Al, значительно обогащены глиноземом (до 73%), а доля окиси кальция в них повышается до 13%. Микроскопическим исследованием анодновыделенных включений установлено, что оксидные частицы при этом наблюдаются, в основном, в виде прозрачных гетерогенных глобулей крупных размеров. Часть глобулей анизотропна и по данным петрографического анализа представляет собой высокоглинозёмистые алюминаты кальция CaO·6Al₂O₃ с показателем преломления µ = 1.750-1.757. Другая часть глобулей изотропна с показателем преломления 1.608, что близко к показателю преломления соединения $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. микрорентгеноспектрального По данным анализа, в высокоглиноземистых алюминатах кальция, его содержание находится в пределах 12.9-22.7%, а алюминия – 39.3-45.1%. В алюминатах кальция содержание кальция увеличивается до 31.3%, а алюминия снижается до 13%.

Остальные типы наблюдаемых включений аналогичны включениям в плавках, раскисленных по 2 варианту.

При выдержке плавки, раскисленной сплавом Fe-Si-Ca-Al, содержание глинозема и окиси кальция во включениях непрерывно снижается, что является результатом удаления васокоглинозёмистых и кальцийсодержащих включений из жидкого металла.

Сопоставление данных, полученных при проведении лабораторных исследований, позволяет заключить, что высокоглинозёмистые и кальцийсодержащие включения характеризуются наибольшими скоростями удаления из металла. Очевидно, это можно объяснить большим межфазным натяжением на границе с металлом у высокоглинозёмистых частиц (чем у силикатных), их высокой скоростью перехода в шлак, меньшей степенью смачиваемости кальцийсодержащих включений сталью, способностью кальция глобуляризовывать и укрупнять включения, вызывать дополнительное перемешивание ванны и, следовательно, увеличивать вероятность столкновения и укрупнения окислов кальция и алюминия.

Промышленное опробование сплава Fe-Si-Ca-Al производили при выплавке стали 20 (С 0.17-0.24%, Si 0,17-0,37%, Mn 0.35-0.65%, S \leq 0.04%, P \leq 0,04%) в 140 тонных основных мартеновских печах скрап-рудным процессом. Сталь разливали сифонным способом в слитки массой 3.56 тонн. Сталь прокатывалась на квадратные заготовки.

Было выплавлено 2 группы опытных плавок, из которых одну раскисляли по заводской технологии (Si-Mn c 17% Si + 45% Fe-Si + чушковый Al), а вторую – с использованием сплава Fe-Si-Ca-Al, взамен 45% Fe-Si и чушкового Al.

В процессе раскисления и разливки металла, исследовались угары элементов, степень десульфурации, содержание кислорода и неметаллических включений, макро-и микроструктура, размер зерна, химическая неоднородность и механические свойства стали.

Установлено, что в плавках с использованием сплава Fe-Si-Ca-Al угар кремния снизился с 25-24% до 16%, алюминия – с 74-67% до 57%, а десульфурация возросла на 26% (содержание серы снизилось с 0.035% до 0.026%). Содержание кислорода снижается в среднем с 0.068% до 0.0043% (пробы отобраны из изложницы), то есть, на 37%.

Динамика изменения оксидных включений, в целом, согласуется с характером изменения содержания кислорода. В плавках, раскисленных по заводской технологии, оксидные включения, в основном, представлены в виде искаженных глобулей алюмосиликатных стёкол переменного состава и высокодисперсных неправильной кристаллической и каплеобразной формы частиц корунда, а при использовании сплава Fe-Si-Ca-Al наблюдаются прозрачные глобули от мелких до очень крупных размеров (300-400 мкм), которые представляют собой алюминаты кальция с преобладанием окислов кальция или алюминия. В меньшем количестве встречаются высокодисперсные глинозёмистые частицы. Следовательно, оксидные включения в стали раскисленной сплавом Fe-Si-Ca-Al, по своей форме являются меньшими концентраторами напряжений. Количество оксидных включений в стали раскисленной сплавом Fe-Si-Ca-Al, снижается более чем в 1.5 раза.

Раскисление стали сплавом Fe-Si-Ca-Al не влияет на её химическую неоднородность по C, Mn, Si, Al и P, однако способствует существенному уменьшению ликвации серы (до 2-х раз), что можно объяснить снижением общего содержания серы.

При исследовании микроструктуры проката установлено, что:

- металл, раскисленный сплавом Fe-Si-Ca-Al, характеризуется пониженной центральной пористостью, точечной неоднородностью и меньшим баллом по ликвационному квадрату, что также объясняется более низким содержанием в нём кислорода и серы;

- величина зерна характеризуется практически одинаковыми значениями в пределах 6-8 у обоих групп плавок, с тенденцией к 7-8 баллам у металла, раскисленного сплавом Fe-Si-Ca-Al;

- раскисление металла сплавом Fe-Si-Ca-Al обеспечивает образование мелких глобулярных включений, не вытягивающихся при деформации.

Результаты механических испытаний образцов показали, что по прочностным свойствам разницы между вариантами раскисления нет. Но по пластическим свойствам (δ , Ψ) и ударной вязкости (a_{κ}) более высокие значения у металла, раскисленного сплавом Fe-Si-Ca-Al. В среднем, поперёк направления проката δ возрастает на 15%, Ψ – на 16%, а a_{κ} – на 25%. Испытания при отрицательных температурах (-20°С и - 40°С) на поперечных образцах показали, что значения ударной вязкости опытного металла повышаются в среднем на 32% при - 20°С и на 45% при - 40°С.

Высокая эффективность раскисления стали Fe-Si-Ca-Al легла в основу его широкого использования в промышленном производстве трубной стали 10 (С 0.07-0.14%, Si 0.17-0.37%, Mn 0.35-0.65, S \leq 0.040, P \leq 0.035) с оценкой качества металла

методами заводского контроля. Сталь выплавлялась в 200 тонных основных мартеновских печах скрап-рудным процессом. Разливка производилась сифонным способом в слитки массой 6 тонн. В результате было достигнуто заметное снижение балла по ликвационному квадрату, балла загрязненности по оксидным и сульфидным включениям и уменьшение поверхностных дефектов на блюмсах, что приводит к повышению выхода труб I сорта.

Одним из примеров эффективности разработанных в институте многокомпонетных раскислителей и модификаторов являлось их использование в исследованиях по разработке специальных сталей, таких как стали «северного исполнения», износостойкие, парамагнитные и др.

Для судовых листов толщиной 10-16 мм, выплавляемых из стали «северного исполнения» с содержанием С \leq 0.18%, Mn 0.6-1.4%, Si 0.15-0.35%, Ti \leq 0.02%, S \leq 0.04%, P \leq 0.04%, проблемой являлось обеспечение стабильных результатов по ударной вязкости (КСV \geq 27 Дж/м²) при -40 ⁰С (неудовлетворительные результаты испытаний достигали до 50%). По действующей технологии сталь раскислялась силикомарганцем, алюминием и ферротитаном.

Для решения указанной проблемы в институте был разработан состав многокомпонентного сплава Si-Mn-Ca-Ba-Al-Ti и углетермическая технология его выплавки. Технология выплавки предусматривала вовлечение в шихту необогащённого сырья и вторичных продуктов металлургического передела – необогащённой баритовой руды (42% BaSO₄), шлака углеродистого ферромарганца (40% Mn, 28% SiO₂), шлака (14%) алюминотермического производства ферротитана TiO_2 . 68% Al_2O_3). Использование элементов при выплавке сплава было высокое и составляло: Si 79-83%, Мп 93-94%, Са 51-53%, Ва 65-68%, Аl 70-74%, Тi 73-79%. Кратность шлака – 0.12-0.16. Состав сплава: Si 47-51%, Mn 15-17%, Ca 5-8%, Ba 6-8%, Al 4-6%, Ti 3.5-4.5%, C 0.23-0.27%, Р-0.035-0.07%, Fe-остальное.

Раскисление стали проводилось в ковше сплавом Si-Mn-Ca-Ba-Al-Ti (5.5 – 6.0 кг на тонну стали) и углеродистым Fe-Mn (5.0 – 6.0 кг на тонну стали). Использование сплава Si-Mn-Ca-Ba-Al-Ti позволило улучшить разливаемость металла, снизить угар кремния с 33 до 22%, алюминия – с 87 до 80%, титана – с 74 до 64%. Исследование качества прокатанной стали показало, что обеспечивается уменьшение аустенитного зерна с 4-5 до 5-6 баллов, средний балл по сульфидным включениям снижается с 0.91 до 0.68, по оксидным – с 1.04 до 0.82, а по силикатным – с 1.23 до 0.86. Обеспечивается улучшение чистоты листов по поверхностным дефектам (шлаковые включения, трещины, газовые пузыри), о чём свидельствовало снижение их зачистки с 18 до 13% и обрезки с 1.1 до 0.6%. Значительно повысилась ударная вязкость листов толщиной 16 – 20 мм при отрицательных температурах. При температуре -20 ⁰C количество неудовлетворительных результатов снизилось с 13% до нуля, а при -40⁰C – с 52 до 14%.

Использование многокомпонентных раскислителей и модификаторов также эффективно и в сочетании с процессом дисперсионного упрочнения стали. В институте, на базе стали Гадфильда, разработана новая, нанооксидная, аустенитная, марганцевая сталь с повышенными механическими свойствами и износостойкостью [20].

Сталь выплавлялась в индукционной печи с магнезитовым тиглем ёмкостью 7 кг. В качестве базового металла для переплава использовалась сталь Гадфильда, либо инструментальная сталь.

Состав стали Гадфильда: С 0.9 – 1.3%, Mn 11.5 – 14.0 %, Si 0.5 – 0.8 %, Cr 0.5 – 0.9 %, Ni 0.3 – 0.6 %, S \leq 0.05 %, P \leq 0.10 %;

Состав инструментальной стали: С 1.1 – 1.3 %, Mn 0.3 – 0.4 %, Si 0.18 –0.27 %, Cr 0.75 – 0.90 %, Ni 0.15 – 0.20 %, S \leq 0.035 %, P \leq 0.040 %.

При использовании в качестве базового металла стали Гадфильда, после расплавления шихты, с целью снижения содержания серы, наводили шлак из извести (З весовые части) и плавикового шпата (1 весовая часть) в количестве 0.8-1.0% от веса шихты. После расплавления шлак раскисляли алюминием и 75 % ферросилицием и, после его доводки до белого, рыхлого состояния, скачивали. После скачивания шлака производили присадку феррохрома, ферромолибдена И ферроникеля (при необходимости), а затем металлического марганца (для избежания увеличения концентрации углерода и фосфора при переплаве инструментальнаой стали). За 8-7 минут до выпуска металла присаживали феррованадий и приблизительно через 3 минуты сплав – Fe-Si-Ca-Al, из расчёта обеспечения содержания кремния 0.5 – 0.7%. Завершающим этапом выплавки стали является процесс дисперсионного упрочнения, осуществляемый перед выпуском металла из печи, путём присадки брикетов на основе железа с содержанием 10-20% наноразмерного (30-90 нм) порошка оксида алюминия.

После присадки брикетов, образуется небольшое количество шлака, формирующегося из той части нанооксида алюминия, которая, повидимому, не «работает» в процессе модифицирования. После удаления шлака производится выпуск стали. Температура металла при выпуске должна быть в пределах 1600 - 1620 ⁰C, а при разливке в форму – 1560 – 1580⁰C.

В качестве сравнительной стали, в аналогичных условиях выплавляли сталь Гадфильда.

Состав выплавленной нанооксидной стали: С 0.99– 1.21 %, Mn 12.84–13.57 %, Si 0.52– 0.65 %, Cr 0.49– 0.68 %, Ni 0.39 – 0.49 %, V 0.093 – 0.109%, Al 0.051 – 0.062%, Ca 0.0007 – 0.0009%, S 0.025 – 0.032 %, P 0.079 – 0.088 %;

Состав выплавленной стали Гадфильда: С 1.17–1.20 %, Mn 13.01–13.19 %, Si 0.52–0.57 %, Cr 0.63–0.70 %, Ni 0.36–0.45 %, Al 0.049–0.055%, Ca <0,0005%, S 0.028–0.033 %, P 0.085–0.090 %.

Таблица 2

Наименование стали	Предел прочности, σ _B , MPa	Предел текучести, σ ₀₂ , MPa	Относительн ое удлинение, δ, %	Относительн ое сужение, ψ, %	Ударная вязкость, KCV, MJ/m ²
Нанооксидная	890	474	31	47	2,57
Гадфильда	651	337	24	35	2,03

Механические свойства сталей приведены в таблице 2.

Из данных приведённых в таблице 2 следует, что достигнуто существенное повышение механических свойств стали по всем показателям, причём возрастание прочностных свойств не влечёт за собой снижения пластичности и ударной вязкости.

Испытания сталей на износостойкость проводили на ротационной мащине при числе оборотов от 10000 до 100000 (шаг 10000) в условиях сухого трения. Испытания не были максимально приближены к реальным условиям эксплуатации, поскольку не предусматривали воздействия ударно-динамических нагрузок, но, тем не менее, результаты могут быть использованы для сопоставительного анализа. Согласно полученных данных, износостойкость возрастает на 25%.

Заслуживает внимания проведённое в институте исследование по разработке немагнитной стали.

Развитие энергетической и криогенной техники обусловливает необходимость создания немагнитных (с низкой магнитной проницаемостью) конструкционных материалов, с комплексом высоких механических и физических характеристик в широких интервалах гемператур [21, 22].

Свойства немагнитного сплава зависят от многих физических и физикохимических факторов, их определяющих. Немаловажную роль в их формировании играют процессы легирования и выбор легирующих элементов, а также определение их оптимального количества. Сталь должна обладать повышенной чистотой по газам, неметаллическим включениям и другим вредным примесям. Наиболее полно удовлетворяет указанным требованиям использование многокомпонентых раскислителей. Одним из таких раскислителей является разработанный в грузинском институте металлургии многокомпонентный сплав Si-Mn-Ca-Al-P3M. Состав сплава: Si 48-53%, Mn12-15%, Ca 6-9%, P3M 5-7%.

Важным принципом легирования следует считать исключение вероятности образования ферромагнитных фаз. В связи с этим необходимо располагать точной информацией о влиянии легирования на $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ превращения [23, 24].

Высокомарганцевый сплав - это перспективный и широко применяемый в энергетическом И криогенном машиностроении конструкционный материал. обладающий высокой стабильностью при намагничивании. Его состав близок к предельно насыщенной концентрации аустенитного твердого раствора.

Таблица 3 Р С W Сг Si S Fe Μп Mo 0,024 24,5 5,2 3,97 0,62 0,87 ≤0,015 ≤0,020 остальное

Химический состав сплава приведен в таблице 3, мас. %.

Выплавка стали производилась в индукционной печи с магнезитовым тиглем ёмкостью 7 кг. Плавка проводилась под слоем основного шлака, количество которого составляло 1-2% от массы металла.

Плавку проводили по следующей основной схеме:

- загрузка и расплавление армко-железа;

- предварительное раскисление металлическим марганцем;

-присадка металлического хрома, молибдена, вольфрама и расплавление;

-присадка остального марганца;

-наведение шлака;

-присадка кремния;

-снятие шлака:

-раскисление сплавом Si-Mn-Ca-Al-P3M в количестве 0.3%;

-разливка стали в металлический кокиль.

Вертикальный разрез слитка показал отсутствие пористости в основной массе, что свидетельствовало о глубоком раскислении металла. Слитки после отрезки прибыльной части представляли плотный материал. После зачистки наждаком слитки подвергались горячей пластической деформации (свободной ковке).

Нагрев слитков осуществлялся по режиму:

-загрузка в печь при температуре 650-700 °C, выдержка при этой температуре в течение 30 мин:

-нагрев со скоростью 200-250 0 С в час до температуры ковки (температурный интервал ковки составлял 1200-900 0 С, вес падающей части молота – 500кг), выдержка 1.5-2.0 часа.

В процессе ковки, из-за малого объёма металла, слитки подвергались повторному нагреву. Слитки сечением 45 х 55 мм перековывались в квадрат сечением 16 х 16 мм. Охлаждение поковок производилось на воздухе. Далее исследуемые сплавы обрабатывались на цилиндрические образцы длиной 15 мм и диаметром 6 мм, маркировались и запаивались в эвакуированные кварцевые ампулы для проведения термообработки.

Структура и свойства изучались в отожжённом и заклённом состояниях. Закалку проводили в воде после 4-х часовой выдержки от температуры $1200 \, {}^{0}$ С для системы Fe–Cr–Mn и от температуры $1100 \, {}^{0}$ С для системы Fe–Cr–Mn–Si–Mo–W.

Отжиг сплавов осуществлялся по ступенчатому режиму, соответственно, от 1200 и 1100 0 С, в течение 24 часов.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости высокомарганцевого сплава в деформированном состоянии без термической обработки, определялась методом Фарадея. Магнитная восприимчивость сплава измерялась в интервале температур 290-87 К, причем температура 87 К была достигнута в результате длительной выдержки вакуумированной (1,33 Па) капсулы с образцом в жидком азоте. Напряженность магнитного поля составляла 6 кВ (ток 4А). Вес образца – 0.0238 г, эталоном служила платина весом 0.0985 г.

На образец, помещенный в магнитное поле, действует сила, определяемая формулой:

$$F = P_{\alpha}\left(\frac{dH}{dx}\right) \cdot M = \alpha H\left(\frac{dH}{dx}\right) \cdot \chi \cdot P,$$

откуда следует, что

$$\chi = \frac{F}{\alpha H \left(\frac{dH}{dx}\right) \cdot P}$$

где – а постоянный коэффициент; Р- вес образца; М - его магнитный момент.

Формула пригодна и для эталона. В данном случае:

$$S \cong F \qquad \qquad \frac{\chi_{o\delta p}}{\chi_{iman}} = \frac{F_{o\delta p}}{F_{iman}} \frac{P_{iman}}{P_{o\delta p}} \chi_{imanoha} = 0.96 \cdot 10^{-6} \text{ s.m.e./}\Gamma,$$

где ΔS_0 - изменение сигнала с введением пустой ампулы; ΔS - общее изменение сигнала; \aleph - магнитная восприимчивость 10^{-5} э.м.е/г.

Результаты измерения показывают, что ниже температуры 182 К магнитная восприимчивость не зависит от температуры. В целом она находится в парамагнитном диапазоне и практически не меняется от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Сплав, обладающий вышеуказанными характеристиками, можно рекомендовать для использования в качестве немагнитного материала при изготовлении деталей и конструкций, эксплуатируемых до температуры жидкого азота. Его с успехом можно использовать в приборах, изготовленных из материала, который должен обеспечивать полное подавление превращения и отсутствие ферромагнитных фаз при криогенных температурах. Отсутствие ферромагнитных фаз необходимо для поддержания однородности внешнего магнитного поля и стабильности размеров изделия.

Результаты испытания приведены в таблице 4.

							Таблица 4
Т,К	χ· 10 ⁻⁵						
290	2,09	197	1,90	168	1,85	133	1,82
278	2,07	188	1,87	163	1,83	123	1,82
251	2,09	182	1,82	153	1,82	114	1,82
235	2,01	176	1,85	143	1,82	87	1,82

Механические свойства сплава определялись в зависимости от режимов термической обработки и температуры испытания (таблица 5).

							Таблица 5
Режим термообра ботки	Темпер Твёрд		Предел	Предел текучест	Относит ельное	Относит ельное	Ударная вязкость
	испыта ния, ⁰ С	ость, Н _V	прочности, σ, МПа	и, σ _{02,} МПа	удлинен ие, δ, %	сужение , Ѱ, %	КСU, МДж/м ²
Закалка	20 -196	206	800-850 -	300-350 -	40-45	40-41	2.3-2.5 1.6-2.0
Отжиг	20 -196	180 -	750-800	300-350	40-45	35-45 -	2.0-2.4 1.6-2.0
Ковка без термообра ботки	20 -196	252	950-1000 1000-1050	400-450 400-450	35-40 38-30	38-40 20-22	2.5-3.0 1.0-1.5

Результаты механических испытаний показали, что сплав в закаленном и отожженомсостоянии при температуре 20 0 С имеет практически одинаковый предел текучести, нодеформационное упрочнение в первом случае увеличивает предел прочности, так как отожженные образцы более стабильны. Понижение относительного удлинения сплава, испытанного при -196⁰С, по всей вероятности, обусловлено интенсивным ростом плотности дислокаций. Механические свойства зависят отструктуры, которая возникает при растяжении. Для исследуемого сплава характерен непрерывный рост напряжения вплоть до наступления разрушения. Образец удлиняется равномерно по всей длине и разрывается без образования заметного местного сужения.

Для энергетического машиностроения наряду с немагнитностью важную роль играет поведение механических свойств при повышении температуры выше комнатной.

Определение твердости при повышенных и высоких температурах позволяет судить не только о сопротивлении материала деформациям, но и косвенно - о жаропрочности [25]. Предприняты попытки установить зависимость между соответствующими характеристиками ползучести, длительной прочности, с одной стороны, и твердостью, - с другой. Однако, наиболее полное соответствие наблюдается только в однофазных твердых растворах, в которых во время испытания не протекают процессы дисперсионного выделения (или фазового перехода).

Высокотемпературная микротвердость исследуемого однофазного сплава измерялась высокотемпературным твердомером "QM" фирмы "Никон" алмазной пирамидой по методу Виккерса. Образец 5х5х10 мм вставлялся в обойму, в которую была зачеканена ПП термопара. Нагрузка на индентор составляла 50 г, время выдержки

10 с. С целью устранения неконтролируемых температурных перепадов в месте нанесения отпечатков, алмазная пирамида подогревалась до температуры образца.

Микротвердость измерялась от комнатной температуры до 800°С. При каждой температуре проводилось по 10 замеров с автоматической записью среднеарифметических значений.

Таблина 6

		Нагрев		Охлаждение			
N⁰	Темпера- тура, ⁰ С	Микро- твердость, Hv	Доверитель- ный интервал, ⁰ С	Температу ра, ⁰ С	Микротверд ость, Hv	Доверитель- ный интервал, ⁰ С	
1	20	358,75	2,14-6,84	700	144,00	0,33-1,43	
2	50	368,60	0,98-2,74	600	177,33	0,33-1,43	
3	100	364,50	1,44-4,62	500	188,00	0,15-4,97	
4	120	363,25	1,25-4,00	400	210,00	1,15-4,97	
5	140	361,00	1,00-3,20	300	217,00	2,08-8,95	
6	160	354,25	1,25-4,00	200	250,00	3,06-13,14	
7	180	353,00	0,00-0,00	100	349,00	-	
8	200	349,00	1,63-5,23	20	345,00	-	
9	220	343,00	1,15-3,70	-	-	-	
10	240	320,00	1,91-6,13	-	-	-	
11	260	275,20	1,53-4,28	-	-	-	
12	300	263,50	0,87-2,77	-	-	-	
13	400	232,00	0,00-0,00	-	-	-	
14	500	210,00	0,00-0,00	-	-	-	
15	600	196,33	1,33-5,73	_	_	-	
16	700	152,67	0,33-1,43	_	-	-	
17	800	99,23	0,23-1,00	-	-	-	

Результаты измерения микротвердости приведены в таблице 6.

Анализ данных измерения микротвердости показывает, что особых изменений величин твердости до 240°С не наблюдается. Стабильность механических свойств до 200-250°С вполне удовлетворяет требованиям энергетического машиностроения.

Источники информации

- 1. Авторское свидетельство СССР, № 396411, 1973;
- 2. Авторское свидетельство СССР, № 422786, 1973;
- 3. Авторское свидетельство СССР, № 596651, 1977;
- 4. Авторское свидетельство СССР, №624480, 1978;
- 5. Авторское свидетельство СССР, № 986951, 1982;
- 6. Авторское свидетельство СССР, № 282377, 1971;
- 7. Авторское свидетельство СССР, № 397554, 1973;

8.Авторское свидетельство СССР, № 461954, 1975;

9. Авторское свидетельство СССР, № 1016390, 1983;

10. Б. Г. Маргиев, А. Ю. Арсенишвили, Т. А. Чубинидзе и др. Раскисление стали сплавом кремний-кальций-алюминий. Бюллетень ЦНИИЧМ, № 12,1973;

11. Т. А. Чубинидзе, А. Л. Оклей, А. Г. Габисиани и др. Раскисление железа комплексным сплавом кремний-марганец-кальций-барий-алюминий-титан. Сообщение АН ГССР, № 2, 1975;

12. А. Ю. Арсенишвили. Производство комплексных ферросплавов и их применение в производстве стали и чугуна. ГрузНИИНТИ, Тбилиси, 1982;

13. Б. Г. Маргиев, А. Л. Оклей, Н. Д. Гонджилашвили и др. Рациональное содержание модифицирующих элементов в комплексном сплаве Fe-Si-Ca-Ba-Al. Проблемы металлургии, сварки и материаловедения, № 2, Тбилиси, 2008;

14. М. И. Гасик, В. И. Матюшенко, В. Ф. Лысенко и др. Получение высококремнистого силикомарганца из отвальных марганцевых шлаков и шламов обогатительных фабрик и применение его для раскисления и легирования стали. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. «Мецниереба», Тбилиси, 1974.

15. А. Л. Оклей. Выплавка комплексного сплава с ЩЗМ и титаном с использованием отвальных продуктов обогащения полезных ископаемых. Сообщения АН ГССР, № 2, 1984;

16. Т. А. Чубинидзе, А.Л. Оклей, А. А. Цкитишвили и др. Использование низкокачественного и вторичного сырья для производства новых комплексных сплавов с бором, алюминием и титаном на базе силикомарганца. Сб. «Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий», в. 9. GWA, Тбилиси, 2004;

 А. Ю. Арсенишвили. О выплавке сплава КМК. Известия АН СССР, ОТН, № 9. 1957;
Г. Г. Кервалишвили, Д. И. Сагинадзе. Промышленные опыты по получению комплексного сплава кремний-кальций-магний. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. Тбилиси, 1974;

19. И. В. Рябчиков, В. Г. Мизин, А. С. Дубровин. О выборе рациональных способов производства ферросплавов с РЗМ и ЩЗМ. Сталь, № 6, 1982;

20. Патент Грузии, № Р 5130, 2010;

21. Структура и физико-механические свойства сталей. М.: «Наука», 1986;

22. О. А. Банных, В. М. Блинов. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали. М.: «Наука», 1980;

23. Высокопрочные немагнитные сплавы. М.: «Наука», 1973;

24. Структура и свойства немагнитных сталей. М., 1982;

25. Ф. Ф. Химушин. Жаропрочные стали и сплавы. М.: «Металлургия», изд. 2, 1969.

Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Н. Тавадзе Тбилиси, 0160, ул. Ал. Казбеги 15 E-mail: aoakley@mail.ru

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД В ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА

Д. МОСИЯ, М.МИНДЕЛИ, В.МГЕЛАДЗЕ

Анализ современного состояния производства марганцевых ферросплавов и марганцеворудной базы Грузии показал, что имеющиеся мощности не удовлетворяют потребностям производителей марганцевых ферросплавов. Создавшаяся ситуация усугубляется еще и тем, что для мини производителей ферросплавов на территории Грузии доступны преимущественно месторождения бедных по содержанию марганца, труднообогатимых фосфористых руд, на базе которых сложно организовать эффективное производство марганцевых ферросплавов. Поэтому значительное количество качественного марганцеворудного сырья приобретается в странах ближнего и дальнего зарубежья (Казахстан, Австралия, ЮАР и др.).

Вопрос выбора марганцеворудного сырья особенно важен при большом разнообразии его качества и цены. Кроме того, даже близкие по содержанию марганца материалы могут привести к различным технико-экономическим показателям производства.

B связи с этим. весьма существенной становится залача изучения характеристик приобретаемого Наиболее металлургических сырья. точное представление о них может быть получено по производственным показателям в результате определения себестоимости продукции. К сожалению, в настоящее время, не представляется возможным сравнить металлургические характеристики всего имеющегося на мировом рынке разнообразия марганцевого сырья в одинаковых производственных условиях.

Исследование металлургических свойств марганцевых руд новых месторождений позволит оценить возможность их использования в производственном процессе и тем самым расширить минерально-сырьевую базу страны. Изучение современного состояния использования углеродистых восстановителей в производстве ферросплавов показало, что дефицит и высокая стоимость металлургического кокса привели к поискам новых видов восстановителей. Одним из решений данной проблемы может быть использование более дешевых восстановителей – природных углей.

По мере появления мини ферросплавных производств в Грузии и постепенного ухудшения качества местного марганцевого сырья возникает необходимость прогнозирования характера изменения основных показателей производства марганцевых ферросплавов в печах различной модификации при колебаниях марганца в сырье 25-47%. В связи с этим, при выплавке сплава в руднотермических печах пришлось решать ряд специфических вопросов связанных с электрическим, газовым и шлаковым режимами, правильный выбор которых определяет технико-экономические показатели производства и качество сплава.

В настоящей работе рассматривается решение задачи формирования марганецсодержащей шихты оптимального состава, обеспечивающего процесс получения ферросиликомарганца с удовлетворительными технико-экономическими показателями при использовании низкосортных марганцевых руд участка Терджолы.

Обязательным условием получения ферросиликомарганца из низкосортных руд участка Терджолы с требуемым уровнем содержания фосфора является наличие в шихте определенной навески высококачественных малофосфористых импортных марганцевых руд, агломератов или малофосфористого шлака. Использование последнего связано со значительным удорожанием сплава по причине необходимости дополнительного передела, дополнительными потерями марганца, а также получением попутного металла. Для достижения высоких показателей производства марганцевых сплавов необходим выбор параметров оптимизации и уточнение их оптимальных значений, определяющее влияние на которых оказывают качество исходного сырья и доля восстановителя в шихте, выбор оптимального шлакового режима.

Новизна исследований заключается в существенном изменении баланса использования местного сырья и импортных высококачественных руд. При этом требуется установить количественное соотношение компонентов шихты в зависимости от требуемого качества сплава, определить оптимальные технологические параметры процесса и выбрать наиболее рациональную схему использования местных и импортных руд.

Технология опробована применительно к руднотермической печи **мощностью** 9 **МВа** на ферросплавном цехе ООО «Русметали». Химический состав шихтовых материалов, используемых в балансовый период дается в таблице 1., а технологические показатели производства силикомарганца марки СиМн17 в таблице 2.

Таблица 1.

Моторион		Содержание, %								
материал	Mn _{общ.}	SiO ₂	Fe _{общ.}	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	А	С	П.П.П.
Марганцевая руда ЮАР	37,54	4,67	4,69	0,3	14,7	2,7	0,045	-	-	-
Марганцевый агломерат ЮАР	46,07	6,19	5,29	0,6	15,5	3,7	0,069	-	-	-
Казахстанская марганцевая руда	40,16	22,09	4,20	0,5	5,0	3,0	0,412	-	-	-
Марганцевая рудная смесь участка Терджолы	24,29	33,36	3,17	2,6	3,34	2,26	1,15	-	-	-
Собственный марганецсодержащий шлак (возврат)	23,5	42,1	0,3	5,1	20,1	4,3	0,08	-	-	-
Зола коксика	1,16	39,2	17,76	25,2	5,50	2,92	0,28	13,0	83,2	2,0
Зола ткибульского угля	1,32	49,07	6,24	30,26	3,94	2,11	0,13	20,0	41,4	37,0
Кварцит	0,12	97,0	0,41	1,03	0,11	0,1	0,02	-	-	-

Химический состав шихтовых материалов

Наименование показателей	Результаты
Используемая мощность, МВт	6,5
Производительность печи н.т/н.сут.	32,3
Марганцевая руда ЮАР (37,54% Мп)	1514
Марганцевый агломерат ЮАР (46,07% Мп)	284
Казахстанская марганцевая руда (40,16% Mn)	350
Марганцевая рудная смесь участка Терджолы (24,29% Mn)	675
Собственный марганецсодержащий шлак (возврат) (23,5% Мп)	448
Кокс (сухой)	582,5
Ткибульский уголь (сухой)	170
Кварцит	514
Удельный расход электроэнергии, кВт*ч/нат. т	4580
Кратность шлака	1,52
Распределение марганца, % :	
Металл	66,74
Шлак	18,50
Улет и потери	14,76
Извлечение кремния в сплав, %	31,0
Содержание марганца в шлаке, %	14,0

Технологические показатели производства силикомарганца

Предварительно был проведен термический анализ марганцевых руд, используемых в производстве ферросиликомарганца. Уточнены характерные эффекты их термических превращений и суммарные потери масс [1].

Особенности восстановления кремния при выплавке ферросиликомарганца одновременным протеканием ряда процессов, взаимосвязанных обусловлены термодинамически и термокинетически с восстановлением марганца [2]. В первую очередь наряду с восстановлением кремния происходит процесс силикатообразования, связанный с переходом вводимого в шихту кварцитом кренезема в шлаковый расплав и образованием комплексных соединений с основными оксидами. Повышенное содержание оксида кальция в марганцевой и агломерате ЮАР вызвало руде затруднение в получении сплава с нужным содержанием кремния. С ростом величины отношения (CaO+MgO)/SiO₂ снижение содержания кремния связано с ухудшением восстановления кремнезема и его извлечение в сплав в балансовый период не превышало 31-33%. С другой стороны, а увеличение основности шлака в данном случае до 0,7-0,8 вызывает повышение температуры плавления шихты и улучшает термодинамические условия протекания процессов восстановления. Содержание марганца в шлаке при выплавке силикомарганца из подобной шихты не превышает 15%. Содержание компонентов в готовом сплаве колебалось в пределах: марганца 68,2-69,5%, кремния 15,5-17,2%, железа 12-13% и фосфора 0,26-0,29%.

Устойчивый дефицит коксового орешка, а также наличие и близость угольной сырьевой базы Ткибульского месторождения диктует ферросплавным заводам Грузии необходимость замены частично кокса этим углеродсодержащим материалом, особенно после его термической обработки. На основании результатов проведенных исследований установлено, что в качестве восстановителя можно использовать восстановительные смеси, в которых до 30 % кокса заменено ткибульским углем. Это позволит не только повысить эффективность производства ферросплавов и улучшить их качество, но и сэкономить для нужд черной металлургии дефицитный металлургический кокс.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Мосия Д., Чумбадзе М., Николайшвили Г. Сравнительная термическая характеристика марганцевых руд. »Мецниереба да технологиеби» («Наука и технологии»), Ежемесячный научно-реферированный журнал Национальной академии наук Грузии, 2011, №4-6, Тбилиси, с.85-88.
- Мосия Д. В., Бараташвили И. Б., Николайшвили Г. У., Джулухидзе А. Г. Компьютерное исследование термодинамики процесса получения силикомарганца применительно к условиям его выплавки в руднотермических печах. Проблемы металлургии, сварки и материаловедения, 2006, №3(13), с. 3-9.

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе Тбилиси, 0160, ул. Ал. Казбеги 15 E-mail: jemal.mosia@gmail.com

ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ АУСТЕНИТНЫЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫЕ КИСЛОТОСТОЙКИЕ СТАЛИ

Л.Ф. ТАВАДЗЕ

Создание совершенных, относительно недорогих сплавов, обладающих универсальной коррозионной стойкостью, в действительности маловероятно. Наиболее реальным является усовершенствование того широкого ассортимента сплавов, которым располагает современная техника. Даже частичная замена дефицитных составляющих высоколегированных сталей более дешевыми, может обеспечить их значительную экономию. Именно в этом направлении под руководством академика Ф.Н.Тавадзе были проведены работы по созданию экономнолегированных аустенитных кислотостойких сталей для сильноагрессивных сернокислотных сред.

На основании критического анализа и обобщения литературных данных, был обоснован выбор оптимального состава устойчивой аустенитной основы 00Х18Н20 и доказана целесообразность и возможность её дополнительного легирования кремнием, в комплексе с молибденом и медью, для создания экономнолегированных, по сравнению с хромоникелевыми сплавами типа 23-28, кислотостойких сталей.

Систематическое исследование влияния кремния, молибдена и меди на структуру, физико-механические свойства и коррозионную стойкость стали 00Х18Н20 в горячих растворах серной кислоты [1], дали возмижность установить степень её раздельного и комплексного легирования и разработать оптимальный состав экономнолегированной аустенитной кислотостойкой стали 03Х18Н20С3М3Д3Б (ЭП 667), взамен более высоколегированного сплава 06Х23Н28М3Д3Т(ЭИ943) [2]. Создание новой стали позволило одновременно снизить расход дефицитного никеля (на 8%) и хрома (на 5%) и получить конструкционный материал с лучшим комплексом свойств за счет введения 3% кремния [3].

Длительные лабораторные и промышленные испытания показали, что сталь ЭП667 обладает высокой, соизмеримой со сплавом ЭИ943, коррозионной стойкостью в ряде сильноагрессивных сред - в растворах минеральных и органических кислот, в том числе в горячих (до 80° C) растворах серной кислоты (за исключением 70% H₂SO₄), в горячем (до 110⁰C) производственном растворе гидроксиламинсульфата, в морской и сильно минерализованной воде, в атмосфере влажного субтропического климата, во фторсодержаших средах, в технологических средах производств алюминия, фтористого водорода, нафтеновых кислот, электролитической двуокиси марганца, в условиях работы вакуум-выпарных аппаратов сульфата аммония, а также в технологических средах химико-фармацевтической промышленности – в таннине, сумме алкалоидов, фосфорорганических глазных препаратах, хлораргидрате, настойках, экстрактах, инъекционных растворах и т.д. Сталь ЭП667, в отличие от сплава ЭИ943, индиферентна к изученным лекарственным препаратам – не изменяет их физикохимические и органолептические свойства, биологическую активность и обладает бактериоцидными свойствами. На основании этих исследований применение стали ЭП667 было допущено в качестве конструкционного материала в аппаратуре пищевой и медицинской промышленности [3].

Сталь ЭП667 не проявляет склонности к коррозии под напряжением при длительном воздействии раствора 25% $NaCl+0.5\% K_2 Cr_2 O_7$ при температуре 216⁰C и давлении 16 атмосфер, 3,5% NaCl при 40⁰C с переменным погружением, а также в условиях сушки хлористого лития при 160-200⁰C. Сталь ЭП667, в отличие от сплава

ЭИ943, не выявляет склонности к коррозионному растрескиванию в 42% $MgCl_2$ при 150⁰C. Высокая стойкость стали ЭП667 против коррозионного растрескивания в растворах хлоридов обусловлена наличием в ней кремния [4].

Одновременные испытания стали ЭП667 И бескремнистого сплава 00Х18Н20М3Д3Б в растворах серной кислоты показали, что коррозионная стойкость стали ЭП667 значительно выше, чем стали без кремния. Столь благоприятное влияние кремния можно объяснить тем, что он, как элемент, обладающий стойкостью в окислительных и неокислительных средах, растворяясь в хромоникелевом аустените, повышает устойчивость его пассивного состояния образованием на поверхности стали защитной пленки. Электрохимические исследования плотной подтверждают образование пассивирующей пленки на поверхности стали ЭП667, где коррозионные процессы в основном контролируются анодными факторами. В бескремнистой стали анодные и катодные процессы протекают беспрепятственно. Изучение кинетики растворения и изменения потенциалов стали ЭП667 в 25% H₂SO₄ при 80⁰C во времени виявило, что коррозионная устойчивость стали достигается не сразу, а после некоторого взаимодействия со средой, за счет формирования пассивирующей пленки.

Электронографические исследования и микрорентгеноспектральный анализ пленки, сфомированной на поверхности стали ЭП667 в 25% H₂SO₄ при 80^{0} C, показали, что она обогащена кремнием и содержит железо, никель и хром. Основными фазовыми составляющими плотной защитной пленки являются обогащенные кремнием сложнолегированные оксиды, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость стали.

Сталь ЭП667, обладающая высокими механическими и литейными свойствами, удовлетворительной технологичностью и свариваемостью, высокой стойкостью к окалинообразованию, стойкостью против коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии (МКК) и питтингообразованию, была рекомендована взамен сплава ЭИ943 (в средах, где они обладают соизмеримой коррозионной стойкостью), а также как самостоятельный конструкционный материал для нефтехимической, изготовления технологического оборудования химической, медицинской, пищевой и фармацевтической промышленности.

ЭП667 были разработаны технология Для стали выплавки (подобраны раскислители. установлен порядок ведения плавки И раскисления для кремнесодержащих сталей)[5], оптимальные режимы разливки, прокатки, термической обработки и т.д. Первые полупромышленные плавки стали были проведены на заводе "Электросталь ", прокатка тонких (4-6мм) листов на Ашинском металлургическом заводе, а на Никопольском ЮТЗ – горячепрессованных труб. Хорошие литейные свойства стали обеспечивают возможность получения литых фасонных изделий и центробежнолитых труб. Сталь ЭП667 можно подвергать холодной прокатке, глубокой вытяжке, волочению. Она удовлетворительно сваривается электродами 03Л-17У и не требует термической обработки сварных соединений, так как обладает стойкостью против МКК.

С целью снижения металломкости и удешевления конструкций, изготовленных из аустенитной кислотостойкой стали, велись работы по повышению прочностных показателей без ухудшения пластичности и сохранения высокой коррозионной стойкости. Высокотемпературная термомеханическая обработка (BTMO) стали ЭП667 увеличивает её прочностные характеристики, не изменяя, а в некоторых случаях, даже улучшая коррозионную стойкость, что вызвано более равномерным распределением дефектов кристаллической решетки и уменьшением химической

микронеоднородности. Оптимальным режимом упрочнения является пластическая деформация на 30% при 900-950[°]C с последующей закалкой в воде. При такой обработке предел прочности увеличивается на 15-20%, а предел текучести – на 85%.

При разработке экономнолегированных аустенитных кислотостойких сталей, в результате многолетних исследований, были установлены основные принципы коррозионностойкого легирования хромоникелевых аустенитных сталей: правильный выбор оптимального состава стабильной хромоникелевой основы, легирующих элементов, микродобавок и раскислителей; определение степени раздельного и комплексного легирования хромоникелевой основы; установление порядка ведения плавки, раскисления и подбор режимов термообработки для получения сталей с чисто аустенитной структурой, обеспечивающей их повышенную технологическую пластичность, хорошую свариваемость и стойкость к общей и специфическим видам коррозии.

В настоящее время продолжаются исследования по разработке новых видов корозионностойких сталей.

По установленным принципам, наряду со сталями типа ЭП667, позднее были также разработаны более упрощенные составы аустенитных кислотостойких сталей. Например, для технологических сред производства безводного фтористого водорода была разработана экономнолегированная аустенитная сталь 03Х20Н18М2Д2 (ЧС-87) [6].

С целью улучшения технологических свойств стали, было исследовано раздельное и комплексное влияние кальция, бора и иттрия на ее структуру, фазовый состав и свойства.

Важнейшими характеристиками коррозионностойкой стали является ее зёренная характеристика и устойчивость аустенитного зерна к росту при высокотемпературных нагревах.

На рис.1 представлены кривые роста аустенитных зерен. Влияние микродобавок на рост зерна аустенита в стали типа 03Х20Н18М2Д2 неоднозначно: введение кальция несколько увеличивает размер аустенитного зерна, в то время как микродобавки бора и иттрия вызывают её заметное измельчение. Наименьшую склонность к росту зерна показывает комплексно микролегированная сталь.

Механизм противоположного влияния этих элементов на рост зёрен аустенита достаточно ясен: кальций рафинирует сталь, округляет и несколько укрупняет неметаллические включения и таким образом снижает число барьеров, сдерживающих рост и слияние зёрен при высокотемпературных нагревах. В то же время бор и иттрий, формируя ряд высокотемпературных фаз высокой степени дисперности(оксиды, карбиды, карбонитриды, дибориды, нитриды), оказывают диаметрально противоположное вляние и тормозят рост зерен. Совместное влияние этих добавок однозначно-положительное, что определяет улучшение высокотемпературных характеристик металла.



Рис.1 Влияние микродобавок на рост аустенитного зерна стали 03X20H18M2Д2: 1. без микродобавок, 2. Са – 0,004%, 3. В – 0,0019%, 4.Y – 0,019%, 5. комплексно микролегированная.

Одним ИЗ факторов, понижающим технологическую пластичность коррозионностойких сталей сплавов, является заторможенность И рекристаллизационных процессов при горячей прокатке. Для исследования рекристаллизационных процессов, изучена микро - и тонкая структура образцов исходной 03Х20Н18М2Д2 и комплексно микролегированной сталей, которые прокатывались при строго идентичных условиях по температуре, степени и скорости деформации (Рис.2). Из полученных данных можно заключить, что комплексное присаживание бора, кальция и иттрия оказывает модифицирующее воздействие на структуру, что проявляется в связывании ими серы, кислорода и азота. Это, фактически, приводит к уменьшению объемной доли дисперсных частиц, выделяющихся из твердого раствора в процессе горячей пластической деформации. Уменьшение количества дисперсных фаз способствует уменьшению сил торможения при перераспределении дислокаций, миграции границ, интенсификации процессов рекристаллизации, которые развиваются при более низких температурах после горячей деформации.



Рис.2 а. Тонкая структура стали 03Х20Н18М2Д2 без микродобавок после горячей деформации (T=1050°C, ε=50%),х 20000,

б. Тонкая структура комплексно микролегированной стали после горячей деформации (T=1050°C, ε=50%), x20000

Таким образом, большая склонность модифицированной стали к рекристаллизации связана с её повышенной чистотой по сравнению с исходной.

В результате прокатки на многоклетевых станах, рекристаллизация развивается за межклетьевые паузы при более низких температурах, что приводит к формированию мелкозернистой структуры проката с лучшим комплексом физико-механических характеристик (большая прочность и пластичность, меньшая анизотропия механических свойств), т.е. повышается технологическая пластичность, тогда как в исходном металле наблюдается разнозернистость.

Одной из значительных характеристик коррозионностойких сталей является их склонность к межкристаллитной коррозии (МКК). Основной причиной возникновения МКК считается обеднение хромом приграничных зон за счёт образования карбидов хрома по границам зерен в процессе сварки или длительного отпуска. Сравнение данных локального микрорентгеноспектрального анализа и исследования тонкой структуры приграничных участков исходной 03Х20Н18М2Д2 и модифицированной сталей показало, что в закаленном от 1050⁰С состоянии они имеют полностью аустенитную структуру (виделений не обнаружено). Основные легирующие элементы: хром и никель распределены равномерно, т.е. градиент концентрации от границы в направлении объема зерна не наблюдается.

Провоцирующий отжиг при 700[°]С в течении 2-3 часов приводит к выделению на границах зерен карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$ для обоих сталей. Однако разница между исходной и модифицированной сталями обнаруживается в том, что у комплексно микролегированной стали выделений на границах зёрен меньше. При этом ширина зоны обеднения хромом в три раза меньше, чем у исходной стали, где выделения по границам зерен аустенита расположены почти непрерывной цепочкой. У исходной стали, которая подвергается МКК, обнаружена зона обеднения хромом шириной \approx 5,6 мкм и глубиной по коцентрации хромом от 19,6% - до 10,0%, тогда, как для комплексно микролегированной стали ширина зоны уменьшается до 1,8 мкм, а глубина по хрому доходит до 15,3%. Зная ширину обеднения хромом приграничной зоны, можно определить коэффициент диффузии хрома в этой зоне. Для исходной стали коэффициент диффузии оказался 7,1.10⁻¹² см²/сек, а для модифицированной — 1,0.10⁻¹² см²/сек.

Таким образом, поверхностно – активные элементы: бор, иттрий и кальций (при оптимальном содержании их в сплаве) изменяют кинетику и характер выделения карбидов, сдерживая прежде всего выделение фаз по границам зёрен, что повышает стойкость стали 03Х20Н18М2Д2 против МКК.

На основании проведенных исследований можно закючить, что комплексное микролегирование кальцием, бором и иттрием положительно влияет на технологические и коррозионные характеристики стали и будет способствовать повышению качества как проката, так и долговечности аппаратов химического производства.

В последнее время появились аустенитные и дуплекс стали с высоким содержанием азота [7,8].

Никель и азот являются двумя наиболее широко используемыми аустенитообразующими элементами в нержавеющих сталях. С ростом цен на никель, азот приобретает все большее значение в качестве легирующей добавки. Во-первых, азот легко доступен. Во-вторых, добавка азота к нержавеющей аустенитной стали увеличивает её прочность и устойчивость против коррозии.

Многолетними исследованиями также четко установлено, что добавки азота придают аустенитным нержавеющим сталям высокую износостойкость и устойчивость к усталости. Однако введение азота в сталь в большом количестве проблематично с технологической точки зрения и требует специального сталеплавильного оборудования. В настоящее время в Институте металургии и материаловедения им. академика Ф.Н.Тавадзе ведутся поисково-конструкторские работы по наладке специального оборудования для выплавки азотсодержащих сталей под давлением.

Литература:

- 1. Тавадзе Л.Ф. Влияние кремния, молибдена и меди на структуру, твердость и коррозионную стойкость стали 00Х18Н20. Сообщения АНГ ССР,№1,1967,с.155-160.
- 2. Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Л.Ф. "Сталь", А.с. №195119, БИ №9, 1967.
- 3. Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Л.Ф. Аустенитная кислотостойкая сталь 00Х18Н20С3М3Д3Б (ЭП667).Машиностроение, МиТОМ, I, 1979, с.25-29.
- 4. Тавадзе Л.Ф. Склонность стали 00Х18Н20С3М3Д3Б к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию. МиТОМ, №9,1979, с.59-61.
- 5. Тавадзе Ф.Н., Манджгаладзе С.Н., Тавадзе Л.Ф., Эбаноидзе Д.Д., Рамазашвили Д.Р., Ахвледиани Л.А. Некоторые принципы разработки коррозионностойких сталей. Известия АНГ ССР. Серия химическая, Т.1, №4, 1975, с.372-380.
- 6. Тавадзе Л.Ф., Кобулашвили Г.Ш. Коррозионностойкая сталь. Патент Р2149, 1999 г.
- 7. M. O. Speidel. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels, Mat-wiss. u. Werkstoiftech. 2006, 37, No. 10, p.875-880.
- 8. Интернет pecypc, Lean Duplex Stainless Steel, 2012, http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=364

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе Тбилиси, 0160, пр. Ал. Казбеги, 15

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

М.А. РАТИШВИЛИ

Одним из основных научных направлений деятельности Фердинанда Тавадзе многокомпонентных являлось исследование строения диаграмм состояний металлических систем. Эти исследовния внесли весомый вклад в теорию и практику многокомпонентного легирования твёрдых растворов, без чего невозможна высокопрочных эффективная разработка новых криогенных, жаропрочных, коррозионностойких целого других сплавов, представляющих И ряда сложнолегированные твёрдые растворы.

Наиболее ярким примером реализации указанного научного направления является исследование многокомонентных аустенитных твёрдых растворов на базе тройной Fe-Cr-Mn и четверной Fe-Cr-Mn-Ni диаграмм состояний. Актуальность этих исследований была продиктована необходимостью решения проблемы замены остродефицитного никеля, являющегося одним из основных компонентов целого ряда сталей со специальными свойствами. Это было достигнуто использованием марганца и азота в разработанных новых безникелевых сталях и сплавах.

Разработана безникелевая аустенитная хромомарганцевоазотистая сталь X14AГ15 (ДИ-13) [1], которая внесена в реестр Государственного Стандарта СССР. Она нашла применение в производстве капролактама, итаконовой кислоты, бытовых приборов и в пищевой промышленности.

Для работы в различных агрессивных средах была разработана безникелевая хромомарганцевая сталь 08X25Γ15C [2], которая характеризуется высокой коррозионной стойкостью, в частности: в алюминатно-щелочных растворах, сернистом натрии, газах контактного аппарата серной кислоты, реакторе производства серы, бисульфате аммония, минеральных водах, содержащих сероводород и медицинской технике. Из этой стали были изготовлены: упарочный котёл, объёмом 7 м³, м³ высокопроизводительная вакуум-выпарочная установка, объёмом 6.5 для производства сульфида натрия, сборник бисульфита аммония, объёмом 15 м³ для производства капролактама.

Широко применяемые на практике, в горячих растворах серной кислоты хромоникелевые стали аустенитного класса содержат до 28% дефицитного никеля, 3% молибдена и 3% меди, но, несмотря на это, не обладают достаточными коррозионностойкими, механическими и технологическими свойствами. Была доказана целесообразность выбора состава устойчивой аустенитной стали на базе 00X18H20 и её дополнительного легирования кремнием, в комплексе с молибденом и медью.

Систематическое исследование влияния кремния, молибдена и меди на структуру, физико-механические свойства и корозионную стойкость стали 00Х18Н20 в горячих растворах серной кислоты, дали возможность установить степень его раздельного и комплексного легирования, и разработать оптимальный состав экономнолегированной, аустенитной, кислотостойкой стали 03Х18Н20С3М3Д3Б [3], марочное обозначение которой ЭП-667, взамен более высоколегированного сплава 06Х23Н28М3Д3Т (ЭИ-943).

Разработка новой стали позволила снизить расход никеля на 8%, хрома – на 5% и получить конструкционный материал с лучшим комплексом свойств, за счёт введения 3% кремния.

Сталь ЭП-667 была использована для изготовления гидролизного оборудования и коммуникаций в производстве лактама-сырца, что позволило увеличить срок службы гидролизёров, степень гидролиза, улучшить качество выпускаемого продукта, устранить загрязнение окружающей среды и существенно снизить затраты процесса производства.

Высокой коррозионной стойкостью обладает мартенситностареющая 0X13H7M10K5Ю [4], использование которой эффективно в моющих и стерлизующих средах. Кроме этого, по механическим свойствам она отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для некоторых зажимных хирургических инструментов.

Вторая разработанная мартенситностареющая сталь 0Х13Н6М2ДЮТ [5] была использована для изготовления микрохирургических игл. Партия опытных образцов была подготовлена в НПО «Мединструмент», а клинические испытания проводились в Республиканской глазной клинической больнице. Испытания показали, что указанные иглы обладают высокими функциональными качествами. Сталь рекомендована для серийного выпуска.

Стали 12Х3СМФЮТ и 12Х4СМФЮТ [6], разработаные в институте, проявили высокую стойкость против коррозионного растрескивания в среде влажного сероводорода. Известно, что корозионное растрескивание стали во многом зависит от активности среды. Одной из наиболее опасных сред, вызывающих коррозионное растрескивание стали, является влажный сероводород. Исходя из этого, разработка таких сталей актуальна для изготовления труб, используемых при эксплуатации газовых месторождений с высокой концентрацией влажной сероводородной среды, например, месторождения Средней Азии, Оренбургской области и др. Из стали 12Х3СМФЮТ был изготовлен сварной трубопровод, который был использован в Азербайджане для транспортировки нефти.

Другой важной проблемой являлось проектирование современного криогенного оборудования, изготовленного из конструкционных сталей с высокими эксплуатационными характеристиками.

Были разработаны нержавеющие криогенные стали 03X13АГ19 (ЧС36), 03X13H9Г19AM2 (ЧС37) и 07X13Г20H4 (ЧС52) [7, 8], предназначенные для изготовления сварных, криогенных, крупногабаритных конструкций, работающих при температурах до -196 и -253 ⁰C. Стали ЧС36 и ЧС52 в 1.5 раза, а сталь ЧС37 в 1.8 раз прочнее классической нержавеющей стали типа X18H10T. Ввиду более высокой прочности, их применение взамен стали 12X18H10T позволяет уменьшить металлоёмкость конструкций.

Стали ЧС36 и ЧС52 внедрены в криогенном машиностроении на базе НПО «Криогенмаш». Из них изготовлены ёмкости для перевозки и хранения криогенных жидкостей, эксплуатирующееся на космодроме и других объектах аналогичного назначения, а также другое криогенное оборудование. Из стали ЧС36 изготовлен корпус имитатора космоса, что позволило облегчить конструкцию до 50%, а из стали ЧС52 были изготовлены барокамеры.

В результате, за счет повышенной прочности, разработанные криогенные стали позволяют снизить металлоёмкость оборудования и повысить давление в нём.

С целью повышения эксплуатационного ресурса износостойких изделий, в институте была разработана метастабильная износостойкая сталь 50Х12АГ8ФР [9]. Из этой стали были изготовлены железнодорожные крестовины, стендовые испытания которых показали увеличение их износостойкости в 1.5 раза, по сравнению с широко распространённой износостойкой сталью Гадфильда.

Научные исследования и разработки, осуществленные под руководством Фердинанда Тавадзе, и в настоящее время являются основой для дальнейшего развития направления по созданию новых высокотехнологичных сталей и сплавов.

В области криогенной техники было проведено исследование по разработке стабильноаустенитных свариваемых сталей. Задачей исследования являлась разработка сталей, которые, наряду с высокой пластичностью ($\delta \ge 25$ %) и вязкостью (KCV до 200 $\frac{2\pi}{c_M}$) при криогенных температурах 20 и 77 К, должны обладать высокой прочностью при комнатной температуре – пределом текучести соответственно ≥ 400 МПа и ≥ 500 МПа.

Для выявления физической сущности высокой пластичности при криогенных температурах вышеуказанных сплавов в диапазоне температур 300-4,2 К, также были проведены акустические и резисторные испытания сплавов, содержащих 5-10 % хрома и 30-40 % марганца. Проведены электронномикроскопические исследования структуры сплавов. Высказано предположение, что высокая низкотемпературная пластичность исследованных сплавов обусловлена, в основном, мартенситным превращением, так называемым, TRIP-эффектом. Кроме того, возможно, высокая пластичность сплавов обусловлена понижением энергии дефектов упаковки в аустените и понижением высоты барьеров Пайерлса – Набарро, что согласуется с выводами работы [10].

В целом, методика исследований сплавов системы железо-хром-марганец включала проведение механических испытаний, фрактографических, микрофрактографических, металлографических, электронномикроскопических и рентгенографических анализов, J-интегральных измерений в условиях статического деформирования при 4,2 К.

В результате, в диапазоне температур 293 – 4,2 К, определены оптимальные составы двух стабильноаустенитных свариваемых сплавов: 03X10Г35H1AФ и 03X10Г35H6AM3Ф.

В институте технической физики (Карлсруэ, Германия) проведены исследовния структуры и механические испытания хромомарганцевых сплавов, содержащих 4,05-10,22 % хрома и 25,4-39,6 % марганца. Определен критический коэффициент интенсивности напряжений К_{1с}, являющийся критерием оценки сопротивления металла распространению трещины – трещиностойкость (вязкость разрушения).

Испытания на растяжение при температурах 4,2 и 7К были выполнены на малых образцах Ф5 мм. 8 образцов были испытаны с использованием 630 КН сервоприводной гидравлической машины, оснащённой многообразцовым нагрузочным устройством при 4К. Два дополнительных измерения были выполнены в газообразном гелии при 7К с применением приспособления для криогенных испытаний при переменных температурах. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1.

	образцов и ав, мас. %	Т, К	Модуль Юнга, ГПа	σ ₀₂ , ΜΠа	σ _в , МПа	Однород ное удлинен ие, %	Суммарно е удлинение, %	Уменьше ние пло щади, %
42-1	30Mn-10Cr	4.2	171	768	1383	44	48	29.4
42-2	30Mn-10Cr	4.2	196	757	1354	40	45	36.0
44-1	39Mn-5Cr	4.2	162	647	1035	39	43	32.8
44-2	39Mn-5Cr	4.2	201	631	1083	50	57	39.2
45-1	35Mn-5Cr	4.2	203	636	1147	53	59	64.0

45-2*	35Mn-5Cr	7	209	696	1137	49	>59	-
46-1	30Mn-5Cr	4.2	187	622	1235	34	35	22.6
46-2	30Mn-5Cr	4.2	190	644	1297	43	45	26.0
40-1	35Mn-10Cr	4.2	188	808	1220	53	64	53.8
40- 2**	35Mn-10Cr	7	205	928	1274	38	58	-

* Не разрушается из-за ограниченного перемещения при 7 К.

** Применённые приборы измерения удлинения имели 8 мм Gl. Экстензометр №1 является порочным

Для определения трещиностойкости из заготовок 50х50мм были изготовлены образцы для измерения скорости роста усталостной трещины. До испытаний на вязкое разрушение, совершённых с использованием стандарта ASTME 813-89, образцы невозможно было применить для испытания на скорость роста усталостной трещины, из-за их низкого уровня а/W коэффициента – 0,33 (а – длина трещины, W – ширина образца). После развития усталостной трещины полученный а/W коэффициент – 0,52 соответствовал проведённым стандартным J – интегральным измерениям, в результате применения метода ненагруженной податливости на улучшенном отдельном образце. На рис. 1 иллюстрируется полученная нагрузка в зависимости от диаграмм смещения шести сплавов при 7К. Критические J – величины определяются из пересечённых линий сопротивления и на 0.2 мм параллельно перемещённой зачернённой линии.

Результаты J – интегральных измерений приведены в таблице 2. В зависимости от состава сплава, наблюдаются значительные отличия переднего края трещины. Несколько сплавов (22, 23 и 26-1) показывают искажённый тип распространения трещины, то есть удлинение трещины в одну сторону, около поверхности. Фактически другая сторона образца показывает небольшое продвижение трещины или вообще её не показывает. Это создаёт сомнительную достоверность полученных итоговых результатов. Двойная проверка сплава 26 со вторым образцом (26-2) приводит к значительно более высокой величине критического J – интеграла. Вытягивание трещины показывает (вопреки образцу № 1) почти параллельный передний профиль трещины для аналогичной толщины образца. Можно предположить, что многие отобранные образцы имели поверхностные остаточные напряжения, которые заметно воздействовали на распространение трещины.

На основании указанных исследований была определена основа разрабатываемых сплавов, содержащая 10 % хрома и 35 % марганца, и пределы легирования основы легирующими элементами – никелем, молибденом, ванадием, кремнием и азотом. Предел текучести сплавов при комнатной температуре $\sigma_{02} \ge 400$ Мпа; относительное удлинение при 4,2 К $\delta \ge 35$ %, относительное сужение $\psi \ge 38$ %, ударная вязкость при 77 К KCV $\ge 160 \text{ Дж/см}^{-2}$.


Рис. 1. J-интегральные измерения различных Fe-Cr-Mn сплавов при 7К (метод ненагружённой податливости)

Таблица 2.

Сплав	Толщи на	Состав, %		Критиче ское J,	Вязкост ь	Dur of monuto	Вид переднего профиля
NºNº	образ ца, мм	Cr	Mn	J _{1с,} Н/мм	разруше ния	вид ооразца	трещины в процессе ее вытягивания при 7 К
22	3.30	10	35	220	212.4		Вытягивание трещины смещается на поверхности с одной стороны образца
23	3.35	10	30	235	219.5		Вытягивание трещины смещается на поверхности с одной стороны образца
26-1	3.40	5	35	53	104.2		Вытягивание трещины смещается на поверхности с одной стороны образца
26-2	3.25	5	35	125	160.1		Туннельный эффект отсутствует
44	3.25	5	40	118	153.5		Распространение трещины иллюстрирует высокую степень туннельного эффекта
•	3.10	10	40	75	124.0		Распространение трещины иллюстрирует высокую степень туннельного эффекта

							Распространение трещины
27	2.45	5	30	90	135.8	Million Distance	иллюстрирует высокую
		_				BEST P	степень туннельного
							эффекта

Сплавы хорошо свариваются как ручным-дуговым, так и аргоно-дуговым способом.

В результате проведённых механических испытаний при температуре 293, 77, 20, 4,2К, металлографического, рентгенографического анализов, оценки свариваемости наиболее перспективных образцов, путём повторного нагрева предварительно закалённых образцов, были определены оптимальные составы трёх наиболее перспективных сплавов (мас. %):

1. C ≤ 0.03, Si 0.3-0.5, Cr 9-10, Mn 33-35, Ni 1.2-1.5, V 0.4-0.6, N 0.12-0.16;

2. C ≤ 0.03, Si 1.8-2, Cr 9-10, Mn 33-35;

3. C ≤ 0.03, Si 1.8-2, Cr 9-10, Mn 33-35, Ni 4-6, Mo 3-3.5, N 0.25-0.3, B 0.003.

Исследовано влияние азота на трещиностойкость хромомарганцевых и хромомарганцевокремниевых сплавов, содержащих 10 % хрома, 35 % марганца, 0,25-2 % кремния, 0,1-0,2 % азота. Установлено, что азот увеличивает критический коэффициент напряжений К_{1с} – трещиностойкость (вязкость разрушения) сплавов.

Значение критической интенсивности напряжений K_{1c} сплава, содержащего 9,8 % хрома, 10,1 % марганца и 0,19 % азота при комнатной температуре составляет 150 МПа \sqrt{M} , а при температуре 77 К - 179 МПа \sqrt{M} .

На основании полученных результататов были проведены маркетинговые исследования и подана заявка на получение патента. Имеется положительное решение на выдачу PCT (Patent Cooperation Treaty) патента на криогенную стабильноустойчивую аустенитную свариваемую сталь, содержащую (% по массе): углерод 0.023 – 0.050, хром 9.0 – 10.0, марганец 30 – 35, кремний 1.3 – 2.5, никель 4.0 – 6.0, азот 0.15 - 0.25, молибден 2.5 - 3.5, ванадий 0.4 - 0.6, сера ≤ 0.025 , фосфор ≤ 0.03 , один или более следующих компонентов – кальция 0.001 – 0.01, церия 0.005 – 0.05, лантана 0.005 – 0.05, бора 0.001 – 0.003, железо – остальное [11].

Данная работа была проведена при поддержке международного научнотехнического центра (МНТЦ)

Оригинальное исследование было проведено по созданию нанооксидной износостойкой стали, с целью продления периода эксплуатации изделий, работающих в условиях высоких абразивно-динамических нагрузок, например, шары и футеровки мельниц, щёки дробилок, коронки зубьев ковша экскаватора и т. д.

Короткий эксплуатационный период перечисленных продуктов является глобальной проблемой. Срок службы многих изделий не превышает 6-8 месяцев, а при условиях интенсивного изнашивания может длиться от нескольких до нескольких десятков дней (например, коронки зубьев ковшей экскаваторов). Интесивное истирание и ударно-динамическое воздействие вызывают возникновение трещин и в результате – поломку изделий. По этой причине необходима их частая замена.

Для решения имеющейся проблемы, была разработана технология выплавки аустенитной марганцевой износостойкой стали с нанооксидной структурой. В качестве нанооксидного материала использовался нано-Al₂O₃, полученный оригинальным химическим методом. Размер наночастиц составлял 30-90 нм.

Исследование было проведено в 2-х тонной сталеплавильной электропечи. В качестве скрапа использовалась традиционная износостойкая аустенитная марганцевая

сталь (сталь Гадфильда). Модифицирование стали нанооксидным реагентом осуществлялось либо путем инжекции в жидкий металл его порошка, либо присадкой в жидкий металл брикетированных композитов, содержащих нано-Al₂O₃. Также сталь модифицировалась ванадием и кальцием.

Химический состав нанооксидной стали [12], по сравнению с аналогом (сталь Гадфильда) приведён в таблице 3.

Результаты испытаний механических свойств, твёрдости и износостойкости стали приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица	3
I UUJIIIIUU	~

Тип		Содержание, мас. %										
стали	С	Mn	Si	Cr	Ni	V	Al	Нано- Al ₂ O ₃	Ca	S	Р	
Наноокси дная	1.06	13.4 2	0.7 3	0.4 2	0.4 5	0.07	0.082	≈ 0.14	0.0008	0.03	0.07	
Сталь Гадфиль да- аналог	1.05	13.4 0	0.7 0	0.4 4	0.4 6	-	0.080	-	-	0.04	0.07	

Таблица 4

Тип стали	Предел прочности, σ _в , MPa	Предел текучести, σ ₀₂ , MPa	Относительное удлинение, δ, %	Ударная вязкость, а _к , J/cm ² V-образный надрез	Твёрдость по Бринеллю , НВ
Нанооксидная	876	471	33	2.56	260
Гадфильда- аналог	629	324	24	2.04	205

Данные таблицы 4 свидетельствуют о преимуществе нанооксидной стали, по сравнению с аналогом, в частности, пределы прочности и текучести соответственно увеличились на 28% (σ_B) и 31 % (σ_{02}). Пластичность и ударная вязкость увеличились соответственно на 27 % (δ) и 20 % (a_k). Твердость по Бринеллю увеличилась на 21 %. Также следует отметить, что в отличие от традиционной структуры, повышение прочности стали с нанооксидной структурой не вызывает уменьшения пластичности.

Исследование износостойкости проводилось в условиях сухого трения на ротационной машине при уровне вращения 200 оборотов в минуту, осевой нагрузке 70 кг и проскальзывании - 20 %. Испытывемые образцы представляли ролики диаметром 50 мм и толщиной 12 мм. Хотя этот метод не приближен к фактическим условиям эксплуатации, поскольку не предусматривает ударно-динамического воздействия на образец, однако он вполне может быть использован для сравнительного анализа. Результаты исследования приведены в таблице 5.

Таблица 5

	Количество оборотов, х 10 ³									
Тип стали	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
			Ко	эффици	ент изн	осостой	ікости, І	Kw [*]		
Нанооксидная	1.42	1.40	1.29	1.25	1.23	1.24	1.23	1.22	1.21	1.21
Гадфильда- аналог	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
* К _w определяется как отношение потери массы образца аналога при износе к										
соответс	твующе	ей потер	е массы	і образц	а из нан	юоксид	ной ста	ли.		

Таблица 5 показывает, что, по сравнению с аналогом, износостойкость стали с увеличением количества оборотов монотонно уменьшается. Это может быть объяснено известным свойством стали Гадфильда - самоупрочнением в пределах определенного периода эксплуатации. Несмотря на это, даже минимальное преимущество нанооксидной стали довольно существенно (21 % при 100 000 оборотах).



Рис. 2. Коронка зуба экскаватора; А) Готовое изделие; В) Модель.

По разработанной технологии были изготовлены промышленные образцы коронок зуба экскаватора (рис. 2), стендовые испытания которых показали возможность увеличения периода эксплуатации в 1.5 раз.

Литература

- 1. Авторское свидетельство СССР, № 208276, 1972;
- 2. Авторское свидетельство СССР, № 430186, 1973;
- 3. Авторское свидетельство СССР, № 195119, 1967
- 4. Авторское свидетельство СССР, № 705004, 1979;
- 5. Авторское свидетельство СССР, № 1421801, 1988
- 6. Авторское свидетельство СССР, № 956603, 1982;
- 7. Авторское свидетельство СССР, № 476329, 1974;
- 8. Авторское свидетельство СССР, № 527483, 1976;
- 9. Авторское свидетельство СССР, № 827587, 1981;
- 10. J. Delorme, A. Gobin. Metaux Corrosion Industrie 573, (1973), p. 209.
- 11. International Patent Application, # PCT/B2008/001988, 2010;
- 12. Состав нанооксидной марганцевой износостойкой стали. Патент Грузии, № Р5130, 2010.

LEPL-Institute of Metallurgy & Material Science 15, Al. Kazbegi ave, 0160, Tbilisi, Georgia E-mail:ratishvili@mail.ru

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ПРОЧНОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ МАРОК КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

С. И. ПАПИДЗЕ, Б. Л. ЗИВЗИВАДЗЕ

Повышение надежности и долговечности грузовых автомобилей является одной из основных проблем, имеющих большое народнохозяйственное значение.

Продление срока службы грузовых автомобилей в значительной степени зависит от долговечности тяжелонагруженных шестерен заднего моста [1].

Стали, применяемые для изготовления тяжелонагруженных шестерен должны удовлетворять нижеперечисленным требованиям:

1. Обеспечение высоких механических свойств сердцевины и поверхности зуба – сочетание наивысшей прочности и необходимой вязкости сердцевины.

2. Способность достижения высокой твердости и износоустойчивости после химикотермической обработки при отсутствии или при малой чувствительности цементованного слоя резким переходам, который способствует развитию усталостной поломки.

3. Стойкость против отпуска – способность выдержать повышение рабочей температуры при эксплуатации с сохранением высокой твердости.

4. Обладать малой склонностью к росту аустенитного зерна в процессе химикотермической обработки, что при высоких механических свойствах дает возможность повышать температуру, не опасаясь укрупнения аустенитного зерна, и тем самым сократить длительный процесс цементации.

5. Отсутствие или минимальное изменение геометрических размеров шестерен после термической обработки.

6. Положение точек мартенситного превращения Мн и Мк выше нуля, так как понижение Мк ниже нуля увеличивает количество остаточного аустенита, который влечет за собой развитие «питтинг» - процесса, т.э. серьезный дефект шестерен автомобиля.

Выплавка новых марок высокопрочных экономно легированных сталей производилась в индукционных бессердечниковых основных печах с емкостью 50-200 кг. Необходимость применения основной футеровки печи обусловлена тем, что легирующие элементы, применяемие нами разрушают кислую футеровку и, что главное, устраняют загрязнение мелкодисперсными включениями кремнезема моноокиси кремня SiO, которые располгаясь между первичными кристаллами затвердевающей стали, уменьшают ударную вязкость, ухудшают ковкость и тем самим – эксплуатационные свойства стали. Приводим химический состав, применявшейся нами футеровки: 73% MgO, 7%Cr₂O₃, 8%Fe₂O₃, 6%SiO₂, 4%Al₂O₃, 2% CaF₂ [2].

Набивка тигля ингдукционной печи производилась в специальном железном шаблоне, изготовленном из ст.10 с содержанием серы и фосфора соответственно 0,018% и 0,021%. В качестве связующего вещества смеси футеровки применяли жидкое стекло.

После тщательной набивки стенок тигля удаляли груз из шаблона и приступали к сушке и спеканию тигля в течение 12 часов. После спекания и футеровки, не охлаждая печь, загружали заранее взвешенную шихту. В качестве основы шихти применялась смесь

сталей 18ХГТ, 30ХГТ и ст.45. Меняя содержание в шихте каждой из этих сталей, варьировали содержание углерода в новой стали.

После полного расплавления металлической шихты производили добавление легирующих элементов в виде ферросплавов. В первую очередь вводили более тугоплавкие элементы; 65%-ый ферровольфрам, 57%-ый ферромолибден, 49%-ый феррованадий, затем 75%-ый феррохром, 90%-ый ферромарганец, учитывая угар этых элементов по таблице 44 [2]. После введения каждого легирующего элемента, расплавленный металл тщательно размещивался спустя 5-10 минут после ввода легирующих элементов, Перед вводом легирующие элементы разламывались на мелкие куски и нагревались до 800-850 °C с целью удаления влаги и приближения к температуре плавления. В качестве раскислителя применялся Al в количестве 0,3 кг на тонну стали, который вводился в печь за 3-5 мин, перед разливкой в изложницы.

После раскисления через 4-6 мин, вводили ферросилициум. Определение температуры расплавленного металла производили фотоэлектрическим пирометром при заливке в изложницы. Заливку производили при температуре 1640-1660 °С.

После охлаждения слитков до 800-900 °С их подвергли диффузионному отжигу, а потом приступали к обработке давлением.

Исходными эксплуатационными показателями новых цементуемых сталей являются: высокий предел прочности _B=160-180 кГ/мм со средним значением ударной вязкости α_H=6-8 кГм/см и высокая износоустойчивость после химико-термической обработки, при твердости сердцевины HRC 43-51.

Для достижения этих параметров решающее значение имеет изыскание оптимального химического состава стали. Содержание углерода и легирующих элементов надо установить с таким расчетом, чтобы обеспечить максимальную изгибную прочность зубьев закаленных шестерен, достигая высокой износоустойчивости рабочего профиля зубьев. Увеличение предела прочности можно достичь повышением содержания углерода в стали до 0,25-0,32% и установлением рационального сочетания легирующих элементов.

При подборе легирующих элементов, предусматривая их вляние, в разработанных в новых марках высокопрочных сталей исключили возможность чрезмерного насищения углеродом (выше 0,9-1,0%) поверхностных слоев зубьев и тем самим, устранили образование карбидных включений недопустимых размеров и формы, а также остаточного аустенита, способствующего при эксплуатации питтинго-образованию.

При высокой изгибной прочности химический состав новых сталей должен обеспечивать прочность сердцевины, исключающую продавливание упрочненного поверхностного слоя вследствие воздействия нагрузки при эксплуатации. Предусмотрена также стабилизация размеров шестерен после термической обработки. Минимальное корабление при закалке обеспечивается так называемой «мягкой закалкой», для осуществления которой необходима сталь нужной прокаливаемости, разрешающая произвести закалку в горячем масле при температуре 180-200 °C. При подборе легирующих элементов перечисленных сталей руководствовались требованиями, изложенными высше, предусматривая недефицитность и невысокую стоймость «проектируемых» сталей, обеспечивая сталеплавильное производство отечественными ферросплавами.

С целью получения высокой изгибной и усталостной прочности зубьев тяжелонагруженных шестерен автомобилей, а также других необходимых свойств, обеспечиваемых высокую надежность и долговечность изделий была проведена длительная экспериментальная работа по изисканию новых оптимально-легированных цементуемых марок сталей.

Проведению экспериментальной работы по изысканию нескольких вариантов оптимального химического состава цементуемых марок сталей предшествовало тщательное изучение эксплуатационных условий ведущих и ведомых цилиндрических шестерен редуктора заднего моста грузового автомобиля.

Установили нижеперечисленные основные недостатки, имеющиеся у применяемых в настоящее время сталей ст.20XHM, 22XHM, 20X2H4A, 18X2H4BA и 30XГТ.

Известно, что шестерни, изготовленные из распрастраненных марок сталей 20ХНМ, 22ХНМ, 20Х2Н4А, 18Х2Н4ВА, 12ХН3А, 20ХН3А и др. не отличаются высокой долговечностью и надежностью [3,4], что обусловлено следующими факторами:

1. Недостаточная жесткость зубьев шестерен, обусловленная низкой прочностью сердцевины и пониженная износостойкость цементованного слоя.

2. Склонность к образованию питтингов на рабочих поверхностях зубьев, что объясняется отсутствием в цементованном слое мелкодифференцированных сложных карбидов и нитридов, обусловленных содержанием в стали ванадия, вольфрама, азота, молибдена и бора в малом количестве.

3. Высокая стоимость указанных применяемых марок, содержащих дефицитные элементы в повышенном количестве.

4. Труднообрабатываемость резанием.

Поставленная цель – получение высоких механических и эксплуатационных свойств новых марок сталей была достигнута рациональным подбором легирующих элементов и увеличением содержания углерода до 0,25-0,32%.

Из множества выплавленных и изученных марок сталей по полученным прочностным и технологическим характеристикам рациональними былы признаны марки сталей, химический состав и механические свойства которых приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Химический состав испытуемых новых марок сталей

Таблица I

N⁰	Марка сталей		Содержание элементов, %									
		С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Р	S	Проч.элем.		
1	25XCTΦ	0,25	1,06	0,62	1,22	0,34	-	0,018	0,022	0,15Ti;0.16V		
2	28ΧΓCΦΗΤ	0,27	0,88	0,92	1,12	0,95	-	0,012	0,015	0.11Ti;0.15V		
3	28ХГСФНМ	0,28	0,83	1,10	1,18	1,12	0,28	0,021	0,025	0.19V		
4	28X2AЮCTM	0,28	0,90	1,00	1,72	0,42	0,30	0,017	0,019	0.35Al;0.02V		
5	25Х2АЮСГМТ	0,25	0,76	0,94	1,60	0,56	0,16	0,019	0,022	0.036Al;0.08Ti		
6	30X2BCHTP	0,29	0,70	0,50	1,52	0,90	-	0,023	0,027	0.42W;0.003B		

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о значительном превосходстве всех приведенных новых марок по сравнению применяемыми сталями по прочностным характеристикам [5].

Несмотря на это, из указанных шести марок можно выделить стали с высокими механическими свойствами: 28ХГСФНМ, 28Х2АЮСТМ и 30Х2ВСНТР.

Механические свойства новых цементуемых сталей вышеуказанного химического состава (табл.1) после закалки в масле и низкого отпуска при 200°С.

Таблица 2

N⁰	Марка стали	Предел	Предел	Относит.	Относит.	Ударная
		прочности	текучести	Удлинение	Сужение	вязкость
		В	Т	δ	Ψ	$\alpha_{\rm H}$
		кгс/м	4M ²	9/	%	
1	25XCTΦ	165	143	10,0	63	8,8
2	28ΧΓCΦΗΤ	172	148	8,6	58	10,2
3	28ΧΓCΦΗΜ	185	163	8,5	55	9,4
4	28Х2АЮСГМ	188	165	9,6	42	7,8
5	25Х2АЮСГМТ	168	145	9,2	60	9,5
6	30X2BCHTP	194	172	9,8	52	8,6

Эти стали отличаются от других указанных марок более высокой отпускоупорностью и прочностью при удовлетворительных вязких свойствах. В дальнейшем, исследовали свойства этих сталей. В первую очередь установили пределы содержания легирующих элементов (табл.3), обеспечивающие получение необходимых свойств.

Таблица 3

Nº	Наименование	Предельное содержание легирующих элементов по маркам сталей, %							
	элементов	28ХГСФНМ	28Х2АЮСГМ	30X2BCHTP					
1	Углерод	0,25-0,32	0,25-0,32	0.26-0.31					
2	Марганец	0,80-1,10	0,90-1,20	0.45-0.55					
3	Кремний	0,60-0,90	0,65-0,90	0.65-0.90					
4	Хром	0,90-1,20	1,50-1,80	1.45-1.65					
5	Молибден	0,25-0,35	0,30-0,50	-					
6	Никель	1,00-1,20	0,40-0,60	0.80-1.10					
7	Сера	0,03	0,03	0.03					
8	Фосфор	0,03	0,03	0.03					
9	Прочие элементы	(0,18-0,25)V	(0,30-0,50)Al	(0.40-0.60)W					
			(0.018-0.026)N	(0.09-0.15)Ti					
				(0.002-0.004)B					

Сохранение прочностных характеристик конструкционных сталей в процессе эксплуатации при повышенной температуре, в интервале 200-400 °С, придается очень

важное значение для обеспечения надежности и продления срока службы изделий. Поэтому нами было изучено вляние повышения температуры отпуска на механические свойства указанных марок сталей. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.

Таблица 4	1
-----------	---

N	Марка стали	Темпер.	Предел	Предел	Относит.	Относит.	Ударная
	*	отпуска	прочности	текучести	Удлинен.	Сужение	вязкость
		°C	В	Т	δ	Ψ	$\alpha_{ m H}$
1	25ХСТФ		150	131	10,1	67	7,2
2	28ΧΓCΦΗΤ		168	142	9,6	60	8,8
3	28ХГСФНМ	200	182	162	8,8	57	9,3
4	28Х2АЮСГМ	300	180	158	9,6	43	7,6
5	25Х2АЮСГМТ		166	144	10,4	58	8,0
6	30X2BCHTP		186	163	9,8	53	8,6
1	25ХСТФ		136	118	11,5	70	7,8
2	28ΧΓCΦΗΤ		150	133	10,2	62	9,8
3	28ХГСФНМ	400	166	152	9,8	59	10,0
4	28Х2АЮСГМ	400	158	141	10,0	47	6,7
5	25Х2АЮСГМТ		152	134	10,8	62	8,7
6	30X2BCHTP		178	162	10,4	56	9,0
1	25XCTΦ		116	106	11,8	72	8,0
2	28ΧΓCΦΗΤ]	132	114	11,0	62	12,0
3	28ΧΓCΦΗΜ	500	155	138	10,5	57	11,4
4	28Х2АЮСГМ	500	139	121	11,5	49	6,8
5	25Х2АЮСГМТ]	156	119	12,0	65	9,8
6	30X2BCHTP		160	143	10,7	56	11,6

Прокаливаемость является очень важной характеристикой. Основным определяющим фактором при установлении количества и качества легирующих элементов можно считать прокаливаемость стали [6,7].

Прокаливаемость указанных сталей определили методом торцевой закалки. Длина закаленной зоны образцов до полумартенситной зоны (включая), имеющей твердость по маркам стали: HRC40 - 28X2AЮСГМ, HRC43 - 28ХГСФНМ и HRC46 - 30X2BCHTP, соответственно равнялась 15-36 мм, 30-72 мм и 39-60 мм в зависимости от содержания углерода в стали.

Критические диаметры образцов при закалке в масле определили по номограмме М.Е. Блантера [8] и путем непосредственной закалки образцов различных диаметров – от 10 до 120 мм. Полученные при этом реальные критические диаметры: 50 мм – ст. 28Х2АЮСГМ, 70 мм – ст. 28ХГСФНМ и 90 мм – ст. 30Х2ВСНТР – не совпадают с критическими диаметрами, подсчитанными по номограмме М.Е. Блантера, соответственно: 20 мм, 42 мм, 45 мм.

Повышение механических свойств, обусловленных увеличением прокаливаемости 1,5-2 раза указанных марок сталей по сравнению с применяемыми марками, можно

объяснить эффективным влянием используемых комплексов легирующих элементов для дополнительного легирования: Al - N - Mo, V - Ni - Mo и W - Ti - B.

Увеличение прокаливаемости в результате совместного применения указанных комплексов элементов при повышенных температурах закалки (800-900 °C) ведет к тому, что карбиды титана, ванадия и молибдена при наличии в стали марганца, кремния и хрома частично переходят в аустенит, повышая его устойчивость [4].

выводы

1. Установлены и проанализированы дефекты тяжелонагруженных шестерен автомобиля, обусловленные химическим составом стали и качеством термической обработки.

2. Определены требования, предъявляемые к тяжелонагруженным шестерням, установленные в результате тщательного изучения эксплуатационных свойств указанных изделий и дефектов, возникших при эксплуатации.

3. В результате лабораторных испытаний установлено, что ст. 28Х2АЮСГМ, 28ХГСФНМ и 30Х2ВСНТР обладают комплексом высоких прочностных характеристик и удовлетворительной вязкостью, обеспечивающими повышение пределы изгибной и контактной усталостной прочности.

4. При повышении температуры отпуска новые марки проявили способность сохранять высокие механические свойства вплоть до 400-500 °С.

5. Новые марки не склонны к отпускной хрупкости второго рода. Наблюдается уменьшение интенсивности роста ударной вязкости в районе температур 300-400 °C, но явно выраженная склонность к отпускной хрупкости I рода не наблюдалась.

6. По прокаливаемости и закаливаемости новые марки стали значительно превосходят применяемые ныне марки сталей.

7. Превосходство по механическим свойствам новых марок сталей можно обосновать увеличением содержания углерода до 0,25-0,32%, и использованием эффективных комплексов легирующих элементов, разрешающих значительное уменьшение содержания никеля.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Короблев А.И., Решетов Д.Н. Повышение несущей способности и долговечности зубчатых передач. Изд. «Машиностроение», М., 1968.
- 2. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1963.
- 3. Ассонов А.Д. Технология термической обработки стали автомобильных деталей. М.,1968.
- 4. Месыкин В.С. Основы легирования стали. Металлургиздат, 1959.
- 5. Справочник по машиностроительным материалам, т.І под ред. Проф. Г.И. Погодина-Алексеева. М.: Машгиз, 1959.

- 6. Гуляев А.П. Журнал, «Металловедение и термическая обработка металлов», №7, 1961.
- 7. Гуляев А.П. Журнал, «Металловедение и термическая обработка металлов», №8, 1965.
- 8. Блантер М.Е. Металловедение и термическая обработка. Машгиз, 1960.

Государственный Университет Акакия Церетели Грузия, Кутаиси, улица Тамар Мефе №59, 4600 zivziva@rambler.ru

АНАЛИЗ ПРИМЕСНОГО ТОРМОЖЕНИЯ ДВИЖУЩИХСЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ТМО

Н.Н.ЛУАРСАБИШВИЛИ, В.И.БАДЗОШВИЛИ

Воздействие пластической деформацией на исходную фазу и наблюдение за особенностями её поведения, является мощным методом исследования природы фазовых превращений в сталях и сплавах. Пластическая деформация (ПД), как способ формообразования, сильно влияет на тонкую структуру исходной фазы и в сочетании с легированием, может регулировать свойства и улучшить качество изделий. Поэтому исследование влияния пластической деформации сталей на кинетику превращений, структуру и свойства, имеет большой научный и практический интерес. Тот факт, что ПД вызывает повышение плотности дефектов кристаллической решетки, влияет на диффузию легирующих элементов, на рекристаллизационные процессы, на процессы распада твердых растворов и т.д., стал основой для создания различных способов термомеханической обработки [1].

Ещё в 60-ые годы, под руководством академика Ф.Н.Тавадзе, были проведены исследования влияния высокотемпературной ПД с последующей закалкой (ВТМО) на структуру, механические и коррозионные свойства сталей ЭП667 и ЭИ943. Установлен эффект упрочнения аустенитных кислотостойких сталей в результате ВТМО без ухудшения, а в некоторых случаях - улучшения коррозионной стойкости, что было вызвано увеличением и более равномерным распределением дефектов кристаллической решетки и уменьшением химической микронеоднородности [2].

Исследования влияния термомеханической обработки (ТМО) низколегированной стали 20Г2МР в процессе непрерывного охлаждения, проведенные д.т.н. Н.А.Зоидзе [3], показали, что развитие хрупкости в стали 20Г2МР со структурой «глобулярного» бейнита, обусловлено сильно деформированной структурой малоуглеродистого мартенсита, в которой дислокации прочно закреплены атомами углерода. В результате деформации при 800-700⁰С и охлаждения на воздухе изделий толщиной 5-70 мм без каких-либо дополнительных термообработок, получены высокие механические σ_в=1200-1400 МПа, σ_{0.2}=80-100 МПа, δ=10-15%. После ТМО, вместо свойства: дислокационного низкоуглеродистого мартенсита, в структуре появляется рекристаллизованный феррит без выделений карбидов, а углерод переходит в маленькие островки аустенита, которые во время охлаждения успевают превратиться в более высокоуглеродистый мартенсит. Такая феррито-мартенситная структура и дает хорошее сочетание механических свойств.

Формирование конечной структуры и механических свойств в сталях определяется процессами рекристаллизации и фазовых превращений, протекание которых сильно зависит от воздействия растворенных атомов легирующих элементов на движение границ зерен и межфазовых границ.

Рекристаллизация, также как и фазовые превращения первого рода, протекает путем зарождения свободных от дефектов зерен и их роста. Характер движения границы между деформированной и недеформированной областями определяет скорость и полноту протекания процесса рекристаллизации. Скорость движения границы, согласно [4], имеет вид:

$$V_{zp} = v_D b \frac{\Delta F - P_i(V)}{RT} EXP \begin{pmatrix} -Q_{zp} \\ RT \end{pmatrix},$$
(1)

где ΔF - движущая сила рекристаллизации, $P_i(V)$ – сила примесного торможения движущейся границы, Q_{zp} - энергия активации граничной самодиффузии атомов железа в аустените, b – вектор бюргерса, v_D – Дебаевская частота.

Движущая сила рекристаллизации ΔF пропорциональна плотности дислокаций [4],

$$\Delta F = \mu b^2 \rho \quad , \tag{2}$$

где μ - модуль сдвига, b – вектор бюргерса, ρ - плотность дислокаций. Макроскопическая скорость деформации связана со скоростью движения дислокаций соотношением $\dot{\varepsilon} = \rho b v$, (3)

где *v* – скорость движения дислокаций [4,5].

Таким образом, во время деформации при высоких температурах, если известна скорость деформаций и не учтены рекристаллизационные процессы, можно вычислить плотность дислокаций. В случае прокатки средняя скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ вычисляется формулой [6]

$$\dot{\varepsilon} = \ln\left(\frac{H_{h}}{L}\right) \frac{V}{L} \quad , \tag{4}$$

где H,h – высота образца до и после прокатки соответственно, V – линейная скорость прокатки, L – горизонтальная проекция дуги деформации. В условиях наших опытов $\dot{\varepsilon} = 10^2$ сек ⁻¹. Скорость движения дислокаций под приложенным внешним напряжением, в условиях высокотемпературной ПД, зависит от того, какая атмосфера примесных атомов будет тормозить ее движение. В случае $\dot{\varepsilon} = 10^2$ сек ⁻¹ при 700, 800 и 900⁰С можно предположить, что дислокации отрываются от примесной атмосферы атомов замещения (марганца, хрома, молибдена, ванадия и др.) из-за их низкой диффузионной подвижности. Основную роль в увеличении плотности дислокаций во время деформации играет атмосфера атомов углерода. Однако при высоких скоростях деформации, скорость движения дислокаций должна определяться не диффузией, а дреифом атомов углерода. Скорость, при которой происходит переход механизма торможения, определяемого дрейфом, выражается формулой [4]

$$v = \frac{DkT}{\beta},\tag{5}$$

где D – коэффициент диффузии углерода в аустените, k – постоянная Больцмана, $\beta = Ub; U$ – энергия взаимодействия атомов углерода с дислокацией в аустените $(U=0,2.10^5 \text{ дж/моль}, b$ – вектор Бюргерса).

Легирующие элементы, влияя на диффузию углерода, оказывают различное воздействие на скорость движения дислокаций, плотность дислокаций и следовательно, на движущую силу рекристаллизации. Подставляя выражение (5) в (3), а полученное в (2), получим значения движущей силы рекристаллизации. В таблицах 1,2,3 представлены значения плотностей дислокаций и движущей силы рекристаллизации в зависимости от содержания легирующего элемента и температуры деформации.

Таблица1.

Влияние содержания хрома и температуры деформации на плотность дислокаций и движущую силу рекристаллизации.

Легирующий	1 ат % Cr		2,5 a	т % Cr	4 ат % Cr		
элемент							
Температура		ΔF ,		ΔF ,		ΔF ,	
деформации, ⁰ С	<i>ρ</i> , см ⁻²	дж/моль	<i>ρ</i> , см ⁻²	дж/моль	<i>ρ</i> , см ⁻²	дж/моль	
700	$1,5.10^{11}$	40	5,4.10 ¹¹	131,9	8,2.10 ¹¹	216	
800	$2,6.10^{10}$	6,95	8,3.10 ¹⁰	8,87	1,2.10 ¹¹	31,3	
900	6,1.10 ⁹	1,616	$1,7.10^{10}$	4,56	$2,4.10^{10}$	6,24	

Таблица 2.

Влияние содержания марганца и температуры деформации на плотность дислокаций и движущую силу рекристаллизации

Легирующий	1 ат % Мп		2 ат	% Mn	3 ат % Mn		
элемент							
Температура		ΔF ,		ΔF ,		ΔF ,	
деформации,	<i>ρ</i> , см ⁻²	дж/моль	$ ho$,cm $^{-2}$	дж/моль	$ ho$, cm $^{-2}$	дж/моль	
°С							
700	$4,3.10^{10}$	9,63	$4,5.10^{10}$	11,7	4,6.10 ¹⁰	12,1	
800	8,5.10 ⁹	2,24	8,7.10 ⁹	2,3	9.10 ⁹	2,4	
900	$2,2.10^9$	0,59	$2,2.10^9$	0,59	$2,3.10^9$	0,6	

Таблица 3.

Влияние содержания молибдена и температуры деформации на плотность дислокаций и движущую силу рекристаллизации.

Легирующий элемент	0,5 ат %	6 Mo	1 ат % Мо		
Температура		ΔF ,		ΔF ,	
деформации,	<i>ρ</i> , см ⁻²	дж/моль	ρ , cm ⁻²	дж/моль	
⁰ C					
700	7,2.10 ¹⁰	19	9,1.10 ¹⁰	24	
800	1,3.10 ⁹	3,35	$3,4.10^{10}$	8,9	
900	3,4.10 ⁹	0,79	1,1.10 ⁹	0,96	

Из таблиц 1,2,3 видно, что возможная максимальная плотность дислокаций и движущая сила рекристаллизации после деформации в сталях, легированных хромом и молибденом выше, чем в сталях с марганцем.

В связи с тем, что никель не увеличивает, а уменьшает энергию активации диффузии углерода в аустените, в сталях, легированных никелем, после деформации при высоких температурах плотность дислокаций должна изменяться незначительно.

Скорость рекристаллизации может уменьшаться на несколько порядков при концентрациях, не превышающих предел растворимости легирующих добавок [7]. Этот эффект вызван присутствием в твердом растворе примесных атомов и обусловлен прямым взаимодействием между движущимися границами зерен и примесными атомами в растворе. Считается, что эффект связан с сегрегацией примесных атомов на

границах. Примесный атом притягивается границей, так как вносимые им упругие напряжения меньше на границе, чем внутри кристалла. Примесная атмосфера атомов легирующих элементов может вызвать торможение движущихся границ зерен. На мигрирующей границе, с одной стороны, действует движущая сила, а с другой – сила примесного торможения, и в зависимости от соотношения этих сил должна меняться скорость движения границы и очевидно, скорость всего процесса.

Вычисления сил примесного торможения были проведены по модели Хиллерта [8], согласно которой работа, совершаемая при движении границы против сил торможения, должна дисипироваться за счет диффузии примесей. В этой модели функция, описывающая изменение энергии атомов при переходе через границу имеет вид потенциальной ямы с постоянным значением энергии внутри границы (зона 2, рис.1) и линейным изменением по обе стороны от нее (зоны 1и 3, рис.1). В случае движения границ в однофазном материале высоты стенок ямы с обеих сторон равны друг другу.



Рис.1 Схема границы с четырьмя разными зонами.

Такой подход имеет ряд преимуществ. Во первых, он позволяет проводить сравнительно точные численные расчеты суммарной силы примесного торможения, дает информацию о том, где происходит дисипация свободной энергии в границе и, во вторых, его можно применить как к движению границ зерен в однофазном материале, так и к фазовым превращениям. Сила примесного торможения расчитывалась по формуле:

$$P = \frac{RTv}{V_m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\left(X_A - X^0_B\right)^2}{DX_A X_B} dy \quad ,$$
(6)

где v - скорость движения границы, V_{m} мольный объем, X_A и X_B - молярные доли компонентов A и B соответственно, D – коэффициент диффузии. Численный расчет начинался с точки, находящейся позади мигрирующей границы, где свободная энергия начинает меняться с изменением координаты -Y, состав до этой точки равен X_B^{0} .

Дальше шаг за шагом расчитывалось изменение состава в направлении оси Y и одновременно – подинтегральное выражение (4).

На рис.2 представлены результаты расчетов сил зернограничного примесного торможения в системе Fe-Mn, при содержании 1 ат% Mn и учете только зернограничной диффузии [9].



Рис.2 Сила примесного торможения в системе Fe-Mn.

Из рис.2 видно, что повышение температуры вызывает смещение начала интенсивного торможения к более высоким скоростям. Пунктирные линии показывают, что основные вклады в полную силу торможения движущей гранцы вносят первая и третья зоны. Лишь при повышенных скоростях движения границы увеличивается вклад второй зоны. Дальнейшее увеличение скорости движения границы уменьшает вклады отделных зон в суммарную силу торможения. При высоких скоростях происходит отрыв от атмосферы и сила примесного торможения уменьшается.

Аналогичный характер изменения силы примесного торожения, в завистмости от температуры, имеют расчетные данные для системы Fe-Cr (рис2). Однако значения сил зернограничного примесного торможения в системе Fe-Mn оказались почти вдвое больше по сравнению с системой Fe-Cr.



Рис.3 Сила примесного торможения в системе Fe-Cr.



Рис.4 Сила примесного торможения в системе Fe-Mo.

Расчетные данные показывают (рис.4), что в системе Fe-Mo, даже при высоких температурах, на движущую границу, от атомов молибдена действуют большие силы примесного зернограничного торможения.

Расчет силы примесного торможения, в зависимости от содержания легирующего элемента, проводился в суперпозиционном приближении. А скорость движения границы вычислялась путем отыскания самосогласованного решения уравнения (1) методом проб и ошибок. В наших расчетах энергия активации граничной самодиффузии атомов железа в аустените Q_{zp} =142350дж/г.атом.

Исходя из этих допущений и данных вычислений плотности дислокаций и скорости движения границы, рассчитана плотность дислокаций и время рекристаллизации в деформированном аустените после охлаждения с различными скоростями.

В марганцевых сталях повышение содержания марганца и понижение температуры деформации аустенита задерживает рекристаллизацию. Хром оказывает различное влияние: ускоряет рекристаллизацию аустенита при низких температурах (~700°C) и замедляет его в интервале (800-900)°C. Значительно сильнее оказывается

влияние молибдена. Расчет сил примесного торможения, в широком интервале скоростей движения границы от 0,1 ат% Мо при 700 – 1000⁰С, дает соответственно 33,6 и 19,7 дж/г.атом, что оказывается выше, чем движущая сила рекристаллизации, вызванная деформацией сталей, содержащих в десять раз больше молибдена (1 ат%) (табл.3). Этот результат показывает, что в сталях с низким содержанием молибдена ~ 0,17% по массе следует ожидать сильную задержку рекристаллизации.

Аналогичные расчеты показали существование больших сил торможения, действующих на движущую границу аустенита от атомов титана и ванадия. Полученные результаты легли в основу для разработки низколегированной стали, применяемой для производства насосно-компрессорных труб (НКТ) нефтяного сортамента.

Ранее была разработана сталь типа 20ХГ2РКаБа [10], из которой на Руставском металлургическом заводе были получены НКТ Ø 73 мм и толщиной стенки 5,5 мм. По механическим свойствам эти трубы в горячекатанном состоянии соответствуют группе прочности Е (ГОСТ 633-80 таблица 4).

Микроструктура труб представляет собой грубый бейнит, образованный от больших зерен аустенита. Такая структура указывает на температурнодеформационные условия, которые при прокатке труб, особенно во время редуцирования, не способствуют образованию мелкозернистого аустенита.

С целью повышения колмплекса механических свойств, путем получения бейнита из мелкодисперсного аустенита, разработана экономнолегированная сталь для НКТ и муфт [12], с микродобавками ванадия и титана. Механические свойства труб из этой стали в горячекатанном состоянии соответствуют группе прочности Л, с микроструктурой глобулярного бейнита. Повышение механических свойств связано с модифицирующим эффектом титана и ванадия.

Таблица 4.

Показатели		Группа прочности стали						
		К	E	Л	Μ	P	Т	
Временное сопротивление, Мпа	650	700	703	773	879	1019	1125	
Предел текучести, МПа	380	500	565	668	773	949	1055	
Относительное удлинение,%	16	12	13	12,3	10,8	9,5	8,5	

Механические свойства труб [11].

В настоящее время, в связи с освоением более глубоких нефте и газодобывающих скважин, спрос на высокопрочные трубы неуклонно растет.

Потенциальная возможность, экономномикролегированной ванадием и титаном стали типа 20ХГ2 [12], для реализации более высоких механических свойств, не исчерпана и ставится задача разработки соответствующих режимов термообработки.

Для решения этой задачи, используя данные вышеприведеннго анализа, вполне возможно рассчитать температуро-деформационные условия прокатки труб, когда реализуются эффекты влияния примесного торможения движущихся границ зёрен от атомов легирующих добавок. Появляется возможность контролировать процесс рекристаллизации деформированного аустенита для получиения дробленного, наноразмерного аустенита.

В мировой практике давно известны факты получения в промышленных условиях стальных заготовок толщиной более 200 мм с размером структурных

элементов не более 40 нм [13]. В общем случае, при специальной термомеханической обработке сталей с фазовым превращением, создание фрагментированных структур может быть реализовано путем измельчения аустенитного зерна в процессе динамической рекристаллизации в режиме высокотемпературной термомеханической обработки (BTMO) [14].

На исследуемой стали в лабораторных условиях проведена специальная термомеханическая обработка, иммитирующая температурно-деформационные условия прокатки НКТ. После аустенизации образцов при 1000° С прокатка проводилась так, что последние обжатия ~15-20% происходили в интервале 830-850°С. После этого следовали немедленная закалка и отпуск. Механические свойства после специальной ТМО составляют: $\sigma_{0,2}$ =970 МПа, $\sigma_{\rm B}$ =1045 МПа, δ =12%. Эти свойства соответствуют группе прочности Р (табл.4).

В заключении надо отметить, что анализ примесного торможения движущихся границ зерен в низколегированных сталях дает довольно точные численные значения для скоростей рекристаллизации деформированного аустенита, на основе которых возможно составление режимов специальной ТМО. Такая обработка, обеспечивая получение мелкодисперсного, наноразмерного аустенита и фазовых составляющих после отпуска, гарантирует высокие механические свойства стали.

Литература

- 1. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов.М.Металлургия, 1966, т.І и т.II, стр.1711, с ил.
- 2.Tavadze L.F., Tavadze F.N., Qerodinashvili Z.Sh. The effect of high temperature plastic deformation followed by quenching on corrosion and mechanical properties of austenitic chrome-nickel steels. Proceedings of conference on the strength of metals and alloys, Tokyo, Japan, 1967.
- 3. Зоидзе Н.А., Абракен Л., Экономопулос М., Тавадзе Ф.Н. Термомеханическая обработка стали 20ГМР в процессе непрерывного охлаждения, МиТОМ, 1967, №5, с.22-26.
- 4. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокации. Атомиздат, М., 1977, с. 288, с ил.
- 5. Келли А. Высокопрочные материалы. Мир, М., 1976, с.262, с ил.
- 6. Бэкофен В. Процессы деформации. Металлургия, М., 1977, с. 288, с ил.
- 7. Физичекое металловедение. Под ред. Р.Кана, М., Металлургия, 1984.
- 8. Хиллерт М., Сундман Б. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен и межфазовых границ в бинарных сплавах. Новости физики твердого тела,1978, вып.8 с.259-287.
- 9. Тавадзе Ф.Н., Бадзошвили В.И., Луарсабишвили Н.Н., Зоидзе Н.А.. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен и межфазовых границ в сплавах на основе железа.Сообщения АН ГССР, 127, №2, 1987, 229-232.
- 10. Авторское свидетельство № 1091998, Сталь, 1985 г.
- 11. Интернет pecypc <u>http://www.alfagroupp.ru/neft/</u>, Механические свойства материала труб.
- 12. Патент Р № 990033, Высокопрочная экономнолегированная сталь для НКТ и муфт.1999 г.

- 13. Bulk nanocrystalline steels// Ironmaking and steelmaking.-2005 V.32, p.405-410.
- 14. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И., Нестеров Е.В., Орлов В.В., Калинин Г.Ю., Экономнолегированные стали с наномодифицированной структурой для эксплуатации в экстремальных условиях. ISSN 1994-6716, Вопросы материаловедения, 2008,№ 2(54), с.7-19.

F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science Tbilisi 0160, Georgia E-Mail: lnodar@yahoo.com

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛОВ

И.С. ЖОРДАНИЯ, Г.Ш. КЕВХИШВИЛИ, Д.Б.ЛОРИЯ

Создание технологии непрерывной разливки металлов и соответствующего оборудования для реализации этой технологии явилось одним из наиболее крупных достижений металлургической промышленности в XX веке. Доля металла, разливаемого на установках непрерывной разливки – машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), постоянно возрастает, и к концу XX века по стали достигла 85%. Этот показатель по странам ЕС составляет 96,4%, в США – 95,6%, в Японии – 97,2% [1]. В настоящее время в 93 странах мира освоено непрерывное литье и функционирует около 2000 МНЛЗ. С использованием этого процесса в мире за год отлито 660 млн. тонн стали.

Если в 1960-1965 г.г. около 85% всех МНЛЗ были вертикальными, то с 1970 года началось стремительное развитие радиальных, криволинейных установок.

В СССР первая МНЛЗ радиального типа была запущена в производство в 1964г. на Руставском металлургическом заводе. Именно этот факт и определил во многом создание лаборатории непрерывной разливки в Институте металлургии АН ГССР в 1968г.

В проектировании, пуске и наладке указанного агрегата активное участие принимали НИИЧЕРМЕТ и УкрНИИМЕТ

Снижение расходных коэффициентов, включающих в себя материальные и энергетические затраты, при одновременном повышении потребительских свойств и качества, улучшение экологии, является основной задачей современного производства бесшовных труб. Непрерывнолитая трубная заготовка отвечает этим условиям и служит альтернативой традиционной заготовке из слитка.

Расходные коэффициенты производства бесшовных труб из обычного слитка равны 1,40÷1,45. Применение непрерывной заготовки прямоугольного сечения с последующей прокаткой на круглую для производства труб снижает расходные коэффициенты до 1,19-1,21. Отсюда все выгоды применения непрерывнолитого металла в трубном производстве, но для их реализации необходима качественная заготовка, удовлетворяющая требованиям пластической деформации в дальнейших переделах. Справедливо считается, что прокатный передел частично устраняет дефекты металлургического происхождения и заметно улучшает качество готовых труб. Однако некоторые процессы, протекающие при непрерывной разливке, могут свести к нулю усилия и затраты на повышение качества продукции. К таким процессам, в первую очередь, можно отнести деформацию непрерывной заготовки при формировании оболочки и внутреннего строения.

Во время вытягивания непрерывная заготовка испытывает различные виды деформации, внешне проявляющиеся в искажении формы, профиля заготовки: деформация в кристаллизаторе, в зоне вторичного охлаждения, в правильно-тянущем устройстве. Эти деформации происходят при температуре, близкой к солидусу, когда в центре заготовки имеется жидкая фаза. Чрезмерные деформации на границе твердой и жидкой фаз могут привести к образованию дефектов, недопустимых для трубной заготовки.

Природа заготовки (дендритное строение, наличие межкристаллитных дефектов, их расположение отоносительно направления деформации) способствует дальнейшему развитию дефектов даже при малых деформациях. Однородная структура менее склон-

на к горячему трещинообразованию; для одной и той же марки стали глобулярная структура в 2-3 раза более трещиноустойчива, чем структура со столбчатыми кристаллами.

Улучшение качества внутреннего строения заготовки возможно при электромагнитном перемешивании жидкого расплава. Считается, что этот вид обработки хорошо формирует промежуточную и осевую зоны и совсем не влияет на поверхность и оболочку непрерывной заготовки. Однако, исследуя процесс формирования оболочки и складчатости на поверхности заготовки, можно прийти к выводу о том, что акустическое воздействие также положительно влияет на качество поверхности металла. Опыты показали, что низкочастотная вибрация и виброимпульсная обработка стали развивают акустическое давление на границах кристаллизатор – оболочка заготовки, твердая оболочка – жидкая фаза. При этом повышается динамический контакт оболочки и кристаллизатора, при одновременном снижении усилий вытягивания. Происходит заметное измельчение первичного зерна во всех структурных зонах непрерывной заготовки [3,4].

Именно этим вопросам были посвящены крупномасштабные исследования, проведенные сотрудниками Института металлургии на Руставском металлургическом заводе в течение 1975-1985 г.г. Здесь же необходимо отметить, что улучшение качества непрерывной заготовки не самоцель, важно было установить степень допустимого для дальнейшего передела дефекта в существующей схеме производства труб при минимальных затратах на его устранение.

Степень допустимого дефекта непрерывной заготовки можно оценить только после исследования его трансформации сначала на катанную заготовку, а затем и на трубу. Некоторые дефекты оболочки заготовки, в зависимости от расположения и размеров могут аннигилировася, либо превращаться в поверхностные или подповерхностные дефекты катанной заготовки, а затем и в наружные плены на трубах, дефекты же осевой и промежуточной зон – во внутренние плены и дефекты макроструктуры.

Характер пластического течения металла при поперечно-винтовой прокатке отличается особой жесткостью условий в приграничных зонах. Это и предъявляет высокие требования к качеству металла, ограничивает диапазон допусков технологических параметров производства непрерывных трубных заготовок.

Исследование процессов пластической деформации непрерывной трубной заготовки на всех переделах – в машине непрерывного литья, на трубозаготовочном стане и при прошивке на трубопрокатном агрегате поперечно-винтовой прокатки, позволяет сформулировать критерии необходимого качества непрерывнолитого металла, внести изменения в технологию для их достижения.

В результате проведенных исследований было установлено:

1. Процессы пластической деформации сопровождают непрерывнолитую трубную заготовку на всех стадиях передела – от затвердевания ее в машине, до отделки готовой трубы; при этом формируются качество поверхности, внутреннее строение и уровень потребительских свойств.

Предложенная модель деформации заготовки в жестко-пластическом приближении и учет явления ползучести позволили определить напряженно деформированное состояние металла от жидкой фазы до поверхности и получить дифференциальное уравнение третьего порядка для линии изгиба оболочки при пластическом течении; определить величину и скорость деформации в процессе образования дефектов структуры всех зон заготовки. Используя принцип термодинамики необратимых процессов, изучен вклад поля деформации жидкой оболочки на формирование осевой зоны заготовки. Определена напряженность поля деформации заготовок в рамках теории квазиравновесной двухфазной зоны. Представлена феноменологическая картина перераспределения примесей в процессе деформации металла с жидкой фазой. Установлены критерии образования пористости и ликвации, вызванной потенциальным полем деформации.

Определены величина и скорость потока примесей промежуточной зоны заготовки при пластической деформации металла. Определена допустимая скорость деформации металла с твердо-жидкой фазой, при которой развивается минимальная сегрегация. Вывод о возможной деформации непрерывной заготовки с такой закристаллизовавшейся оболочкой подтверждается повышением скорости вытягивания на радиальной машине без повреждения структуры; при этом вероятность образования деформационных трещин меньше, чем для толстых оболочек. Целесообразно вытягивать заготовку с жидкой фазой так, чтобы в поле деформации оказалась минимальной по ширине зоны фильтрации примесей. Скорость нарастания оболочки должна превышать скорость фильтрации примесей.

Исследование процесса деформации трубной заготовки в правильно-тянущем устройстве позволило установить, что величина деформации обжатий значительно превышает величину деформации разгиба, что заметно отражается на трещинообразовании в промежуточной зоне заготовки с жидкой фазой. Получены выражения для определения размеров очага деформации и степени деформации металла при обжатиях заготовки тянущими валками.

Исследованы процессы деформации при вытягивании из радиальной МНЛЗ заготовок сталей 10, 20, 35, 45, Д, 20Г, 40ГТ, 32Г2 для производства бесшовных труб. Важным критерием трещинообразования в заготовках с твердо-жидкой фазой из этих сталей является структурное состояние металла. Наиболее склонна к трещинообразованию грубая дендритная структура со стороны меньшего радиуса заготовки. Металл со стороны большого радиуса имеет глобулярную структуру и выдерживает более высокие деформации без разрушения. Это требует искать способы получения однородной структуры во всех зонах заготовки.

Исследование процессов деформации непрерывной заготовки при вытягивании из машины позволило сформулировать концепцию правильно-тянущего устройства с малым количеством тянущих и отгибных валков, обеспечивающего разгиб заготовки без внутренних дефектов.

2. Производство бесшовных труб поперечно-винтовой прокатки требует высокого качества поверхности и внутреннего строения заготовок. В связи с этим предварительная обработка стали в твердожидком состоянии является необходимым условием получения качественной заготовки. В этой связи установлено, что акустические поля малой интенсивности, генерируемые низкочастотной вибрацией кристаллизатора, оказывают заметное влияние на состояние поверхности заготовки; исчезают типичные дефекты литья – наплывы металла, заливины, волнистость, вызванная качанием кристаллизатора, взаимодействием жидкого металла и шлака. Макроструктура внутренних слоев заготовки улучшается – столбчатые дендриты сокращаются в размерах на 75%, расширяется зона равноосных кристаллов, ликвидируются осевая пористость и ликвация.

Низкочастотная вибрация кристаллизатора изменяет напряженное состояние оболочки непрерывной заготовки: снижает растягивающие напряжения, смещая максимум от поверхности во внутренние слои металла. Снижены усилия вытягивания

заготовки из кристаллизатора на 25%; это привело к уменьшению количества дефектов оболочки (разливаемость металла повышена на 4%). Улучшены поверхностные свойства проката и готовых труб. Выход вторых сортов для труб диаметром 63,5-89 мм толщиной стенки 5,5-14 мм, снижен на 1,5%; выход брака – на 0,5%.

3. Высокая анизотропия механических свойств трубной заготовки вызывает ряд осложнений в процессе прошивки и приводит к ухудшению свойств готовых труб в тангенциальном направлении. Этим оправдывается стремление получить трубную заготовку с однородными механическими свойствами в различных направлениях.

Для повышения однородности свойств трубной заготовки необходимо вмешательство в наследственные признаки металла, которые он приобретает при наличии твердо-жидкой фазы; это подавление роста столбчатых дендритов в промежуточной и осевой зонах и формирование равноосной структуры с минимальными ликвационными явлениями.

Изотропия и анизотропия заготовки характеризуется различной степенью загрязненности неметаллическими включениями, равномерностью распределения и количеством продуктов раскисления.

Однородность свойств трубной заготовки достигнута снятием перегрева жидкой стали перед разливкой, более полным усвоением алюминия и титана при окончательном раскислении за счет использования сплавов силикомарганец-алюминий и силикомарганец-титан. Снижено содержание оксидных включений на 23,6%, снижен сульфидный балл на 1,5 единицы. Лимитирована температура конца прокатки заготовок. При этом коэффициент анизотропии достиг минимально возможной величины для трубных сталей.

Для изотропной заготовки при вытяжках 3-4 уровень механических свойств уже достаточно высок, чтобы использовать металл как самостоятельную прокатную продукцию. Минимальный коэффициент анизотропии достигается 6-7 – кратной вытяжкой. Полученная изотропная заготовка является основной для производства бесшовных термообрабатываемых труб.

4. Весьма важным является вопрос о максимально допустимых размерах дефектов поверхности и внутреннего строения непрерывной заготовки для производства труб методом поперечно-винтовой прокатки. При поперечно-винтовой прокатке в процессе деформации у поверхности заготовки происходит поворот линии течения метала против направления вращения заготовки, эти места являются потенциальным очагом разрушения. Дефекты оболочки трансформируются в кольцевые расслоения, которые могут образовать наружную плену.

Во время прошивки промежуточная зона заготовки испытывает спиралеобразное течение металла, при этом прямолинейные дефекты искривляются вдоль линии течения; интенсификация процесса повышает вероятность кольцевого расслоения у внутренней поверхности трубы.

В этой связи определена прошиваемость непрерывной заготовки в зависимости от качества осевой зоны. Установлена корреляция технологических параметров металлургического передела и прошиваемости при рациональной величине обжатия заготовки перед носком оправки. Установлена эмпирическая зависимость для зацентровочного углубления в заготовке, обеспечивающая минимальное количество плен на концевых участках труб. Подбором режимов деформации и технологических приемов существенно уменьшена зависимость качественных показателей производства труб от состояния макроструктуры заготовок. 5. Повышение качества поверхности и внутреннего строения непрерывнолитого металла углеродистых сталей 10, 20, 35, 45Д, низколегированных – 20Г, 20Х, 38ГТ, 32 Г2 позволило получить бесшовные трубы широкого сортамента. Из заготовок с вытяжкой 1,94-2,6 прокатаны трубы диаметром 194-245 мм и толщиной стенки 8-25 мм, в том числе и обсадные. Уровень механических свойств готовых труб значительно превосходит требования стандартов.

Заготовка с малыми вытяжками используется как товарная продукция для производства поковок и штамповок.

Из прямоугольной заготовки сечением 220х280, 250х320 и 300х350 мм получают трубы нефтяного сортамента – обсадные диаметром 219, 245 и 273 мм с толщиной стенки 8-14 мм и насосно-компрессорные диаметром 73х5,5 мм. Механические свойства отвечают всем требованиям стандартов при минимальном разбросе значений параметров.

Применение непрерывной заготовки из среднеуглеродистой стали и потенциальные возможности термической обработки для получения высокопрочных труб заметно повысили рентабельность трубного производства за счет исключения легирования и снижения расходных коэффициентов.

Показано, что после термической обработки труб и муфтовых заготовок из непрерывнолитого металла с содержанием углерода 0,2-0,4% можно получить свойства, соответствующие группам прочности К, Е, Л, М. Из сталей 20, 35 и 32 Г2 получены насосно-компрессорные трубы и муфты всех групп прочности.

Расширение области применения непрерывнолитых заготовок – получение труб ответственного назначения, имеющих стабильно высокие свойства, обнаружило дополнительные резервы непрерывнолитого металла: очевидна целесообразность вытяжек для получения бесшовных труб поперечно-винтовой прокаткой.

Помимо комплексных широкомасштабных исследований в области непрерывной разливки стали в проблематике института большое место занимала разработка новых конструкций разливочных машин для чугуна и ферросплавов и освоение технологии непрерывного литья на с их использованием.

В этой связи нельзя не отметить исследования, проводимые в течение 1970-1985 г.г. по созданию конструкции машины непрерывного литья ферросплавов с водоохлаждаемым металлическим кристаллизатором. В течение этих лет было создано несколько вариантов конструкции разливочных машин, последняя из которых полностью подтвердила свою работоспособность и бесспорное преимущество по сравнению с существующими разливочными машинами. Контрольные разливки проводились перед компетентной комиссией, состоявшей из представителей академии наук Грузии, руководства Института металлургии, руководства Зестафонского ферросплавного завода и государственных органов.

Самым слабым звеном в производстве ферросплавов по сей день считается их разливка. В настоящее время разливка ферросплавов осуществляется в основном на разливочных машинах конвейерного типа, несмотря на ряд серьезных недостатков, характеризующих данный способ разливки (громоздкость, большие потери металла при разливке). В результате того, что затвердевание отливок происходит на воздухе, производительность машин напрямую зависит от длины технологической оси. В 60-70 годы прошлого века было несколько попыток использования способа непрерывного литья для разливки ферросплавов, но успеха это не имело. Именно по этой причине до настоящего времени существует мнение, что этот способ непригоден для ферросплавов из-за полного отсутствия пластичности ферросплавов даже при высоких температурах.

Проблема состоит в том, что из-за хрупкости ферросплавов использование классических схем непрерывной разливки кристаллизатор, затравка, тянущий механизм с последующим расчленением заготовки на нужные размеры в данном случае непригодно. Проведя тщательный анализ существующих способов непрерывного литься и конструкций, созданных с этой целью, а также используя богатейший опыт, накопленный в этой области в Институте металлургии АН Грузии, была создана оригинальная экспериментальная конструкция машины непрерывного литья ферросплавов роторного типа (Авт.св. №1592102).

Аналогом при создании конструкции послужила конструкция, известная под названием машины Проперцы [5].

На рис. 1 приводится принципиальная схема машины непрерывного литья ферросплавов. Машина компактная, при производительности 35-40 т/ч занимает всего 25-30 м² и весит около 15 тонн. Но самое главное, конструкция позволяет одновременно с разливкой брикетирование заготовок по заданным размерам (в данном случае 35х90х120 мм).



Рис. 1. Машина непрерывного литья ферросплавов 1– водоохлаждаемый барабан, 2– кольцевой сегмент, 3– ведущий вал, 4 – поперечные ребра, 5– слиток, 6– ломающие ножи, 7– прижимные ролики, 8– привод качания кольцевого сегмента

Как видно из рисунка, машина состоит из металлического водоохлаждаемого барабана (внутренний кристаллизатор) и плотно прилегающего к нему наружного водоохлаждаемого кольцевого сегмента (наружный кристаллизатор), что и создает полость кристаллизатора. Внутренний кристаллизатор выполнен в виде желобов, имеющих между собой пропускные (соединительные) каналы с целью поддержания общего уровня жидкого металла во всех желобах в полости кристаллизатора. То есть, получается комбинированный кристаллизатор с так называемыми передвижными стенками в виде барабана и скользящего кристаллизатора в виде наружного кольцевого сегмента, который в течение всей разливки совершает возвратно-поступательное движение.

Принцип работы машины прост: перед началом заливки металла в полость кристаллизатора снизу вставляется заглушка, после достижения уровня жидкого

металла до определенного расстояния относительно верхнего торца кристаллизатора машина приводится в движение, и заготовка вместе в барабаном перемещается по кругу, продолжая охлаждаться даже после выхода из полости кристаллизатора. Чуть выше уровня жидкого металла с противоположной стороны расположен узел ломки заготовки, что полностью исключает вытекание жидкой сердцевины даже при завышенных скоростях вращения барабана.

В процессе экспериментальных исследований, помимо технологических параметров разливки и структуры полученных заготовок, особенно тщательно изучали механические свойства полученных изделий, так как для проектирования промышленного образца машины непрерывного литья необходимы данные по различным видам механического испытания ферросплавов, отливаемых в водоохлаждаемых кристаллизаторах.

Широкий спектр исследований, проведенных на экспериментальной машине непрерывного литья на примере FeSi45, FeSi75, SiMn20 показал, что в случае внедрения роторных машин непрерывного литья ферросплавов в производство возможно:

- 1. сократить габариты машины в 6-7 раз;
- 2. резко снизить затраты не только на изготовление, но и на эксплуатацию машины;
- 3. снизить возвратные потери металла как при разливке, так и при дроблении и транспортировке на 1,5-2,0%;
- 4. улучшить структурные и физико-технические показатели получаемых отливок;
- 5. почти полностью устранить ликвацию металла отливок (от 6-10% до 1,5-%);
- сушественно улучшить экологические условия труда обслуживающего персонала;
- 7. полностью автоматизировать процесс разливки ферросплавов.

Особое внимание заслуживают результаты, полученные при освоении технологии непрерывного литья чугунных полых заготовок с толщиной стенки 25-45 мм при относительно малых диаметрах заготовок (150-350 мм) с применением водоохлаждаемых металлических дорнов.

Отливка чугунных труб способом полунепрерывного литья давно освоена и успешно внедрена в литейное производство по всему миру. Что же касается литья толстостенных полых заготовок из чугуна, ареал применения которых в машиностроении гораздо более высок, то оно мало изучено. Для того, чтобы понять, в чем заключается сложность литья подобных (толстостенных) заготовок, рассмотрим процесс формирования полой отливки в водоохлаждаемых металлических кристаллизаторах.

При отливке полых слитков из металла, характеризующихся предусадочным расширением, профиль внутреннего кристаллизатора (дорна) состоит из двух зон – цилиндрической и конусной. Цилиндрическая соответствует процессу предусадочного расширения отливки, а конусная – усадке металла [6.7.].

Оптимальным вариантом процесса литья полых заготовок является тот случай, когда внутренняя поверхность вытягиваемой отливки плотно прилегает к поверхности дорна. В то же время извлечение из полости кристаллизатора осуществляется без значительных усилий, т.е. несмотря на усадочные явления захвата внутреннего

кристаллизатора отливкой благодаря правильному выбору профиля дорна не происходит.

Учитывая, что при таких размерах (диаметр 25-45 мм) на выходе из кристаллизатора заготовка полностью затвердевшая и имеет жидкую сердцевину, влияние наружной корочки на усилие стягивания и, тем более, на захват дорна со стороны полой заготовки практически не существует. Поэтому можно с ответственностью заявить, что стабильность процесса разливки всецело зависит от условий формирования внутренней поверхности полой заготовки, что, в свою очередь, контролируется лишь усилием вытягивания заготовки с внутреннего кристаллизатора.

Малейшее отклонение от технологического режима нарушает теплоотбор и чревато серьезными последствиями. Естественно, что легче всего регулировать продолжительность зоны контакта полой отливки с дорном и тем самым регулировать интенсивность теплоотбора уровнем жидкого металла в кристаллизаторе, но, учитывая, что формирование корочки с обеих сторон происходит независимо друг от друга, чрезмерное или же недостаточное охлаждение внутренней корочки ни в коей мере не относится к наружной корочке. При существующих конструкциях блоков кристаллизаторов, когда оба кристаллизатора жестко крепятся к общей раме, их перемещение независимо друг от друга относительно уровня жидкого металла (мениска) невозможно.

В Институте металлургии АН Грузии была разработана оригинальная конструкция блока кристаллизатора, позволяющая автоматизировать процесс непрерывного литья полых чугунных заготовок (Авт. св. №1284652, рис. 2).

Метод основан на возможности регулировки величины контактной зоны слитка с дорном за счет его перемещения по высоте, независимо от наружного кристаллизатора. Единственным условием эффективной работы разработанного устройства является перемещение блока кристаллизатора вниз, которое в процессе качания осуществляется быстрее скорости вытягивания самой полой заготовки, при этом эффективность тем больше, чем больше разница в упомянутых скоростях.

После освоения технологии литья полых толстостенных заготовок возникла реальная возможность создания конструкции машины непрерывного литья. Однако существующая конструкция тянущего устройства, так хорошо зарекомендовавшая себя на полунепрерывных машинах (подвешенные «столы») оказалась непригодной в данном случае. Она не позволяет отливать заготовки неограниченной длины. Было принято простое конструктивное решение. Обычная тянущая клеть, состоявшая из тянущих валков, была размещена на подвешенном «столе», тем самым обеспечив и свободу в горизонтальной плоскости, что является необходимым условием при отливке полых заготовок, и вытягивание заготовок неограниченной длины (Рис. 3).

Особой задачей является проблема получения полой трубной заготовки на машине непрерывной разливки стали, которая не решена по сегодняшний день. Сложность указанной задачи обусловлена необходимым сохранением дискретности циклов технологии получения трубной заготовки и труб. Предложенный нами процесс производства труб протекает без участия прошивных, т.е. основных агрегатов, высвобождая самый тяжелый участок этого технологического цикла, и трубная заготовка передается непосредственно следующему по технологии агрегату автоматстану, минуя промывные станы, где процесс прокатки протекает более плавно, и нагрузка на металл заметно облегчается.



Рис. 2. Устройство для автоматизации процесса непрерывного литья полых заготовок

1,2 – блок кристаллизатора, 3 – наружный кристаллизатор, 4 – внутренний кристаллизатор, 5 – центрирующая втулка, 6 – упругий элемент, 7 – направляющая втулка, 8 – храповик, 9 – клин, 10 – привод клина, 11 – воронка разливочная, 12 – полая заготовка, 13 – затравка, 14 – привод качания блока

Учеными и конструкторами предложены разные варианты отливки полых стальных заготовок на МНЛЗ, однако качество внутренней поверхности гильз и труб не удовлетворяет требованиям технических стандартов, и последующая обработка труб (подразумевается высокотемпературная деформация и их холодная отделка) не способствует удалению имеющихся дефектов на первичной заготовке.

Работниками Руставского металлургического завода совместно с представителями лаборатории разливки металлов Института металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе, разработан оригинальный способ разливки полых трубных заготовок на МНЛЗ, где внутренняя поверхность гильз формируется под влиянием силовых линий магнитного и электрического полей, действующих взаимно перпендикулярно, в результате чего возникает сила, выталкивающая металл вверх, т.е. после прохождения кристаллизующимся слитком электромагнитного поля жидкая сердцевина задерживается в кристаллизаторе, а вниз движется только оболочка слитка, т.е. полая трубная заготовка (Авт. св. №238729).

К сожалению, эксперименты на заводе по указанной технологии не были реально осуществлены ввиду возникших тяжелых проблем в функционировании Руставметзавода.

Данный способ нам кажется более значимым по сравнению с существующими аналогами у нас и за рубежом.



Рис. 3. Тянущий механизм машины непрерывного литья полых заготовок 1 – тянущие валки, 2 – полая заготовка, 3 – стол, 4 – канаты, 5 – устройство для регулирования тянущих валков, 6 – привод, 7 – редуктор

В настояшее время в Институте металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе, ведутся интенсивные работы, связанные с освоением так называемого метода бесслитковой прокатки (БП). Суть метода состоит в получении тонких листов с помошью совмешения просесса непрерывной разливки с прокаткой.

Еще в сороковых годах XX века во многих странах мира велись работы в этом направлении. Создано множество конструкций волковых литейно-прокатных агрегатов, известных под именем их авторов (системы: Хазелетта, Бессемера, Улимовского, Шварца), но широкого применения в производстве они не нашли.

Начиная с 1990-х годов эта тема вновь стала актуальной, и многие развитые страны, в том числе США, Япония, Италия, Франция, Германия, и др, уделяют большое внимание технологии бесслитковой прокатки (БП) для производства тонких стальных листов, основанной на применении волковых литейно-прокатных агрегатов (ВЛПА). На рис. 4 приводится принципиальная схема такого агрегата.

Главные достоинства технологии БП – малая энергоемкость и высокая экологическая чистота производства. При этом капитальные и эксплуатационные затраты значительно уменьшаются. По многим удельным показателям указанная технология, несмотря на относительно малую производительность, выгодно отличается от традиционных технологий производства стальных листов, что делает ее перспективной при создании мини-заводов.

Для успешного освоения и развития технологии валковой бесслитковой прокатки тонких стальных листов необходим тшательный анализ процессов затвердевания металла в валках-кристаллизаторах, и пластической деформации заготовки, которые существенно отличаются от обычной непрерывной разливки и продольной прокатки. Для определения критериев выбора основных параметров ВЛПА, в частности диаметра валков-кристаллизаторов, скорости их вращения, усилия развивающиегося в процессе деформации заготовки, необходимо установить оптимальное значение относительного обжатия заготовки, протяженность зоны пластической деформации, уровень жидкого металла в ВК и скорость его затвердевания.

На основании аналитического обзора имеющейся информации и с помощью математического моделирования, в Институте металлургии и материаловедения проведены теоретические расчеты процесса формирования заготовки в валках-кристаллизаторах с одновременной пластической деформацией.

Основные результаты сводятся к следующему:

1. Комплексная методика расчета основных параметров процесса пластической деформации стальной полосы при бесслитковой прокатке. На основании разработанной методики определяют эффективные технологические параметры, обеспечивающие устойчивость процесса и высокое качество готовой продукции.

2. Длина зоны деформации в пределах γ =2-5⁰ (γ – угол, при котором начинается обжатие заготовки) обеспечивает пластическую деформацию заданной величины (ε =20-30%) при диаметре волков Φ-500 мм для полос с толщиной δ 1-4мм.

3. Основными технологическими параметрами выбора диаметра валков являются угол, характеризующий уровень мениска жидкого металла и скорость извлечения заготовки.

4. Расчеты энергосиловых параметров при БП и обычной горячей прокатке тонких полос принципиально отличаются: в случае БП расчетные формулы содержат ряд взаимосвязанных величин которые в целом определяют возможность осушествления совместного процесса кристаллизации-деформации, его эффективность и качество готовой продукции.

В настоящее время разработана конструкция волкового литейно-прокатного агрегата и изготовлена в металле, происходит сборка и наладка агрегата и в ближайшее время начнутся экспериментальные исследования.



Рис. 4. Принципиальная схема валков литейно-прокатного агрегата ВЛПА 1 – разливочный ковш, 2 – промежуточный ковш, 3 – разливочная воронка, 4 – валки кристаллизатора, 5 – частично прокатанная заготовка, 6-10 – тянущие ролики, 7 – прокатный стан, 8 – камера термообработки, 9 – ножницы, 11 – маталка.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1. М.Я. Бровман. Непрерывная разливка металлов. Москва. "ЭКОМЕТ" 2007, ст.437-438
- 2. Д.П. Евтеев. Причины образования и способы устранения горячих трещин в слитках непрерывной разливки. В сб. Непрерывная разливка стали. Москва. Металлургия, 1970, ст.240-251
- 3. И.С. Жордания, Г.В. Кашакашвили. Повышение эффективности работы кристаллизатора при виброимпульсной обработке стали. Сообшение АН ГССР, Тбилиси. 1987г. т.127 №1, ст.129
- 4. И.С. Жордания, В.П Булгаков. Применение электрогидроимпульсной обработки для повышения качества непрерывнолитых заготовок. Экспресс-информация. Ин-т Черметинформация, 1985, вып,5, ст.13-16.
- 5. Эрхард Герман. Непрерывное литье. Государственное н-т издательство по черной и цветной металлургии. Москва. 1961г., ст.86.
- 6. Б.Д. Хахалин, В.И. Семко, А.Н.Смоляков. Труболитейное производство. Москва. Металлургия. 1976. ст.154-158.
- 7. Г.С. Архипов, О.А. Баранов. Полунепрерывная отливка труб. Наука и техника. Минск. 1965г., ст. 50-54.

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе Тбилиси, 0160, ул. Казбеги 15, E-mail: j.loria19@gmail.com

F. Tavadze Institute of metallurgy and material science, 15, Kazbegi ave., Tbilisi, 0160, Georgia. E-mail: j.loria19@gmail.com

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF NANOCRYSTALLINE COATINGS OF Ti-8Ni-Cr SYSTEM ALLOYS

M.MIKABERIDZE, D.RAMAZASHVILI, L. AKHVLEDIANI

Titanium and its alloys are used for manufacturing of many surgical tools. The great part of quantity of medical products are instruments and together with more than thousand tones of orthopedic and prosthetic titanium devices of various applications. Because it's biocompatible, titanium is used in a gamut of medical applications including surgical implements and implants, which can stay in place for up to 20 years. Titanium and its alloys are used to make medical instrument, implants as well as modifications to their surface. Titanium and titanium alloys, based on their physical and chemical properties, appear to be especially suitable for dental implants and prostheses. For the construction of endosseous implant devices, titanium and its alloys have become well-accepted and can be considered the materials of choice. [1-9].

For the increase of wear and corrosion resistance, also functional properties of medical tools and implants, hardened working surfaces are developed especially by mechanical alloying. Mechanical alloying is the generic term for processing of metal powders in highenergy ball mills. Mechanically alloying describes the process when mixtures of powders (of different metals or compounds) are milled together to produce a solid solution, inter metallic or amorphous phase homogenous alloy. This compacted material is placed in an oven and sintered in a controlled atmosphere at high temperatures and the metal powders coalesce and form a solid. A second pressing operation, repressing, can be done prior to sintering to improve the compaction and the material properties. Compacting and comminuting are repeated to produce the desired extent of alloying and homogenization. [10-12].

Most of commercial titanium alloys have low hardness and insufficient corrosion resistance in aggressive washing and sterilizing media and they are expensive. In this connection, the development of new titanium alloys with high mechanical properties together with corrosion resistance represents significant interest, for coatings of medical tools and implants surfaces with the purpose of their hardening. New corrosion resistant Ti-8Ni-Cr system alloys with increased hardness and strength have been developed by us for surgical implants and medical tools of multiply usage [13, 14].

The purpose of the given work was working out of technology of reception of mechanically alloyed Ti-8Ni-Cr system alloys, which should be characterized by the increased strength and corrosion resistance for coatings of medical instruments and elaboration of the recommendations on use of powder titanium alloys for coatings of working parts of medical tools.

Preparation of the powders Ti-8Ni-Cr system alloys by mechanical alloying was carried out in the high energy ball mill of attriton type in an argon atmosphere. Mechanical alloying was achieved under the following regimes: ratio of the mass spheres and workable powder was 10:1 - 30:1, frequency of the rotation of the shaft of attriton was 270 -720 turn/min, duration of process was 5-25 hours.

Compacting of powders and manufacturing of electrodes with the 5x5x35 mm size for coatings was carried out by the method of cold pressing (under loading of 4-5 tons) and high-temperature baking of mechanically alloyed powder alloys Ti-8Ni-(1-3%)Cr. The pressed rods of samples were baked in vacuum electro furnace under residual pressure 10^{-3} mm of Hg, at the temperature 1300^{0} C, during 3 hours. As the result we have obtained the following alloy

samples: Ti-8Ni-1Cr; Ti-8Ni-2Cr and Ti-8Ni-3Cr. Surface of samples of commercial titanium alloys Ti-5Al-3Sn and Ti-3Al-0,5Cr, used for manufacturing of various surgical tools, was covered with electric-spark alloying on the installation "ELITRON". Samples of square sections (4x4 mm) of alloy Ti-8Ni-(1-3%) Cr were used as anodic electrodes. The surface of samples was cleaned mechanically by a glass-paper and were degreasing with acetone before coating. Surface alloying was realized by two regimes – "soff" and "rough". Vibration frequency of a vibrator was 200 Hz. Current strength by a 'soff" regime was 1,8 – 2,0 A. Potential – 2,5-3,0 V. Volume of accumulated condensers was 210 μ F. When a "rough" regime was used current strength was 5,0-6,0 A; Potential – 7.0 – 9.0 V. Volume of accumulated condensers was 30-35 μ .

For comparison electric-spark alloying has been carried out on the installation "ELFA-541" as well. Unlike from "ELITRON" where an electrode performs a vibrate movement and renders an additional intensive mechanical influence on a undercoat, under the use of the ELFA-541 a cylindrical electrode with 1-2 mm diameter rolls around its axis, removes with a permanent speed and does not touch the undercoat. Interstice between the electrode and undercoat is regulated and automatically preserved in 5-50mkm range in the electrode and undercoat is regulated and automatically preserved in 5-50mkm range in the process of coating. Cast alloys Ti-8Ni-(1-3%) Cr were used as en electrodes. They were manufactured by melting and casting. Coating was realized by two regimes – at first "soft" and then by a "rough" regimes. Under the "rough" regime the volume o accumulated condenser was 5 μ F; under the "soft" regime -3 μ F. In both cases the rotate frequency of the electrode was 2000 turn/min, when the speed of linear movement of the electrode was 1 cm/min .The thickness of coatings was 3-5 μ . The coatings obtained on the installation 'Elfa-541" are considerably better than on the installation "ELITRON". They are characterized by smaller roughness and cleanliness of a surface.

Micro structural and micro-radio-spectral x-ray analyses of of Ti-8Ni-(1-3%)Cr alloys coatings samples were realized on the optical microscope "NEOPHOT-21" and on the micro analyzer CAMECA MS-46. The crystalline structure and also the substrate were conducted on the general x-ray diffractometer DRON-2,0. During the exposure samples revolved in their plane. The studies have shown that the crystalline structure of the substrate and coatings constituted the structure of α – titanium. All coatings contain α " – martensite phase and nitride of titanium (Fig. 1,2).The grain sizes of crystals in both cases do not exceed 100 nanometers; so it is possible to make the conclusion, that received coatings have nanocrystalline structure. Investigations showed that a surface of the coating is characterized by a strong roughness. Thickness of a coating by a "rough" regime was 20-30 µ and by a "soft" regime – 10-15 µ. A surface cleanliness was better using a "soft" regime. Using of both powder and cast electrodes give almost the same results as regards to homogeneity and porosity of coatings.



Fig. 1. X-ray diagram of Ti-8Ni-1Cr alloy coating obtained on the "ELFA-541"



Fig. 2. X-ray diagram of Ti-8Ni-1Cr alloy coating obtained on the "EITRON"

The intensity of the reflexes of α – titanium in substrate as well as contents of titanium nitride in the coating obtained on "ELITRON" (30 - 35 μ) is 2-3 times more than in coatings applied by way of electric spark alloying on the installation "ELFA" (3 - 5 μ). Formation of titanium nitride is connected with conducting of the electric spark alloying process into the air. In this case the formation of the titanium oxides is not excluded. However, the reflexes corresponding of titanium oxides were not clearly fixed by x-ray structural phase analysis.

Wear resistance of coatings was defined towards to weight lose. The test results are shown on fig.3. It is seen from a diagram that the surface of titanium by alloying with Ti-8Ni-1Cr alloy noticeably increases its wear resistance.


Fig. 3.Change of the samples' weight in the time. 1 - Substrate; 2 - Coating

Measuring of the micro hardness of metallographic sections is carried out by device PMT-3 under 20g loading. The following results have been received:

Micro hardness of the main alloy $H1=233.6 \text{ kg/mm}^2$

Micro hardness of a layer $H2=343.0 \text{ kg/mm}^2$

Micro hardness of the coating $H3=401.7 \text{ kg/mm}^2$

Increase of hardness of coating and intermediate layer is, evidently, the result of change of chemical content and also strengthening caused by as mechanical so electrodynamics peening during electro spark alloying of the surface.

Thus, we can say that alloys Ti-8Ni -(1-3%) Cr are quite suitable for hardening of surface of titanium commercial alloys.

Corrosion tests of coatings, with the thickness 30 μ , was carried in preserved blood, physiological (0,9% NaCl) and tissue solutions. Corrosion rate of coatings after 120 hours tests is given on figure 4. As shown in the figure, corrosion rate of coatings in physiological solution is the smallest influence of chromium is not observed. In the tissue solution with increasing of chromium content corrosion rate of coatings rises and reaches amount \sim 0,06 g/m²h. In the blood – with increasing of chromium corrosion rate of alloys coatings rise and it reaches 0,01 g/m²h. In general, all alloy coatings revealed good corrosion resistance.

Study of corrosion resistance of coatings has been carried out also in 1% solution of hydrochloric acid. Kinetic curves are given on figure 5. Value of corrosion rate was determined after 100, 200, 300, 400 and 500 hours testing. As shown, the minimum corrosion rate of coatings is controlled after 100 hours. maximum losses are obtained after 200 hours testing: in this case by increasing of chromium in alloys content the corrosion rate increases and it reaches 0,0026 g/m²h (for Ti-8Ni-3Cr alloy coating). Farther increase of testing time leads to decreasing of corrosion rate of coatings and is equal to 0, 0008 g/m²h (Ti-8Ni-1Cr). A decrease of corrosion rate in this case is caused by the formation of the protective titanium oxides films on the surface of coatings. Results of chemical analysis after testing of alloy coatings in HCl solution are according to their corrosion resistance - quantity of moving ions of titanium and nickel are insignificant; with increasing of chromium content, quantity of moving ions in 1% HCl solution.

Corrosion tests of coatings with the thickness 5 μ has been carried out in the physiological solution (0,9% NaCl). The value of corrosion rate was determined after 100, 200, 300 and 500 hours testing. All alloy coatings revealed absolute corrosion resistance (K=0, 0000 g/m²h). Corrosion rate of coatings after their testing in the solution 1% HCl during 240 hours was 0,0007 g/m²h. After corrosion tests of Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys coatings the best corrosion resistance revealed samples with Ti-8Ni-1Cr alloy coatings.

Corrosion resistance of the coating with the thickness 5 μ , received on the device "ELFA" is approximately two orders higher, than coating with the thickness 30 μ , received on the device "ELITRON".



Fig. 4. Corrosion rate of Ti-8Ni-(0-3) Cr coatings (thickness 30 μ) in: 1 - Blood; 2 - physiological solution; 3 – tissue solution.



Fig. 5. Corrosion rate of Ti-8Ni-Cr system alloys coatings (thickness 30 μ) in 1% HCl solution: 1 - Ti-8Ni-1Cr; 2 - Ti-8Ni-2Cr; 3 - Ti-8Ni-3Cr

Corrosion testing of the Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys coatings has been carried out also according to the following regime: cleaning+dezinfection+sterilization. Washing solution with addition of 0,5% hydrogen peroxide was used as cleaning solution means. Disinfection was done in boiling distilled water during 45 minutes with addition of cooling to the room temperature; Sterilization was done in: 1.air-drying chamber at 180° C, 45 min. and 2.solution 6% H₂O₂ (Chemical sterilization). Twenty cycles of tests have been performed. Corrosion loses of coatings increase with rising of chromium content in them and also with increasing of cycle's quantity. Maximum loses are obtained after 20 cycles. For coating with 1% Cr Δ m/s=0.035 g/m² after 20 cycles. Corrosion losses of the known alloys are ~ one order more than the losses of Ti-Ni-Cr alloys. Visual control of alloys showed that known alloys withstand 10 cycle of cleaning without surface changing, but further their surface condition changes, spots of oxide tint appear; the surface of Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys does not change after 20 cycles.

Electrochemical investigations of Ti -8Ni-1Cr alloy coatings received by electro spark alloying method under two regimes with the thickness 30 μ and thickness 5 μ were carried out in NaCl, HCl and NaOH solutions (Fig.6,7).

Corrosion potentials of coating with 5μ thickness in 1% HCl and 10% NaCl and NaOH solutions are accordingly equal to 0.05, -0.11 and -0.21 V. In NaCl solution two areas of self passivity in 0,07 -0,21 V and 0,9-1,52 V limits are observed. Average current density on the first stage is equal to 0.130 μ A/cm², on the second stage it is 0.008 μ A/cm². Corrosion rate calculated from Tafel extrapolation method is equal to 0,00005 g/m²h. The most aggressive



Fig. 6. Potentiodynamic curves of Ti-8Ni-1Cr coating (thickness 30 μ)



Fig. 7. Potentiodynamic curves of Ti-8Ni-1Cr coating (thickness 5 μ)

area for coatings is NaOH solution. On the anodic polarization curve unstable self passivity is observed; current density slowly, but constantly increasing and its average value is equal to $1,305\mu$ A/cm², that is one order higher than in NaCl solution. Repassivation begins at 0, 26 V. Corrosion rate is equal to 0,00001 g/m²hr. There are two areas of self passivity in HCl, as well as in NaCl solutions: the first in the areas of 0,17-0,37V, the second one -in the section of 0,82-1,45V with the average current densities 0.124 and 0.996µ A/cm² accordingly. Corrosion rate does not exceed 0,00005 g/m²h. Corrosion potential of Ti-8Ni-1Cr alloy coatings with 5µ thickness in 1% HCl solution is equal to 0,12V, in 10% NaCl - -0,13, and in 10% NaOH - -0,42V. In NaCl solution coating has self passiveness in the area of potentials 0,72-1,62V, but average current density of passivity is big -495,580µ A/cm². Minimum current density-45 µA/cm² is observed at 1,62V potential and repassivation starts. Corrosion rate is equal to $0,00169 \text{ g/m}^2\text{h}$. The pick of active dissolution is noticed in NaOH solution on the anodic polarization curve when potential is 0,02V and current density is 102, 3 μ A/cm². In the passive area within the limits of 0, 14-0,72V corrosion rate is equal to 0,0148 g/m²h.Unstable self passivity has been noted in HCl solution. The first area is situated within the limits of 0,21-0,32V, average current density is equal to 1.58μ A/cm². The second stage of passivity includes the area 0.72- 1.75V. Current density in this area is 26.53µ A/cm²and corrosion rate does not exceed 0.0051 g/m²h.

According to potentiodynamic curves, corrosion resistance of the coating with the thickness 5 μ , received on the device "ELFA" is approximately two orders higher, than coating with the thickness 30 μ , received on the device "ELITRON".

Corrosion and electrochemical investigations in 1%HCl, physiological and tissue solutions and also tests, according to the following regime: cleaning+dezinfection+sterilization shoved that all alloy coatings revealed good corrosion resistance. The best corrosion resistance revealed samples with Ti-8Ni-1Cr alloy coatings.

Thus, we can say that alloys Ti-8Ni -(1-3%) Cr coatings are quite suitable for medical tools of multiply usage.

The coatings received by electro spark alloying method with application both, cast and a compact Ti-8Ni-(1-3%)Cr alloys electrodes can be recommended for medical instruments to increase their strength , hardness, wear and corrosion resistance.

Conclusions:

Nanocrystalline coatings were received by electro spark alloying of the Ti-5Al-3Sn and Ti-3Al-0,5Cr commercial titanium alloys samples surface with application cast and a compact Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys electrodes.

Preparation of the powders of the Ti-8Ni-Cr system alloys by mechanical alloying was carried out in the high energy ball mill of attriton type. Compacting of powders and manufacturing of electrodes was carried out by the method of cold pressing and high-temperature baking. Surface of samples from commercial titanium alloys was covered by electric-spark alloying method; compacted alloys Ti-8Ni-(1-3%) Cr were used as anodic electrodes; the thickness of coatings was 30-35µ.

To compare electric-spark alloying has been carried out with the cast Ti-8Ni-Cr alloys as en electrodes too. They were manufactured by melting and casting. The thickness of coatings was $3-5\mu$. Using of both powder and cast electrodes give almost the same results as regards to homogeneity and porosity of coatings.

X-ray investigations showed that the crystalline structure of the Ti-8Ni (1-3%) Cr alloys coatings and substrate constituted the structure of α – titanium. All coatings contain α " – martensite phase and nitride of titanium. The grain sizes of crystals in both cases do not exceed 100 nanometers; so it is possible to consider that the received coatings have nanocrystalline structure. Measuring of the micro hardness showed that increase of hardness of coatings up to 401.7 kg/mm² is, evidently, the result of changing of chemical content and also strengthening caused by as mechanical so electrodynamics peening during electro spark alloying of the surface.

Wear resistance of the coatings, defined towards to weight lose, showed that a surface of commercial titanium alloy noticeably increases its wear resistance by alloying with Ti-8Ni-1Cr alloy.

Corrosion and electrochemical investigations in 1%HCl, physiological and tissue solutions and also tests, according to the following regime: cleaning+dezinfection+sterilization shoved that all alloy coatings revealed good corrosion resistance. The best corrosion resistance revealed samples with Ti-8Ni-1Cr alloy coatings.

Comparing corrosion resistance of coatings with thickness of 30 μ and 5 μ revealed that in all solutions the coatings with thin layer showed the better corrosion resistance. The same results are received after the electrochemical investigations: corrosion resistance of the coatings with 5 μ thickness is approximately two orders higher, than the coating with 30 μ thickness.

Thus, we can say that Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys coatings are quite suitable for hardening of medical tools surfaces.

The coatings received by electro spark alloying method with application both, cast and a compact Ti-8Ni-(1-3%) Cr alloys electrodes can be recommended for medical instruments of multiply usage to increase their strength, hardness, wear resistance and corrosion resistance.

REFERENCES:

1. H.G.Lee, J.Simao, D.K.Aspinwall, R.C.Dewes, W.Voice. Electrical discharge surface alloying. Journal of Materials Processing Technology, Volume 149, Issues 1-3, 10 June 2004, p.334-340.

2. J.Simao, H.G.Lee, D.K.Aspinwall, R.C.Dewes and E.M.Aspinwall. Work piece surface modification using electrical discharge machining. International Journal of Machine Tools and Manufacture. Volume 43, Issue 2, January 2003, p.121-128.

3. V.V.Dabhade, T.R.Rama Mohan, P.Ramakrishnan. Synthesis of nanosized titanium powder by high energy milling. Applied Surface Science. Volume 182, Issue 3-4, 22 October, 2001, p.390-393.

4. V.V.Dabhade, T.R.Rama Mohan, p.Ramakrishnan. Nanocrystalline titanium powders by high energy attriton milling. Powder Technology, Volume 171, Issue3, 26 February 2007, p.177-183.

5. J.Morales-hernandez, J.Velazquez-Salazar, L.Garcia-Gonzalez, F.J.Espinoza-Beltran,

J.D.O.Barceinas-Sanchez, J.Munoz-Saldana. Structure and thermal stability of ball milled Ti-

Al-H powders. Journal of Alloys and Compounds. Volume 388, Issue 2, 22 February 2005, p.266-273.

6. M.Grauer, T.Barth, C.Beschorner, J.Bichopink, P.Neuser. Distributed scalable optimization for intelligent sheet metal forming. Proceedings of 3rd International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials. Vancouver: IPMM, 2001.

7. M. Amaral, P.S. Gomes, M.A.Lopes, J.D.Santos, R.F.Silva and M.H.Fernandes View Acta Biomaterialia, Volume 5, Issue 2, February 2009, p.755-763.

8. Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti3SiC2 Powder. Journal of the American Ceramic Society.Volume 85 Issue 4, Pages 1004 – 1006 20 Dec 2004.

9. Titanium applications in dentistry J Am Dent Assoc, Vol 134, No 3, 347-349 2003.

10. M.T.Ochoa-Lara, H.F-Zuniga, I.Estrada-Guel, R.Martinez-Sanchez. Macro structural characterization in the Ti-Ni-Cu system produced by mechanical alloying. J.Microc. Microanal. 11, (Suppll 2) 2005.

11. F.H.Froes, S.G.Mashl,J.C.hebeisen, V.S.Moxon and v.A.Duz. The technologies of titanium powder metallurgy.Journal of the Minerals, metals and Materials Society. Volume 56, Number 11, November 2004, p.46-48.

12. US Patent PCT/US2007/068548.Methods of implementation of nanocrystalline and amorphous metals and alloys as coatings. 29.11. 2007.

13. Manana Mikaberidze, Corby Anderson, Bill Gleason, Eteri Gazalishvili,Lia Akhvleiani,Dali Ramasashvili Corrosion Resistant Alloys for Medical Tools and Implants. Proceedings of the Conference TITANIUM 2008, Las Vegas, Nevada USA.

14. Manana Mikaberidze, Irina Lordkipanidze, Dali Ramasashvili Eteri Gazalishvili, Lia Akhvleiani,George Gordeziani. Investigation of Mechanical Properties and Corrosion

Resistance of Ti-Ni-Cr System Alloys. Proceedings of the MS& T'08 – Material Science and Technology Conference, Pittsburg USA, 2008.

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science E-mail:mananamikaberidze@yahoo.com;

INVESTIGATION OF STRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES, CORROSION RESISTANCE OF TI-NI-SI SYSTEM ALLOYS AND THERMODYNAMIC CALCULATION OF THEIR PHASE DIAGRAM

M.MIKABERIDZE, G.GORDEZIANI, D.RAMAZASHVILI, L. AKHVLEDIANI AND E.GOZALISHVILI

Titanium and titanium alloys have led to a wide and diversified range of successful applications which demand high levels of reliable performance in surgery and medicine as well as in aerospace, automotive, chemical plant, power generation, oil and gas extraction, sports, and other major industries. Development of high-strength titanium alloys for coatings of medical tools, implants or working parts of tools with the purpose of their hardening became the most important problem of medical industry. However, most of commercial titanium alloys have low hardness and insufficient corrosion resistance in aggressive washing and sterilizing media. In this connection, the development of new titanium alloys with high mechanical properties together with corrosion resistance represents significant interest, both for manufacturing medical tools and for coating them with the purpose of hardening their working parts [1 - 6].

The aim of the present work was the development of new corrosion resistant Ti-Ni-Si system alloys with increased strength and hardness by investigating phase equilibrium and structural transformations, mechanical properties and corrosion resistance.

Smelting of the Ti-Ni-Si system alloys with constant content of nickel - 8% and variable content of silicon (0-5)% have been carried out in arc vacuum furnace with the unexpended tungsten electrode in the atmosphere of argon. Titanium sponge, nickel, and silicon were used as working mixture materials. Regime of melting was – 200-300 A, at 50V. For achieving the homogeneity of composition four and five times remelting was used. The control of chemical composition was carried out by comparative weighing of the received ingots. Difference in the weigh composed not more than 0,5%. The received rods were cut on 10 mm size pieces, which were placed into the special device, intended for getting the cylindrical ingots with 4,6 and 10 mm diameters. Thermal treatment of alloys has been carried out via quenching from 950° C in water.

Microstructure of alloys has been studied in casting and quenching conditions. In casting condition the structure of these alloys consists of primary crystallized grains of β -solid solution with dendrite structure.

Study of microstructure of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys after quenching from 950° C show that alloys have three phase structure and they consist of solid solution of α -titanium and compounds – Ti₂Ni and Ti₅Si₃. Results of X-ray phase analysis (phase volumes):

Method of calculation of phase diagram CALPHAD [7] allows establishing character of borders of separate phases and their structures in experimentally unexplored areas of multi component systems. In this regard, the main issue there is a development of the correct thermodynamic models providing a prediction of phase transformations in studying materials.

The thermodynamic study of a Ti-8Ni-(0-5)Si alloys is based on the description of its binary sub-systems: Ti-Ni; Ti-Si and Ni-Si by thermodynamic models. Models were proposed

on the base of principles of Catastrophe theory. The thermodynamics descriptions of subsystems are taken from the TCC (Thermo-Calc Classic) [8] binary database. The ability of extrapolation of the database is verified for equilibrium binary solutions and chemical compounds.

As a result of extrapolation and dimorphous transformation of adequate canonical forms of Catastrophe theory [9] the thermodynamic function of free energy of Gibbs (1) for irregular ternary solutions is deduced. This function is equivalent to Catastrophe A₆ (Wigwam) [10]. Thermodynamic models of stoichiometric compositions of chemical compounds are presented by the equations 2-4 [11]:

$$G = x_{1}x_{2} \Big[A_{Ti-Ni} + B_{Ti-Ni} (x_{1} - x_{2}) + C_{Ti-Ni} (x_{1} - x_{2})^{2} + D_{Ti-Ni} (x_{1} - x_{2})^{3} + E_{Ti-Ni} (x_{1} - x_{2})^{4} \Big] + x_{2}x_{3} \Big[A_{Ni-Si} + B_{Ni-Si} (x_{2} - x_{3}) + C_{Ni-Si} (x_{2} - x_{3})^{2} + D_{Ni-Si} (x_{2} - x_{3})^{3} + E_{Ni-Si} (x_{2} - x_{3})^{4} \Big] + x_{3}x_{1} \Big[A_{Si-Ti} + B_{Si-Ti} (x_{3} - x_{1}) + C_{Si-Ti} (x_{3} - x_{1})^{2} + D_{Si-Ti} (x_{3} - x_{1})^{3} + E_{Si-Ti} (x_{3} - x_{1})^{4} \Big] + (1) + x_{1}x_{2}x_{3} \Bigg[M_{Ti-Ni-Si} + N_{Ti-Ni-Si} (x_{1} - x_{2} - x_{3}) + P_{Ti-Ni-Si} (x_{1} - x_{2} - x_{3})^{2} + \Big] + RT \Big[x_{1}l_{n} (x_{1}) + x_{2}l_{n} (x_{2}) + x_{3}l_{n} (x_{3}) \Big] + x_{1}^{0}F_{Ti} + x_{2}^{0}F_{Ni} + x_{3}^{0}F_{Si} \Bigg]$$

$$F_{Ti_2Ni} = 1/3^0 F'_{Ni} + 2/3^0 F'_{Ti} + (RT/3)l_n (1 - y_1)y_1^2 + (U_{Ti_2Ni}/3)(2 - 4y_1 + 3y_1^2)$$
(2)

$$F_{Ti_{3}Si} = 1/4^{0} F'_{Si} + 3/4^{0} F''_{Ti} + (RT/4)l_{n}(1 - y_{2})y_{2}^{3} + (V_{Ti_{3}Si}/4)(3 - 6y_{2} + 4y_{2}^{2})$$
(3)
$$F_{Ti_{5}Si_{3}} = 5/6^{0} F'''_{Ti} + 1/2^{0} F''_{Si} + (RT/5)l_{n}(1 - y_{3})y_{3}^{4} + (Z_{Ti_{5}Si_{5}}/5)(5 - 10y_{2} + 8y_{2}^{2})$$
(4)

A, *B*, *C*, *D* and *E* are five-member coefficients of binary interactions; *M*, *N*, *P* and *S* are four-member coefficient of ternary interaction. They consists of parts linearly dependent and independent on temperature: $A=A_0+A_tT$, $B=B_0+B_tT...S=S_0+S_tT$; x_1 , x_2 , x_3 - mass fractions of constituent elements, where $x_1 + x_2 + x_3 = 1$; *U*, *V*, *Z* - interaction parameters between the elements in chemical compounds Ti_2Ni , Ti_3Si , Ti_5Si_3 ; y_1 , y_2 , y_3 - concentrations of the phases being in equilibrium with specified compounds; *R* - constant of entropy, which is equal to 8,314 Joule; *T* – temperature in Kelvin; 0F , 0F

Follow the thermodynamics law, equilibrium phases with the general tangent surface and lowest power level have equal chemical potentials. Proceeding from abovementioned, the computing model of phase equilibrium is developed. This model consists of the equations of chemical potentials, received as a result of minimization of free energy of Gibbs:

$$1)\mu^{Liq} - \mu^{\beta} = 0 \qquad 5)\mu^{\beta} - \mu^{Ti_5Si_3} = 0$$

$$2)\mu^{Liq} - \mu^{\beta} - \mu^{Ti_3Si} = 0 \qquad 6)\mu^{\alpha} - \mu^{\beta} - \mu^{Ti_5Si_3} = 0$$

$$3)\mu^{\beta} - \mu^{Ti_3Si} = 0 \qquad 7)\mu^{\alpha} - \mu^{Ti_5Si_3} = 0$$

$$4)\mu^{\beta} - \mu^{Ti_5Si_3} - \mu^{Ti_3Si} = 0 \qquad 8)\mu^{\alpha} - \mu^{Ti_2Ni} - \mu^{Ti_5Si_3} = 0$$

(5)

The thermodynamic calculations are carried out by means of the developed model (5) and using the POLY-3 module of the TCC software.

The calculated energies of formation of solutions and compounds: LIQUID, BCC, HCP, Ti_5Si_3 , Ti_3Si , Ti_2Ni and composition of equilibrium heterogeneous phases are presented in table 1.

Table 1.

Alloys	Temperature	Phase structure	Enthalpy ΔH ,	Free Energy of
	T ^o , K		J./mole	Gibbs ΔF , J./mole
Ti-8Ni-1Si	300	$\alpha + NiTi_2 + Ti_5Si_3$	14528	-71552
Ti-8Ni-2Si	1100	$\alpha + NiTi_2 + Ti_5Si_3$	16943	-69520
Ti-8Ni-0.2Si	1173	$\alpha + Ti_5Si_3$	25659	-58351
Ti-8Ni-2.5Si	1190	$\alpha + \beta + Ti_5Si_3$	15553	-69161
Ti-8Ni-3Si	1300	$\beta + Ti_5Si_3$	21292	-77314
Ti-8Ni-3.5Si	1425	$\beta + Ti_5Si_3 + Ti_3Si$	27371	-86891
Ti-8Ni-4Si	1475	$\beta + Ti_3Si$	31739	-90236
Ti-8Ni-3.7Si	1618	β + Ti ₃ Si +Liquid	36232	-93417
Ti-8Ni-2.5Si	1700	β + Liquid	39294	-96492

Numerical values of standard thermodynamic functions of the ternary Ti-8Ni-(0-5)Si alloys

Based on calculated values the phase diagram of the ternary Ti-8Ni-(0-5)Si alloys have been constructed (Fig.1).

Studying of mechanical properties of alloys has determined that silicon increases the tensile strength of the Ti-8Ni alloy but decreases their plastic properties (Fig. 2 and 3).

Corrosion rate of Ti-Ni-Si system alloys has been carried out in 10% solutions of HCl, NaCl and NaOH. The results of 100-hour tests are given in the Figure 4. As is seen with increasing of silicon quantity corrosion rate of Ti-8%Ni alloy rises insignificantly in all solutions, though corrosion losses in HCl is more higher than in NaCl and NaOH solutions. Generally all alloys define good corrosion resistance.

Corrosion resistance of titanium alloys in blood, physiological solution (0,9% NaCl), gastric juice (1% HCl) and tissue liquid, as well as in solutions used for disinfections, washing and sterilisation of medical instruments have been studied. 3 types of sterilization were used: 1. Chemical sterilization in 6% solution of hydrogen peroxide (during 3 hours, at 50^{0} C); 2. Sterilization in air-drying chamber (at 180^{0} C, 45 min); 3. Vapor sterilisation autoclave (at 115^{0} C, 1,5 ATM, 30 min.). Washing solutions with addition of 0,5% hydrogen peroxide and washing solution "Blanizol" were used as cleaning solution means. Disinfection was done in boiling distilled water during 45 minutes with addition of cooling to the room temperature [12].

All alloys have shown high corrosion resistance in blood, physiological solution and tissue liquid, but in 1% HCl solution corrosion rate of alloys increased with increasing of silicon content in alloys. After 100 hour testing corrosion rate of Ti-8Ni-5Si alloy constitutes K=0,28 g/m²h for casting state and K=0,206 g/m²h for quenching condition.(Table 2).

Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys has been carried out according to the following regime: cleaning + dizinfection + sterilisation. Washing solution "Ariel" with addition of 0,5% hydrogen peroxide was used as cleaning solution means, sterilization in air-drying chamber at 180° C for 45 min was carried out. To compare titanium standard alloys

have been studied as well. The results are given on the table 3. As it is seen corrosion loses of alloys Ti-8Ni-(0-5)Si increase with raising silicon content in alloys. Visual control after 10 cycles testing show that alloy Ti-8Ni-1Si does not change its surface, but Ti-8Ni-5Si and standard alloys surface condition change- spots of oxide tint brown and temper colors appear. There was no point to carry out chemical sterilization (in 6% solution of hydrogen peroxide) using cleaning solution "Ariel" with H_2O_2 .

Corrosion testing of Ti-8Ni-Si system alloys has been carried out according to the following regime: cleaning + disinfection +sterilisation also by the using washing solution "Blanizol" as cleaning solution means; Results are given on the table 4. As it is seen corrosion loses of all alloys increase with raising testing time and silicon content in alloys; visual control after tests showed that only alloy Ti-8Ni-1Si does not change its surface, but as for others' surface condition change -spots of oxide tint brown and temper colors appear. Corrosion loses of alloys after sterilization in 6% H₂O₂ solution are more, than after air drying chamber and vapor sterilization. From the obtained results it is possible to draw the conclusion that washing solution "Ariel" with H₂O₂ cannot be recommended for these alloys. The washing solution "Blanizol" is more favorable. Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys carried out according to the following regime: cleaning + dizinfection + sterilisation revealed good corrosion resistance of Ti-8Ni-1%Si alloy. This alloy Ti-8Ni-1%Si can be recommended for manufacturing of high-strength medical instruments and coating with the purpose of hardening their working parts.

Ti-8Ni-Si system alloys with increased hardness and strength are not only suitable for medical tools but are improvements on currently used materials.

Table 2.

		Cast	alloys		Quenched alloys			
	Physiolo	Blood	Tissue	Gastric	Physiolog	Blood	Tissue	Gastric
Alloys	gical		liquid	juice	ical		liquid	juice
	solution			(1% HCl)	solution			(1%
	(0,9%				(0,9%			HCl)
	NaCl)				NaCl)			
Ti-8Ni-0,5Si	0.0008	0.0009	0.0009	0.004	0.00032	0.0008	0.0006	0.0026
Ti-8Ni-1Si	0.0004	0.0005	7	0.0025	0.00026	0.0003	0.0005	0.0022
Ti-8Ni-2Si	0.0014	6	0.0002	0.0038	0.0009	4	0.0004	0.0025
Ti-8Ni-3Si	0.006	0.0012	0	0.03	0.0028	0.0007	6	0.0282
Ti-8Ni-4Si	0.023	0.0028	0.0005	0.026	0.0022	ð	0.009	0.012
Ti-8Ni-5Si	0.025	0.0026	0.002	0.283	0.0032	0.0018	0.0012	0.206
		0.0028	0.0032			0.0028	0.003	
			0.0038			0.0026		

Corrosion rate K, g/m²h of Ti-8Ni-Si system alloys after 100 hours testing

Corrosion loses of alloys $\Delta m/s$ (g/m²), after cleaning in washing solution "Ariel" with addition of 0,5% hydrogen peroxide, dizinfection in boiling distilled water and sterilization in air drying chamber

	$\Delta m/s, g/m^2$				
Alloys	after 5 cycle	after 10 cycles	after 20 cycles		
Ti-8Ni-1Si	0,3704	0,5153	12,790		
Ti-8Ni-2Si	0,4938	1,0032	14,597		
Ti-8Ni-3Si	1,2762	1,4588	16,315		
Ti-8Ni-5Si	1,2930	1,5512	19,723		
Pure Ti	0,5009	0,9115	2,01		
BT51	1,0207	1,6972	5,699		
BT6C	1,5000	1,9250	9,865		

Table 4.

Corrosion loses of Ti-8Ni-Si system alloys ∆m/s (g/m²), after cleaning in washing solution "Blanizol", dizinfection in boiling distilled water and sterilization after 20 cycles

Alloys	$\Delta m/s, g/m^2$						
	in air drying chamber	in 6% solution of hydrogen peroxide	vapor sterilization in autoclave				
Ti-8Ni-1Si	2,6951	11.3610	0,3910				
Ti-8Ni-2Si	2,8340	16.2991	0,4112				
Ti-8Ni-3Si	3,8780	16.0062	0,4194				
Ti-8Ni-5Si	5,7007	18.3657	0,4588				

Conclusions:

New corrosion resistant Ti-8Ni-(0-5)Si alloys with increased hardness and strength are developed. Optimum condition of thermal treatment providing high strength, hardness and corrosion resistance of alloys has been defined by quenching from 950^{0} C. After quenching from 950^{0} C x-ray phase analysis show that alloys have three phase structure and they consist of α -titanium solid solution and compounds – Ti₂Ni and Ti₅Si₃. Silicon increases the tensile strength (1000MPa) and hardness (42 HRC) of the Ti-8Ni alloy, but decreases their plastic properties.

Theoretical investigation of the Ti-8Ni-(0-5)Si system alloys was carried out by the use of thermodynamic function of irregular ternary solutions and the help of equations expressing the free energy of stoichiometric compositions. The obtained model for computation of thermodynamic properties consists of chemical potentials and is elaborated by means of minimization of free energies of solutions and compounds. The numerical values of standard

thermodynamic functions and the equilibrium concentrations were calculated at the phase transformation temperatures. As a result of calculations the polythermal section of the phase diagram of ternary Ti-8Ni-(0-5)Si system alloys was constructed.

Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys in blood, physiological solution, gastric juice and tissue liquid showed good corrosion resistance of alloys. Corrosion study of alloys carried out according to the following regime: cleaning + dizinfection + sterilization, revealed good corrosion resistance of Ti-8Ni-1%Si alloy. This alloy Ti-8Ni-1%Si can be recommended for manufacturing of high-strength medical tools and coating with the purpose of hardening their working parts.

Ti-8Ni-Si system alloys with increased hardness and strength are not only suitable for medical tools but are improvements on currently used materials.



Fig.1. Polythermal section of the phase diagram of Ti-8Ni-(0-5) Si system alloys



Fig.2. Influence of silicon on the tensile strength and hardness of the Ti-8Ni alloy.



Fig. 3. Influence of silicon on the elongation and cross-section reduction of the Ti-8Ni alloy.



Fig.4. Corrosion rate of casting alloys of Ti-8Ni-Si system after 100 hours tests in 10% solutions of HCl, NaCl and NaOH

REFERENCES

- 1. A H.J.Rack and Javaid Qazi. Advanced titanium alloys and processes for minimally invasive surgery. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Volume 57, Number 11/ November, 2005.
- 2. O.M.Ivasishin, P.E.Markovskym Yu. V.Matviychuk and S.L.Sematin.Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment. Journal Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 34, Number 1/ January, 2003.
- 3. J.D.Cotton. Anelastic deformation measurements in structural engineering alloys. Journal of Materials Engineering and performance. Volume 9, Number 4/ August, 2000.
- 4. A. Bigi, E Boanini, B.Bracci, A.Facchini, S.Panzavolta, F.Segatti and L.Sturba. Nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium: a new fast biomimetic method. J. Surface and coatings Technology. Vol.186, Issue3, 2004, 346-352.
- 5. C.Leyens, R.Braun, M.Fröhlich and P.Eh.Hovsepian. Recent progress in the coating protection of gamma titanium aluminides. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Volume 58, N1,2006.
- 6. Nanocrystalline titanium a big win for medical implants. Advanced Engineering Materials, 2008.
- N. Saunders, A. Miodownik "CALPHAD" (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Pergamon Materials Series, Vol. 1, New York, Pages: 97-139, 1998
- 8. B. Sundman Div of Computational Thermodynamics, Dept of Materials Science and Engineering, Journal of Thermo-Calc, Royal Institute of Technology, SE-100, 44 Stockholm, Sweden, 2002.
- A. Kuijper, Using Catastrophe Theory to Derive Trees from Images, Journal of Mathematical Imaging and Vision, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA Volume 23, Issue 3, Pages: 219-238, 2005.
- 10.Bifurcations of SDOF mechanisms using catastrophe theory Andr a Lengyel, ZhongYou Department of Engineering Science, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX13PJ, UK, 2003.
- 11. L. Kaufman, H.Bernstein (1982), Computer Calculation of Phase Diagrams ManLabs, Inc.Cambridge, Massachusetts, Academic Press. NewYork and London, Pages: 146-166.
- 12. Instrument Care, Cleaning and Sterilization Instruction In Accordance with ISO 17664-2003, Manufacturer Zimmer, Inc.

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science E-mail:mananamikaberidze@yahoo.com; E-mail:ggordeziani@yahoo.com

TECHNOLOGIES OF RENDERING HARMLESS AND REGENERATING SOLID AND LIQUID INORGANIC INDUSTRIAL WASTES

G.JANDIERI, G. JISHKARIANI, D. SAKHVADZE, G. TAVADZE

The more the world develops the more acute becomes the need for raising economic and ecological safety standards and sustainable development of industrial objects. This implies not only regeneration and recycling (wise re-application of) precious inorganic (metal) elements accumulated in many tens of billions of tons of secondary resources and wastes but also refinement and implementation of innovative, power-efficient technologies designed to rehabilitate ecologically polluted environment. Inorganic, heterogenic, metalcontaining wastes that are produced as a result of industrial activities are already being perceived by modern science and technology as valuable technogenic fossils for secondary use, the recycling and re-application of which may become a new economic impetus for world's community development.

It should be mentioned that, in present world, there are approximately 20 tons of natural resources annually per capita, the extraction and processing of which, in its turn requires about 800 tons of water and 2,5 kilowatt-hour power resources. From the above-mentioned 20 tons, the share of technogenic waste is approximately 90% to 98%. According to current studies, the annual share of household waste per capita is about 0, 3-0, 6 tons, the rest of waste is produced as a result of industrial activities. As a result, the earth has accumulated hundreds of billions of tons of industrial waste that causes irreparable ecological damage to the environment.

Therefore, community of the modern world, within the last decades has been intensively working to find solutions to this problem and recycling of waste in terms of ecological safety is considered to be one of the top priorities in this regard.

Anthropogenic impact on to the environment has reached such a scale that the life itself is facing fatal catastrophe. Together with solid and liquid inorganic compounds there are approximately 2000 of different types of gases dispersed in the atmosphere. That have a harmful impact on an atmospheric climate and consequently on the health of the mankind.

In the world, on the territory of many industrially developed countries, there are many unsolved problems, mainly, the heritage of the past. In the past, a due attention was not paid to a wise management of industrial waste neither from ecological and economical nor from energetic and natural resource rational distribution point of view.

In many parts of Georgia (Zestaphoni, Chiatura, Kazreti, Rustavi, Tkibuli) the abovementioned industrial wastes were accumulated and stored disregarding any of the environmental issues. Therefore, the overall strategy of waste management should not only be aimed at wastes produced within recent years, but also the ones, accumulated in the past times.

In case with Georgia, most of the wastes are accumulated around massive industrial centers and suburbs of populated areas and require wise management, re-usage: recuperation, recycling, or regeneration.

In a hierarchy of processing of inorganic industrial wastes, recycling is the main part of the management strategy chain. Importance of regeneration and recycling is unquestionable both, from environmental as well as economical safety point of view. Recycling creates a possibility of sparing natural resources, it minimizes pollution risks, as well as expenses related to controlling the extent of pollution, it minimizes the space needed for dumping and makes production substantially cheaper. Regeneration-recycling is different from secondary utilization, as it encompasses purposeful recycling, namely, technological process of reproduction of useful elements and their secondary usage within the particular industry. Therefore, regeneration-recycling may well be characterized as technological process of accumulation of waste and reproduction from it of useful inorganic elements as a result of their partition (recuperation) and their further processing (regeneration to a phase of initial metal).

The following aspects should be considered when elaborating a sustainable system for regeneration-recycling of liquid and solid and powder inorganic industrial wastes.

- Control of the chemical compound of the wastes;
- Elaboration of the standards of regeneration-recycling;
- Estimation of costs necessary for the initial accumulation-recuperation process;
- Study of market demand for the recycled products;

• Study of impact of the technologies related to regeneration and recycling on to the environment.

Rapid development of regeneration-recycling of the industrial wastes will only be possible if appropriate conditions for collaboration will be created with those industries that actually produce vast volume of metal-containing waste, accumulate it and either recycle it or have recycling on their agenda. Legal framework of the country should be such to support this initiative, the waste management infrastructure should be optimized and scientific and technological potential should be applied wisely. The above-mentioned strategy became a prerequisite for formation of the laboratory №8, meant for "Recycling of Metal-containing Technogenic Waste" in the LEPL Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science.

Metallurgy, thermoelectric power, production of cement and asphalt concrete, are considered to be the industries with a highest rate of energy consumption and damage they cause to the environment. Nevertheless, metallurgy is a leader among them, both in terms of economic usefulness and also in terms of ecological damage it causes.

In a metallurgical industry, production of different metal alloys and compounds is accomplished at the expense of burning of the carbon containing power resources or at the expense of carbon-thermal oxidation regenerating high temperature chemical reactions.

As carbon containing materials are used solid, liquid and gaseous power resources (carbon, chark, oil, natural gas) which are also significantly harmful for the ecology. It is known, that in carbon-thermal high temperature recovering processes the ratio of the extraction of the useful elements is circa 80-85%. Therefore, the remaining 15-20% is processed into different types of inorganic waste. This waste is: solid slime, powder and small dispersive oxide dust, wet filtration sludge and water used in filtration.

Taking Georgia as an example, we may note, that in Zestaphoni, where Ferro-alloy plant produces approximately 150 000 tons of silico-manganese (FeMnSi 17) annually, 400 000 tons of slime is also being produced alongside. The slime, together with other compounds contains circa 10-15% of manganese and 2% of sulphur. It should be mentioned that, the slug due to its brittleness and inertness is often used as asphalt-concrete filler or in concrete production. Far more complex is the issue of reutilization of dispersive dust and rendering it harmless. For instance, in casting of tempered iron the ratio of extraction of iron containing dispersive dust to products fluctuates within 20-100kg/tons, whilst in electric-thermal production of Ferro-alloys (namely silico-manganese) the ratio variable reaches 200kg. In any of the cases, the waste precipitates in an open atmosphere. In production of tempered cast iron the chemical composition of the flue dust produced is as follows: SiO₂-14-16; MgO-4-5; Al₂O₃-5-4; CaO-10-12; S-0.7-0.9; MnO-3-4, the rest- Fe₂O₃, Fe₃O₄. Granulometric composition: 200-34.5%; [200-100]-12.3%; [100-60]-19.0%; [60-20]-25%; [20-10]-7.5%; [10-1]-1.7%. After filtration of the dust containing comparatively big fractions

(200-1 mkm) through dry filter and then secondary filtration of the remaining mass through wet type gas filter equipment (such as Scrubber and Venturi pipes) especially thin dispersive sludge (0-1mkm) are left, with a chemical composition of %: Fe_{common} 30-50; CaO 5.0-8.5; SiO₂ 6.0-12; Al₂O₃ 1.2-3.0; MgO 1.5-2.0; P 0.015-0.05; S_{common} 0.2-0.9; C_{common} 2.5-30.0; Zn 0.05-5.3, which if and is swept by draining rain or waters, is carried for long distances and deep down the soil to cause irreparable damage to the environment, resulting in contamination of soil and ground waters.

Similar is the state of things with secondary production of steel from the scrap by means of electric-arc furnaces. In a process of steel casting through secondary incandescence and rolling, scalings are added to a dust with fractions 0-5mkm containing iron 65% to 70%. According to the data provided by "Geosteel"Ltd. operating in Rustavi, 6% to 8% of iron scrap being in production in form of scalings and dust is transferred into industrial waste.

The more difficult is the state with "Georgian Manganese" Ltd. where the dust produced as a result of electric-thermal processing of silico-manganese, the amount of which fluctuates within 10% of blended manganese contains %: $SiO_2 - 31.4$; $CaO - 25 \div 30$; $Al_2O_3 - 1 \div 2$; $Fe_3O_4 - 1 \div 2$; $C_{common} - 2 \div 4$; $P_{common} - 0.06$; $Mn_{common} - 14 \div 24$ (MnO, Mn_2O_3). Whilst its granulometric constitution is: [200-50]-42.54%; [50-10]-28.66%; [10-5]-16.72%; [5-1]-11, 67%.

Apart from the aforementioned ecological problems, the issue of recycling the dispersible oxide waste released in the form of dust from furnaces, namely collection of useful metals and their reproduction, represents the problem of global scale if we consider that iron takes the first place among top ten metallurgical products of the world and manganese occupies the fourth place following iron, copper and aluminum.

Traditional technology for processing waste of the metallurgical production-fine dispersible heterogeneous dust, including slime, is their agglomeration and reproduction, which aims at maximum collection of remaining valuable metallic elements [1]. Kneading and briquetting currently represent the most widespread technologies among known methods of agglomeration [2-4].

The method of agglomerating and kneading the dispersible dust implies physicalmechanical processing of powder mass in a plate (disc) or cylinder (roller) type kneader. This method is based on the principle of volume growth of the solid body via gravitational rolling, where a mixture of water and lignosulphonate is used as a binder. Powder mass, sprinkled by the binder as a result of action of centrifugal forces originated from kneader rotation, which is continuously supplied to the kneader through the screw or conveyer transporter, having coated the periphery, falls under contractive, as well as twisting impact of inertia moment of rotation, initiated through gravitational field influence, as a result of which it performs complex motion and in the process of rolling produces sphere granules. Sizes of granules depend on duration of kneading process, binder quantity and gradient angle of plate kneader. Firmness of granules is affected by the rotation speed of kneader, binder type and chemical composition of the material to be agglomerated. The scheme of kneading process is shown on the Figure 1 (1 - dispersible heterogeneous dust to be agglomerated; 2 - 10-30 mm diameter granules formed by means of a granulator; 3 - water sprinkler; 4 - pointer of wet mass; 5 plate type disc of granulator; 6 - disc starter; 7 - disc axis; 8 - foot).

Low productivity and limited functional capacities are considered as disadvantages of the kneading technological process, since it can be successfully conducted only in the course of working on dry and self-flowing powder inorganic masses. By this method it is impossible to agglomerate waste kept in the open air for years and turned into slime. Besides, it needs to be noted that received balls are distinguished by low electromechanical firmness, which in the course of their electrometallurgical processing is reflected in the operation complexity of melting process. Maintaining the optimum electrical regimes gets complicated and temperature and aeration regimes of furnace are violated. Low electrical firmness of balls is determined by their high electrical resistance, which, in case of their location between electrodes in the furnace, determines working with higher current intensity and causes their splitting. Their low mechanical stability is determined by unsatisfactory density of granules and non-homogenous (layer) structure. Reduction of electrical resistance of balls is possible via introduction of carbon-containing component into the material to be agglomerated, though it even more reduces its mechanical firmness, which is undesirable.



Fig .1. Disc Granulator of Metal-Containing Fine Fraction Waste of Metallurgic Production (see references in the text)

From the ecological standpoint it is important that around the kneader so- called secondary pollination is high. This is determined by impossibility and technical unreasonableness of kneader sealing. Because of these factors, priority is given to roller-type kneaders, however, in this case, due to impossibility to observe the ball formation process and rationally regulate kneading regimes; fractional non-homogeneity of balls is high. This is one more weakness of kneading technology. Because of the aforementioned, described method of agglomerating and recycling fine dispersible waste of metallurgical production is not widely used and currently it is only applied in small and medium size plants.

Briquetting technology acquired prevalence at a larger scale [3,4]. It envisages sectorsemi-sphere briquetting of fine dispersible heterogeneous inorganic dust, released in the current production, as well as of slimes, originated under the impact of atmospheric precipitates, by means of roller-type briquette – pressure with the following drying of briquettes in the rolling dryers. Briquetting is conducted by introducing lignosulphonate, a binder, into dispersible material, via supplying mixture to the special forms under high pressure. Due to possibility to generate high pressure, carbon-containing material is also mixed with the waste to be briquetted, which is desirable for increasing redox potential and improving thermo-electrical stability of briquettes.

Rolling press of external cylinder grip, rotating around the horizontal axis, is used for briquetting. Mechanical firmness of received briquettes equals approximately 80-120 n/per briquette.

In case of briquetting manganese-containing waste, rational terms and technological regimes are as follows: initial moisture load – 3.5-6.0%; amount of lignosulphonate only in case of briquetting dust – slime 8-10%, and in case of briquetting with carbon 7-8%; pressing capacity 20 mpa; drying temperature 130-140 0 C;

Technical indicators of the briquetting process are as follows: productivity 40 t/hour; processing duration in the drying cylinder – 20-25 min; suitable output 50-60% (substandard

rotation 40-50%); electrical firmness of briquette received without deoxidizer -2-3 a/cm² and with deoxidizer 14-16 a/cm².

High energy costs and complexity of briquette-pressure maintenance, quick depreciation, stuck cells (forms get filled) and etc. increase cost of the briquetting process and are considered as disadvantages of the reviewed briquetting technology.



Fig. 2. Technological Scheme for Briquetting and Melting of Metal- Containing Solid Waste

Technological scheme of briquetting inorganic waste of metallurgic industry made of separate technological units and operational passages is presented on the Figure 2 in the form of structural-functional model, where position 1 is bunker for receipt of production waste (dust, slime) and various supplements; 2 - bunker for collection of materials; 3 - dozer feeder operated under the computer system; 4 - screw device for mixing and homogenizing materials; 5 - reservoirs for liquid binding components; 6 - dosage system for binding components; 7- feedback system for controlling consumption of binding components; 8 dozer-transporter of homogenized mixture of binding components and components to be agglomerated; 9 - briquette press; 10 - sieve for separation of briquettes and substandard fine fraction pieces; 11 - briquette dryer device; 12 - transporter of dry briquettes; 13 - transporter for substandard briquettes and fractions to be returned (returns the mass to the stock bin); 14.15 - moisture control remote device with feedback to control console; 16 - block for controlling fractions of substandard briquette; 17 - weight control of substandard briquette output (blocks 16 and 17 supply the information to computer, where the signal for correction of supply of binding components is generated); 18 - power load control block for mixing and homogenizing materials.

When briquetting metal-containing solid waste of manganese alloys production in accordance with the above method the output of agglomerated materials, suitable for metallurgical reprocessing, equals approximately 60%. The rest gets powdered in bunkers and drying rollers. Because of this it gets necessary to carry out repeated processing-briquetting of the powder mass received from decomposition of briquettes. The problem of low electrical firmness and splitting of briquettes on the furnace exit is important itself, as briquettes

without deoxidizing carbon are characterized by very high electrical resistance, which causes internal thermal extension of briquettes. As a result of this, thermal stretch voltages get originated in briquettes, which, upon their melting – during passing from furnace exit to reaction zone, finally leads to intense disorganization of briquettes. While in case of introducing a desired amount of deoxidizer, pressing the mixture in identical conditions due to reduction of compression degree from $2,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ to $2,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, does not ensure receipt of briquette with desirable firmness from the very beginning (50-60 n/t instead of 80-120 n/t). Therefore, the briquettes, except for passing through the rolling dryer, continue to decompose prior to moving to furnace, in the stock bin dosage and supply tract, which actually neutralizes positive effect of electrical firmness improvement. As a result, the indicator of regeneration of useful metallic elements declines.

In order to improve the existing technologies for regeneration and recycling of desirable metals from solid waste containing metal oxides, we have developed the series of technical innovations [5,6], which on the one hand provide for combined usage of materials to be briquetted and binding components with various dosage, based on their physical state and features, and on the other hand represent a modern technological and constructive solution of a briquette-press.

In the first case [5], joint agglomeration of fine dry dispersible dust of current production of silicon manganese and slimes kept for years is offered, with a condition that the average humidity of the preliminarily prepared mixture equals 3%. This approach excludes the necessity to introduce water to the dry waste to be briquetted for the purpose of plasticity, as well as to remove water from slime. The following substances may be used as binding components for the material to be agglomerated with proportion to mass %: plaster - 1-5%; cement - 1-10%; molasses - 1-10%, liquid glass - 1-10%, water - 1-5%. For briquetting dry and self-flowing powder waste, maximum amount of molasses, liquid glass and water may be taken, while for briquetting slimes maximum amount of plaster and cement from the given range is to be used. In both cases initial humidity of the received mixture shall not exceed 3%, which, as a result of natural drying and physical-chemical reacting of dry binders, added to the mixture, even more declines and briquettes do not require artificial drying. For ensuring high thermo electrical stability of briquettes, in case of offered binding components, it is possible to use practically any type of carbon-containing supplements, as well as fine fraction manganese concentrates, silica sand and various fluxes, direct usage of which in the melting process is inexpedient due to high dispersion and burn out (loss).

In the second case [6], briquetting by means of special screw extruder-press, based on the method of extrusion of plastic mass, is offered.

Figure 3 depicts modernized construction of extruder (1. bin for receipt of mixture prepared for briquetting; 2 - screw supplier; 3 - belt transmission with a starter and following wheel; 4 - electric engine; 5 - chain transmission unit of rotation; 6 - mixture pointer dozer; 7 - high pressure screw – extruder; 8 - extrusion cap; 9 - pressed material; 10-bi-lateral profile transporter; 11 - system for pressurizing the working branch of transporter; 12- system for thermal processing; 13 - thermal impact regulation system; 14 - disc brush of transporter; 15 sorting shield for briquetted mass and residual fractions (rotated) received from its splitting; 16 – container for receiving the briquetted mass; 17 - container for receiving fine fraction rotated from agglomeration of the briquetted flow.

Manganese-containing dust of Zestaphoni Ferroalloys Plant and slime were mixed in the laboratory conditions with deoxidizing carbon-containing fine fraction material as well as with binding components – liquid glass, with mass ratio – 5-6% (SiO₂-22,7-29,6; Na₂O-9,3-12,8; SO₂-0,15; CaO-0,20; FeO-Al₂O₃-0,25%; initial density 1,36-1,45 g/sm³) and Portland

Cement with mass ratio 5-10% (CaO-60-67; SiO₂-17-25; A1₂O₃-3-8; Fe₂O₃-0,5-6; MgO-0,1-4; alkaline compounds - 0,4-1,3; SO₃-1-3.%).

Through pressing homogenized mixture under 5-10 mpa $(50-100 \text{ kgf/cm}^2)$ in a cylindrical laboratory device, with a 30 and 50 mm diameter hollow, testing samples of briquettes were received (Fig.4).

Figures 5-6 show photo materials depicting morphological constitution of the agglomerated mass. Researches proved that briquettes received with liquid glass binder, regardless their high linear fitting and porosity (see data in table 1), are characterized by relatively high mechanical firmness. Micro-structural researches proved that this is determined by binding force of the liquid glass crystallization fiber matrix. However, application only of the liquid glass as a binder complicates preparation of the mixture to be briquetted and prolongs the briquette self-drying and hardening process. Advantage of using cement binder is obvious in case of slime briquetting, while preparation of homogenous (homogenized by humidity) mixture in this case is also problematic, since the cement, when contacting the moist, immediately undergoes local crystallization and hardening.



Fig. 3. Extruder for Processing the Metal-Containing Dust and Slime



Fig. 4. Manganese Containing Waste Agglomerated by means of Extrusion Method Φ 30 mm.

Therefore, preference is given to joint agglomeration of manganese containing waste extracted at the current production stage with slimes kept in the open air. Use of such mixture in the process of agglomerating excludes necessity of artificial moisturizing of the current dust up to 5% and also drains the excessive humidity from the slime having 10% humidity. Experiments held with consideration of this result showed that it is advisable to conduct briquetting with the following components: manganese-containing dust – slime – deoxidizer – liquid glass – Portland Cement with proportions 4:6:1:0.5:0.5.

Data analysis shows that briquettes, which are bound using liquid glass binder, are distinguishable in terms of physic and mechanical characteristics. However, in terms of metal-

lurgical characteristics, in particular in terms of briquette resistance to high temperature, briquettes, made of cement binder, show better results. In order to produce briquettes using necessary mixture preparation and extrusion technology, as it was already mentioned, it would be reasonable to recycle dust and sludge together. Data analysis shows that this option, among the above mentioned two, is intermediate in quality. A comparative analysis show that in terms of control prototype (teams), porosity is reduced by 35-40%, mitigation temperature is increased by 100-150°C. Fragility is reduced 1-1.5 times, and waste loss during annealing is reduced from 20-22% to 11-14%.





Fig. 5. Briquette Surface (1) and Stub (2) X50. Binder – Liquid Glass





Fig. 6. Briquette Surface (1) and Stub (2) X50. Binder – Portland Cement

The second testing sample of briquettes (Fig.7) was received, which is distinguished by low linear fitting, porosity and high mechanic firmness. Binder: Portland Cement -5%, liquid glass - 3%.





Fig. 7. Microstructure of Briquette Received from Homogenized Mixture of Manganese-Containing Dust and Slime; 1. Surface, x50; 2. stub, x100

Technological operations, described above, can be used to bind manganese-containing waste, as well as solid industrial waste and materials containing iron and other metal oxides, among them barium-containing sludge in Kutaisi Lithopone Plant.

Indicators	Initial moisture %	Dry density g/sm ³	Linear fitting %	Coercion resistance kg/sm ²	Fragility %	Electrical resistance a/sm ²	Commutation temperature ⁰ C	Waste loss during annealing %
Control (prototype)	3.5	1.35	0,05	_	17	2-3	750-850	20-22
Trial (a)	0.45	1.55	0,032	18-19	5	8-8.5	900-950	15
Trial (b)	0.25	2.02	0,016	14-15	10	5-5.5	950-1000	11
Trial (c)	0.35	1.95	0.02	16-17	8	7-7.5	950-970	12

Table 1. Comparative analysis of technological indicators of briquettes produces using existing and developed method of industrial waste binding

Where (a) is an indicator for the briquette, made of dry dispersive waste, reducing agent and liquid glass binder (mass proportion 10:1:0.55); (b) – sludge briquette, made of reducing agent and cement binder (mass proportion 10:1:0.85); (c) – briquette made of dry dust, sludge, reducing agent, mixture of liquid glass and cement (mass proportion 4:6:1:0.5:0.5).

Adaptation of the above-mentioned technology, under cast iron annealing production conditions, is easy if the extruder is directly put in the proximity of seasoning area. Produced briquettes can be directly sent to the furnace charge. In case of scrap metal arc-welding recycling and steel production, it would be reasonable to add briquetted metal-containing dust and cinder, together with carbon-containing reducing agent formed in the slime layer while melting the scrap metal and fluxing supplement. However, during the production of Ferro-alloys briquettes should be added in the slime, which is accompanying a newly produced alloy (for example in the Mn 35-40% liquid slime of ferromanganese having high manganese levels), while it is being casted on the casting machine or is being poured in the slime carrier. At this time, on the one hand, briquetted mass granules are melting and binding in the high-temperature (1200-1400[°]C) slime, together with carbonaceous reducing agent, and on the other hand, partial carbon-thermal recovery of oxides is progressing. I addition, if waste products contain carbonaceous phase constituents (which often happens while working on carbon ores), as a result of their dissociation, volatile substances are removed (mainly in the form of CO and CO₂) and it is enriched with basic and purposeful metal components (Mn, Si and others). Finally, when thermally processed and activated, briquettes are bound with slime, a new seasoning material-conglomerate is formed.

We consider that the recovery of iron oxides without carbon, at the expense of selfdistributed high-temperature metal-thermal synthesis, initiated in the centrifugal speed (gravitational pressure of masses) field, as one of the most energy-saving, resource-saving and ecologically safe technologies for regenerating and recycling valuable elements from metalcontaining solid oxide wastes [7]. This way we can develop new multi-component complex alloys based on iron, manganese, silicon and other parent metals, which are impossible (or expensive) to be produced using traditional technologies. It is obvious that after extraction process of valuable metals, new wastes materials are produced, which, basically, represent oxides of reducing agent (mainly corundum). Nevertheless, this waste is also useful and can be used as a raw material for making average-stress abrasive equipment. Extraction of valuable elements from metal-containing wastes and their usage purposefully, can be achieved by preparing metal-thermal briquettes and adding to liquid steel or cast iron. At the same time, thermal effect of liquid metal initiate metal-thermal briquettes and provide reoxidizing reaction with self-propagating characteristics, and oxidized metal compounds are transferred to the mass of liquid steel (cast-iron) and initiate sulphur reducing, deoxidizing and alloying processing [8,9]. This partially reduces the necessity to use and produce expensive and ecologically harmful Ferro-alloys and alloys.

Above-mentioned examples give us the reason to believe that our problem-solving technologies for regeneration-recirculation of dispersive metal-containing wastes from metallurgical production are innovative and recourse-saving effective, not only for ecological, but also for economical reasons.

Apart from solid metal-containing waste, metallurgical production generates liquid waste. This means that technical water contains indissoluble solid particles and metal dissoluble salts. This inorganic waste is particularly toxic and is difficult to regenerate. In addition, in case of its exposure to the sewage, it may become ecologically much more dangerous than solid waste. Thus, in order to relieve its particularly dangerous influence on the environment, it is becoming acutely important to develop highly reliable, safe and economically bioremediation technologies such as phytoremediation [10,11] of soil and sewage, polluted by metal oxides, carbonates, sulphides and other materials, and biotechnology of bacterial leaching of metals from the waters [12,13].

Above mentioned eco-biotechnologies, intended for the ecological rehabilitation of the environment, take into consideration the application of those biological microorganisms and plants, which have the ability of structural-morphological destruction, transformation, and detoxification of hazardous organic and inorganic materials, among them mainly heavy metal oxides, sulphides, carbonates and other complex compounds; ability of turning indissoluble components into liquid, and inter-cellar absorption or membrane extraction. The data of the conducted researches in this field in Georgia is represented in our works [14, 15]. It must be noted, that in case of phytoremediation, the process of choosing and reproducing plants with hyper-cumulative characteristics in the contamination sites, which randomly transform harmful chemical elements and their compounds into biomasses, can be called filtration method, in other words.

Phytoremediation itself represents a curative, prophylactic and preventive measure, as it enables us to restore chemically polluted environment, as well as to restrict toxic diffusion from contamination sites for a long period or prevent it entirely. Besides, purposeful vegetation of plants protects the soil from exhaustion and erosion.

In case of Georgia, while using eco-technologies for the rehabilitation of the environment, damaged by the heavy industry, we must choose the plants which represent hyper-accumulators of heavy metals. They will be chosen after preliminary examination, taking into consideration the local flora, as their ability to accumulate is influenced by pH of the ground and its other characteristics. Phytoremediation method is easy and cheap and it implies planting particular plants regularly using simple agro technical methods. These can be bedding plants or mixed cultures. The main requirement for them is to have a strong ability of detoxification and effective reclamation and clearance of the environment from as many contaminating metals and its compounds as possible.

In order to improve the quality of metal excretion, a chelating agent EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) is used, which turns metals into comparatively dissoluble salts. Exertion effect is represented on the Figure 1, where you can see granules of various metal salts crystallized in the fibers of corn and artichoke. This obviously shows that the plants were able to absorb and accumulate aqueous solutions of chelates produced by the activity of EDTA. Microscopic pictures were taken after the end of vegetation period and drying in the open air. The results of the analytical research of the soil, gathered after the end of the first stage of phytoremediation, are given in Table 2. Change of pollution indicator in mass % is given in brackets. As we can see from the results, *Sea meys* and *Leonurus cardiac* have the highest indicator for the excretion of copper and zinc; Cadmium is best excreted by *Leonurus* cardiac and *Sea meys; Hebianthus tuberosus* is the best absorber of lead and manganese, and *Artemisa absintium* and *Linum autracum* are the best nickel-gatherings.

								-
Metal	Sea meys	Helianthus annuus	Brassica juncea	Hebianthus tuberosus	Artemisia absinthium	Capsella bursapastorismedis	Linum autriacum	Leonurus cardiaca
Cu	71.4	3.6	18.12	47.67	53.3	44.78	26.17	59.19
Zn	60.6	9.7	1.82	17.5	3.40	6.60	14.19	26.22
Cd	52.36	46.74	48.78	42.03	48.68	47.52	48.76	59.25
Pb	47.74	44.81	46.83	66.84	45.21	38.47	45.91	46.96
Mn	75.42	8.55	40.45	80.91	18.45	7.18	10.34	26.29
Ni	21.68	17.68	29.50	26.96	32.98	24.88	31.55	28.44
Со	59,64	57,65	58,40	49,53	57,08	55,05	55,39	51,40

 Table 2. Metal excretion from the soil as a result of phytoremediation, %

Notice: In the brackets are given concentration change indicators' mass in percents.

According to the results, it must be noticed that the phytoremediation technology of ecological rehabilitation of the environment is universal, as the plants can absorb toxic compounds not only from the ground, but from the water and air as well. For example, phytotechnology of freshening polluted air, which can be used to reduce exhaustion of fumes from motorways and factories, causing thermal effect, requires the usage of persistent ligneous plants such as horse chestnut "*Aesculus hippocastanum*", Georgian oak "*Quercus*", willow "*Salix*, Eldar Pine "*Pinus Eldarica*", maple "*acer*", alder-tree "*Alnus*". These plants accumulate inorganic and organic substances with their leaves and roots, as well as they absorb toxic gases from factories, chemical and military industries and cars. They intensively participate in the absorption of exhaust gases, in particular carbon and nitrogen oxides CO, CO₂, NO₂ and use them in a general process of intermediary metabolism. For example, consumed CO by plant fibers firstly form into CO2, and then it participates in the process of photosynthesis, which is considerably enhanced by the activity of sun power.

The direction of removing heavy metals and radionuclides from ground waters and reservoirs (Rhizofiltration) implies the absorption of heavy metals, radionuclides and organic substances by various plants. For example, using genetically modified asp "*Ppulous Tremula L*.", water hyacinth "*Eichornia*" and others.

We find it reasonable to develop systems of vegetation, which will be used in permanently contaminated sites, and which restrict spreading of contaminants into the depth of the soil. On the other hand, protective ecological corridors along those rivers and reservoirs, where pesticide remains or other contaminants can be found. Application of the method of phytoremediation will considerably reduce the existence of heavy metals, oil dumping, toxic organic compounds and contaminant gases. It will result into ecological restoration of the environment and improved health of the population, maintenance and development of stable environment.

Together with phytoremediation technology, microbiological recycling of waste products can be carried out, in particular cumulative or vat method of bacterial leaching of metals should be applied [12,13,16-18].

Taking into consideration increasing ecological requirements, biotechnology of metals definitely belongs to "environment friendly technologies". Bioprocesses are kin to animate nature and dissolution of products of biosynthesis is directed by biological processes. Biotechnologies make it more affordable to manufacture products using modern technologies and avoid environment pollution. The advantage of metal biotechnologies is its broad

currency, high level of mechanisation and, unlike chemical processes, so called "mild conditions", which means normal pressure and temperature conditions.

The method, developed in order to solve the above mentioned and similar problems, implies bacterial leaching of economically useful and ecologically harmful metal components (in our case manganese) soaked or dissolved in water, using autotrophic stain *Thiobacillus ferrooxidans*, which also uses inorganic remains of Kazreti minerals – pyrite - as its energizing material [16].

Application of manganese-excreting autotrophic thio-bacteria "*Thiobacillus ferroxi*dans", waste from hydrometallurgical recycling of sulphide mineral, in particular pyrite (FeS₂) as an energizing material, extracted from poor ores of manganese and industrial waste, results into its oxidation following these chemical reactions:

 $\begin{array}{ll} FeS_{2}+3 \frac{1}{2}O_{2}+H_{2}O \rightarrow FeSO_{4}+H_{2}SO_{4} & I \mbox{ stage (T.ferrooxidans)} \\ 2FeSO_{4}+\frac{1}{2}O_{2}+H_{2}SO_{4} \rightarrow Fe_{2}(SO_{4})_{3}+H_{2}O & II \mbox{ stage (T.ferrooxidans)} \\ FeS_{2}+Fe_{2}(SO_{4})_{3}=3FeSO_{4}+2SO_{3} & proceeds \mbox{ chemically} \\ S^{0}+H_{2}O+3/2O_{2}=H_{2}SO_{4} & T.ferrooxidans \end{array}$

Initial acidity of solution, which is to be leached, is decreased down to pH 2,5, which is controlled during the whole process and immediately after it becomes necessary, it is returned to the baseline condition using sulphur acid pH. The leaching process is conducted at room temperature 22-24°C. The leaching process mainly causes the following reactions:

$$\begin{array}{c} \operatorname{FeS}_{2}+3 \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2}+\operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \text{T. ferrooxidans} \rightarrow \operatorname{FeSO}_{4}+\operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4} \\ 2\operatorname{FeSO}_{4}+\operatorname{MnO}_{2}+2\operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4} \rightarrow \operatorname{MnSO}_{4}+\operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3}+2\operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \\ \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3}+3\operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \rightarrow 2\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}+3\operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \\ \downarrow \uparrow \\ \operatorname{Fe}_{2} \operatorname{O}_{3} \operatorname{nH}_{2} \operatorname{O} \\ \operatorname{FeS}_{2}+\operatorname{MnO}_{2}+\operatorname{T. ferrooxidans} \rightarrow \operatorname{FeSO}_{4}+\operatorname{MnSO}_{4}+\operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4} \text{ (pH} \leq 2,5) \\ \operatorname{MnCO}_{3}+2\operatorname{FeSo}_{4} \rightarrow \operatorname{MnSO}_{4}+\operatorname{H}_{2} \operatorname{CO}_{3}+\operatorname{F}_{2} \operatorname{O}_{3} \\ \downarrow \uparrow \\ \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}+\operatorname{CO}_{2} \end{array}$$

During the oxidation process, polycarbonate acid, the product of bacterial metabolism, in particular oxalate acid, is produced;

2H₂O+2CO₂-HOOC-COOH

MnO_2 +HOOC-COOH \rightarrow Mn (OH) $_2$ +2CO $_2$

Produced oxalate acid represents an active regenerator of magnesium dioxide, which is followed by the production of bivalent manganese sulphate:

$$Mn(OH)_2+H_2SO_4 \rightarrow Mn^2+SO_4^{-2}$$

Correspondingly, final solutions, produced after filtering or decantation, consist of only manganese ions and sulphate anions, which as a basic solution – containing 70 g/l manganese – can be directly used to get metal electrolyte manganese. If we crystallize the solution, we will get chemically clear manganese sulphate powder, which complies with the quality requirements of CAS 10034-96-5, TV 6-47-53028-10-93.

The technology of bacterial recycling of waste can also be used for excretion of harmful compounds and impurities (e.g. SiO₂, P). We know that usage of the stain *Hypomicrobinum* 7 in order to improve the quality of manganese ores, after six days of incubation, ensures reduction of phosphor by 90%. Researches show that manganese-oxidizing microorganisms, which can be found in minerals, are *Metallogenium Sumbioticum*. It intensively inhabits the sludge of the river Kvirila and in the waters below the enrichments plants of Chiatura, in carbonaceous ores in Chiatura mines; mineral waters of Darkveti and Pervisi; in the moss of river Kvirila and surrounding waters. In the water sludge near the plants of Chiatura mines

Leptothrix discospora is also widely spread. These bacteria have a special ability to destroy phosphates. The amount of recovered manganese ranges between 4.1-16.2 % as a result of the fission of the above mentioned bacteria; as for the iron, between – 1.1-14.6 %. After exploring the restorative micro flora of Chiatura mine, it was discovered that *Aeromonus* and *Pseudomonas* have the strongest ability to extract manganese. A special importance is given to silica bacteria, particularly *Bacillus mucilaginosus*. These stains are basically produced from the moss in the river Kvirila. They produce quite big (0.2-0.4 sm.) transparent colonies on solid nutrition areas (work it is executed with participation Ph.D A. Raphava).



Fig. 8. Bacillus mucilaginosus Stain 24, X20000

These bacteria show resistance to high and low temperatures. They optimally develop during neutral and weak alkaline reaction. In acid (pH<5.0) and alkaline (pH>8) areas cells start to die.

Laboratory researches show that after biotechnological processing, the amount of phosphorus in manganese ores is reduced by 30-40%, and by 35-40% in case of silica. The amount of manganese is increased by 25-30%. It is obvious, that after the intensification of useless substance removal at the stage of mineral enrichment, waste production is reduced after they undergo metallurgical recycling, which definitely represents one of the most progressive technologies, which enables us to reduce harmful anthropogenic influence on the environment.

Highly-productive, energy-saving Pyro and SHS metallurgical technologies used for regeneration-recycling of inorganic metal-containing heterogeneous waste and phyto and bioremediation methods of rehabilitation of the polluted environment, are cheaper, easier and ecologically safer, in contrast with the traditional processes. They represent the innovational, energy-saving means of recuperation-recycling of valuable elements, as well as they create new possibilities for global expansion of waste-free production. Thus, we consider that the suggested technologies being one of the alternative ways of developing industrial ecology and sustainable economy, which may be called eco-metallurgy.

Finally, it must be mentioned that, today we critically need to increase ecological awareness and culture. While making any new technical decisions, technological operations must be planned in a way that we take into consideration ecological safety criteria.

Literature

- 1. Кокорин В.Н., Григорьев А.А., Кокорин М.В., Чемаева О.В. Промышленный рециклинг техногенных отходов. Ульяновск: УлГТУ, 2005. 42 с.
- 2. Михалева З.А., Коптев А.А., Таров В.П. Методы и оборудование для переработки сыпучих материалов и твердых отходов. Тамбов, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2002. 64c. http://www.waste.ru/uploads/library/tarov.pdf
- Pugin K.G., Yushkov V.S. Fine Iron-rich Ferrous Metallurgical Dust Recycling. 7-я Межд. конференция WasteECo-2010. <u>waste.ua/cooperation/2010/theses/pugin.html#</u> <u>Pugin</u>
- 4. Бычков С.В., Лякса А.В. Опыт утилизации железосодержащих отходов металлургического комплекса методом брикетирования. 6-я Международная конференция WasteECo-2009. <u>http://waste.ua/cooperation/2009/theses/bychkov.html</u>
- 5. Akhobadze V., Jandieri G. Patent of Georgia AP2010/10785A; Method of agglomeration of Ferroalloy production wastes. Bulleten, №21(313), Tbilisi, 2010
- 6. Jandieri G., Tsereteli N., Sakhvadze D., Tavadze G., Jishkariani G. High productive energy-efficient technology for obtaining manganese-containing conglomerate from the mountaineous metallurgical industrial waste and thin-fraction concentrates. International anniversary conference T. Loladze, "Innovative technologies and materials". Tbilisi, 2011. pp. 147-155 (in Georgia).
- Jishkariani G., Jandieri G., Sakhvadze D., Tavadze G., Zakharov G., Oniashvili G., Aslamazishvili Z. Ecological Problems Related to Mining-Metallurgical Industries and Innovatory, Energy-Efficient Ways of Solving Them. Engineering, Vol. 4 No. 2, 2012, pp. 83-89.
- 8. Jandieri G., Surguladze T., Robaqidze D., Shalamberidze M., Shchukin B. Control of the process of direct manganese alloying of alloys. «<u>Metal Science and Heat Treatment</u>", № 11-12. New York, 2009. pp. 553-560 <u>springerlink.com</u>
- 9. Jandieri G., Sakhvadze D., Tavadze G., Surguladze T., Innovatory Technology of Direct Steel Alloying and Ways of its Development. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, vol. 5, No. 1, 2011, pp.84-88.
- 10. Judith Haensler. Phytoremediation schwermetallbelasteter Böden durch einjährige Pflanzen in Einzel und Mischkultur. Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität. Düsseldorf, Wuppertal 2003.
- 11. Pugacheva E.V., Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Sanin V.N., Andreev D.E. Polymetallic catalysts of deep oxidation of CO and hydrocarbons for purification of waste gases. 13-18 July 2008, 14-th Internationnal Congress on Catalysis, Seoul, Korea, p. 472.
- 12. Каравайко Г.И. Биогеотехнология переработки металлсодержащих руд и концентратов. Журнал «Научные обзоры» №1, 1985. с.72-83.
- Бакаева М.Д., Столярова Е.А., Четвериков С.П. Вторичная переработка отходов обогащения сульфидных руд с помощью биотехнологии//Мат. XXI Межд. научнотехнической конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (14-16.10.2008). Уфа, «Реактив». Т.1. с.125-126.
- 14. G. Jishkariani, M. Mikaberidze, D. Sakhvadze, G. Tavadze. Cleaning-Reduction of the Soils Polluted by Heavy metals Via the Phytoremediation Method. Ceorgia Chemical Journal, №1 2011, vol. 11. pp. 95-105.
- 15. Jishkariani G., Jandieri G., Miqaberidze M., Tavadze G., Sakhvadze D. Decontamination of technogenic metal wastes polluted soils by means of phytoremediation biotechnolo-

gical metod. International anniversary conference T. Loladze, "Innovative technologies and materials". Tbilisi, 2011. pp.87-93 (in Georgia).

- 16. Kaplanishvili J., Sakhvadze L., Sakhvadze D., Tavadze G. Certa in Physiological and Bacterial Features of Thiobacillus ferrooxidans Found in sulphate. Georgia Engineering news, №4, 2008.
- Сахвадзе Д.В., Сахвадзе Л.И., Джандиери Г.В., Тавадзе Г.Ф., Рапава А.В. Бактериальное выщелачивание марганца из техногенных отходов горно-металлургической промышленности Грузии. Труды института микробиологии НАН Азербайджана. Баку, 2009г. с. 299-303
- 18. Sakhvadze D., Tavadze G., Sakhvadze L., Jandieri G., Raphava A., Gigauri R. Deterimental Effect of Technogene on Environment And Its Utilization by Biotechnological Method. Georgia Chemical Journal, vol.10, no. 4, 2010, I section, pp. 2-7.

LEPL Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Sciences, 0160 Tbilisi, Alexander Kazbegi Avenue, Georgia. Email: <u>gigo.jandieri@yahoo.com</u>

EXPERIMENTAL STUDY OF BASALT FIBER REINFORCED CONCRETE

David Nozadze, Paata Ejibia

ABSTRACT

This manuscript is about what Basalt Fiber Reinforced Concrete (BFRC) is, how it works, how it is made and its properties.

Fiber reinforced composite materials consist of high strength fiber embedded in a matrix. In this form, both fibers and matrix retain their physical and chemical identities, yet they produce a combination of properties that cannot be achieved with either of the components acting alone. In general fibers are the principal load carrying members, while the surrounding matrix keeps them in the desired locations and orientation, acting as a load transfer medium between them, and protects them from environmental damage. BFRC is a composite material that uses fine sand, cement, water, other admixtures and Basalt fibers.

Key words: Composite material, glass fiber, basalt fiber, polypropylene fiber

Introduction

Basalt fibers are new unique and economic products with superior properties to similar one in present use like as glass fibers. These fibers as a basis for composites open a new page in the 21st century material science. In their physical properties (strength, elasticity) basalt fibers considerably exceed mineral and glass fibers. Due the elasticity of micro and macrostructure, basalt fibers are vibration-resistant compared to similar products.

Basalt fiber is a typical ceramic fiber, it's easy to disperse when mixed with cement concrete and mortar. In chemical properties basalt fibers are more resistant to aggressive media acids and alkalis. Fresh basalt fiber reinforced concrete has good characteristics, such as volume stability, good workability, good stability, excellent thermal resistance, anti-seepage, crack resistance and impact resistance.

Fiber Reinforcement

BFRC uses basalt fibers as the principle tensile-load carrying member. The concrete matrix serves to bind the fibers together and transfer loads from one fiber to another via shear stresses through the matrix. Fiber reinforcement is a common method to increase the mechanical properties of materials [1]. It is an important topic that is taught to many engineers interested in material science. Asbestos fiber reinforced cement, Glass fiber reinforced plastic (GFRP) and glass fiber reinforced concrete (GFRC) are perhaps the most common and widely recognized forms of fiber reinforced composite materials.



Fig.1 Basalt fiber

Fig.2 AR glass fiber

Fig.3 Polypropylene fiber

In order to resist tensile loads (from breaking or cracking), there needs to be a sufficient amount of fiber present. Additionally, the orientation of the fiber determines how effective that fiber resists the load. Finally, the fiber needs to be stiff and strong enough to provide the necessary tensile strength. Basalt fibers have long been the fiber of choice due to their physical properties and their relatively low cost.

fibers	Density (g/cm3)	Mechanical strength (MPa)	Elastic Modulus (GPa) _	elongation (%)_
AR Glass fiber	2.46	2700-3300	69	4.8
polypropylene fiber	0.91	270-650	38	15-18
basalt fiber	2.65	4150~4800	100~110	3.3

Table 1.Comparison of properties among basalt fiber and other fibers

There are two main levels of reinforcement [2] that are used in composites:

-The first is three-dimensional (3D) reinforcing. This occurs when chopped fibers are mixed into the concrete and the mortal is sprayed into forms. The fibers are distributed randomly throughout the concrete and point in all different directions.

-The second level is two-dimensional (2D) reinforcing. This is fiber mesh (textile). In this case fibers are oriented in two directions within a thin plane, it is more efficient than 3D reinforcing. As mentioned in articles [3-4], the zone at the bottom surface is the best location place for textile reinforcement to resist tensile loads.

Most efficient form of reinforcing is additional (3D)+(2D) reinforcing of concrete with chopped fibers and fiber textile [5], it allows us to increase not only the tensile and impact strengths, but also drastically improves materials bending strength.

Sample Preparation

Samples were fabricated using a premix spray-up method as shown in the Figure 4.



Fig.4 Technological process

The fabrication procedure of samples was described as follows:

1. Cement, sand, admixtures and fibers were mixed and stirred uniformly in the special mixer.

2. The uniformly stirred premix was sent to the spray-gun by a compressor with constant pressure. The gun sprayed the uniformly stirred premix on the mold.

3. The thickness of each layer on which the gun sprayed the mixture was about 3mm. A roller was used to press the mixture to delete the bubbles and enhance the combination among fiber, cement, and sand.

4. Steps 2 and 3 were repeated about 4 times to obtain the total thickness.

5. The samples were taken out from mold after 12 hours and put on the room temperature.

6. After 28 days, the samples were tested.

Tests

All specimens were prepared and tested according to the BS-EN 1170-5 and LNEC E397 standards for determination of bending and compression Strength.



Fig.5 Compression test



Fig.6 Bending test

	Bending strength	Compression	
Composite material	(MPa)	strength	
		(MPa)	
Concrete matrix	6.3	52.3	
PP fiber 0.1%	7.2	42.4	
PP fiber 0.2%	8.4	46.7	
AR glass fiber 1%	12.3	51.2	
AR glass fiber 1.5%	12.8	49.6	
AR glass fiber 2%	13.4	44.8	
AR glass fiber 2.5%	14.8	42.8	
Basalt fiber 1%	14.4	50.9	
Basalt fiber 1.5%	14	49.2	
Basalt fiber 2%	13.9	43.9	
Basalt fiber 2.5%	13.7	42.3	

Table 2. Test result of concrete matrix containing different fibers, different mixing quantities and no fiber.

Analysis of test results

1. After putting fibers into concrete, as the fibers evenly distribute in concrete, they effectively prevent the disintegration of concrete and greatly improve the bending strength.

2. In the case of similar volumes, improved bending strength of basalt fiber reinforced concrete is higher and the preferred volume of basalt fiber by weight is 1-1.5%.

3. In the case of similar volumes of different fibers the addition of fibers slightly lowers the compression strength of composite.

4. The compression strengths of basalt fiber and glass fiber reinforced concretes are same.

Conclusion

The application field of high performance concrete is growing, but the brittle and crack performance of common concrete is more serious. Fiber can hinder early plastic cracking and shrinkage cracking, and effectively improve properties of High Strength Concrete. Therefore, basalt reinforced concrete is a kind of representative High Performance Concrete. As a result of its improved durability and long-term performance, it can be widely used in the field of civil engineering. Therefore, basalt fiber reinforced concrete serves the functions of reinforcement, crack resistance, and can extend the life of construction in the fields of housing, bridges, highways, railways, urban elevated roads, runways, ports, subway tunnels, the coastal protection works, plant facilities. BFRC is natural material and will bring revolutionary changes in construction and transportation.

References:

1. Agrawal, B.D., Broutman, L.J. Analysis and Performance of Fiber Composites, 2nd ed., John Wiley & Sons,Inc.,NY,1990.

2. Chawla, K.K., Composite Materials: Science and Engineering, Springer-Verlag, NY, 1998.

3. Jones, R.M., Mechanics of Composite Materials, 2nd ed., Taylor & Francis, Philadelphia, PA, 1999.

4. Nicholls, R., Composite Construction Materials Handbook, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ,1976

5. Nozadze, D.A., Ejibia, P.R., Additional Reinforcement of Composite Concrete With Fiberglass Textile, Intelectuali, N
^o9, Tbilisi, 2009.

Georgian Technical University, Kostava 77, dnozadze@gtu.ge

COMPOSITE MATERIALS REINFORCED BY BASALT AND CARBON HYBRID FIBERS

N. CHIKHRADZE, L. JAPARIDZE, G. ABASHIDZE, G. PKHALADZE

1. Introduction

Polymeric reinforced materials are characterized by a number of advantages over traditional structural materials since they offer such unique properties as high specific strength in some cases, in combination with light transmission, radio transparency, high electrical insulating characteristics, non-magnetic properties, corrosion resistance.

The possibility of the preparation of new materials with predetermined characteristics is one of the main advantages of reinforced plastics.

In recent years an information on new type of polymeric composite-basalt plastic (BP), in which the basalt fiber is used instead of glass reinforcing one [1,2], is of frequent occurrence. Basalt fibers are practically highly competitive with glass ones by main mechanical characteristics and surpasses them by some of them, in particular, by water-resistance and chemical stability (is shown below). But in the form of twisted and non-twisted threads, rovings, roving cloth and discrete fibers, basalt ones represent an alternative and promising reinforcing element for composites. In addition, at solving of a series of specific problems, for example, for preparation of materials with predetermined strength and deformation characteristics in different directions of load application, the combination of glass, high-strength basalt, high-strength and high-modulus carbon fibers were used, that is to say, the production of composites, reinforced by hybrid fibers (HFRC) was organized [3-8].

In parallel with the advantages, BP and HFRC, undoubtedly, are characterized by some disadvantages, which must be taken into account at the preparation and operation of structures and items with the use of BP and HFRC. These disadvantages involve:

• Structural non-uniformity and inadequate stability of the technology of preparation leads to considerable dissipation of mechanical and other indexes, which may attain to 15-20% in relation to average values even at standard short-term testing. At long-term testing the dissipation increased.

• Polymeric nature of a matrix determines an enhanced sensitivity of materials to the prehistory of preparation and to temperature-time regime of further operation, which is responsible for determines strength and deformation properties of BP and HFRC. At moderate temperatures for traditional structural materials a temperature-time dependence of mechanical and other properties appears only slightly, whereas the presence of polymeric matrix in considered materials predetermines an impossibility of the evaluation of strength or deformability at room temperature without specifying of time in the course of which the materials are in stressed state.

• Directional locating of reinforcing fibers in the plane of reinforcement as well as a lamination of the structure in the direction perpendicular to mentioned plane, causes an anisotropy of mechanical and other properties. As a rule, a number of characteristics, necessary for determination of one or another properties of reinforced plastics, is considerably more than for isotropic materials. Moreover, the regularities of the behaviour of reinforced plastics at mechanical testing depend on the direction of load application. For example, for oriented composites a tension diagram in the direction of reinforcement is governed by Hooke's law. At loading at an angle to the direction of reinforcement, this diagram becames essentially non-linear. A lamination of the structure of polymeric composites predetermines

their low resistance to interlayer shear and to transverse breaking off. Therefore, at bending, these materials may be destroyed because of the fact that tangential stresses will be higher than material's resistance to interlayer shear instead of the fact that normal stresses (extending or compressing) may attain the limiting values.

• Deformations, generated perpendicularly to reinforcing fibers, are mainly realized in matrix inter-layers because of low rigidity of the latter in comparison with glass, basalt or carbon fibers; this fact leads to the formation of the cracks in the interlayers of a binder between the fibers or at phase boundaries. Low crack resistance is particularly characteristic of oriented plastics. The cracks have little or no effect on the values of characteristics, obtained as a result of short-term testing. However, such characteristics of a material as hermetic, resistance to corrosive media, mechanical and electro-technical properties in the conditions of long-term operation at the appearance and intergrowth of the track are significantly impaired.

• Relatively low value of elasticity modulus of reinforced plastics and composites leads to the fact that load-carrying ability of thin-wall structures is limited by deformability and stability instead of the strength. For complete use of high strength characteristics of the composites it is profitable to design the item and structure as three-layered or to provide the stiffening ribs. Designing must be carried out in a such a way as to the material will operate on tension instead of compression, whenever possible. However, it should be noted that in some cases the low elasticity modulus is a definite advantage of reinforced polymers (for example, pipe-lines from mentioned materials without the compensators of temperature deformation and etc.)

Considered peculiarities of reinforced polymers, generally, and of BP and HFRC, in particular, must be taken into account at designing and at the use of structures and items from mentioned materials.

Appearance of new generation of reinforced polymers – BP and HFRC is due to the quest for preparation of the materials, characterized by higher initial mechanical and other indexes and by higher stability of these indexes at the action of various operating factors.

At the present time the volumes of the production and of the use of the composites, reinforced by high-strength and high-modulus fibers, are insignificant. The main consumers of mentioned materials are aviation and rocket-space engineering. The main barrier for widening of the fields of the use of such materials (for example, in wind power engineering, chemical production and etc.) is their high cost.

In regard to the cost of BP and HFRC, it should be noted that the ways for their cost reduction, probably, are associated with a cheapening of initial materials as well as of mechanization of the production instead of the increase of the output, concentration and specialization of the production. In this connection, the problem of the cost reduction for composites by, if only for, partial replacement of expense and scarce carbon fiber by considerably cheaper (by an order) basalt one without significant impairment of main operating properties of the material is highly topical. Moreover, the share of reinforcing fibers as well as of a binder in the expenses of raw materials is distinct for the composites of various types. For the composites, in which the nonwoven reinforcing elements are used in the form of threads and mats, the expenses of reinforcing materials in the form of the cloths may attain to 50-70% at the preparation of basalt plastics. Therefore an essential effect in the reduction of composite's cost may be attained by replacing of the cloths from twisted threads by nonwoven reinforcing materials and roving cloths.
Price cost reduction for BP and HFRC is also possible at the expense of introducing of efficient fibers-reinforces into the matrix composition. This method allows a considerable decrease of fiber content without an essential reduction of characteristics of the resulting material.

One more way for enhancement of the efficiency of the use of BP and HFRC in action is a rational design and the use of the items from them with regard to the effect of real environment on the material.

2. General methodology of investigations

At designing of structures and items from composite materials, primarily the values of their calculated resistances are necessary. By long-term calculated resistance of the material in normal conditions the product of normative resistance of the material by coefficient of long-term resistance and by coefficient of the uniformity of its mechanical characteristics is meant:

$$R_{cl} = R_{nor} K_{\ell-t} K_u$$

Normative resistance (R_{nor}) was determined a strength limit of the materials under study by the results of short-term testing of small samples, carried out in accordance with acting standards. Coefficient of long-term resistance $(K_{\ell}-t)$ was determined by testing to failure of the series of the samples of the materials at long-term loading at the stresses comprising a definite part from a strength limit of the material. Uniformity coefficient (K_u) was determined by well-known three sigma rule by calculation of arithmetic mean and by root-mean-square deviation of the strength, which are defined on the basis of statistical analysis of the results of mass testing of strength properties of BP and HFRC.

Calculated resistances of the materials, operating at the joint action of static load and regimes, different from normal ones (elevated temperature, high humidity, corrosive medium and etc.) were determined by multiplying the long-term calculated resistances into corresponding coefficients of operating conditions:

$$R_{c\ell}^{t} = R_{c\ell} \cdot K_{t}, \qquad R_{c\ell}^{w} = R_{c\ell} \cdot K_{w}, \qquad R_{c\ell}^{cor} = R_{c\ell} \cdot K_{cor}, \qquad R_{c\ell}^{atm} = R_{c\ell} \cdot K_{atm}$$

where K_t , K_w , K_{cor} , K_{atm} - coefficients of operating conditions of composites, service of which is provided, respectively, in water or at high humidity at the action of corrosive media, in atmospheric conditions, as well as at synchronous long-term action of load as well as of external factors. In some cases the coefficients of operating conditions were determined at the joint action of various factors, for example, of temperature, water /humidity (K_{t,w}). The objects of investigations were:

Basalt reinforced plastics:

BP-1. Sheet basalt plastic. Thickness (δ)-1,5-2,5mm; density (ρ)-1360-1380 kg.m⁻³; Matrix – unsaturated polyester resin of Turkish production (65 mass%). Reinforcing element – chopped fiber, obtained by cutting of basalt roving of Georgian production with following characteristics: rectilinear density 600-4800 tex; elemental fiber diameter 10-16 μ ; specific tenacity 350-450 mN/tex.

The mode of preparation: contact moulding (without pressure and temperature). Expected field of application: light-transparent guarding building structure.

BP-2. Basalt cloth – based laminate.

 $\delta = 0,7-5,0$ mm; $\rho = 1530-1560$ kg.m⁻³. Matrix-phenol-formaldehyde resin of Ukrainian production (25-35 mass%). Reinforcing element – cloth from twisted threads of Georgian production with following characteristics: thickness 0,25-0,35 mm; surface density 150-450 g/m²; density in warp 4-8 th/cm; density in weft 6-12 th/cm, or cloth from basalt roving with the indexes: thickness 0,4-0,9 mm; surface density 300-700 g/m²; density in warp – 1,7-3,5 th/cm; density in weft 2,9-4,0 th/cm;

The mode of preparation: direct pressing, pressure 45-55 kgf/cm⁻², pressing temperature 140- 160° C, holding time on 1 mm-5-12 min.

Expected field of application: shells of three-layered building panels (among them for corrosive media).

BP-3. Oriented basalt plastic. $\delta = 1,0-7,0$ mm; $\rho = 1520-1540$ kg.m⁻³. Matrix-epoxyphenol resin of Ukrainian production (25-32 mass%). Reinforcing element-permanently oriented basalt fiber in the form of roving (data see in BP-1).

The mode of preparation: production of veneer, its impregnation by a binder, direct pressing of semifinished item.

Expected field of application- auxilliary structural elements and details.

BP-4. Pressed basalt plastic. $\delta = 2,0-8,0$ mm; $\rho = 1850-1950$ kg.m⁻³. Matrix – modified phenol-formaldehyde resin of Ukrainian production (25-35 mass%). Reinforcing element-chopped or permanently oriented basalt fiber (data see in BP-1, BP-2).

The mode of preparation-preliminary impregnation of reinforcing element, direct pressing at the temperatures of $140-160^{\circ}$ C; pressure 250-350 kgf/cm², holding time 2-5 min on 1 mm of material.

Expected field of application: structural materials for corrosive media

Composites on the basis of hybrid fibers:

HFRC-1. Oriented bi-directional composite. $\delta = 1,5-2,5$ mm; $\rho = 1450-1550$ kg.m⁻³. Matrix – epoxy resin of Ukrainian production (70-75 mass%). Reinforcing elements – glass and carbon fibers (GF, CF), located in the composite by the scheme, presented in Fig.1. Glass fibers of alkali less composition are presented in the form of roving of Ukrainian production. Polyacrylonitrile carbon rovings of Russian production offer the strength 3,0 GPa and elasticity modulus 220 GPa. Ratio GF : CF = $0,3\div0,7$ (by mass).

The mode of preparation: production of prepreg, its direct pressing.

Expected field of application: shell of wind turbine blade.

HFRC-2. The same, but 20% of carbon fiber is replaced by basalt one in the form of roving.

HFRC-3. Oriented composite. $\delta = 2-3$ mm, $\rho = 1450-1550$ kg.m⁻³. Matrix – the same as in the case of HFRC-1 and HFRC-2; Reinforcing elements – the same as in the case of HFRC-1 and HFRC-2. They are located by the scheme, shown in fig. 2.

The mode of preparation: the same as in the case of HFRC-1 and HFRC-2.

Expected field of application: the spar of wind turbine blade.

HFRC-4. The material similar to the composite HFRC -3, but 20% of carbon fiber is replaced by basalt one in the form of roving.

The results of determination of normative resistances at various types of stressed state (tension, bending, compressing, shear - R_{nor}^t , R_{nor}^b , R_{nor}^c , R_{nor}^{sh} as well as of short-term elasticity modulus at tension, bending and compressing (E_{s-t}^t , E_{s-t}^b , E_{s-t}^c) and coefficients of uniformity of strength properties of the materials under study are given in Table 1.



Figure 1. Structure of composite intended for shell

Figure 2. Structure of composite intended for spar

Returning to the problem on uniformity coefficient of material, it should be noted that testing, carried out for its determination were performed at room temperature – humid conditions. Incidentally, in the course of operating of the structures by the use of plastic materials, they may undergo to various temperature- humid effects and it may be suggested that these effects may exert some influence not only to the variation of absolute values of mechanical properties of BP and HFRC, but, to some extent, they may reflect on the indexes of uniformity of strength properties of the materials. To check this suggestion the investigations were carried out to reveal the influence of preliminary action on the indexes of uniformity of strength properties of BP-1, BP-2, HFRC-2 and HFRC-4 at tension.

Material	R_{nor}^{t} , MPa	R^b_{nor} , MPa	R_{nor}^{c} , MPa	R_{nor}^{sh} , MPa	E_{s-t}^t , GPa	$E^b_{s-t},$ GPa	E_{s-t}^c , GPa	Ku
BP - 1	69,0	145,0	105,6	55,0	6,0	-	-	0,65
BP - 2	250,8	130,0	105,5	75,0	26,0	-	-	0,78
BP - 3	480,6	750,8	410,2	190,0	31,5	-	-	0,75
BP - 4	<u>85,0</u> 560,0	$\frac{130,0}{260,0}$	$\frac{110,0}{210,5}$	_	$\frac{19,3}{19,5}$	-	-	0,75

Table 1. Normative resistances, short-term elasticity modulus and uniformity coefficients for BP and HFRC

HFRC-1	$\frac{195,6}{163,1}$	$\frac{480,2}{270,3}$	$\frac{261,1}{219,1}$	$\frac{10,2}{8,1}$	$\frac{9,4}{3,9}$	$\frac{14,5}{3,4}$	$\frac{10,6}{4,2}$	0,72
HFRC-2	$\frac{292,5}{228,2}$	<u>567,2</u> 351,4	$\frac{410,2}{319,9}$	$\frac{12,2}{10,2}$	$\frac{15,0}{5,4}$	$\frac{23,4}{5,4}$	$\frac{14,6}{5,8}$	0,68
HFRC-3	$\frac{455,4}{6,9}$	$\frac{718,1}{19,9}$	$\frac{420,8}{8,0}$	$\frac{24,8}{1,2}$	$\frac{96,9}{5,8}$	$\frac{78,6}{5,2}$	$\frac{78,1}{4,1}$	0,74
HFRC-4	<u>132,2</u> <u>85,6</u>	<u>415,7</u> 95,9	$\frac{160,2}{107,7}$	<u>8,8</u> 2,4	<u>49,7</u> <u>19,8</u>	<u>58,8</u> 16,4	$\frac{51,0}{16,7}$	0,70

Remark: 1 BP-1. Resistances at shear are given in the direction, perpendicular to sheet plane. 2. BP-2. For efforts acting in the direction of the base of basalt cloth (δ =7mm).

3. BP-3. At the ratio between longitudial and transverse fibers, equal to 1:1 for efforts, acting in the direction of fibers.

4. BP-4. In numerator and denominator at reinforcing by chopped and oriented fibers, respectively.

5. HFRC-1, HFRC-2, HFRC-3, HFRC-4. In numerator and denominator the values along and transversely to X axis, respectively (Fig. 1,2).

Under prolonged (long-term) strength of the solid the dependence of time duration up to failure on the stress and temperature is meant. The coefficient of long-term resistance is a value, determined by testing of a series of the materials samples under prolonged loading to failure at the stresses, constituent a definite part from material strength limit. Thus, in the terms "long-term resistance" and "durability" an equal meaning is assigned.

The equation of temperature-time dependence of the solids, as it well known, relates durability (τ), stress (σ) and temperature (T) to each other [9,10]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \tag{1},$$

where τ_0 - is a constant, approximately equal to 10^{-13} sec, which in order of a value is near to the period of thermal oscillations of atoms; U_0 – initial activation energy of the process of material destruction; k – Boltzmann's constant; γ – average coefficient of overstresses.

Physical meaning of the formula (1) may be explained by means of thermal fluctuation theory of strength. According to this theory, destruction is kinetical, thermally fluctuating process of permanent accumulation of damages, developed in the body since the load application to its destruction. Breaking of inter-atomic bonds, activated by applied stress, is an elementary act of destruction process.

In the course of experiments it has been established that BP and HFRC under our study are, mainly, obey the temperature-time dependence. Along with it, it should be noted, that in relation to BP and HFRC, which are bi or more component composites, physical meaning of the values τ_0 , U_0 and γ is not reasonably evident. But it should be taken into

account that the main goal of our investigations is to obtain the empirical relationships between long-term resistance (durability) of new types of structural materials and the conditions of their operation. In this case the question about physical meaning of abovementioned values does not need to be posed.

From (1) the following is obtained:
$$\sigma = \frac{U_0 - \frac{kT}{\lg e} \lg \frac{\tau}{\tau_0}}{\gamma}$$
 (2).
If in formula (2) it is granted that $\tau = \tau_i = const$, we obtain $\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - BT$

(3),

where, $B = \frac{K \lg \frac{\tau_i}{\tau_0}}{\gamma \lg e}$

Thus, the linear dependence between material strength and temperature at $\tau = const$ is in existence. At elevating of testing temperature, primarily, the adhesion bonds are broken at the boundaries of basalt (glass) – binder and in the matrix the cracks, parallel to the fiber, are formed, since U₀ values for silicate fibers are equal to 350-385 kJ/mole and the values of activation energy of destruction of polymeric matrix comprise 125-190 kJ/mole. Intensity of breaking of adhesion bond: carbon-binder is of lesser importance, since U₀ for polyacrylonitrile is near to U₀ for binder (200 kJ/mole). In spite of this fact, in materials under study, breaking of adhesion bond doesn't lead to their destruction since reinforcing element continues an operation as the bundle of non-bound fibers. In this case minimal breaking stress for uni-directional basalt plastics is estimated as a half of breaking stress, obtained by standard testing of the material at normal temperature.

3. Mechanical properties of BP and HFRC

3.1. Effect of duration of static loading and temperature on strength

Dependence of breaking stress of BP and HFRC on temperature was estimated by the coefficients of operating conditions $K_T = \sigma_T / \sigma_{s-t}$, where σ_t and σ_{s-t} are breaking stresses for the samples after temperature action and at short-term testing, respectively. The values of K_T are presented in Table 2.

Table 2. Coefficients of operating condition K_T in the structures, operating at elevated temperatures

	Temperature, K							
Material		313		333				
	Tension, Compression	Bending	Shearing	Tension, Compression	Bending	Shearing		
BP-1	0,65	0,85	0,67	0,60	0,79	0,63		
BP-2, BP-3	0,88	0,79	0,78	0,77	0,72	0,72		
BP-4	0,70	0,88	0,72	0,63	0,78	0,66		

HFRC-1	0,72	0,88	0,77	0,70	0,85	0,72
HFRC-2	0,72	0,82	0,82	0,70	0,79	0,77
HFRC-3	0,74	0,86	0,88	0,71	0,81	0,80
HFRC-4	0,75	0,85	0,79	0,74	0,78	0,75

<u>Remark</u>: 1. Coefficients of operating conditions of materials in the structures at temperature 273 K are taken to be unity;

2. At intermediate temperatures Kt may be determined by interpolation.

If in formula (1) it is granted that $T = T_i = const$, then $\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - A \lg \frac{\tau}{\tau_0}$ (4),

where
$$A_i = \frac{kT_i}{\gamma \lg e}$$
.

In regard to material under study, the linear relationship between strength and durability logarithm is mainly obeyed at normal as well as at the temperatures of 313 K and 333 K. Mentioned temperatures are considerably less than temperature of forced elasticity of BP and HFRC and because of this fact the dependence $\sigma - \lg \tau$ on tension hasn't a kink, characteristic of the case of the action of high (>350K) temperatures. Below these dependences are presented in the coordinates $\sigma - \lg \tau$ (in contrast to the coordinates $\lg \tau - \sigma$, used in the theory of the strength of the solids).





Fig. 3. Curves of long-term strength of BP-3, (tension): 1-BP-3; 2-BP-4, uni-directional; 3 – BP-4, full strength.



To estimate a time dependence of the strength, the coefficients of operating conditions of the material were used: $K_{\tau} = \sigma_{\tau} / \sigma_{s-t}$, where σ_{τ} breaking stress after the time interval, corresponding to service life of the structure or item. The values K_{τ} for BP and HFRC are given in Table 3.

Matorial	Material Tension		l	Compression			Bending		
Waterial	10^{3} h	10^4 h	10^{5} h	10^{3} h	10^4 h	10^{5} h	10^{3} h	10^{4} h	10^{5} h
BP-1	0,71	0,65	0,60	0,71	0,68	0,58	0,68	0,56	0,45
BP-2	0,86	0,75	0,68	0,81	0,67	0,59	0,83	0,72	0,55
BP-3	-	0,68	0,56	0,88	0,77	0,61	0,87	0,74	0,59
BP-4	0,81	0,77	0,70	0,89	0,78	0,51	0,78	0,72	0,63
HFRC - 1	0,91	0,79	0,69	0,85	0,76	0,62	0,78	0,69	0,55
HFRC - 2	0,88	0,73	0,66	0,82	0,71	0,59	0,80	0,63	0,51
HFRC - 3	0,90	0,76	0,71	0,88	0,77	0,68	0,82	0,66	0,59
HFRC - 4	0,81	0,72	0,62	0,79	0,70	0,62	0,80	0,63	0,49

Table 3. The values of the coefficient K_{τ} at various types of stressed state

Direct experimental determination of σ_{τ} is fraught with great difficulties: the maintenance of constant external conditions and predetermined stress over a long period of time is necessary. Therefore the values σ_{τ} were determined for three values: $1,10^2$, 10^3 hours by extrapolating on the basis of equation (1), obtained curve and by assuming that external factors don't distort a linear character of temporal dependence of the strength.

Hence, we have, separately, the coefficients of operating conditions providing the temperature influence as well as considering the loading duration. Over many years the method of multiplying of these coefficients has been used to account the joint effect of these factors on long-term resistance. But as it was shown in [11], this method leads to considerable overstating of calculated resistances of glass plastics, especially at the temperatures close to glass transition temperature of a binder. To check this fact, a materials under study were subjected to the joint action of loading and temperature (313 K, 333 K), correlating the data, obtained in this case with the values of the coefficients of operating conditions K_{τ} and K_{T} (Table 4).

Coefficient	Temperature, K	BP - 1	BP - 2	BP - 3	BP - 4
K _T	313	0,84	0,88	0,90	0,85
	333	0,65	0,72	0,85	0,79
$\begin{array}{c} K_{\tau} \\ (\tau = 5 year) \end{array}$		0,52	0,82	0,89	0,83
$K_T \cdot K_{\tau}$	313	0,44	0,72	0,80	0,71
	333	0,34	0,59	0,76	0,66
K_{τ}^{T} $(\tau = 5 year)$	313 333	0,41 0,28	0,69 0,49	0,75 0,69	0,65 0,59
$\frac{K_{\tau}^{T}}{K_{\tau}\cdot K_{T}}$	313 333	0,93 0,82	0,95 0,83	0,94 0,91	0,91 0,89

Table 4. Values of coefficients of operating conditions of BP at bending

The analysis of the data of Table 4 confirms the fact that the method of coefficients multiplying really leads to enhanced values of the coefficients of operating conditions and consequently to overstating of calculated resistances of BP. Thus, it was decided to determine the coefficients of operating conditions for the joint action of external factors and loading.

3.2. Effect of the time of loading action and temperature on deformation characteristics

Deformability of the materials under study, caused by force action, was estimated by short-term and long-term elasticity and shear modulus (E_{s-t} , $E_{\ell-t}$, G_{s-t} , $G_{\ell-t}$) were determined by short-term static testing of small standard samples as a ratio between the increment of stress and the increment of relative deformation of a sample. $E_{\ell-t}$, $G_{\ell-t}$ were obtained by long-term static testing of the samples at stresses equal to calculated long-term resistance of materials as a ratio between the stress and maximum relative deformation of the sample at damping of creep. It should be noted that the term "long-term elasticity modulus " is conventional in this case, since deformations of polymeric composites at long-term loading, in reality, aren't elastic.

At the temperatures, no greater than the temperature of beginning of binder destruction, reinforcing fibers act as linear-elastic materials. Binders are characterized by visco-elastic properties. Therefore, deformations of BP and HFRC, generally, depend significantly on duration and temperature of operation.

As might be expected, in uni –directional or orthogonally-reinforced BP and HFRC, the creep is formed at the action of constant loading applied to the direction of reinforcement. But after a time, this process is practically terminated. This fact is quite clear since at first an effort is distributed between fibers and binder, but stresses in binder relax and all stresses are progressively imparted to fibers.

At loading of BP and HFRC, randomly reinforced and oriented at angle to loading direction, creep isn't damped and is continued up to material destruction. Creep anisotropy of these materials is expressed to a considerable more extent than an anisotropy of elastic properties and sharply enhances with temperature elevation.

4. Resistance of BP and HFRC to environment

4.1 Mechanical characteristics at atmospheric action

It is well known that by selecting of corresponding regimes of accelerated testing on atmospheric resistance the reduction of mechanical characteristics of materials may be relatively readily attained. But the determination of reasonably accurate correlation between the results of natural and accelerated testing on ageing of polymeric composites was unsuccessful. So far as we know, this problem wasn't solved up till now in relation to inorganic as well as to organic materials. In this connection it was decided to perform the bench testing on natural ageing of BP and HFRC in environmental conditions of South Caucasus.

Ageing of BP and HFRC, intended for operation in atmospheric conditions, is a result of complex action of such factors as chain reaction of oxidation, temperature-humid deformation of a binder, penetration of moisture into material with further leaching of fiber, abrasive action of dust.

Exposure of BP and HERC in unloaded state and under stresses, close to calculated resistances of materials, revealed a considerable difference in the character of development of ageing processes in loaded and unloaded composites, as well as a difference between the values of long-term resistance and creeping of the samples, tested in atmospheric and laboratory conditions. Binder nature has a pronounced effect on atmospheric resistance of BP and HFRC. It is difficult to judge about atmospheric ageing of BP and HFRC on the basis of polyester matrix, since the process of binder hardening isn't finished; this leads to

enhancement of elasticity modulus by 5-15%. True enough, the strength reduction by 8-17% still takes place.

As a result of atmospheric ageing, mechanical characteristics of BP and HFRC on the basis of epoxy and phenol-formaldehyde matrixes are gradually decreased depending on material thickness and applied stress. Difference in the variation of mechanical indexes of loaded and unloaded samples is revealed to a greater extent than in BP and HFRC on the basis of polyester matrix. Ageing process of materials are developed, mainly, on the surface; in this connection their atmospheric resistance significantly depends on material thickness. Existence of stressed state has a pronounced effect on intensification of ageing of BP and HFRC on the basis of epoxy and phenol-formaldehyde binders in atmospheric conditions; in this case the effect of materials thickness is reflected to the greatest extent. Thus, a great number of BP-2 samples of 1,0 mm thickness, exposed at stress of 0,75 σ_{s-t} , were destructed immediately at the stand before expected exposure time, whereas the samples of 4,5 mm thickness weren't destroyed. The results of mechanical testing have shown a slight reduction of the strength of these samples (stresses in both cases were equal).

As a result of performed investigations, the values of the coefficients of operating conditions of BP and HFRC in service, have been obtained (Tabl.5)

	peruning conditions		
Material	For calculated	For long-term	Remark
	resistances	elasticity modulus	
BP-1	0,69	0,80	Presented coefficients
BP-2	0,75	0,82	are given: for BP-1 of
BP-3	0,79	0,83	1,5-3,0 mm thickness,
BP-4	0,72	0,75	for BP-2, BP-3 and
HFRC-1	0,82	0,85	BP-4 of 2,0-7,0 mm
HFRC-2	0,79	0,81	thickness and for all
HFRC-3	0,85	0,88	types of HFRC - 5,0-
HFRC-4	0,79	0,82	8,0 mm of thickness.

Table 5. Coefficients of operating conditions - K_{atm} of BP and HFRC

4.2. Mechanical characteristics at the action of water and some corrosive liquid media

Stability of mechanical properties of BP and HFRC is determined by resistance of reinforcing component of material, matrix and adhesion bond between them to aqueous and chemical media. An advantage of basalt fiber over other ones, in addition to higher thermal stability, must consist in water resistance and chemical endurance. In order to prove this fact, the action of alkali and mineral acids of various concentration (up to 60%) was studied on threads strength from alkalineless, alkaline and basalt glass, used in composites. Chemical composition of these glasses is the following (in mass%): aluminborosilicate (alkaliless) – SiO₂-54; Al₂O₃ – 14; B₂O₃ – 10; CaO-16; MgO-4; Na₂O – 2; sodiumcalcium silicate (alkaline) - SiO₂-71; Al₂O₃ – 3; CaO-8; MgO-3; Na₂O – 15; basalt one: SiO₂-49; Al₂O₃ – 16; Fe₂O₃ – 10; CuO – 9; MgO-7; Na₂O-4; MnO<1; TiO₂<1. It was studied the behavior of roving, offering the non-twisted strand with a diameter of elementary fiber of the order of 10-16 μ .

Testing were carried out in water and in the media, most characteristic for chemical production: in caustic soda, sulphuric and nitric acids. Solution temperature comprised 18-22^oC. Before testing the samples were preliminary conditioned. Duration of static action of

corrosive medium on threads was taken to be 240 hours, since the most intensive reduction of strength of fibers and of materials on their base at normal temperature is observed within first 200-240 hours, after which some stabilization of their strength indexes takes place. After maintenance in corrosive media the samples of threads were tested on the machine at relative humidity of air -75-78% by determination of breaking load -P (P₀ – breaking load of dry threads). Because of some reversibility of strength reduction in fibers at the action of corrosive media, the samples of threads didn't dried before testing on the machine.

As is seen from the data of Table 6 the 5-10% solutions of caustic soda have the most destructive effect on alkalineless threads. With increasing of the concentration of NaOH, the stability of strength characteristics of threads enhanced.

With increasing of the temperature of alkaline solution the total solubility of glass fiber enhances. In this case maximum solubility is slightly smoothed, in doing so its displacement is observed to the realm of higher concentrations.

Corrosive media*		Residual strength $\frac{P}{P_0}$ 100%						
media	1%	5%	10%	25%	≥45%**			
Caustic soda	35	32	33	56	59			
	45	41	45	67	72			
Sulphuric	22	4	5	16	18			
acid	27	18	21	31	42			
Nitric acid	6	4	5	17	19			
	21	19	2.4	38	42			

Table 6. Reduction of breaking strength of threads in corrosive media of various concentration

Remark: in numerator – indexes of threads from alkalineless glass; In denominator - indexes of basalt threads.

* reduction of glass threads in water comprised 40%, of basalt threads 15%.

** maximum concentration of $H_2SO_4 - 45\%$, of $HNO_3-60\%$.

Testing of glass and basalt threads in sulphuric and nitric acids has shown that a factor of concentration exerts a lesser influence on the variation of strength characteristics. By the example of behavior of alkaline glass threads it may be noted a some increased influence of sulphuric and nitric acids on them in concentration range of 5-10%. But effect of this influence is very limited.

Data on strength reduction in threads from alkalineless glass and basalt threads in sulphuric and nitric acids are presented in Table 6 sulphuric acid acts considerably more aggressively in concentration range of 5-10%. Concentration factor of nitric acid doesn't effect significantly on the value of strength reduction of glass threads. The character of acid action on basalt threads remains identical but a level of residual strength of these threads after exposure in the media remains higher in comparison with a level of the strength of alkalineless, glass threads.

After drying of the samples of BP and HFRC, which were exposed in water or at elevated humidity of air at room temperature over a long period of time a tendency for restoration of mechanical characteristics is found which, predominantly, is indicative of physical character of the action of these media on materials. The character of behavior of BP

and HFRC in water and at elevated humidity under loading may be significantly different from the behavior of unloaded material.

As indicated earlier, the joint effect of environment and time of its action on long-term resistance of materials to destruction is every so often estimated by multiplying of corresponding coefficients of operating conditions. But as with separate accounting of the effect of duration of the action stresses and temperature, this method causes the considerable errors, during which in direction of the increase of calculated resistances in all cases, that is to say in direction of reduction of safety factor.

Analysis of obtained data permits to conclude that if at room temperature the physical character of water action on BP and HFRC is dominated, then by temperature elevation the chemical activity of aqueous medium becomes predominant. It may be also concluded that a long-term operation of materials under study don't cause a sharp decrease of their load-carrying capacity and destruction, since the medium temperature (313K, 333K) is significantly lower then the glass transition temperature of the binders and reinforcing elements (basalt, glass, carbon) are sufficiently stable in these conditions.

The further stage of the work was the determination of long-term resistance of BP and HFRC in water and in 1 % solutions of caustic soda, sulphuric and nitric acids. Long-term resistance of BP and HFRC on bending was studied by the procedure, described in [12]. Long-term resistance of the materials, operating in water and corrosive liquid media, is nothing more nor less than the coefficient of their operating conditions, accounting the joint action of temporal factor and of water or anyone corrosive medium on the materials. For example, in Fig.5, the dependence of $K_{\ell-t}^{w(cor)}$ on logarithm of durability for BP-1 is presented. At predetermined operating time for this material – 10⁵ hours (11,4 years) conventional $K_{\ell-t}^{w(cor)}$ obtained by extrapolating of experimental data, depending on testing medium, comprises from 0,58 to 0,11. Results of testing presented in Fig. 5, permit to propose the following coefficients of long-term resistance of BP-1 on bending at its assumed operation in stressed state in water and in 1% solutions of caustic soda, sulphuric and nitric acids (Table 7).



Fig 5. Dependence of $K_{\ell-t}^{w(cor)}$ on a logarithm of durability at the bending of BP-1 1-water; 2-H₂SO₄; 3-HNO₃; 4-NaOH

Exploitation	Proposed time of exploitation						
conditions	Up to 1 year	To 3 years	To 5 years	To 10years			
Dry state	0,67	0,64	0,62	0,58			
Water	0,42	0,36	0,33	0,29			
1% NaOH	0,22	0,20	0,18	0,15			
1% H ₂ SO ₄	0,20	0,18	0,15	0,11			
1 % HNO ₃	0,25	0,21	0,19	0,16			

Table 7. Coefficients of long-term resistances of BP-1 in water and in the solutions of caustic soda and acids

Processing of these and other above-presented results of investigations, for all materials, considered in this work, permitted to obtain the reference data on long-term calculated resistances of BP and HFRC. These data, by our opinion, may be beneficial at designing of structures and items by the use of BP and HFRC.

4. Conclusion

At present a sufficient experience is accumulated in world practice in the field of the technology of preparation of basalt plastics and composite materials with reinforcing structures from hybrid fibers. Development of the works along this line is determined by possibility of preparation of new generation of materials with a wide spectrum of properties. Along with it, a diversity of the requirements, imposed to structural materials, tended to the fact that none of newly elaborated materials can occupy the dominant place at current stage of technology development, at least, in the immediate future. Each type of materials may be optimal in certain specific cases, as shown in presented work. A wide spectrum of needed materials, apart from considered here, may be prepared by the use of a number of reinforcing fibers with various elastic and strength characteristics and combined with carbides and oxides of the binders, as well as of reinforcing schemes which permit a purposeful control of strength, rigidity and other properties of materials.

In parallel with it, it should be noted that at present the data for physical-mechanical properties of basalt plastics and composites on the basis of hybrid fibers as well as for variation of these properties in expected operating conditions are extremely limited, which retards their use as structural materials.

We hope that the engineers of various specialities may find in this work the practical recommendations on the approach of estimation of serviceability of materials in operating media, generally, as well as the data on calculated resistances of basalt plastics and composites on the basis of hybrid reinforcing fibers, in particular.

References

[1]. J. M. Park, W. G. Shin, D.j. Yoon: composites Science and Technology, V. 59, 1.3 (February 1999), pp 355-370.

[2]. K.E. Perepelkin. Polymer fibrous composites, their main types, production principles and properties. Chemical fibers. "Chemical fibers" N1, 2006 pp 41-50 (in Rus).

[3]. P. Bronds, H. Lilhopt, A. Lystrup: Composite Materials for wind power turbine blades Annual Review of Materials research, vol. 35(2005), pp 505-538 [4]. D.A. Griffin: SAND 2002-1879, vol. I, Albuquerquer, NM: Sandia National Laboratories (2002).

[5]. D.A. Griffin, T.D. Aswill: Proceedings of the 48 International SAMPE Symposium and Exhibition. Long Beach, CA(2003).

[6]. D.A. Griffin: SAND 2004-0073, vol. II, Sandia Natioonal Laboratories (2004).

[7]. E.S. Zelenski et al. Reinforced plastics-modern structural materials. Russian Chemical journal. V.XIV, N2, 2001, pp.56-74 (in Rus.)

[8]. Carbon/glass hibrids used in composite wind turbine rotor blade design. By Karen Fisher Mason, Contributing Writer, April 2004. Composites Technology.

[9]. S.N. Zhurkov, E.E. Tomashevski.-In: Some problems of the strength of the solid. M., Publishing Hous of Academy of Sciences of USSR, 1959,p.61 (in Rus.)

[10]. V.R. Regel et al. Kinetic nature of the strength of the solid. M., "Nauka", 1974. (in Rus.)

[11]. V.I. Alperin et al. –In: Hand book on plastic masses. V. II, M. "Chimia", 1975, pp. 442-512 (in Rus.)

[12]. G.S. Abashidze, F.D.S. Marquis, N.M. Chikhradze. Basalt reinforced plastics: Some operating properties. Materials Science Forum Vols. 561-565 (2007) pp 671-674. 2007 Traus Tech Publications, Switzerland.

LEPL Grigol Tsulukidze Mining Institute, 7, E. Mindeli St., 0186, Tbilisi, Georgia <u>g.pxaladze@mail.ru</u>

ᲠᲔᲤᲔᲠᲐᲢᲔᲑᲘ

უაკ 669:536.453.001.002

თმს მეტალურგია: მეცნიერება და პრაქტიკა. იუხვიდი ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი, სზმული მნელდნობადი არაორგანული მასალის ნამზადების და დამცავი დანაფარების მისაღებად (თმს-მეტალურგია) გვევლინება ერთერთ პერსპექტიულ მიმართულებად. თმს-მეტალურგია ერწყმის აღმდგენელ (ტემპერატურულ) და ელემენტებით (თმს) ქიმიურ პროცესებს. წვის მაღალი ტემპერატურა (3000-4000°C) და ინტესიური გაფანტვა აუცილებელია შენადნობის წვისას, რომ პროცესი წარიმართოს წნევის ქვეშ აირისა და ცენტრიდანული ძალის ზემოქმედებით. ეს მითითებები უზრუნველყოფს წვის პროცესის და სინთეზის პროდუქტის თვისებების წარმართვას. 30 წლის მანძილზე მიღებულია სერიოზული შედეგები შემდეგ მიმართულებებით:

1. ჩატარებულია მაღალტემპერატურული მრავალკომპონენტიანი თხიერი ფაზის ქიმიური გარდაქმნის თერმიტული ტიპის ნარევის ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევები, სადაც დიდი ადგილი ეთმობა მაღალტემპერატურულ ჰიდროდინამიკურ პროცესებს, ასევე წნევისა და ცენტრიდანული ძალის გავლენას წვის პროცესზე.

2. ქიმიური და ფაზური შედგენილობის და სხმული მასალის მიკრო-და მაკრო- სტრუქტურის მართვა. (პირდაპირი და ინვერსიული ფაზური დაყოფა, ფენოვანი და გრადიენტული მასალის მიღება, "დაწვრილმარცვლოვნება", კომპოზიციური მასალის სტრუქტურული შედგენილობის მართვა, ნანოამორფული მასალის მიღება).

3. თხიერ ფაზაში თმს -ს პროცესის გამოყენება ფუნდამენტალური და პრაქტიკული ამოცანის გადასაჭრელად, კერძოდ, სალი და ცეცხლგამძლე მასალების მისაღებად (მათ შორის ისეთი შენადნის მისაღებად, რომელიც მუშაობენ ინტენსიურ ცვეთაზე და მაღალ ტემპერატურაზე).

თმს-ს პროცესის განვითარებაში აქტიურ მონაწილეობას იღებენ რუსეთის, ამერიკის, იაპონიის, ჩინეთის, საქართველოს, სომხეთის, ყაზახეთის, იტალიის, საფრანგეთის და ა.შ. მეცნიერები. აღნიშნულ სტატიაში მოყვანილია განსაკუთრებით საინტერესო კვლევის შედეგები. სურ.10, ცხრ. 3, ბიბლიოგრ. 20.

უაკ **536.422.4**

კონდენსირებულ სისტემებში სწრაფი რეაქციების სიჩქარის რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდები. შტეინბერგი ა. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

წარმოდგენილია ზოგიერთი ჰომოგენური და ჰეტეროგენული მასალების სწრაფი მაღალტემპერატურული დაშლის რეაქციის კინეტიკის შესწავლის შედეგები. ნაჩვენებია, რომ რიგი სისტემებისათვის სწრაფი რეაქციების კონსტანტები, რომლებიც დომინირებენ მაღალ ტემპერატურებზე, მლიერ განსხვავდებიან ასეთებისაგან დაბალი ტემპერატურებისათვის. სწრაფი მაღალტემპერატურული რეაქციები, თმს, წვისა და აფეთქების ანალოგიურ პირობებში, შესწავლილი იქნა ელექტროთერმული ანალიზის (ETA) ახალი უნიკალური მეთოდით. ეს მეთოდი და ახალი თერმული ანალიზის ხელსაწყო ETA -100 გამოყენებული იყო Ni-Al, Ti-C, Ta-C და ზოგიერთ სხვა სისტემებში, უაირო წვის და აფეთქების მექანიზმების შესასწავლად. სურ.12, ბიბლ.18.

უაკ 621.9.048.7.001.8

ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიები და მათი გამოყენების პერსპექტივები. ოქროსაშვილი მ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

შესწავლილია: Ti-Cu გარდამავალი ფენის მიკროსტრუქტურა და ფაზური შემადგენლობა, რომელიც ფორმირებულია ტიტანის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის და რეაქტიული დიფუზიის გზით; ფუძეშრის ზედაპირის აგებულების გავლენა კონდენსატის ფაზურ შედგენილობასა და მის ადჰეზიაზე ფუძეშრესთან. ნაჩვენებია ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული ფხვნილების მიღების შესაძლებლობა. სურ. 13, ბიბლიოგრ. 11.

ᲣᲐᲙ **621.385.8.33.2**

სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის თანამედროვე მდგომარეობა. ბერნერი ა. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

განხილულია თანამედროვე სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის დიზაინის ორი მირითადი მიმართულება. პირველი მდგომარეობს ელექტრონული ოპტიკის დამუშავებაში დაბალენერგეტიკული (200 ევ – მდე) მიკროსკოპიისათვის, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნას ერთდროულად მაღალი სივრცითი გარჩევისუნარიანობა და ძლიერი კონტრასტი. მეორე მდგომარეობს დეტექტორების ახალი სისტემის დამუშავებაში, რომელიც საშუალებას იძლევა მაღალი გარჩევისუნარიანობის მქონე გამოსახულების მიღებისა, სხვადასხვა სიგნალების გამოყენებით, კონტრასტების სხვადასხვა სახეობების: ტოპოგრაფიულის, ორიენტაციულის, ატომური ნომრის მიხედვით კონტრასტის და ფაზური კონტრასტის ჩვენებით. სურ.6, ცხრ.1.

უაკ **669.017.164/165**

ერთფაზიანი ინტერმეტალიდების სინთეზი.. ონიაშვილი გ., თავაძე გ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ნაშრომში შესწავლილია ერთფაზიანი ნაერთების მიღების შესაძლებლობა ტიტან–ალიუმინის სისტემაში თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი– თბური აფეთქების რეჟიმში. შემუშავებულია ტექნოლოგია და დადგენილია ტექნოლოგიური პარამეტრები ერთფაზიანი მასალების მისაღებად. გადმოცემულია ტიტან-ალუმინის სისტემაში ნანოსტრუქტურული მასალების მიღების თეორიული და პრაქტიკული საფუძვლები. შესწავლილია მიღებული მასალების ფიზიკურ–მექანიკური თვისებები და მიკროსტრუქტურა. აღნიშნულია, რომ თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი– თბური აფეთქებით მიღებული ერთფაზიანი, ნანოსტრუქტურული მასალების თვისებები ყოველთვის აღემატება მათი სამრეწველო გზით მიღებული ანალოგების თვისებებს. სურ. 6, ცხრ. 2, ბიბლიოგრ.5.

უაკ 669.018.95[,]26[,]295,536.453

თმს-მეტალურგიის მეთოდით ტიტანის და ქრომის კარბიდების და ბორიდების ფუძეზე სხმული კომპოზიციური მასალების მიღება. გორშკოვი ვ., იუხვიდი ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული"არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ნაჩვენებია ლითონური კომპოზიციური მასალების (ქრომის კარბიდი — ნიკელის ალუმინიდი, ტიტან-ქრომის კარბიდი-ნიკელის ალუმინიდი და ტიტანქრომიანი ბორიდი-ნიკელის ალუმინიდი), კარბიდულ, ბორიდულ და ინტერმეტალიდურ ფაზებს შორის სხვადასხვა შეფარდებით პირდაპირი სინთეზის შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ სინთეზის ოპტიმალურ პირობებში Cr, Ti, B და C ლოკალიზდებიან კარბიდული და ბორიდული ფაზების მარცვლებში, ხოლო Ni და Al ქმნიან ინტერმეტალიდურ მატრიცას. კომპოზიციური მასალების სტრუქტურული მდგენელებია Cr_7C_2 , TiC- Cr_7C_3 და NiAl. შესწავლილია ქიმიური და ფაზური შედგენილობის ფორმირების კანონზომიერებანი, მიღებული მასალების მაკრო და მიკრო სტრუქტურები. პლაზმური და ელექტრორკალური დადუღების მეთოდებით მიღებულ დანაფარებს გააჩნიათ მაღალი საექსპლუატაციო მახასიათებლები. ნაჩვენებია თმს-მეტალურგიულ პროცესში უფრო იაფი მადნური ნედლეულის გამოყენების შესაძლებლობა სხმული კომპოზიციური მასალების მისაღებად. სურ. 5, ცხრ. 3, ბიბლიოგრ. 20

უაკ 539.378.3:621.785.36

ფოლად-ალუმინის მყარ ფაზაში დიფუზური შეერთების ელექტროსტიმულირება თერმოპლასტიკური დამუშავების პირობებში. მაჭარაძე დ., ნამიჩეიშვილი თ., ნოზაძე დ., ოქროსაშვილი მ. საერთაშორისო კონფერენციის მოზსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

შემოთავაზებულია ფოლად-ალუმინის ელექტროკონტაქტური ხურების და დიფუზიური შეერთების კომბინირებული მეთოდი, რომელიც არსებით გავლენას ახდენს შეერთების ზონის მყარფაზური ფორმირების პირობებზე: უზრუნველყოფს შესაერთებელი ზედაპირების უკეთეს ფიზიკურ კონტაქტს, საკონტაქტო ზედაპირების მოთელვას (გასუფთავებას), მტკიცე შეჭიდვის კვანძების წარმოქმნას და შენარჩუნებას. ამასთან, საკონტაქტო ზედაპირების აქტივაცია უფრო სწრაფად და ეფექტურად მიიღწევა მექანიკურად ან ვაკუუმში დამუშავებასთან შედარებით. ჩატარებული ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, ფიზიკური კონტაქტისა და შეჭიდვის ძალების წარმოქმნა შეესაბამება მყარი სხეულების მოდელისა და შეკავშირების სიმტკიცის განვითარების კინეტიკის თანამედროვე წარმოდგენებს.

ჩატარებულია მექანიკური გამოცდები სტატიკურ და დინამიკურ რეჟიმებში, განსაზღვრულია სტრუქტურა და ფაზური შედგენილობა ფოლად-ალუმინის შეერთების საზღვარზე. სურ.5, ცხრ.2, ბიბლიოგრ.8.

უაკ 669.018.45-172

ძნელდნობადი ლითონების მსხვილი პროფილური მონოკრისტალები. შაპოვალოვი ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

აღწერილია ძნელდნობადი ლითონების მსხვილ პროფილური მონოკრისტალების მიღების ახალი მეთოდი. აღნიშნული მეთოდის დახმარებით მიღებულია მსოფლიოში ყველაზე დიდი ზომის მონოკრისტალები ვოლფრამისა და მოლიბდენის ფირფიტების სახით, ზომით 20X160X170მმ. მონოკრისტალებს აქვს ორიენტირებული სტრუქტურა დეზორიენტირების კუთხით არა უმეტეს 5 გრადუსისა. სურ. 6.

უაკ 620.192.47

ზეკრიტიკული ქცევის განზოგადოებული მოდელი პოლიკრისტალური მასალების საბოლოო დეფორმაციისას. ნადარეიშვილი ა., პეტუშკოვი ვ., სახვაძე გ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

აღწერილია პოლიკრისტალურ მასალის ზეკრიტიკული ღეფორმაციის პირობებში კვლევის შეღეგები. თერმომექანიკის კანონების მიხეღვით, წარმოდგენილია ძირითადი ფარდობა განზოგადებულ ფიზიკო-მექანიკური მოდელის საბოლოო დეფორმაციის. მოდელში გათვალისწინებულია რეგულატორების ისეთი სასაზღვრო პირობები, როგორიც არის გარემოს სიბლანტე, შინაგანი ცვალებადი სისტემების მეორე რიგის გრადიენტი და გარემოს სტრუქტურის მასშტაბური პარამეტრი (დამახასიათებელი სიგრძე) და ასევე დაზიანების კინეტიკის მიკროსტრუქტურული მოდელი. სურ. 4, ცხრ. 1, ბიბლიოგრ.18.

უაკ 669.35[,]27:621.9.044

ახალი ნანოსტრუქტურული Cu–W კომპოზიციების ცხლად აფეთქებით დაწნეხვა. ფეიქრიშვილი ა., ჩაგელიშვილი ე., გოდიბაძე ბ., წიკლაური მ., დგებუაძე ა.,მამნიაშვილი გ., აკოფოვი ფ., არაბაჯიანი ნ., გეგეჭკორი ტ., შარაბიძე ლ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

განხილულია სპილენძი-ვოლფრამი ნანოსტრუქტურული კომპოზიციის დაწნეხვის პროცესის შედეგები ცხლად აფეთქებითა და ვაკუუმში სტატიკურად დაწნეხილი ნიმუშებისათვის. შესწავლილია მიღებული ნანოსტრუქტურული ნიმუშების სტრუქტურა, სისალეების განაწილება მოცულობაში და ელექტრონული თვისებები. დეტალურადაა აღწერილი აფეთქებით დაწნეხვის ტექნოლოგია და ამ მეთოდის თავისებურებები. ნაჩვენებია, რომ აფეთქებით ცხლად დაწნეხვის ტექნოლოგია გამოირჩევა უპირატესობით სტატიკურ დაწნეხვასთან შედარებით და საშუალებას იძლევა დაიწნეხოს გრძელტანიანი ნამზადები თეორიული სიმკვრივის მახლობლობაში მაღალი სიმკვრივითა და ბზარების გარეშე. ამასთან, აფეთქებით დაწნეხილი ნამზადები გამოირჩევიან სიმტკიცის გაცილებით მაღალი მახასიათებლებით, სისალის ერთგვაროვანი განაწილებითა და ელექტრონული მახასიათებლების გაცილებით ნანოსტრუქტურული Cu–W კომპოზიციისა შეადგენს 4.3-8.6, მაშინ როდესაც ჩვეულებრივი მარცვლის ზომის კომპოზიციისათვის მისი მნიშვნელობა უტოლდება 8-10. ასევე დაგენილია, რომ ნანოსტრუქტურული კომპოზიციები გამოირჩევიან მაღალი წინააღმდეგობითა და ამთვისებლობის დაბალი გავლენით გარეშე მაგნიტური ველისაგან. სურ.8, ცხრ.1, ბიბლიოგრ.5.

უაკ 621.763:669.76[,]781[,]4[,]892[,]891[,]3[,]787

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O კომპოზიტები, დამზადებული დარტყმითი ტალღებით კონსოლიდაციის ტექნოლოგიით. ჩიღვინაძე ჯ., აშიმოვი ს., მაჩაიძე თ., მაღრაძე ო., დონაძე გ., დვალი გ., ფეიქრიშვილი ა., ჩაგელიშვილი ე., ფეიქრიშვილი ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O მაღალტემპერატურული ზეგამტარი მიკროფხვნილებისა და დარტყმითი ტალღებით კონსოლოდაციის ტექნოლოგიის გამოყენებით სინთეზირებულია კონსოლიდირებული მაღალტემპერატურული ზეგამტარები. მყარფაზოვანი რეაქციის ტექნოლოგიის გამოყენებით ოქსიდების მიკროფხვნილებიდან სითეზირებულია Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O სისტემის მაღალტემპერატურული ზეგამტარი მიკროფხვნილი. შემდგომ ეს მიკროფხვნილი დამუშავებულია დარტყმითი ტალღებით კონსოლოდაციის ტექნოლოგიით. შედეგად მიღებულია Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ზეგამტარი სისტემის კარგად კონსოლიდირებული ნიმუშები. დარტყმითი ტალღებით კონსოლოდაციის ტექნოლოგიის გამოყენებამ აჩვენა, რომ წნევის გაზრდით P \approx 12 GPa-მდე Bi/Pb2223 სისტემის კომპოზიტების ზეგამტარ მდგომარეობაში გადასვლის კრიტიკული ტემპერატურა საწყისი მასალის Tc=107K-დან გაიზარდა Tc=138 K-მდე (ე.ი. 31 K-ით). სურ.7, ბიბლიიგრ. 21.

Უ აკ **533.9.082.74:621.762.242**

ამონიუმის პარამოლიბდატის პირდაპირი აღდგენა და Mo და Mo₂C ფხვნილების თმს მეთოდით მიღება. აიდინიანი ს., ბაღდასარიანი ა., ნიაზიანი ო., მანუკიანი ხ., ხარატიანი ს. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

წარმოდგენილია ამონიუმის პარამოლიბდატის პირდაპირი აღდგენის კვლევის შედეგები, წვის რეჟიმში მოლიბდენის და მოლიბდენის კარბიდის მიღების მიზნით. მაგნიუმთერმული აღდგენის პირობების შესარბილებლად (T=2800^oC) და მოლიბდენის და მოლიბდენის კარბიდის (Mo₂C), წვრილმარცვლოვანი ფხვნილების მისაღებად ნაშრომში შემოთავაზებულია მაგნიუმთერმული რეაქციის დაბალეკზოთერმულ რეაქციებთან, AMT+C ან AMT +Zn, შეთავსება. ДTA/ДTT ანალიზის მეთოდებით დადგენილია, რომ AMT აღდგენის პროცესი იწყება უფრო სუსტი აღმდგენლებით (Zn, C) შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე, შემდეგ გრმელდება მლიერი (Mg)-ით. სურ. 7, ბიბლიოგრ. 16.

უაპ 666.798.2:536.453

ჰეტეროფაზური მეტალოკერამიკული კომპოზიტების თმს – კომპაქტირება. ოქროსცვარიძე ო., მილმანი ი., თავაძე გ., ბაძოშვილი თ., ბიაკოვა ა. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

доердутео პრაქტიკულად უფორო, дაღალი дოდულის, ნანოკაზმის თმს-კომპაქტირებით კონსოლიდირებული TiB-Ti, Cu-TiB₂, Fe-TiB₂/ TiB-Ti კომპოზიტები. მათ აქვთ გაზრდილი მექანიკური სიმტკიცე და ბზარმედეგობა. რენტგენოსტრუქტურული და მეტალოგრაფიული ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია TiB-Ti+B₄C დანაფარის გარდამავალი ფენის ფაზური შედგენილობა TiAl და TiB-Ti ფუძე-შრეებზე. TiAl-ის ფუძე-შრეზე, Al-ის ატომების მაღალი დიფუზური ძვრადობის გამო, ჩნდება გარდამავალი ფენა. ჩატარდა თმს-ტექნოლოგიით კომპაქტირებული ნანომასალების (რომელიც სამფენიანი კომპოზიტის სახით იქნა მიღებული) მექანიკური თვისებების და სტრუქტურის გამოკვლევა. ჩატარდა TiB-Ti და TiAl ფუძეშრეებზე TiB-Ti+7%B₄C თმს-დანაფარის სისალის HV ტემპერატული დამოკიდებულების კვლევა 20-800°C-ის ტემპერატურულ ინტერვალში. TiB-Ti+7%B₄C დანაფარის მიკროსისალე (დამოუკიდებლად იმისა, რომელ ფუძე-შრეზეა დატანილი) 20-600°C ტემპერატურულ ინტერვალში პრაქტიკულად ერთნაირად კლებულობს. როცა დანაფარი დატანილია TiB-Ti ფუძე-შრეზე, სისალე 800°C -ზე რჩება მაღალი HV \approx 5,5 გპა. სურ.9, ცხრ.1, ბიბლიოგრ.1.

უაკ 621.921.1

მეტალოკერამიკა ნანოკრისტალური აბრაზიული კარბიდების ფუძეზე. მიქელაძე ა., გაჩეჩილაძე ა., მარგიევი ბ., ცაგარეიშვილი ო. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ნანოკრისტალური აბრაზიული კარბიდების TiC, WC და 4ჩ ფუძეზე მეტალოკერამიკის მიღება. დამუშავებული მეთოდი ითვალისწინებს ელემენტების (Ti,W,B) კარბიდების in situ სინთეზს ულტრადისპერსულ მდგომარეობაში კომპოზიტში მათი თანაბარი განაწილებით. მეთოდი მდგომარეობდა კომპონენტების მარილების თხევადი ხსნარებისა და მაღალმოლეკულური ნახშირწყალბადების გაფრქვევაში აღმდგენელ და კარბიდწარმომქმნელ ატმოსფეროში. აღდგენისა და კარბიდიზაციის სელექციური პროცესების შედეგად მიღებულია კომპოზიციური მაღალდისპერსული ფხვნილი. ნაპერწკლურ-პლაზმური სინთეზის მეთოდით კომპაქტირებულ სისტემებში შენარჩუნებულია საწყისი ფხვნილების ნანოკრისტალური მდგომარეობა. მიღებული მეტალოკერამიკებიდან დამზადებულია პილოტური ნაკეთობები. სურ. 14, ბიბლიოგრ. 8.

უაკ 621.762.242

ფხვნილოვანი კომპოზიციური მასალების მიღება. მირიჯანაშვილი ზ., ღარიბაშვილი ვ., კანდელაკი ა. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

გაუმჯობესებული თვისებების მქონე ფხვნილოვანი კომპოზიციური მასალების წარმოების პრობლემის გადაჭრის ერთ-ერთ შესაძლო პირობად შეიძლება ჩაითვალოს ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიის გამოყენება, რომლის კომერციული ინტერესი განისაზღვრება: 1. არადეფიციტური ნედლეულის-ლითონშემცველი წარმოების ნარჩენების ბაზაზე, ხარისხიანი და იაფი საწყისი საკაზმე კომპონენტების — ლითონთა ქლორიდების (WCl₆, CrCl₃, CoCl₂, NiFeCl₄ და სხვა) მიღებით, რომლებიც წარმოადგენენ ფართო სპექტრის ფხვნილოვანი მასალების მიღების შუალედურ პროდუქტებს; 2. ქლორიდ-ოქსიდური კაზმის ლითონ — ან წყალბადთერმული აღდგენით გაუმჯობესებული თვისებების მქონე ულტრადისპერსული ან ნანოკრისტალური თვისებების მქონე ფხვნილების (CrB,CrB₂, (TiCr)B₂, Cr₃C₂, NiCr-TiC, (TiCr) B₂-Al₂O₃, (TiCr)B₂-Ni-Cu-Al₂O₃, TiC-WC-Co-Ni, WC-Co, WC-FeNi და სხვა) წარმოებით; 3. პროცესების ავტოთერმულ რეჟიმში წარმართვის შესაძლებლობით და ტექნოლოგიის ციკლის სიმარტივით; 4. უნარჩენო ტექნოლოგიის და ეკოლოგიური საკითხების უზრუნველყოფით. სურ.11, ცხრ.1, ბიბლიოგრ. 26.

უაკ 66.018.86

რადიაციულად მდგრადი მასალები. კეკელიძე ნ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

დამუშავებულია ახალი პრინციპი და ახალი ტექნოლოგია და შექმნილია მაღალეფექტური, ელექტრონული, რადიაციულად მდგრადი მასალები, რომლებშიც ელექტრული და ოპტიკური პარამეტრები მნიშვნელოვნად არ იცვლება სწრაფი ნეიტრონების და ელექტრონების დიდი ნაკადებით (Φ≥10¹⁸ ნაწილაკი/სმ²) დასხივების შემდეგ. სურ. 12, ბიბლ. 19.

უაკ 621.039.512:669.781.004.4

მასალები ნეიტრონული დაცვისათვის ¹⁰B-ის ფუძეზე. ჩხარტიშვილი ლ., ცაგარეიშვილი ო., გაბუნია დ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

სტრუქტურული მოდელების გამოყენებით გამოთვლილია ¹⁰B იზოტოპის მაქსიმალური შესაძლო კონცენტრაციები ელემენტარული ბორის კრისტალურ, ამორფულ და ნანოსტრუქტურულ მოდიფიკაციებში და, აგრეთვე ბორის ზოგიერთ ნაერთში. გაკეთებულია დასკვნა, რომ ნეიტრონული გამოსხივებისგან სათანადო დაცვა შესაძლებელია ბორის ნაერთებისა და კომპოზიტების თხელი ფენების მეშვეობით, თუკი მასალა გამდიდრებულია ¹⁰B იზოტოპით. აღწერილია ბორის დისპერსული კრისტალური ფხვნილების მიღების ტექნოლოგიები, რომლებმაც უნდა უზრუნველყონ ხარისხიანი დანაფარების შექმნა პლაზმური მეთოდით. ცხრ.1, ბიბლიოგრ. 22.

უაკ 621[039.512.9.044:669.046.542];679.826

სინთეზის პროცესი ლითონ – ნახშირბადის სისტემაში ხელოვნური ალმასის მიღებისას მაღალი წნევებისა და ნეიტრონული დასხივების პირობებში. ჩხარტიშვილი ი., შარაშენიძე ჯ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები" თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

შემუშავებულია ხელოვნური ალმასების მიღების ტექნოლოგია მაღალი წნევებისა და

ნეიტრონული დასხივების გამოყენებით. საწყისში წარმოებს ლითონ-ნახშირბადის სისტემის დატვირთვა სუსტი დარტყმითი ტალღებით. ნახშირბადი გადადის აქტივირებულ მდგომარეობაში. შემდგომ წარმოებს სისტემის დასხივება ჩქარი ნეიტრონებით დაბალტემპერატურულ რეჟიმში სურ.1, ცხრ. 2, ბიბლიოგრ. 4.

უაკ 669.017.11

პოლიკომპონენტიანი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამების აგება ნაწილობრივი სისტემების გამოსახვის მეთოდით. შურამე ო. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ჯამური C+N≤0,005 %-ის შემცველი Fe – Cr – Mn-ის სისტემის შენადნობების მიკროსკოპიული, რენტგენოსტრუქტურული, მიკრორენტგენოსპექტრული, დიურომეტრიული, ფერიტომეტრიული ანალიზებისა და კუთრი ელწინაღობის განსაზღვრით აგებულია Fe – Cr – Mn სისტემის რკინით მდიდარი შენადნობების იზოთერმული ჭრილები 700 და 1200°C ტემპერატურებისთვის. დადგენილია, რომ რკინაქრომმანგანუმიან γ-მყარ ხსნარში ქრომის ზღვრული ხსნადობის ზღვარი უფრო ნაკლებია, ვიდრე ამ სისტემის არსებულ დიაგრამებზეა წარმოდგენილი. შესწავლილია Si, Mo, W-ისა და γ(Fe70:Cr5:Mn25) მყარი ხსნარის კვაზი სისტემები. 700 და 1100°C ტემპერატურებისთვის აგებულია: კვაზიბინარული [γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si, γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Mo, γ(Fe70:Cr5:Mn25) – W], კვაზისამმაგი [γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Mo, γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – W, γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Mo – W] და კვაზიოთხმაგი [γ(Fe70:Cr5:Mn25) – Si – Mo – W] სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები. სურ. 12, ცზრ. 4, ბიბლიოგრ. 33.

უაპ 669.14.046.558:669.15-198

სპეციალური ფოლადების შედგენილობისა და მათი კომპლექსური ფეროშენადნობებით განჟანგვის ტექნოლოგიის დამუშავება. ოკლეი ა., მარგიევი ბ., რატიშვილი მ., შურაძე ო.. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ნაშრომში მოყვანილია ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში ჩატარებული სპეციალური ფოლადების (კრიოგენული, ცვეთამედეგი, არამაგნიტური) დამუშავების კვლევის შედეგები. ეს კვლევები წარმოადგენენ კომპლექსური განმჟანგველების და მოდიფიკატორების გამოყენებით ხარისხიანი ფოლადების წარმოების სამეცნიერო-ტექნიკური მიმართულების შემდგომ განვითარებას. აღნიშნული მიმართულების დამუშავებაში დიდი წვლილი ეკუთვნის ფ. თავაძეს. ცხრ. 6, ბიბლიოგრ. 25.

უაკ 669.15 74-198.002.2

მანგანუმის დაბალხარისხიანი მადნების გამოყენების ეფექტურობა ფეროსილიკომანგანუმის წარმოების დროს. მოსია ჯ., მინდელი მ., მგელაძე ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

სტატიაში განხილულია ოპტიმალური შედგენილობის მანგანუმშემცველი კაზმის

ფორმირების ამოცანის გადაწყვეტა, რომელიც უზრუნველყოფს ფეროსილიკომანგანუმის მიღების პროცესის წარმართვას დამაკმაყოფილებელი ტექნიკურ-ეკონომიური მაჩვენებლებით თერჯოლის უბნის დაბალხარისხიანი და იმპორტული მაღალხარისხიანი მანგანუმის მადნების ერთდროული გამოყენების დროს. ცხრ. 2, ბიბლიოგრ. 2.

უაკ 669.14.018.841[,]26[,]24-194

ეკონომიურადლეგირებული მჟავამედეგი ქრომ-ნიკელიანი აუსტენიტური ფოლადები. თავაძე ლ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში 1967-1999 წლებში შემუშავებულია ეკონომიურადლეგირებული მჟავამედეგი, ქრომ-ნიკელიანი, აუსტენიტური ფოლადი ЭΠ667, რომელმაც შეცვალა ძვირადღირებული შენადნობი ЭИ943. გააჩნია რა ექვივალენტური კოროზიამედეგობა, ფოლადი ЭΠ667

- წარმოადგენს განსაკუთრებულ საკონსტრუქციო მასალას ქიმიური, ნავთობქიმიური, სამედიცინო, კვების და ფარმაცევტული მრეწველობის მაღალ ტემპერატურებსა და წნევებზე მომუშავე დანადგარებისათვის.
- უწყლო ფტორწყალბადის წარმოების ტექნოლოგიური არეებისათვის დამუშავებულია ეკონომიურადლეგირებული, მჟავამედეგი, ქრომ-ნიკელიანი, აუსტენიტური ფოლადი 03X20H18M2Д2. დადგენილია, რომ ფოლადის კალციუმით, ბორით და იტრიუმით კომპლექსური მიკროლეგირებით, მნიშვნელოვნად იზრდება მარცვალთშორისი კოროზიისადმი წინააღმდეგობა.
- დღეისათვის მიმდინარეობს საძიებო-საკონსტრუქტორო სამუშაოები აზოტშემცველი აუსტენიტური და დუპლექს ფოლადების მისაღები, აზოტის წნევის ქვეშ მომუშავე, სადნობი დანადგარის შესაქმნელად. სურ.2, ბიბლიოგრ. 8.

უაკ 699.14.018.2.001.892

მაღალტექნოლოგიური ფოლადებისა და შენადნობების დამუშავება. რატიშვილი მ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ნაშრომში მოყვანილია მიმოხილვითი ინფორმაცია აკად. ფ. თავაძის მიერ მრავალკომპონენტიანი ლითონური სისტემების მდგომარეობის დიაგრამების კვლევის შედეგად დამუშავებული განსაკუთრებით ეფექტური, ეკონომიურად ლეგირებული, მაღალი სიმტკიცის, კრიოგენული, მხურვალ – და კოროზიამედეგი ფოლადებისა და შენადნობების შესახებ. აგრეთვე მოყვანილია (2002 – 2010 წლებში) ჩატარებული ახალი თაობის კოროზია – და ცვეთამედეგი ფოლადების კვლევის შედეგები, რაც წარმოადგენს მასალათმცოდნეობის სამეცნიერო და ტექნოლოგიური საფუძვლების განვითარების ლოგიკურ გაგრძელებას. სურ. 2, ცხრ. 5, ბიბლიოგრ. 12.

უაკ 669.15-194.3:621.78

კომპლექსურად ლეგირებული ახალი მარკის საკონსტრუქციო ფოლადების თერმული დამუშავება და სიმტკიცეზე გამოცდები. პაპიძე ს., ზივზივაძე ბ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ნაშრომში განხილულია ახალი მარკის საკონსტრუქციო ფოლადების გამოდნობის მეთოდიკა, მათი მექანიკური თვისებების მოკლე დახასიათება ქიმიური შემდგენილობისა და მოშვების ტემპერატურის ცვალებადობასთან კავშირში. ცხრ.4, ბიბლიოგრ.8.

უაკ 669.15-194.2:678.019.245

ღაბალლეგირებულ ფოლადებში მოძრავ მარცვალთა საზღვრებზე მინარევებით გამოწვეული მამუხრუჭებელი ძალის განსაზღვრა და თერმომექანიკური დამუშავების მეთოდების დადგენა. ლუარსაბიშვილი ნ., ბაძოშვილი ვ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი" 2012 წ.

რიცხვითი გათვლებით განსაზღვრულია დაბალლეგირებულ ფოლადებში მოძრავ მარცვალთა საზღვრებზე მინარევებით გამოწვეული მამუხრუჭებელი ძალის და დეფორმირებული აუსტენიტის რეკრისტალიზაციის სიჩქარის მნიშვნელობები. მათზე დაყრდნობით დადგენილია დაბალლეგირებული ფოლადისათვის სპეციალური თერმომექანიკური დამუშავების მეთოდები, რომლებიც უზრუნველყოფენ წვრილდისპერსული ნანოგანზომილებიანი აუსტენიტის და მარტენსიტის მოშვების ფაზური მდგენელების მიღებას და მაღალ მექანიკურ თვისებებს. სურ. 4, ცხრ.4, ბიბლიოგრ. 14.

უაკ 669.141.246-146

ლითონის უწყვეტი ჩამოსხმის ტექნოლოგიის სრულყოფა. ჟორდანია ი., ქევხიშვილი გ., ლორია ჯ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები" თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

დამუშავებულია, დამზადებულია და გამოცდილია ფეროშენადნობების უწყვეტი ჩამოსხმის აგრეგატი. დადგენილია ურთიერთ კავშირი უსხმულო გლინვის კონსტრუქციულ და ტექნოლოგიურ პარამეტრებს შორის, რის საფუძველზეც დამზადებულია უსხმულო გლინვის დანადგარი. სურ. 4, ბიბლიოგრ. 7.

უაკ 669.017.13.295'24'26

Ti-Ni-Cr სისტემის შენაღნობთა ნანოკრისტალური ღანაფარების კოროზია-მეღეგობის ღა ელექტროქიმიური მახასიათებლების შესწავლა. მიქაბერიძე მ.,რამაზაშვილი ღ., ახვლედიანი ლ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოღები" თბილისი, გამომცემლობა "მერიღიანი" 2012 წ.

ტიტანის კომერციული შენადნობების ზედაპირის ელექტრონაპერწკლური ლეგირებით მიღებულია ნანოკრისტალური დანაფარები სხმულ და კომპაქტურ Ti-8Ni-(1-3%)Cr შენადნობთა ელექტროდების გამოყენებით. კომპაქტური ელექტროდები მიღებულია შენადნობთა ფხვნილების მექანიკური ლეგირებით, მათი ცივად დაწნეხვით და მაღალტემპერატურული შეცხობით. Ti-8Ni-(1-3%)Cr შენადნობთა ნანოკრისტალური დანაფარები აუმჯობესებენ ტიტანის კომერციულ შენადნობთა სისალეს, ცვეთამედეგობას და კოროზიულ მდგრადობას. რეკომენდებულია მათი გამოყენება მრავალჯერადი მოხმარების სამედიცინო ინსტრუმენტების დანაფარებისათვის. სურ.7, ბიბლიოგრ. 14.

უაკ 669.017.13.295[,]24[,]782

Ti-Ni-Si სისტემის შენადნობთა სტრუქტურის, მექანიკური თვისებების, კოროზიამედეგობის შესწავლა და მათი ფაზური დიაგრამის თერმოდინამიკური გათვლა. მიქაბერიძე მ., გორდეზიანი გ., რამაზაშვილი დ., აზვლედიანი ლ., გოზალიშვილი ე. საერთაშორისო კონფერენციის მოზსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

Ti-8Ni-(0-5)Si ნაწრთობ შენაღნობთა მიკროსტრუქტურა შეღგება α - მყარი ხსნარისა ღა Ti₂Ni ღა Ti₅Si₃ შენაერთებისგან. სილიციუმი ზრდის შენაღნობთა სიმტკიცეს (1000 MPa) ღა სისალეს (42 HRC), თუმცა ამცირებს მათ პლასტიკურ თვისებებს. თერმოდინამიკური გამოთვლების შედეგად აგებულია Ti-8Ni-Si სამმაგი სისტემის ფაზური ღიაგრამის პოლითერმული ჭრილი. მაღალი კოროზიული მდგრადობით სამედიცინო ინსტრუმენტების გამრეცხ, საღეზინფექციო და სასტერილიზაციო არეებში, აგრეთვე სისხლში, ფიზიოლოგიურ და ქსოვილურ ხსნარებში გამოირჩევა შენაღნობი Ti-8Ni-1%Si, რომელიც შეიძლება რეკომენდებული იქნას მაღალი სიმტკიცის სამედიცინო ინსტრუმენტების და ღანაფარების დასამზადებლად. მაღალი სიმტკიცის და სისალის მქონე Ti-Ni-(0-5)Si შენაღნობები შეიძლება რეკომენდებული იქნას აგრეთვე ამჟამად გამოყენებული მასალების გასამტკიცებლად და თვისებების გასაუმჯობესებლად. სურ.4, ცხრ. 4, ბიბლიოგრ. 12.

უაკ **631.434.54.00**7.2

მყარი და თხევადი არაორგანული საწარმოო ნარჩენების რეგენერაციისა და გაუვნებელყოფის ტექნოლოგიები. ჯანდიერი გ., ჯიშკარიანი გ., სახვაძე დ., თავაძე გ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები" თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი" 2012 წ.

განხილულია მეტალურგიულ მრეწველობასთან დაკავშირებული მყარი და თხევადი არაორგანული საწარმოო ნარჩენების რეგენერაცია-რეციკლირებისა და გარემოზე მავნე ანთროპოგენული ზემოქმედების პრობლემების თანამედროვე მდგომარეობა. ლითონშემცველი დისპერსიული მტვერისა და შლამიდან ფასეული ელემენტების რეგენერაციის მიზნით შემოთავაზებულია ლითონთა მყარფაზური აღდგენის მაღალმწარმოებლური პირო – და თმს მეტალურგიის ახალი მეთოდები, ხოლო ხსნარებში გადასული ნარჩენების გაუვნებელყოფისათვის დამუშავებულია ისეთი ენერგოდამზოგი ტექნოლოგიები, როგორებიცაა ფიტორემედიაცია და ლითონთა მიკრობიოლოგიური გამოტუტვა. მოყვანილია ლაბორატორიული კვლევების შედეგები, დასაბუთებულია მათი პრაქტიკული რეალიზაციის ეკოლოგიური და ეკონომიკური მიზანშეწონილობა. სურ.8, ცხრ.2, ბიბლიოგრ.18.

ბაზალტის ბოჭკოთი არმირებული ბეტონის ექსპერიმენტალური კვლევა. ნოზაძე დ., ეჯიბია პ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

ბოჭკოებით არმირებული კომპოზიციური მასალა წარმოადგენს მაღალი სიმტკიცის ბოჭკოებს, განთავსებულს მატრიცაში. ბოჭკოს და მატრიცას აქვს საკუთარი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები, მათი ერთობლივი კომბინაცია იძლევა ისეთ თვისებებს, რომელთა მიღწევა შეუძლებელი იქნებოდა თითოეული მათგანისათვის ცალ-ცალკე. ძირითადად ბოჭკო არის დატვირთვის მატარებელი, ხოლო მატრიცა წარმოადგენს შემკვრელს, რომელიც ახდენს ძაბვების გადანაწილებას ბოჭკოებზე და იცავს მათ გარედან დაზიანებისაგან. ბაზალტის ბოჭკოებით არმირებული ბეტონი არის კომპოზიციური მასალა, რომელიც შეიცავს ქვიშას, ცემენტს, წყალს, ბაზალტის ბოჭკოს და სხვადასხვა მინარევებს. სურ. 6, ცხრ.2, ბიბლიოგრ. 5.

უაკ **678.06:677.521**

ბაზალტისა და ნახშირბადის ჰიბრიდული ბოჭკოებით არმირებული კომპოზიტური მასალები. ჩიხრაძე ნ., ჯაფარიძე ლ., აბაშიძე გ., ფხალაძე გ. საერთაშორისო კონფერენციის მოხსენებათა კრებული "არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები", თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012 წ.

წარმოდგენილია იმ კვლევების შედეგები, რომლებიც მიმართულია პოლიმერული მატრიცისა და ჰიბრიდული (ნახშირბადი, ბაზალტი) ბოჭკოების საფუძველზე კომპოზიტური მასალების ტექნოლოგიის შესაქმნელად. პრობლემა მდგომარეობს მასალაში ძვირადღირებული ნახშირბადის ბოჭკოს ბაზალტის ბოჭკოთი ნაწილობრივ ან მთლიანად შეცვლაში. ჰიბრიდული მაარმირებელი ბოჭკოს გამოყენება საშუალებას მოგვცემს მნიშვნელოვნად შევამციროთ კომპოზიტიდან დამზადებული ნაკეთობის ღირებულება მასალის ფიზიკურ–მექანიკური თვისებების გაუარესების გარეშე. სურ.5, ცხრ.7, ბიბლიოგრ.12.

SUMMARIES

UDC 669:536.453.001.002

SHS metallurgy: Science and practice. Yukhvid V.I. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Self-propagating high-temperature synthesis of cast refractory inorganic materials, items, and protective coatings (SHS metallurgy) is one of most promising directions of SHS research and development. SHS metallurgy is based on the combined use of metallo-thermic (thermit) reactions and conventional SHS from the elements. High combustion temperatures (3000–4000°C) and intense melt splashing during combustion generate a need for carrying out the synthesis under gas pressure or in centrifugal machines in order to control the processes of combustion, structure formation, and product properties.

The most important results obtained for over the past three decades can be summarized as follows.

(1) Experimental and theoretical studies on high-temperature liquid-phase reactions in thermit-type multicomponent mixtures shed light on the mechanism of liquid-phase dynamics in these systems and on the effects of gravity, microgravity, and centrifugal forces on their combustion.

(2) A number of means for regulating the composition and structure of cast materials have been elaborated, such as direct and inverse phase segregation to fabricate layered or functionally graded materials, the size composite constituents and controlling their composition, and preparation of amorphous nano-grained materials.

(3) Liquid-phase SHS processes have been utilized to fabricate (i) a number of new hard and heat-resistant alloys and items made thereof (including lined tubes for transportation of abrasive/aggressive media and high-temperature melts); (ii) oxide materials for use in abrasive tools and cast molding equipment; and (iii) protective coatings of machine parts operating in conditions of intense wear and elevated temperature.

The presentation will be addressed to the most important contributions to the development of SHS metallurgy made by the researchers and engineers from Russia, USA, Japan, China, Georgia, Armenia, Kazakhstan, Italy, France, etc. Fig. 10, Tab. 3, Ref. 20.

UDC 536.422.4

Some new methods for quantitative determination of rates of fast reactions in condensed systems. Shteinberg A.S. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Some experimental and theoretical data on kinetics of fast high-temperature decomposition of some homogeneous and heterogeneous energetic materials are given. Sometimes kinetic constants of fast reactions dominating at high temperatures were shown to significantly differ from those of low-temperature reactions.

A new non-isothermal kinetics method – electrothermal analysis (ETA) used for the study

of fast high-temperature reactions occurring under conditions similar to SHS, combustion and explosion is discussed. This method and a new TA-instrument ETA-100 were used to study mechanism of gasless combustion and explosion in the Ni–Al, Ti–C, Ta–C and Ti–B and some other systems. Fig. 12, Ref. 18.

UDC 621.9.048.7.001.8

Electron-beam technologies and perspectives of their applications. Okrosashvili M.N. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The results of studying the microstructure and phase composition of Ti–Cu transitional layer forming by condensation and reactive diffusion of titanium steam components are presented. It was investigated the influence of surface structure of the matrix on phase composition of the condensate as well as on its adhesion whith the matrix. The possibility of production of X-raying amorphous powders by electron-beam technology. Fig. 13, Ref. 11.

UDC 621.385.8.33.2

Modern state of scanning electron microscopy. Berner A. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Two main tendencies in modern SEM design were considered. The first is the development of SEM optics operating successfully at low energies of the electron probe down to 200 eV in order to achieve simultaneously high resolution and a strong image contrast. The second is the development of a detector system allowing high resolution imaging in different signals exhibiting different types of contrast: topographic, orientation, Z-contrast and phase contrast. Tab. 1, Fig. 6.

UDC 669.017.164/165

Synthesis of single phase intermetallics. Oniashvili G.S., Tavadze G.F. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The work describes the possibilities to obtain single-phase compounds in Ti–Al system in Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) – Thermal Explosion (TE) mode. The technology is elaborated and technological parameters are established for obtaining single-phase materials. Besides, theoretical and practical bases are presented for fabrication nanostructure materials in Ti–Al system. Physical and mechanical properties and microstructure of materials are studied. It is established that the properties of single phase nanostructured materials obtained by SHS–TE method are better than their industrial analogues. Fig. 6, Tab. 2, Ref. 5.

UDC 669.018.95'26'295:536.453

Production of cast composite materials on the basis of carbides and borides of titanium and chromium with SHS metallurgy method. Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The carbides and borides of titanium and chromium have high hardness and stability to aggressive medium at high temperatures. The results of investigations appeared in the report are such as regularities of SHS, properties of cast composite materials (CCM) on the basis of titanium and chromium carbides and borides with a nickel-aluminum intermetallic bond, and also the diractions of their practical application. The synthesis was carried out in SHS reactor at initial nitrogen pressure 4 MPa. The analysis of synthesis products showed that the combustion products have the cast layered structures and are separated easily from each other with mechanical way. Fig. 5, Tab. 3, Ref. 20.

UDC 539.378.3:621.785.36

Electro-stimulation of steel-aluminium diffusion connections under thermoplastic processing in the solid phase. Macharadze D., Namicheishvili T., Nozadze D., Okrosashvili M. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

There is offered combined method of electric contact heating and diffusion connection of steel with aluminum, which makes an essential effect on solid phase shaping conditions, provides better physical contact and contact surface cleaning, formation and conservation of solid setting units. Activation of contact surfaces is achieved more effectively and quickly, than at mechanical and vacuum treatment. Formation of physical contact and setting corresponds to contemporary conceptions of solid body model and kinetics of development on connection strength by the data of the carried out tests.

There is carried out mechanical testing in static and dynamic modes. There is determined structure and phase composition in steel-aluminum connections. Fig. 5, Tab. 2, Ref. 8.

UDC 669.018.45-172

Large refractory metal single crystals grown by plasma-induction zone melting. Shapovalov V.A. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

In the article, a new method of production of large refractory metal single crystals is described. Tungsten and molybdenum single crystals of dimensions 20x(140-160)x170 mm were grown. Single crystals are oriented, the maximum angle of disorientation of structure fragments does not exceed of 5°. Fig. 6.

UDC 620.192.47

Generalized gradiant model of post critical behavior of polycrystal materials. Nadareyshvili A.I., Petushkov V.A., Sakhvadze G.J. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

There are described the experimentally observably phenomena of post-critical deformation of solids. A generalized physical-mechanical model for finite deformations of damaged material based on the thermodynamics laws is presented. Regulators for well-posed boundary problem as a viscosity, second order gradients of internal variables of system and characteristic length scale of structure are used. The model includes also micro-structural nucleation and growth of damages. Fig. 4, Tab. 1, Ref. 18.

UDC 669.35'27:621.9.044

Hot explosive consolidation of novel nanostructured Cu–W composites. Peikrishvili A.B., Chagelishvili E.Sh., Godibadze B.A., Tsiklauri M.V., Dgebuadze A.A., Mamniashvili G.I., Akopov F.Kh., Arabajian N.L., Gegechkori N.L., Sharabidze L.M. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Copper–20 wt.% tungsten (Cu–20%W) powder mixtures were consolidated into cylindrical rods using both hot shock wave consolidation (HSC) and hot vacuum compaction (HVC) processes. Two types of Cu–W precursor compositions, one with a nanometer-scale W and another with coarser grain sizes of > 1 μ m W were, consolidated to near theoretical density at 800 and 1000 °C. The shock wave loading intensity was about 10 GPa; the loading intensity during static compression was 33.9 MPa (346 kg/cm²).

The investigations showed that the combination of high temperatures (above 800 °C) and the use of a two-stage shock wave processing method were found to be beneficial to the consolidation of the Cu–20%W composites and resulting in high densities, good integrity, and good electrical properties. The structure and property of the samples depended on the distribution and size of the precursor W particles. It was established that for the Cu-W composites, the use of the nanoscale W precursor gave better results than that with the > 1 μ m grain size. Specifically, the coefficient of relaxation is lower, 4.3-8.6 versus 8.0-10 for the Cu-W composition made with the larger, micrometer W grain size. It was further established that the electrical properties of the consolidated composites with nanoscale W are characterized with higher resistance and weaker dependence of the susceptibility on applied external magnetic field.

It was demonstrated that HSC undoubtedly has advantages compared to other technologies (e.g., HVC) allowing the fabrication of novel Cu–W composites with improved electrical properties, sometimes even better than those of pure Cu. Fig. 8, Tab. 1, Ref. 5.

UDC 621.763:669.76'781'4'892'891'3'787

Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O compositions fabricated by Shock Wave Consolidation (SWC) technology. Chigvinadze J., Ashimov S, Machaidze T., Magradze O, Donadze G., Dvali G., Peikrishvili A., Chagelishvili E., Peikrishvili V. International Conference "Modern Technologies

and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The high-temperature superconductors of Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O system were synthesized using micropowders and Shock Wave Consolidation (SWC) technology. The superconductive micropowder was synthesized from oxide micro-powders using the solid state reaction and subjected to treatment by SWC. Finally, the consolidated superconductive composites of Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O system are produced. The application of SWC technology showed that with increase of pressure up to P > 12 GPa the critical temperature of superconductive transition of Bi/Pb (2223) composite is increased from T_c =107 K for starting material up to T_c =138 K (i.e. by 31 K) for the consolidated sample fabricated at pressure P >12 GPa.

It is foreseen the synthesis with application of technology similar to used one for micropowders of oxide nano-powders and the investigation of fabricated HTSC samples. These make it possible to increase considerably the critical temperature of superconductive transition Tc and also the current carrying ability in samples synthesized from oxide nano-powders. Fig. 7, Ref. 21.

UDC 533.9.082.74:621.762.242

Direct reduction of ammonium paramolybdate to Mo and Mo₂C powders by SHS. Aydinyan S.V., Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

An alternative way for the production of molybdenum and molybdenum carbide via direct reduction of AMT by applying SHS method was suggested. Taking into account that AMT+Mg reaction is characterized by high exothermic effect (T_{ad} =2800°C), it is supposed to perform controllable combustion synthesis due to coupling with low AMT+C or AMT+Zn reactions and obtain fine powders of molybdenum and molybdenum carbide (Mo₂C). According to DTA/DTG analyses performed, the reduction process of AMT starts with weaker reducer (Zn, C) at relatively lower temperatures and then continues with stronger one (Mg). Fig. 7, Ref. 16.

UDC 666.798.2:536.453

SHS-Compaction of hetero-phase metal-ceramic composites. Okrostsvaridze O.Sh., Milman Y.V., Tavadze G.F., Badzoshvili T.V., Byakova A.V. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

It was obtained practically non-porous high-modulus composites of compositions TiB–Ti, $Cu-TiB_2$, Fe–TiB₂/TiB–Ti, etc. consolidated by SHS-compaction of nano-charge. They possess enhanced mechanical strength and crack growth resistance.

By the methods of X-ray diffraction analysis and metallography it was studied phase composition of transition layer of $TiB-Ti+B_4C$ coating on the TiAl and TiB-Ti substrates. In result of high diffusion mobility of Al atoms, a transition layer is formed on the TiAl substrate.

It was investigated mechanical properties and structure of the compacted by SHS technology

nano material obtained in the form of three-layer composite. It was performed investigation of temperature dependence of HV hardness of TiB–Ti+7% B_4C coating on the substrates TiB–Ti and TiAl in the temperature range 20–800°C.

Actually the values of micro-hardness of TiB–Ti+7%B₄C coating (irrespective of what substrate is coated) in the temperature range 20–600°C are lowered equally. When the TiB–Ti is coated, hardness at 800°C remains high HV \approx 5.5 GPa. Fig.9, Tab. 1, Ref. 1.

UDC 621.921.1

Ceramic-metal based on nanostructured abrasive carbides. Mikeladze A.G., Gachechiladze A.A., Margiev B.G., Tsagareishvili O.A. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The work aims to obtain metal-ceramic materials (TiC–Ni, WC-Co and B4C–CuMn) based on abrasive nanocrystalline carbides. Developed method of producing of metal-ceramic materials means in situ synthesis of carbides of constituent elements (Ti, W, B) in form of ultradispersive powders and their homogeneous distributing in composition. For this purpose, it was used the spraying of liquid solutions of salts of components together with carbon sources – high-molecular hydrocarbons. The fast solidification of liquid solutions is a precondition of quenching crystalline-nuclei-growth in carbide-phase. It determines the formation on nanocrystalline structure of synthesized powders. To retain nanocrystalline structure of obtained metal-ceramic powders they have been compacted by the method of spark-plasma synthesis. These soled alloys have been used for producing of pilot samples of goods. Fig. 14, Ref. 8.

UDC 621.762.242

Obtaining of powders of composite materials. Mirijanashvili Z., Garibashvili V., Kandelaki A. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The developed technology can be considered as a possible condition for the solution of the problem for producing powder composite materials with improved properties. Commercial interest in the technology is determined by:

1) the obtaining high-quality and cheap source of charge components – metal chlorides (WCl₆, CrCl₃, CoCl₂, NiFeCl₄, etc) on the basis of non-deficient material (metal-containing waste products) which are intermediates for a wide range of powder materials (CrB, CrB₂, (TiCr)B₂, Cr₃C₂, NiCr–Cr₃C₂, NiCr–TiC, (TiCr) B2–Al₂O₃, (TiCr)B₂–Ni–Cu–Al₂O₃, TiC–WC–Co–Ni, WC–Co, TiC–WC–Co–Ni, WC–FeNi, etc.);

2) the production of ultra-dispersed or nano-crystalline powders with improved properties via metal- or hydrogen-thermal reduction of the chloride-oxide charge;

3) the possibility of providing processes in auto-thermal mode; the simplicity of the technological cycle;

4) the provision of wasteless technology and meeting of environmental issues.

Fig.11, Tab. 1, Ref. 26.

UDC 66.018.86

Radiation resistant materials. Kekelidze N. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

It was developed the new concept and new technology and was created radiation- resistant high effective electronic materials, in which electrical and optical parameters do not considerably change even after the irradiation by high fluxes of fast neutrons and electrons ($\Phi \ge 10^{18}$ particles/ cm₂). Fig. 12, Ref. 19.

UDC 621.039.512:669.781.004.4

¹⁰B-based materials for neutron-shielding. Chkhartishvili L., Tsagareishvili O., Gabunia D. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Utilizing structural models it has been calculated the maximum possible concentration of isotope ¹⁰B in crystalline, amorphous and nanostructured modifications of elemental boron, as well as in some boron compounds. It is concluded that adequate neutron-protection is possible to be provided by the thin layers of boron compounds and composites, on condition that the material is enriched in isotope ¹⁰B.

This work describes technologies for such dispersed crystalline powder, which should ensure the formation of high-quality coatings by the plasma-method. Tab. 1, Ref. 22.

UDC 621.[039.512.9.044:669.046.542]:679.826

Synthesis process in the metal–carbon at high pressures and neutron irradiation for artificial diamonds. Chkhartishvili I., Sharashenidze D. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The technology of artificial diamonds using high pressures and neutron irradiation is described. First stage is the loading of metal-carbon by weak shock waves. Graphite is transferred to the activated state. Further irradiation with fast neutrons is produced in the low-temperature regime. Fig. 1, Tab. 2, Ref. 4.

UDC 669.017.11

Construction of poly-component diagrams systems by the method of the image of partial systems. Shuradze O. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

For alloys with the total concentration of carbon and nitrogen ≤ 0.005 % by methods of light microscopy, X-ray diffraction, X-ray micro-spectral, durometric and ferrite metric analyses, and also by definition specific electrical resistant, there are constructed isothermal cuts of a corner of system Fe–Cr–Mn rich with iron at temperatures 700 and 1200°C. It is established that the border of limiting solubility of chrome in γ -solid solution is located below that in known structural diagrams of this system. Diagrams of multicomponent quasi systems of

solid solution γ – (Fe70:Cr5:Mn25) and alloying elements Si, Mo and W are studied. At temperatures 700 and 1100°C there are constructed phase diagrams of quasi binary systems [γ – (Fe70:Cr5:Mn25)–Si, γ –(Fe70:Cr5:Mn25)–Mo and γ –(Fe70:Cr5:Mn25)–W; quasi ternary systems γ -(Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo, γ -(Fe70:Cr5:Mn25)–Si–W, γ -(Fe70:Cr5:Mn25)–Mo–W and quasi quaternary system γ -(Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo–W. Fig. 12, Tab. 4, Ref. 33.

UDC 669.14.046.558:669.15-198

Development of special steels and their deoxidizing technology with use of multi-component ferroalloys. Oakley A., Shuradze O., Ratishvili M., Margiev B. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

In the paper, there are presented the results of research performed in the F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science on development of special steels (cryogenic, wear resistant and nonmagnetic). This research is an example of further development in scientific and technological fields of fine steel manufacture by use of multicomponent deoxidizers and modification materials. Tab. 6, Ref. 25.

UDC 669.15'74-198.002.2

Efficiency of low grade manganese ore in production of ferrosilicon manganese. Mosia J., Mindeli M., Mgeladze V. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

In this paper we solve the problem of formation of manganese-containing mixture of optimal composition, providing the process of obtaining of ferrosilicon manganese with satisfactory technical and economic performance, while simeltuneous using of low-grade manganese ores from Terjola and high-quality imports of manganese ore and agglomerates. Tab. 2, Ref. 2.

UDC 669.14.018.841'26'24-194

Low cost nickel-chromium austenitic acid proof steels. Tavadze L. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

There are given data about low cost austenitic acid proof steels of type 0.3CNi20Cr18Si3Mo3Cu3Nb(EP667) developed in F. Tavadze Institute of Metallurgy of Georgian Academy of Sciences in 1967–1999's, which can be used instead of alloy EI943(0.6CNi28Cr23Mo3Cu3Ti) in an environment, where they have equivalent corrosion resistance, and also as an independent constructional material for the equipment of the chemical, petrochemical, medical, food and pharmaceutical industry working at raised temperatures and under pressure.

For the technological environment of production of anhydrous hydrogen fluoride it was developed low cost austenitic steel 0.03C20Cr18Ni2Mo2Cu. The increase of resistance against

intercrystalline corrosion by complex doping of acid proof nickel-chromium steels with calcium, boron and yttrium has been established.

For the smelting austenitic and duplex steels with high nitrogen content, in the F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science there are working on setting up of special equipment for steel production under the pressure of nitrogen. Fig. 2, Ref. 8.

UDC 669.14.018.2.001.892

The theory and technology of development of hi-tech steels and alloys. Ratishvili M. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The paper presents the survey information about development of the most effective low alloyed, high-strength cryogenic, heat- and corrosion-resisting and other steels and alloys, on the basis of researches of a structure of multicomponent diagrammed conditions of the metal systems at the Georgian Institute of Metallurgy under the leadership of F.N. Tavadze.

Results of research on created of new generation hi-tech corrosion- and wear-resistance steels during 2002–2010 as logic continuation of development of scientific basis and materials technology are also presented. Fig. 2, Tab. 5, Ref. 12.

UDC 669.15-194.3:621.78

Heat treatment and strength tests of the new model complex-alloyed structural steels. Papidze S., Zivzivadze B. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

There are considered the melting methodology of the new model complex-alloyed structural steels, their snapshot of mechanical properties in dependence on chemical composition and tempering temperature. Tab. 4, Ref. 8.

UDC 669.15-194.2:678.019.245

Analysis of impurity inhibition of moving grain boundaries in low alloy steels and the development of methods for TMT. Luarsabishvili N., Badzoshvili V. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

It should be noted that the analysis of impurity inhibition of moving grain boundaries in low alloy steels gives a fairly accurate numerical values for the rate of recrystallization of deformed austenite, on the basis of which the possibility of a special mode thermo-mechanical treatment is found. This treatment provides the obtaining of fine, nanosized austenite and phase components after the tempering, guarantees high mechanical properties of steel. Fig. 4, Tab. 4, Ref. 14.

UDC 669.141.246-146

New technologies and methods of inorganic materials. Zhordania I.S., Kevkhishvili G.Sh., Loria J.B. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

The machine of continuous casting of ferroalloys was designed, constructed and tested. It was established the correlation between the structural and technological parameters of the free rolling. The design is developed and used in metal VCRM. Fig. 4, Ref. 7.

UDC 669.017.13.295'24'26

Investigation of corrosion resistance and electrochemical characteristics of nanocrystalline coatings of Ti–8Ni–Cr system alloys. Mikaberidze M., Ramazashvili D., Akhvlediani L. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Nanocrystalline coatings were received by electro spark alloying of the commercial titanium alloys samples surface with application cast and a compact Ti–8Ni-(1-3%)Cr alloys electrodes. Compacting of powders was prepared by mechanical alloying, with subsequent cold pressing and high-temperature baking. The nanocrystalline coatings increase hardness, wear and corrosion resistance of the commercial titanium alloys surface and can be recommended for coatings of medical tools of multiply usage. Fig. 7, Ref. 14.

UDC 669.017.13,295'24'782

Investigation of structure, mechanical properties, corrosion resistance of Ti–Ni–Si system alloys and thermodynamic calculation of their phase diagram. Mikaberidze M., Gordeziani G., Ramazashvili D., Akhvlediani L., Gozalishvili E. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

New corrosion resistant Ti–8Ni–(0-5)%Si alloys with increased hardness and strength are developed. After quenching from 950°C alloys have three phase structure and they consist of a-titanium solid solution and compounds – Ti₂Ni and Ti₅Si₃. Silicon increases the tensile strength (1000 MPa) and hardness (42 HRC) of alloys, but decreases their plastic properties.

Polythermal section of the phase diagram of ternary Ti–Ni–Si system alloys was constructed on base of thermodynamic calculations. Corrosion testing in blood, physiological solution, gastric juice and tissue liquid and also according to the following regime: cleaning + disinfection + sterilization, revealed good corrosion resistance of Ti–8Ni–1%Si alloy. This alloy Ti–8Ni– 1%Si can be recommended for manufacturing of high-strength medical tools and coating with the purpose of hardening their working parts. Ti–8Ni–Si system alloys with increased hardness and strength are not only suitable for medical tools but also are improvements on currently used materials. Fig. 4, Tab. 4, Ref. 12.

UDC 631.434.54.007.2

Technologies of rendering harmless and regenerating solid and liquid inorganic industrial wastes. Jandieri G., Jishkariani G., Sakhvadze D., G. Tavadze G. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

There is discussed is the actual state of possibilities of regenerating and recycling of solid and liquid inorganic industrial wastes occurring as a result of metallurgical industry and avoidance of malicious anthropogenic impact they may have onto mankind.

There are suggested innovative solid-phase recovery, high power pyro- and SHS-metallurgy methods to regenerate and recuperate pure metals from metal containing dispersive dust and sludge. Whilst to render harmless the waste remaining in solution, power-efficient technologies are suggested such are phyto-remediation and microbiological bucking of metals. There are provided are results of the laboratory studies, proved economic and ecological feasibility for putting those results into practice. Fig. 8, Tab. 2, Ref. 18.

UDC 691.332.2

Experimental study of basalt fiber reinforced concrete. Nozadze D., Ejibia P. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

Fiber reinforced composite materials consist of high strength fiber embedded in a matrix. In this form, both fibers and matrix retain their physical and chemical identities, yet they produce a combination of properties that cannot be achieved with either of the components acting alone. In general fibers are the principal load carrying members, while the surrounding matrix keeps them in the desired locations and orientation, acting as a load transfer medium and protects them from environmental damage. BFRC is a composite material that uses fine sand, cement, water, other admixtures and Basalt fibers. Fig. 6, Tab. 2, Ref. 5.

UDC 678.06:677.521

Composite materials reinforced by basalt and carbon hybrid fibers. Chikhradze N., Japaridze L., Abashidze G., Pkhaladze G. International Conference "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science" (Proc.), Tbilisi, Publ. House "Meridiani", 2012.

We present the results of the research work done on the development of technology for the fabrication matrix resin based hybrid composites reinforced with carbon, basalt fibers. The problem consists in a partial or total substitution of expensive carbon fibers in the material. An application of hybrid reinforcing fibers will permit a considerable reduction of the item cost without significant loss of physical-mechanical properties of the materials. Fig. 5, Tab. 7, Ref. 12.
РЕФЕРАТЫ

УДК 669:536.453.001.002

СВС-металлургия: Наука и практика. Юхвид В.И. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических материалов, изделий и защитных покрытий (СВС-металлургия) является одним из перспективных направлений исследований в проблеме СВС. СВС-металургия сочетает в себе восстановительную (термитную) и элементную (СВС) химические стадии. Высокая температура горения (3000-4000°С) и интенсивный разброс расплава при горении вызывают необходимость проводить процесс под давлением газа и центробежным воздействием. Эти методические приемы позволяют управлять процессами горения и химического превращения, структурой и свойствами продуктов синтеза.

За более чем 30 лет получены важные результаты по следующим направлениям:

 – экспериментальное и теоретическое исследования высокотемпературных жидкофазных химических превращений в многогокомпонентых смесях термитного типа; большое внимание в этой части уделяется высокотемпературным гидродинамическим процессам, а также воздействию давления и центробежной силы на горение;

 управление химическим и фазовым составом, микро- и макроструктурой литых материалов (прямое и инверсионное фазоразделение, получение слоевых и градиентных материалов, "измельчение" структурных составляющих композиционных материалов и управление их составом, получение аморфных наноразмерных материалов);

– использование жидкофазных CBC-процессов в решении прикладных и практических задач, таких как получение новых твердых и жаропрочных сплавов; литых изделий из них (в том числе трубчатых для транспорта абразивных, агрессивных сред и высокотемпературных расплавов), прямое нанесение защитных покрытий на детали машин и механизмов, работающих в условиях интенсивного износа и высокой температуры.

Наиболее активное участие в развитии CBC-металлургии принимают исследователи из России, США, Японии, Китая, Грузии, Армении, Казахстана, Италии, Франции и.д. В докладе представлен обзор наиболее интересных и важных результатов, полученных при решении перечисленных выше проблем. Рис.10, табл.3, библиогр. 20.

УДК 536.422.4

Новые методы количественного определения скоростей быстрых реакций в конденсированных системах. Штейнберг А. С. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Представлены результаты изучения кинетики реакций быстрого высокотемпературного разложения некоторых гомогенных и гетерогенных энергетических материалов. Показано, что для ряда систем кинетические константы быстрых реакций, доминирующих при высоких температурах, сильно отличаются от таковых при низких температурах. Быстрые высокотемпературные реакции в условиях, аналогичным CBC, горения и взрыву, были изучены новым уникальным методом электротеплового анализа (ETA). Рис.12, библиогр.18.

УДК 621.9.048.7.001.8

Электронно-лучевые технологии и перспективы их применения. Окросашвили М.Н. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Изучены микроструктура и фазовый состав переходного слоя Ti-Cu, сформированного путем конденсации парового потока титана и течения реактивной диффузии. Выявлено влияние состояния поверхности подложки на фазовый состав конденсата и на адгезию с подложкой. Показана возможность получения рентгено-аморфных порошков применением электронно-лучевой технологии. Рис.13, библиогр.11.

УДК 621.385.8.33.2

Современное состояние сканирующей электронной микроскопии. Бернер А. международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Рассмотрены две основные тенденции в дизайне современных растровых электронных микроскопов. Первая состоит в разработке электронной оптики для низкоэнергетической (до 200 эВ) микроскопии, позволяющей одновременное достижение высокого пространственного разрешения и сильного контраста. Вторая заключается в разработке новой системы детекторов, позволяющих получение изображений с высоким разрешением при использовании разных сигналов, показывающих различные виды контраста: топографического, ориентационного, контраста по атомному номеру и фазового контраста. Табл.1, рис.6.

УДК 669.017.164/165

Синтез однофазных интерметаллидов. Ониашвили Г.Ш., Тавадзе Г.Ф. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В работе изучена возможность получения однофазных материалов в системе титаналюминий в режиме самораспространяющиися высокотемпературный синтез (CBC) -тепловой взрыв. Разработана технология и установлены технологические параметры для получения однофазных материалов. Переданы научные и практические основы получения наноструктурных материалов в системе титан- алюминий. Изучены физико-механические свойства и микроструктура полученных материалов. Отмечено, что свойства наноструктурных материалов, полученных в режиме CBC - тепловой взрыв, всегда выше, чем у промышленных аналогов этих сплавов. Рис.6, таб.2, библиогр.5.

УДК 669.018.95'26'295:536.453

Получение литых композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и хрома методом CBC - металлургии. Горшков В.А., Юхвид В.И. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб. докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Карбиды и бориды титана и хрома обладают высокой твердостью и стойкостью к агрессивным средам при повышенных температурах. В данной работе изложены результаты исследования закономерностей синтеза, состава, структур и свойств литых композиционных материалов (ЛКМ) на основе карбидов и боридов титана и хрома с интерметаллидной (никельалюминиевой) связкой, а также приведены примеры их практического использования. Синтез проводили в СВС - реакторах при начальном давлении азота 4 МПа. Анализ продуктов синтеза показал, что во всем изученном интервале соотношений исходных реагентов продукты горения имеют литой вид, причем металлическая и оксидная фаза продуктов горения формируется в виде слоев, которые имеют четкую границу и легко отделяются друг от друга механическим путем. Рис.5, табл.3, библиогр. 20.

УДК 539.378.3:621.785.36

Электростимулирование диффузионного соединения сталь-алюминий под термопластической обработкой в твердой фазе. Мачарадзе Д.М., Намичеишвили Т.Г., Нозадзе Д.А., Окросашвили М.Н. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Предложен комбинированный метод электроконтактного нагрева и диффузионного соединения сталь-алюминий, который оказывает существенное влияние на условия твердофазного формообразования: обеспечивает лучший физический контакт и очистку контактных поверхностей, образование и сохранение прочных узлов схватывания. При этом активация контактных поверхностей достигается эффективнее и быстрее, чем при механической и вакуумной обработке. По данным проведенных экспериментов, формирование физического контакта и схватывания соответствует современным представлениям модели твердого тела и кинетики развития прочности соединения.

Проведены механические испытания в статическом и динамическом режимах, определены структура и фазовый состав в стыке сталь-алюминия. Рис.5, таб.2, библиогр.8.

УДК 669.018.45-172

Крупные профилированные монокристаллы тугоплавких металлов. Шаповалов В.А. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012. Описан новый метод получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов. С помощью метода выращены самые крупные в мире монокристаллы вольфрама и молибдена в виде пластин размером 20'(140–160)'170 мм. Монокристаллы имеют ориентированную структуру с углом дезориентации не более 5 градусов. Рис.6.

УДК 620.192.47

Обобщенная модель закритического поведения поликристаллических материалов при конечных деформациях. Надарейшвили А.И., Петушков В.А., Сахвадзе Г.Ж. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В статье описываются экспериментально наблюдаемые явления закритического деформирования поликристаллических материалов. С позиции законов термодинамики представлены основные соотношения обобщенной физико-механической модели поведения среды при конечных деформациях. В модели включены такие регуляторы корректности краевой задачи, как вязкость среды, градиенты второго порядка от внутренних переменных системы и масштабный параметр (характеристическая длина) структуры среды, а также микроструктурная модель кинетики повреждаемости. Рис.4, табл.1, библиогр.18.

УДК 669.35'27:621.9.044

Горячее взрывное пресование новых наноструктурных Cu–W композиции. Пеикришвили А., Чагелишвили Э., Годибадзе Б., Циклаури М., Дгебуадзе А., Мамниашвили Г., Акопов Ф., Арабаджян Н., Гегечкори Т., Шарабидзе Л. «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В настоящей работе рассмотрены результаты процесса прессования наноструктурных композиции Cu–W методами горячей взрывной консолидации и статической прессовке в вакууме. Изучены структуры полученных образцов, распределение твердости по объему и электронные свойства. Детально описаны особенности процесса взрывной консолидации композиции и особенности этой технологии.

Установлено, что горячее взрывное прессование имеет преимущество перед статическом компактировании в вакууме и позволяет получит гораздо прочные стержни из наноструктурных Cu–W композиции с равномерным распределением твердости и с улученными показателями электронных свойств. Например: коэффициент релаксации для наноструктурных композиции составляет 4.3-8.6 тогда как для обычных композиции (микронным размером зерна) он составляет 8-10. Наноструктурные Cu–W композиции гораздо стойки и в меньшей мере подвергаются влиянию внешнего магнитного поля. Рис.8, таб.1, библиогр.5.

УДК 621.763:669.76'781'4'892'891'3'787

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-О композиты изготовленные технологией консолидации ударной

волной. Чигвинадзе Дж., Ашимов С., Мачаидзе Т., Маградзе О., Донадзе Г., Двали Г., Пеикришвили А., Чагелишвили Э., Пеикришвили В. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Проведен синтез высокотемпературных сверхпроводников системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O с использованием микропорошков и Shock Wave Consolidation (SWC). Из микропорошков оксидов с использованием твердофазной реакции синтезируется сверхпроводящий микропорошок и он подвергается обработке по SWC технологей. В результате получаются консолидированные образцы сверхпроводящих композитов системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

Применение SWC показало, что с увеличением давления до Р≈12 ГПа критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние композитов Bi/Pb2223 увеличилась от Tc=107 К исходного материала до Tc=138 К (т.е. на 31 К) для консолидированного образца полученного давлением Р≈12 ГПа.

Синтез аналогичной технологией применяемой нами для микропорошков и исследование высокотемпературных сверхпроводников системы с использованием нанопорошков оксидов позволит еще больше увеличить критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние Tc, а также существенно повысит токонесущую способность в образцах, синтезированных на основе нанопорошков оксидов. Рис.7, библиогр. 21.

УДК 533.9.082.74:621.762.242

Прямое восстановление парамолибдата аммония и получение порошков Мо и Мо₂С методом СВС. Айдинян С.В., Багдасарян А.М., Ниазян О.М., Манукян Х.В., Харатян С.Л. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Представлены результаты исследований по прямому восстановлению парамолибдата аммония с целью получения молибдена и карбида молибдена в режиме горения. Для смягчения условий магниетермического восстановления AMT (T_{ад}=2800^oC) и получения мелкозернистых порошков молибдена и карбида молибдена (Mo₂C), в работе предлагается сочетание вышлуказанной реакции с низкоэкзотермичными реакциями AMT + C или AMT + Zn. Методами ДТА/ДТГ анализов установлено, что процесс восстановления AMT начинается более слабыми восстановителями (Zn, C) при относительно низких температурах, а затем продолжается сильным (Mg) восстановотелем. Рис. 7, библиогр. 16.

УДК 666.798.2:536.453

СВС-компактирование гетерофазных металлокерамических композитов. Окросцваридзе О.Ш., Мильман Ю.В., Тавадзе Г.Ф., Бадзошвили Т.В., Бякова А.В. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Получены практически беспористые высокомодульные композиты составов TiB-Ti, Cu-TiB₂, Fe-TiB₂/TiB-Ti и др., консолидированные CBC-компактированием наношихты.

Они обладают повышенной механической прочностью и трещиностойкостью.

Методами рентгеноструктурного анализа и металлографии изучен фазовый состав переходного слоя покрытия TiB-Ti+B₄C на подложках TiAl и TiB-Ti. На подложке TiAl, вследствие высокой диффузионной подвижности атомов Al, образуется переходный слой.

Было выполнено исследование механических свойств и структуры компактированного CBC технологией наноматериала, полученного в виде трехслойного композита. Выполнено исследование температурной зависимости твердости HV CBC-покрытия TiB-Ti+7%B₄C на подложках TiB-Ti и TiAl в интервале температур 20-800°C.

Величина микротвердости покрытия TiB-Ti+7%B₄C (независимо от того, на какую подложку нанесено) в интервале температур 20-600°C снижается практически одинаково. Когда покрытие наносится на подложку TiB-Ti, твердость при 800°C остается высокой - HV \approx 5,5 ГПа. Рис.9, таб.1. библиогр.1.

УДК 621.921.1

Металлокерамика на основе нанокристаллических абразивных карбидов. Микеладзе А.Г., Гачечиладзе А.А., Маргиев Б.Г., Цагарейшвили О.А. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения (Сб.докл.)», Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В работе поставлена цель получения металлокерамики (TiC-Ni, WC-Co, B4C-CuMn) на основе нанокристаллических абразивных карбидов. Разработанный метод получения металлокерамики предполагает in situ синтез карбидов элементов (Ti,W,B) в ультрадисперсном состоянии с их равномерным распределением в композиции. С этой целью применен метод распыления солевых растворов компонентов совместно с источниками углерода – высокомолекулярными углеводородами. Быстрый перевод жидких растворов в твердое состояние является предпосылкой подавления роста кристаллов-зародыщей карбидной фазы. Это определяет формирование нанокристаллической структуры получаемых порошков. С целью сохранения нанокристаллической структуры полученных порошков металлокерамики в работе проводили компактирование методом искрового плазменного синтеза. Изготовлены пилотные образцы твердосплавных изделий. Рис.14, библиогр. 8.

УДК 621.762.242

Получение порошков композиционных материалов. Мириджанашвили З.М., Гарибашвили В.И., Канделаки А.З. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Одним из возможных условий решения проблемы производства порошковых композиционных материалов с улучшенными свойствами можно считать использование нами разработанной технологии. Коммерческий интерес технологии определяется:

1) получением качественных и дешевых исходных шихтовых компонентов – хлоридов металлов (WCl₆, CrCl₃, CoCl₂, NiFeCl₄ и др) на базе недефицитного сырья (металлосодержащих отходов производства), которые являются промежуточными продуктами для получения порошковых материалов широкого спектра;

2) металло-или водородотермическим восстановлением хлорид-оксидной шихты с производством порошков ультрадисперсных или нано кристаллических измерений (CrB, CrB₂, (TiCr)B₂, Cr₃C₂, NiCr- Cr₃C₂, NiCr- TiC, (TiCr)B₂- Al₂O₃, (TiCr)B₂ -Ni-Cu- Al₂O₃, TiC-WC-Co-Ni, WC-Co, TiC-WC-Co-Ni, WC-FeNi и др.) с улучшенными свойствами;

 возможностью проведения процессов в автотермичеком режиме и простотой технологического цикла;

4) обеспечением безотходности технологии и экологических вопросов.

Рис.11, таб.1, библиогр. 26.

УДК 66.018.86

Радиационно-стойкие материалы. Кекелидзе Н.Р. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Разработаны новый принцип и новая технология и созданы высокоэффективные электронные радиационно-стойкие материалы, в которых электрические и оптические параметры не изменяются значительно после облучения большими потоками быстрых нейтронов и электронов (Ф≥10¹⁸частиц /см²). Рис.12, библиогр.19.

УДК 621.039.512:669.781.004.4

Материалы для защиты от нейтронов на основе ¹⁰В. Чхартишвили Л., Цагарейшвили О., Габуния Д. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

С помощью структурных моделей вычислены максимально возможные концентрации изотопа ¹⁰В в кристаллических, аморфном и наноструктурных модификациях элементарного бора, а также в некоторых его соединениях. Сделан вывод, что надлежащую нейтронную защиту возможно обеспечить тонкими слоями соединений и композитов бора при условии, что материал обогащен изотопом - ¹⁰В.

Описаны технологии получения дисперсных кристаллических порошков, которые должны обеспечить формирование качественных покрытий плазменным методом. Таб.1, библиогр.22.

УДК 621.[039.512.9.044:669.046.542]:679.826

Процесс синтеза в системе металл – углерод при высоких давлениях и нейтронном облучении для получения искусственных алмазов. Чхартишвили И.В., Шарашенидзе Д.А. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Разработана технология получения искусственных алмазов с применением высоких

давлений и нейтронного облучения. Вначале производится нагружение системы металлуглерод слабыми ударными волнами. Графит переводится в активированное состояние. В дальнейшем производится облучение быстрыми нейтронами в низкотемпературном режиме. Рис. 1, таб. 2, библиогр. 4.

УДК 669.017.11

Построение диаграмм поликомпонентных систем по методу изображения частичных систем. Шурадзе О. В. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

На сплавах с суммарным содержанием углерода и азота $\leq 0,005$ % методами световой микроскопии, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, дюрометрического и ферритометрического анализов, а также определения удельного электросопртивления построены изотермические разрезы богатого железом угла системы Fe–Cr–Mn при температурах 700 и 1200°C. Установлено, что граница предельной растворимости хрома в γ -твердом растворе расположена ниже, чем в известных структурных диаграммах этой системы. Исследованы диаграммы многокомпонентных квазисистем твердого раствора γ (Fe70:Cr5:Mn25) и легирующих элементов Si, Mo и W. Для температур 700 и 1100°C построены диаграммы состояния: квазибинарных систем [γ (Fe70:Cr5:Mn25)–Si, γ (Fe70:Cr5:Mn25)–W; квазитройных систем γ (Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo, γ (Fe70:Cr5:Mn25)–Si–W, γ (Fe70:Cr5:Mn25)–Mo–W и квазичетверной системы γ (Fe70:Cr5:Mn25)–Si–Mo–W.Puc.12, таб.4, библиогр.33.

УДК 669.14.046.558:669.15-198

Разработка специальных сталей и технологии их раскисления с использованием комплексных ферросплавов. Оклей А.Л., Шурадзе О.В., Ратишвили М А., Маргиев Б.Г. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В работе приведены результаты исследований проведённых в Институте металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе по разработке специальных сталей (криогенной, износостойкой, немагнитной). Приведённые исследования представляют дальнейшее развитие научно-технического направления по производству качественных сталей путём использования комплексных раскислителей и модификаторов. Таб.6, библиогр.25.

УДК 669.15'74-198.002.2

Эффективность использования низкосортных марганцевых руд в производстве ферросиликомарганца. Мосия Д, Миндели М., Мгеладзе В. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В настоящей статье дается решение задачи формирования марганец содержащей

шихты оптимального состава, обеспечивающей процесс получения ферросиликомарганца с удовлетворительными технико-экономическими показателями при одновременном использовании низкосортных марганцевых руд участка Терджолы и высококачественных импортных марганцевых руд и агломератов. Таб.2, библиогр.2.

УДК 669.14.018.841'26'24-194

Экономнолегированные аустенитные хромоникелевые кислотостойкие стали. Тавадзе Л.Ф. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе в 1967-1999 гг.

разработана экономнолегированная, кислотостойкая, хромникелевая, аустенитная сталь ЭП667, которая заменила дорогостоящий сплав ЭИ943. Имея эквивалентную коррозионную стойкость, сталь ЭП667 является особым конструкционным материалом, для работающих при высоких температурах и давлениях аппаратов химической, нефтехимической, медицинской, пищевой и фармацевтической промышленностей.

Для технологических сред производства безводного фтористого водорода разработана экономнолегированная кислотостойкая аустенитная сталь 03X20H18M2Д2.

Установлено, что комплексное микролегирование стали кальцием, бором и иттрием значительно увеличивает ее сопротивление к МКК. Ведутся поисково-конструкторские работы по наладке специального оборудования для выплавки азотсодержащих сталей под давлением. Рис.2, библиогр.8.

УДК 669.14.018.2.001.892

Разработка высокотехнологичных сталей и сплавов. Ратишвили М.А. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В работе приведена обзорная информация по разработке особо эффективных экономнолегированных, высокопрочных криогенных, жаро – и коррозионностойких сталей и сплавов на основе исследований диаграмм состояний металлических систем, осуществленной под руководством Ф. Н. Тавадзе.

Приведены исследования по разработке коррозионно – и износотойких сталей нового поколения, что представляет логическое продолжение развития научных и технологических основ металловедения. Рис.2, таб. 5, библиогр. 12.

УДК 669.15-194.3:621.78

Термическая обработка и прочностные испытания новых марок комплексно-легированных конструкционных сталей. Папидзе С., Зивзивадзе Б. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб. докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

В работе рассмотрена методика выплавки новых марок комплексно-легированных

конструкционных сталей, краткая характеристика их механических свойств в зависимости от химического состава и температуры отпуска. Таб.4, библиогр.8.

УДК 669.15-194.2:678.019.245

Анализ примесного торможения движущихся границ зерен в низколегированных сталях и разработка способов их ТМО. Луарсабишвили Н.Н., Бадзошвили В.И. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Путем численного анализа примесного торможения движущихся границ зерен в низколегированных сталях, определены значения скоростей рекристаллизации деформированного аустенита, на основе которых возможно составление режимов специальной термомеханической обработки. Такая обработка обеспечивая получение ультрамелкодисперсного, наноразмерного аустенита и фазовых составляющих после отпуска, гарантирует высокие механические свойства стали. Рис.4, таб.4, библиогр.14.

УДК 669.141.246-146

Совершенствование технологии непрерывной разливки металлов. Жордания И.С., Кевхишвили Г.Ш., Лория Д.Б. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Разработана, изготовлена и опробована опытная машина непрерывного литья ферросплавов. Установлена взаимосвязь между конструктивными и технологическими параметрами процесса бесслитковой прокатки. Разработана конструкция валков и изготовлен литейно-прокатный агрегат. Рис.4, библиогр.7.

УДК 669.017.13.295' 24' 26

Исследование коррозионной стойкости и электрохимических характеристик нанокристаллических покрытий сплавов системы Ti-8Ni-Cr. Микаберидзе М.П., Рамазашвили Д.П., Ахвледиани Л.А. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Методом электроискрового легирования получены нанокристаллические покрытия на повехности коммерческих сплавов титана с применением литых и компактных электродов сплавов Ti-8Ni-(1-3%)Cr. Компактные электроды были получены механическим легированием порошков сплавов с последующим холодным прессованием и высокотемпературным спеканием. Нанокристаллические покрытия увеличивают твердость, износостойкость и коррозионную стойкость коммерческих сплавов титана и могут быть рекомендованы для покрытий медицинских инструментов многоразового использования. Рис.7, библиогр.14.

УДК 669.017.13,295'24'782

Исследование структуры, механических свойств, коррозионной стойкости сплавов системы Ti-Ni-Si и термодинамический расчет фазовой диаграммы. Микаберидзе М.П., Гордезиани Г.А., Рамазашвили Д.Р., Ахвледиани Л.А., Гозалишвили Э.И. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Микроструктура сплавов Ti-8Ni-(0-5%)Si после закалки с 950°C состоит из α -твердого раствора титана и соединений – Ti₂Ni и Ti₅Si₃. Кремний увеличивает предел прочности (1000MPa) и твердость (42HRC) сплавов, но уменьшает их пластические свойства. В результате термодинамических расчетов построен политермический разрез фазовой диаграммы сплавов тройной системы Ti-Ni-Si.

Высокую коррозионную стойкость в моющих, дезинфицирующих и стерилизующих средах медицинских инструментов, а также в крови, физиологическом и тканевом растворах выявил сплав Ti-8Ni-1%Si, который может быть рекомендован для изготовления высокопрочных медицинских инструментов и покрытий. Сплавы Ti-8Ni-(0-5%)Si с повышенной прочностью и твердостью рекомендуются не только для медицинских инструментов, но и для упрочнения и усовершенствования используемых в настоящее время материалов. Рис.4, таб.4, библиогр.12.

УДК 631.434.54.007.2

Технологии регенерации и обезвреживания твердых и жидких неорганических производственных отходов. Джандиери Г., Джишкарини Г., Сахвадзе Д., Тавадзе Г. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Обсуждается современное состояние вопроса регенерации и утилизации твердых и жидких неорганических промышленных отходов металлургической промышленности. Приведен обзор возможностей предотвращения вредоносного антропогенного воздействия отходов на окружающей среде. Предложены новые методы регенерации ценных металлов из металлсодержащей дисперсионной пыли и шлама с помощью твердо и жидкофазных восстановительных реакции пиро- и СВС-металлургии. Для обезвреживания отходов сточных вод, предложены такие энергосберегающие технологии, как фиторемедиация и микробиологическое выщелачивание металлов. Представлены результаты лабораторных исследований и обоснована экономическая и экологическая целесообразность применения предлагаемых технологии на практике.Рис.8, табл.2, библиогр.18.

УДК 691.332.2

Экспериментальное исследование бетона армированного базальтовим волокном. Нозадзе Д., Еджибиа П. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб.докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Композиционный материал, армированный базальтовым волокном состоит из высо-

копрочных волокон распределенных в матрице. В таком виде, как волокно, так и матрица сохраняют свою физическую и химическую идентичность и создают сочетание свойств, которые не могут быть достигнуты ни одним из компонентов в отдельности. Волокна являются основным несущим элементом, в то время как окружающая матрица удерживает их в месте, действуя в качестве среды передачи нагрузки между ними и защищает их от окружающей среди. Бетон, армированный базальтовим волокном представляет собой композиционный материал, который состоит из мелкого песка, цемента, воды, специальных примесей и базальтового волокна. Рис.6, табл.2, библиогр.5.

УДК 678.06:677.521

Композитные материалы, армированные базальтовыми и углеродными гибридными волокнами. Чихрадзе Н., Джапаридзе Л., Абашидзе Г., Пхаладзе Г. Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения» (Сб. докл.), Тбилиси, изд. «Меридиани», 2012.

Представлены результаты исследований по разработке технологии изготовления композитов на основе полимерной матрицы и гибридных (углерод, базальт) волокон. Проблема состоит в частичной или полной замене в материале дорогого углеродного волокна базальтовым. Использование гибридных армирующих волокон позволит значительно снизить стоимость изделий из композитов без заметного ухудшения физико-механических свойств материалов. Рис.5, таб.7, библиогр.12. კომპიუტერული უზრუნველყოფა თამარ სტეფნამე ჯონი ალანია

გამომცემლობა "მერიდიანი", ალ. ყაზბეგის გამზ. №45 E – mail: info@meridianpub.com ტ. 239-15-22