

8. Патент РФ. № 93043944/25, 27.05.97. Способ визуального определения дрейфовой подвижности в азидах тяжелых металлов / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, А.Ю. Сталинин // № 93043944/25, 27.05.97, Бюл. №15. С. 1-8.
9. Zakharov, V.Yu. The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field / V. Yu. Zakharov, V. I. Krashenin, L. V. Kouzmina, Yu. A. Zakharov // Solid State Ionics. - 1997. - V. 101-103. - P. 161-164.
10. Газенаур, Е.Г. Влияние бесконтактного электрического поля на взрывную чувствительность кристаллов азидов серебра / Е.Г. Газенаур, В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, А.П. Родзевич // Материаловедение. 2010. - № 4. - С. 14-19.
11. Крашенинин, В.И. Управление медленным и взрывным разложением азидов серебра бесконтактным электрическим полем / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, Л.В. Кузьмина, А.П. Родзевич // Бутлеровские сообщения. - 2010. - Т. 23. - №14. - С. 66-72.
12. Крашенинин, В.И. Способы управления стабильностью азидов серебра / В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, О.В. Целиковская // Ползуновский вестник. 2009. - №3. - С. 48-51.
13. Heal, H. G. A microgaseometric procedure / H. G. Heal // Nature. - 1953. - V. 172. - P. 30.
14. Газенаур, Е.Г. О продуктах медленного разложения азидов свинца и серебра / Е.Г. Газенаур, В.И. Крашенинин, А.И. Гасанов, В.Ю. Захаров. - Деп. в ВИНТИ. №2662-В00. Кемерово, 2000. - 19 с.
15. Сангвал, К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал.- М.: Мир, 1990. - 492 с.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ МЕТАЛЛОВ

М.А. Кузнецов, ст. преподаватель, Д.С. Карцев, студент гр. 10А12

Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского

Томского политехнического университета

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Модификатор (от позднелат. *modifico* – видоизменяю, меняю форму) – вещество, которое существенно изменяют структуру и свойства обработанного им металла или сплава. Эффект от такой обработки называется модифицированием [1]. Модифицирование – процесс активного регулирования первичной кристаллизации или изменения степени дисперсности кристаллизующихся фаз путём введения в расплав добавок отдельных элементов или их соединений [2]. Модифицированием можно добиться измельчения макро и микроструктуры; фазовых составляющих эвтектик; первичных кристаллов; формы, а также изменения размера и распределения неметаллических включений. Модифицирование металлов можно произвести несколькими способами: вводом в расплав добавок-модификаторов; применением различных физических воздействий (регулирование температуры расплава, предварительное охлаждение расплава при переливе, суспензионная разливка, литье в температурном интервале кристаллизации, вибрация, ультразвук, электромагнитное перемешивание); комбинированными способами, сочетающие вышеизложенные.

По природе воздействия модификаторы можно разделить на три вида: модификаторы 1-го рода, 2-го и 3-го рода. Модификаторы 1-го рода влияют на структуру за счет изменения энергетических характеристик (энергия активации и поверхностное натяжение) зарождения новой фазы. Модификаторы 2-го рода изменяют структуру, влияя на нее, как зародыши твердой фазы. Модификаторы 3-го рода – холодильники / инокуляторы – снижают температуру металла и повышают скорость кристаллизации, тормозя тем самым развитие ликвации элементов.

Наибольшее применение получили модификаторы 1-го рода. К ним относят примеси, неограниченно растворимые в жидкой фазе и мало растворимые в твердой фазе (0,001...0,1%). Эти примеси в свою очередь можно разделить на два типа: не изменяющие поверхностные свойства кристаллизующейся фазы и меняющие поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл. Модификаторы первого типа могут тормозить рост твердой фазы только за счет концентрационного барьера на границе расплав-кристалл. При этом не происходит изменения энергетических характеристик процесса. Добавки второго типа, снижают поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл и избирательно концентрируются на поверхности кристаллов (дендритов). Таким образом, ввод модификаторов 1-го рода сопровождается изменением поверхностного натяжения и энергии активации в противоположных направлениях, одновременно измельчается макроструктура и укрупняется микроструктура, т.е. оказывается комплексное воздействие на макро- и микроструктуру. Модификаторы 1-го рода представлены в таблице 1 [3].

Также на параметры кристаллизации и отражающую ее макроструктуру могут влиять модификаторы 2-го рода. Это влияние связано с контактным действием на процесс зарождения центров кристаллизации. При введении в расплав нерастворимой примеси со свойствами, близкими к свойствам кристаллизующегося вещества, происходит существенное снижение интервала метастабильности расплава и измельчение макрозерна. Такие примеси называют изоморфными с кристаллизующимся веществом и модификаторами 2-го рода. Обычное содержание модификаторов этого типа менее 0,1 %. Модификаторы 2-го рода представлены в таблице 1 [3].

Таблица 1

Модификаторы 1-го рода для различных металлов и сплавов [3]

Металл (сплав)	Модификатор	Примечание
Сталь	Бор, РЗМ, церий кальций, магний, лантан, цирконий, литий, барий, уран	
Алюминий и сплавы алюминия с кремнием (силумины) (АЛ2, АЛ4, АЛ9, АК9 и др.)	Натрий (0,006-0,012%), калий, литий, висмут, сурьма 0,1-0,3%, стронций 0,01-0,05% (сурьма и стронций - модификаторы длительного действия), смесь солей (0,1% натрия и 2% смеси фтористого и хлористого натрия)	Переохлаждение 6-15°C. Измельчение эвтектики в системе Al-Si натрием, стронцием. Пластинчатая форма кристаллов кремния переходит в компактную размером 2-5 мкм
Медь Медные сплавы без железа Медные сплавы с железом	Олово, сурьма Ванадий, цирконий, молибден Титан, бор, вольфрам	
Чугун	Скандий, лантан	
Чугун высокопрочный с шаровидным графитом	Первичное модифицирование сотыми долями магния или церия плюс вторичное (графитизирующее) модифицирование ферросилицием ФС75 для предотвращения появления в чугуне структурно-свободных карбидов	Перевод пластинчатых выделений графита эвтектики железо-графит в шарообразные частицы
Ковкий чугун, подлежащий термообработке	Тысячные доли процента висмута, сурьмы или олова	
Магниевого сплавы, содержащие алюминий	Углеродсодержащие вещества (0,3-0,6%), хлорное железо, мел, мрамор, магнезит, гексахлорэтан, углекислый газ, ацетилен. Перегрев расплава-выдержка-охлаждение	
Магниевого сплавы, не содержащие алюминий	Цирконий 0,5-0,7% либо кальций 0,1-0,2%	

Таблица 2

Модификаторы 2-го рода [3]

Металл (сплав)	Модификатор	Примечание
Алюминиевые сплавы	Хлористый натрий, титан - до 0,1 5%, ванадий - до 0,15%, скандий, цирконий, бор	Образуются тугоплавкие соединения, изоморфные алюминию: $TiAl_3$, $ScAl_3$, VAl_6 , $ZrAl_3$, TiB_2
Заэвтектические силумины	Фосфор 0,05-0,1% или сера	Введение центров кристаллизации (фосфид алюминия AlP), измельчение первичного кремния
Стали	Алюминий, титан	Образуются тугоплавкие соединения Al_2O_3 , TiN
Серый чугун с пластинчатым графитом	Графитизирующий модификатор - кремний; стабилизирующие модификаторы - марганец, хром, олово, медь, сурьма и др.	Ввод силикокальция СК30 (0,3-0,6 %) или ферросилиция ФС75 (0,5-0,8 % от веса чугуна). Цель: измельчение графита и уменьшение склонности чугуна к отбелу

Ввод модификаторов 3-го рода (инокуляторов) в кристаллизующийся расплав обеспечивает повышение однородности и дисперсности литой структуры, оптимизацию формы и распределения неметаллических включений, уменьшение некоторых литейных дефектов. Попадая в металл, инокуляторы приводят к локальному охлаждению металлического расплава, при этом сначала на них происходит намораживание корочки твердой фазы, которая в дальнейшем вследствие нагрева от окружающего расплава расплавляется, позже расплавляется и сам инокулятор. Таким образом, инокуляторы в расплаве отбирают тепло на собственный нагрев и расплавление, в результате чего снижается температура расплава. Эффект охлаждения приводит к росту скорости кристаллизации, что отражается на повышении однородности механических свойств в крупных кованных изделиях ответственного назначения. С увеличением массы вводимых инокуляторов скорость кристаллизации возрастает [3]. Однако, несмотря на улучшение макроструктуры слитков и отливок, использование металлического порошка в качестве инокуляторов приводит к увеличению загрязненности стали неметаллическими включениями, в основном оксидами.

На практике элементы-модификаторы нашли свое применение в различных отраслях машиностроения.

Например, в работе [4] при производстве рельсов, сталь модифицируют сплавами Fe-Si-Ca-Ba, она имеет более высокую пластичность, чем пластичность стали, модифицированной сплавами Fe-Si-Ca. В силу размерного несоответствия атомов кальция и бария с атомами железа и различия в электронном строении при их введении в сталь происходят необратимые изменения наноструктуры (кластерной структуры) расплава и приближение его к более равновесному состоянию.

В работе [5] представлено управление структурным состоянием расплава чугуна, а, следовательно, и процессом формирования заданных свойств при кристаллизации, с помощью фуллереновых наномодификаторов. Одним из свойств фуллеренов, которое кардинально изменяет взгляды на структуру жидкого чугуна, является наличие физической поверхности раздела фуллерен-расплав со всеми термодинамическими параметрами, присущими фазовым поверхностям раздела, что открывает возможности объяснения целого ряда явлений при модифицировании и кристаллизации расплавов чугуна. Наномодификатор эффективно влияет на кристаллизацию не только графитной фазы, но и на фосфидную эвтектику, и на первичное зерно чугуна, и на фазу неметаллических включений, активизируя последнюю в качестве дополнительных гетерогенных центров графитизации.

В современном мире сварочное производство занимает одно из важнейших мест в машиностроении, т.к. большинство изделий производится при помощи различных способов сварки. Поэтому становится актуальным вопрос о применении модификаторов, в том числе модификаторов с наноразмерными частицами в сварочном производстве. Хотя данное направление является новым, уже есть некоторые научные разработки в данной области.

Так в работе [6] представлены исследования по использованию в качестве модификатора бария при выплавке трубных сталей и сварке нефтегазопроводов. Введение 1-3% Ba в электродное покрытие обеспечивает высокую трещиностойкость сварных соединений, как на воздухе, так и в коррозионно-агрессивных средах. Скорость коррозии сварных металлоконструкций нефтегазопроводов снижается в 4-7 раз. При этом более высокая эффективность бария в сравнении с кальцием, достигается только за счет снижения содержания серы и фосфора.

Введение в расплав стали нанодисперсных металлических и неметаллических порошков [7], свойства которых существенно отличаются от свойств макро- и микропорошков того же химического состава, способствует модифицированию металла и вызывает перераспределение вредных примесей между границами и объемами зерен. Размер зерен при этом уменьшается, что приводит к повышению пределов текучести и прочности, увеличению пластичности и деформируемости стали, а также к снижению коэффициента трения. В качестве нанодисперсного компонента использовали порошок карбида вольфрама. Материалом, транспортирующим нанодисперсный порошок, служил порошок никеля, в который при совместной обработке в планетарной мельнице внедряли карбид вольфрама. В результате получали никелевые гранулы, в которых содержалось около 30 масс. % нанокарбидов. Введение никеля и нанокарбидов вольфрама в электродные покрытия приводит к трансформации структуры металла в модифицированный субдисперсный твердый раствор на основе Fe с остаточным аустенитом, расположенным по границам зерен. Количество неметаллических включений, которые прежде имели произвольные очертания и были неравномерно распределены в металле, сократилось на 15-20%. Такая структура металла должна способствовать повышению его

пластических свойств в условиях отрицательных температур и циклического нагружения. Изменение структуры и химического состава металла привело к увеличению его твердости на 23-25%.

В работе [8] представлена технология сварки жаропрочных никелевых сплавов с применением частиц тугоплавких соединений. Для повышения свойств металла шва было применено модифицирование металлической ванны дисперсными инокуляторами, в частности карбонитридом титана. Введение компонентов осуществляли переплавом дополнительного трубчатого электрода на никелевой основе, внутренняя полость которого заполнялась порошкообразным модификатором. В макроструктуре металла шва имеют места зерна, границы которых в основном приблизительно одинаково удалены от центра. Размер зерна при этом уменьшается до 1 – 2 мкм. Микроструктура модифицированного шва показывает, что карбиды имеют компактную округлую форму, расположены в большей части на границах зерен, что по-видимому и упрочняет их, обуславливая повышенную жаропрочность. Структура околошовной зоны имеет меньший размер зерна, что несколько повышает свойства всего сварного соединения. Таким образом исследования показали, что повышение свойств металла шва при его модифицировании связано со снижением уровня ликваций, улучшением морфологии и топографии карбидных фаз.

На данный момент уже имеется технология применения наноматериалов при высокотемпературной обработке никельхромовых сплавов при электрошлаковом литье и электрошлаковой сварке [9]. При этом возможно управление микро- и макроструктурой жаропрочных никельхромовых сплавов и их физико-механическими свойствами при помощи введения в расплав наночастиц карбонитрида титана в виде нанокристаллов, которые служат центрами кристаллизации.

Также разработана технология лазерной сварки с применением нанопорошка, позволяющая получать сварной шов с существенно улучшенными прочностными свойствами [10]. Основная идея новой представленной технологии — введение в сварной шов порошка тугоплавкого соединения (например, карбида или нитрида титана) с наноразмерными частицами. Это даёт возможность управлять процессом кристаллизации металла при сварке. Введение нанопорошка в сварной шов изменяет процесс зародышеобразования, которое происходит на наноразмерных частицах на границе контакта трёх фаз (наночастица – зародыш – расплав) и резко изменяет строение и величину (морфологию и дисперсность) растущего зерна. Структура шва вместо игольчато-дендритной становится квазиравноосной и мелкодисперсной. Сварной шов с дендритно-игольчатой структурой не столь прочен, как с мелкодисперсной. Уменьшается размер неметаллических включений, соответственно повышаются механические свойства (прочность и пластичность) металла шва, возрастает в несколько раз относительное удлинение, увеличиваются предел прочности и предел текучести.

Изучен процесс лазерной сварки с применением нанопорошковых инокуляторов [11, 12]. В качестве нанопорошковых инокуляторов использовались тугоплавкие соединения TiN, TiC, Y₂O₃, а также их смесь, плакированные хромом. Подготовленная композиция наносилась в виде суспензии на поверхность свариваемых пластин. Применение наномодификаторов позволяет повысить скорость сварки при той же мощности луча за счет увеличения коэффициента поглощения интенсивности лазерного излучения. При этом уменьшается ширина сварного шва, зона термического влияния улучшается качество соединения, измельчается структура сварного шва, существенно возрастают его механические характеристики. В работе [13] рассматривалась лазерная сварка стали с титановым сплавом. Для проведения экспериментов использовались коррозионно-стойкая сталь и титановый сплав с промежуточными вставками. Наиболее эффективной оказалась вставка на основе меди М1. При этом сварное соединение с медной вставкой обладает достаточно высокой прочностью.

Выводы

Для изготовления строительной и дорожной техники, оборудования для горно-добывающей промышленности, подъемно-транспортного оборудования и других металлоконструкций в основном используют конструкционные, легированные стали. Основным способом получения неразъемных соединений данных сталей является сварка плавящимся электродом, к недостаткам которой относятся механическая, структурная и химическая неоднородность сварного соединения. Актуальным становится вопрос применения модификаторов, а в частности наноразмерных элементов, при дуговой сварке плавящимся электродом. Это позволит управлять процессом кристаллизации металла сварочной ванны; прогнозировать структуру и свойства металла шва, а также получать равнопрочные сварные соединения.

Литература.

1. Большая советская энциклопедия. Второе издание. Т 28. – М., 1969 – 1978. – 660 с.
2. Рябчиков И.В, Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // М. Сталь. – 2007. – №6. – с. 18 – 23.
3. Задиранов А.Н., Кац А.М. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов. Из-во. РУДН, 2008. – 227 с.
4. Гольштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М: Металлургия, 1986. – 271 с.
5. Давыдов С. В. Наномодификатор как инструмент генной инженерии структурного состояния расплава чугуна – Сб. докладов Литейного консилиума №1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей» - Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006. – 40 с.
6. Дерябин А.А, Цепелев В.С., Конашков В.В., Берестов Е.Ю., Могильный В.В. Кинетическая вязкость рельсовой стали, модифицированной сплавами Fe-Si-Ca и Fe-Si-Ca-Ba. Известие высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2008. – №4. – с. 3 – 6.
7. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – с. 41 – 47.
8. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов. // Омский научный вестник. – 2009. – №3. – с. 63 – 67.
9. Жеребцов С. А. Применение наноматериалов и высокотемпературной обработки никельхромовых сплавов при электрошлаковом литье: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Новокузнецк, 2006. – 22 с.
10. Наночастицы в каждый самолет // Наука и жизнь. – 2008. – №4. – с. 8.
11. Афонин Ю. В., Черепанов А. Я., Оришич А. М., Батаев А. А., Бузов В. Г., Маликов А. Г. Лазерная сварка титана с использованием нанопорошковых инокуляторов. // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: сборник трудов 5 Международной научной - практической конференции. – Санкт – Петербург, 2008 – Т. 12 – с. 322 – 324.
12. Черепанов А. Н., Афонин Ю. В., Маликов А. Г., Оришич А. М. О применении нанопорошков тугоплавких соединений при лазерной сварке и обработке металлов и сплавов // Тяжелое машиностроение. – 2008. – №4. – с. 25 – 26.
13. Черепанов А. Н., Афонин Ю. В., Оришич А. М. Лазерная сварка стали с титановым сплавом с применением промежуточных вставок и нанопорошковых инокуляторов // Тяжелое машиностроение. – 2009. – №8. – с. 24 – 26.

ПОКРЫТИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Н.Ю. Крампит, к.т.н., доцент, С.К. Кожубеков, студент гр. 10А12

Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского

Томского политехнического университета

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Центральной задачей в современном развитии техники является повышение долговечности и надёжности узлов и деталей металлургической, химической, нефтеперерабатывающих, авиационно-космической и других отраслей техники за счет уменьшения интенсивности изнашивания и коррозии различных деталей путем нанесения покрытий газотермическим напылением. Все это тесно связано с совершенствованием материалоги технологических процессов нанесения функциональных покрытий со специальными свойствами.

К числу наиболее перспективных методов нанесения газотермических покрытий относятся плазменный и высокоскоростной газоплазменный процессы [1].

В основной комплект плазменного оборудования входят: система управления, блок газоподготовки, блок коммутации, источник питания, порошковый дозатор, охладитель, плазматрон [2,3].

Применяемые материалы – порошковые материалы из химических чистых и цветных металлов и сплавов, карбидов. Применяемые газы – азот, аргон, водород или гелий, сжатый воздух.