

На правах рукописи



ПИЧКАЛЕВА Ольга Александровна

**МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАН-НИКЕЛЬ-
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор технических наук
Красиков Сергей Анатольевич

Официальные оппоненты:

Михайлов Геннадий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), заведующий кафедрой физической химии

Цикарев Владислав Григорьевич, кандидат технических наук, ЗАО «Научно-производственное предприятие ФАН», главный инженер

Ведущая организация

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита состоится «13» февраля 2015 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «__» декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерметаллидные сплавы на основе титана, алюминия и никеля обладают повышенными эксплуатационными характеристиками. Они могут использоваться в качестве конструкционных материалов для деталей газотурбинных двигателей, как материалы защитного покрытия, характеризующегося высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также как промежуточный полупродукт – лигатура, используемый для последующего получения специальных алюминиевых и титановых сплавов.

Из известных способов производства титан-никель-алюминиевых сплавов применяется, например, брикетирование дорогостоящих чистых компонентов методами порошковой металлургии и далее брикеты для получения конечных сплавов переплавляют в вакууме. Также распространены методы внепечной металлургии получения сплавов. Однако их применение требует использования дорогостоящих тепловых добавок, не позволяет регулировать температуру и получить хорошее разделение шлаковой и металлической фаз. Для получения богатых титаном и никелем алюминиевых сплавов или лигатур, сочетающих качество и высокие технико-экономические показатели, перспективно использование технологии, где температурный режим процесса металлотермического восстановления контролируется и поддерживается как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода относительно недорогой электрической энергии. Это позволяет вести процесс в контролируемых температурных условиях, что должно влиять на увеличение полноты восстановления металла и улучшение разделения металлической и шлаковой фаз.

Необходимые для получения сплавов Ti-Al-Ni данные о термодинамических и кинетических закономерностях совместного металлотермического восстановления титана и никеля из оксидов (возможны также варианты совместного восстановления и с другими металлами, например, с молибденом),

фазовом составе и структуре образующихся при этом сплавов алюминий-титан-никель в мировой научно-технической литературе отсутствуют. Также недостаточны известные сведения о физико-химических свойствах жидких сплавов и шлаковых расплавов, образующихся в процессе протекания металлотермического процесса и влияющих на кинетику образования и разделения этих продуктов. Восполнение этих пробелов требуют проведения необходимых физико-химических исследований и использования полученных результатов для апробации металлотермического получения сплавов в условиях дополнительного подвода электрической энергии.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами Российской академии наук и программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом молодежного проекта УрО РАН «Поверхностные и объемные свойства титан-молибден-никельсодержащих алюмокальциевых оксидно-фторидных расплавов».

Цель работы: исследование и разработка металлотермического получения титан-никель-алюминиевых сплавов в условиях дополнительного подвода электрической энергии.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- теоретическое и экспериментальное изучение термодинамических и термических характеристик металлотермического восстановления металлов из оксидов никеля, титана и молибдена;
- исследование физико-химических свойств оксидных и металлических расплавов, содержащих титан, никель, молибден;
- изучение закономерностей формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе совместного алюминотермического плавления оксидов титана, никеля и молибдена в контролируемых температурных условиях;

– апробация получения титан-никель-алюминиевых сплавов в электропечах различных модификаций;

– апробация применения сплавов Ti-Al и Al-Ti-Ni в технологии плазменных покрытий.

Научная новизна:

1. Изучены термодинамические закономерности последовательного образования интерметаллических соединений при совместном алюминотермическом восстановлении титана, никеля и молибдена из оксидов.

2. Выявлены особенности образования интерметаллических соединений на начальных стадиях взаимодействия оксидов титана, никеля и молибдена с алюминием и определены термические характеристики этих процессов.

3. Экспериментально установлены закономерности формирования и разделения металлической и шлаковой фаз при совместном алюминотермического восстановления титана, никеля, молибдена из оксидов в контролируемых температурных условиях.

4. Получены новые сведения о физико-химических свойствах оксидных и металлических расплавов, содержащих алюминий, титан, никель, молибден, и проведена оценка структурных единиц в этих расплавах.

Практическая значимость работы:

1. Проведена апробация алюминотермического получения сплавов Ti-Al, Ti-Al-Ni и Ti-Al-Ni-Mo в электропечах различных модификаций.

2. Полученные экспериментально физико-химические свойства оксидных и металлических расплавов представляют ценность как справочные данные.

3. Проведено испытание сплавов Ti-Al и Ti-Al-Ni в технологии нанесения защитных покрытий методом плазменного напыления и показана перспективность использования алюминиевых сплавов на основе титана, никеля, полученных путем алюминотермического восстановления металлов, для практического применения в этой технологии.

4. Результаты исследований алюминотермического восстановления металлов и физико-химических свойств оксидных и металлических расплавов

могут быть использованы для технико-экономического обоснования при разработке новых ресурсо- и энергосберегающих технологий получения сплавов Ti-Al, Ti-Al-Ni и Ti-Al-Ni-Mo и защитных покрытий на их основе.

Методики исследования. В работе использованы современные методики проведения экспериментов и обработки данных: компьютерное моделирование с использованием программных комплексов HSC 6.1, рентгенофазового (ДРОН 2.0) и термического (Netzsch STA 409 PC) анализов, микротвердость (микротвердомер с системой анализа изображений ТНХОМЕТПРО), испытания на коррозионную стойкость (камера соляного тумана Q-FOG/SSP/600), проведенные ЗАО НПХ «ВМП».

Достоверность полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик анализа технологических исследований и обеспечивается воспроизводимостью данных на этапах лабораторных исследований и укрупненных лабораторных испытаний.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- новые сведения о термодинамике совместного алюминотермического восстановления никеля, титана и молибдена;
- новые сведения об особенностях образования интерметаллических соединений на начальных стадиях взаимодействия оксидов титана, никеля и молибдена с алюминием;
- результаты исследований физико-химических свойств титан-никель-молибденсодержащих металлических и шлаковых расплавов;
- результаты металлотермического получения алюминиевых сплавов Ti-Al, Ti-Al-Ni, Ti-Al-Ni-Mo в электропечах;
- результаты испытаний сплавов Ti-Al и Ti-Al-Ni в технологии нанесения защитных покрытий методом плазменного напыления.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (г. Екатеринбург, 2011 г.); Международной научно-технической конференции «Плазменные технологии

исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международной школе молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» (Россия, г. Казань, 2012 г.); Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (Россия, г. Москва, 2012 г.); 10-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13)» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2013 г.); Международной конференции «Современные литейные высокожаропрочные и специальные сплавы, технологии их выплавки и литья монокристаллических рабочих лопаток газотурбинных двигателей», посвященной 110-летию со дня рождения к.т.н. К.К. Чуприна (Россия, г. Москва, 2014 г.), The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy (Serbia, Bor, 2014 г.).

Личный вклад автора. Научно-теоретическое обоснование, подготовка и непосредственное участие в проведении исследований, анализ, обобщение и обработка полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них: 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК при Минобрнауки России, 1 патент, 8 статей в других журналах и сборниках научных трудов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 100 наименований, двух приложений. Материал изложен на 117 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена сущность изучаемой в диссертационной работе проблемы, обоснована актуальность темы, показаны новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ данных о металлотермическом восстановлении цветных и редких металлов. Рассмотрен способ

алюминотермического восстановления из оксидов таких металлов, как Ti, Ni и Mo. Проведенный анализ показал отсутствие данных о получении сплавов Ti-Al-Ni и Ti-Al-Ni-Mo путем совместного алюминотермического восстановления металлов. По итогам анализа сформулирована цель и определены направление и задачи исследования.

Во второй главе проведен теоретический анализ закономерностей металлотермического восстановления металлов из оксидов никеля, титана и молибдена. Термодинамическое моделирование совместного алюминотермического восстановления оксидов титана, никеля и молибдена выполняли с помощью программного пакета HSC-6.1, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. Термодинамическое моделирование выполняли для интервала температур 100 – 1800 °С и давления 1 атм. Изменение отношения алюминия к смесям рассматривали в интервале от 0 до 250 масс. %.

Температура слабо влияла на полноту и характер восстановления элементов. Наибольшее влияние оказывал фактор расхода восстановителя. Поэтому влияние расхода алюминия на распределение элементов между металлом и образующимся шлаком изучали при наиболее приемлемой по технологическим параметрам (вязкость, температура плавления продуктов плавки и др.) температуре 1600 °С.

Изменение в расчетах отношения количества алюминия к TiO_2 выявило возможность последовательного образования в сплаве соединений $AlTi$, Al_3Ti .

При изменении массового отношения алюминия к смеси $TiO_2 + Ni_2O_3$ установлена возможность последовательного образования в сплаве соединений Ni_3Ti , $NiAl$, Ni_2Al_3 , $AlTi$, Al_3Ti , $NiAl_3$. Образование тройных интерметаллидов не рассматривалось.

Изменение отношения количества алюминия к смеси $TiO_2 + Ni_2O_3 + MoO_3$ показало возможность последовательного образования в сплаве соединений $MoNi_4$, $TiAl$, Al_3Ti , Al_3Ni_2 , $NiAl$, $NiAl_3$ (рис. 1). Образование трехкомпонентных интерметаллидов здесь также не рассматривалось.

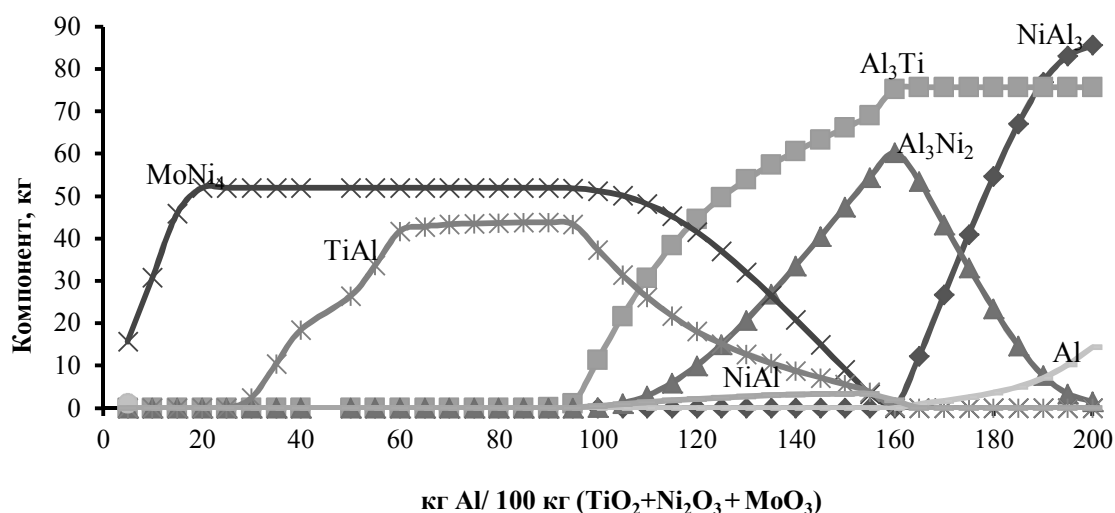


Рисунок 1. Зависимость количества выделившихся компонентов в сплаве от удельного расхода алюминия к 100 кг смеси $TiO_2 - Ni_2O_3 - MoO_3$ при температуре $1600\text{ }^\circ C$

Рассмотрение особенностей диаграмм состояний титан, никель- и молибденсодержащих систем показало, что наиболее вероятными интерметаллидными соединениями, при выбранных составах, являются: $TiAl$, $TiAl_3$, $NiAl_3$, $MoNi_4$.

Выполненное термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления Ti , Ni , Mo и анализ диаграмм состояния металлических и оксидных систем указывают на возможность и целесообразность осуществления этого процесса с образованием интерметаллических соединений. Соответственно, соотношения компонентов в шихтах должны быть ориентированы как на образование устойчивых интерметаллидов, так и на относительно легкоплавкую шлаковую композицию. При этом температуры плавления металлических и оксидных соединений не должны превышать $1400 - 1600\text{ }^\circ C$.

В третьей главе рассмотрены физико-химические свойства титан-, никель- и молибденсодержащих оксидных и металлических расплавов.

Проведено исследование температурных и концентрационных зависимостей вязкости и электропроводности оксидно-фторидных шлаковых расплавов $CaO-Al_2O_3-CaF_2$, содержащих от 5 до 25 % TiO_2 и MoO_3 .

Температурные зависимости вязкости η расплавов (рис. 2), содержащих различные добавки TiO_2 , показали, что при повышении температуры от 1517 до 1627 °С вязкость шлаков снижается от 12,3 до 0,3 Па·с. Такой вид температурных зависимостей η характерен для алюмокальциевых шлаков.

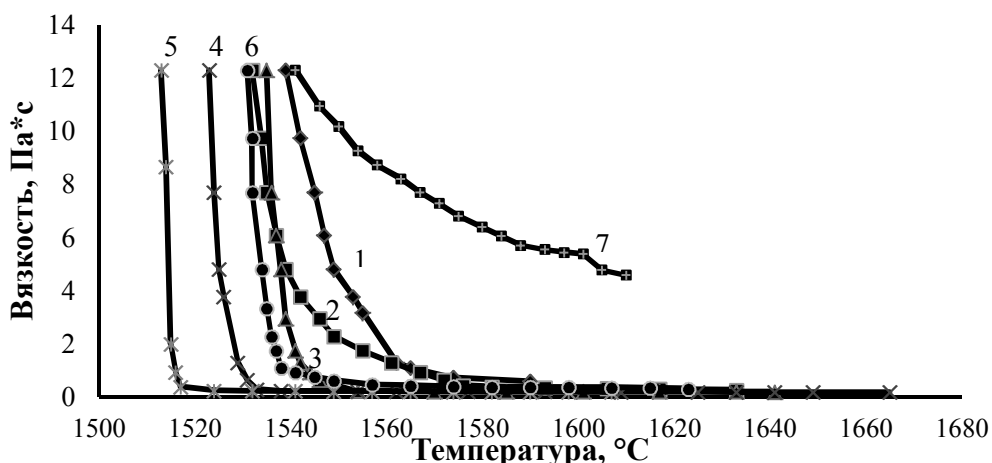


Рисунок 2. Температурные зависимости вязкости расплавов, содержащих: 0(1), 5(2), 10(3), 15(4), 20(5), 25 % TiO_2 (6), 5 % MoO_3 (7)

При добавлении в расплав 5 % MoO_3 наблюдалось значительное увеличение η . Это связано с тем, что оксид молибдена, видимо, способствует как образованию сложных комплексных соединений так и существенному повышению температуры плавления шлакового расплава. Так, например, при добавлении к базовому расплаву 10 % MoO_3 температура плавления шлака превышала 1650 °С и провести эксперименты по измерению вязкости не представилось возможным.

Полученные данные по электропроводности выявили, что при увеличении содержания в расплаве TiO_2 , несмотря на некоторое повышение при этом вязкости, наблюдался также рост электропроводности (рис. 3). Такая тенденция в изменении χ , согласно, современных представлений о строении оксидных и оксидно-фторидных расплавов, видимо, связана с участием в переносе электричества не только ионов, но и электронов.

Добавление в расплав 5 % MoO_3 снижало электропроводность расплава. При повышении температуры наблюдалось небольшое увеличение

электропроводности. Очевидно, на это повлияло существенное повышение $T_{пл}$ шлакового расплава с введением оксида молибдена и соответственно увеличение его вязкости.

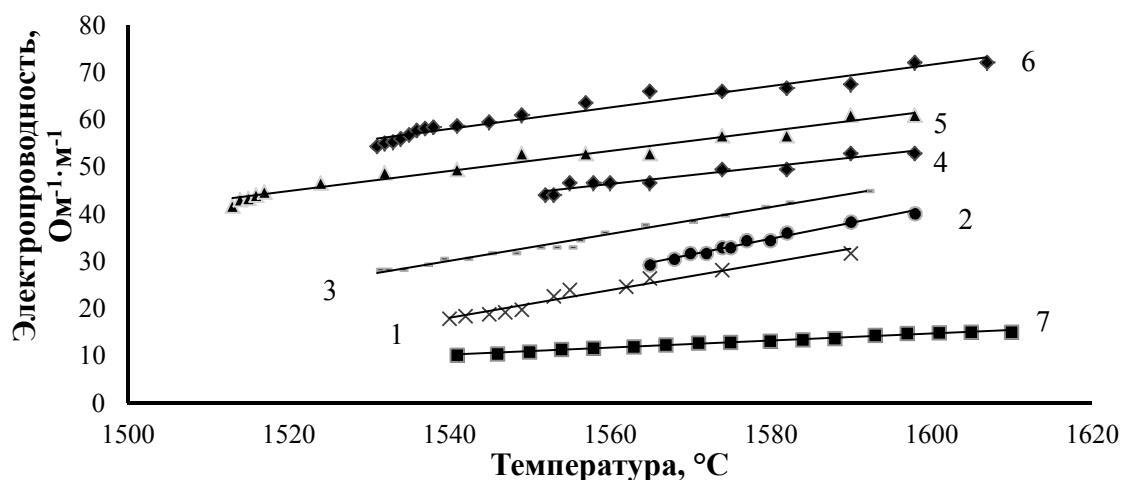


Рисунок 3. Температурные зависимости электропроводности расплавов, содержащих: 0(1), 5(2), 10(3), 15(4), 20(5), 25 % TiO_2 (6), 5 % MoO_3 (7).

Проведено исследование концентрационных и температурных зависимостей поверхностного натяжения и плотности титан- и молибденсодержащих оксидно-фторидных алюмокальциевых расплавов (для таких же составов как при изучении вязкости и электропроводности), содержащих от 4 до 25 мол. % TiO_2 , NiO и 2,8 мол. % MoO_3 .

Температурные зависимости поверхностного натяжения при добавлении TiO_2 показали снижение поверхностного натяжения расплава при увеличении температуры, что связано с ослаблением межчастичных взаимодействий в расплаве и характерно для известково-глиноземистых шлаков (рис. 4).

При добавлении в расплав MoO_3 до 2,8 мол. % наблюдалось снижение поверхностного натяжения и увеличение плотности до значений, близких к значениям этих свойств при аналогичных добавках TiO_2 . При добавлении к базовому расплаву 5,7 мол. % MoO_3 температура плавления шлака превышала $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и провести эксперименты по измерению поверхностного натяжения и плотности не представилось возможным, так как в исследуемом диапазоне температур расплав был гетерогенным.

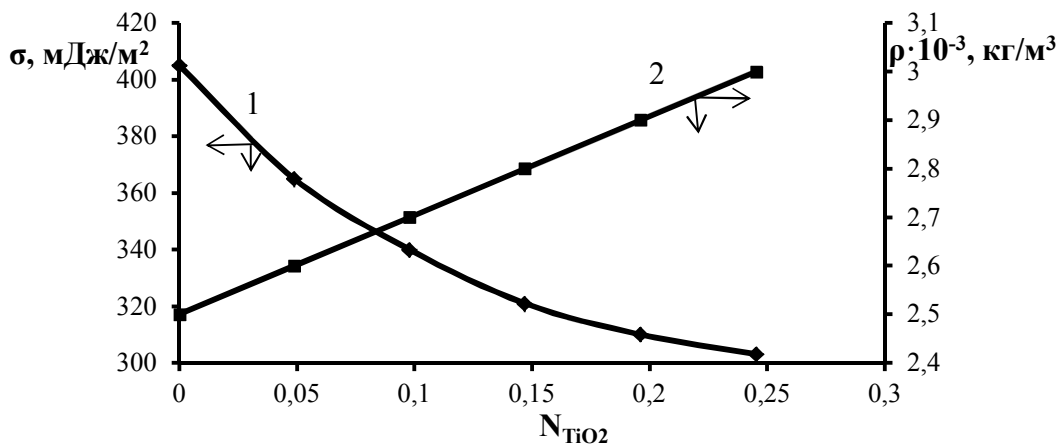


Рисунок 4. Влияние концентрации TiO_2 на поверхностное натяжение (1) и плотность (2) оксидно-фторидного расплава при 1600 °C

При добавлении NiO поверхностное натяжение оксидно-фторидного расплава увеличивалось (рис. 5). Такое изменение поверхностного натяжения при добавлении в оксидный шлак NiO аналогично влиянию на поверхностное натяжение добавок FeO . Оксид никеля, также как и оксид железа, является основным оксидом и, соответственно, его введение в расплав будет приводить к усилению межчастичных взаимодействий в поверхностном слое.

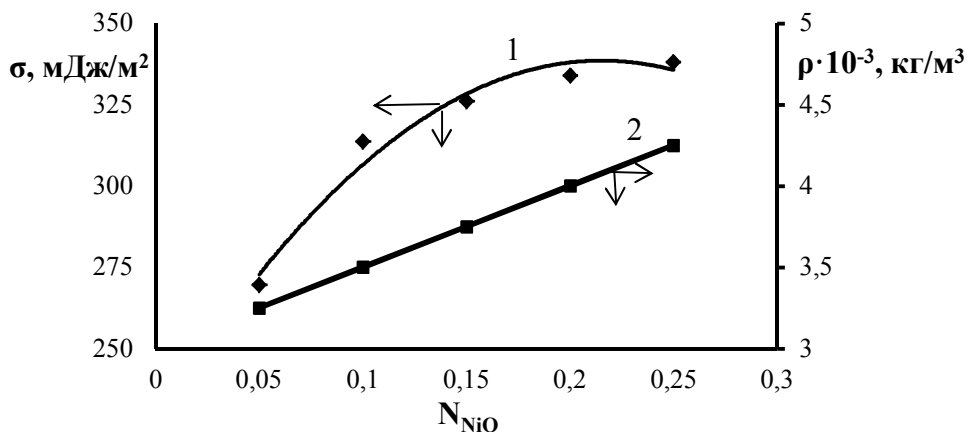


Рисунок 5. Влияние концентрации NiO на поверхностное натяжение (1) и плотность (2) оксидно-фторидного расплава при 1600 °C

Результаты измерения плотности расплавов при добавлении TiO_2 хорошо согласовались с данными по исследованию поверхностного натяжения (рис. 4). Результаты показали, что плотность линейно увеличивалась с ростом концентрации TiO_2 , а зависимость плотности от концентрации диоксида титана

была близка к аддитивной. Согласно существующим модельным представлениям это свидетельствует о небольших величинах энергии взаимодействия TiO_2 с другими компонентами расплава.

С ростом концентрации NiO величины плотности линейно увеличивались (рис. 5). Добавки NiO более существенно влияли на увеличение плотности шлакового расплава, чем введение диоксида титана.

При введении в шлаки от 5 до 25 масс. % оксидов титана значения плотности, поверхностного натяжения, вязкости и электропроводности для всех составов находились в рамках технологически допустимых пределов. Это позволяет рекомендовать полученные результаты о физико-химических свойствах титансодержащих шлаковых расплавов для использования при разработке технологий получения титан-алюминиевых сплавов в условиях электропечи.

Проведено исследование концентрационных и температурных зависимостей поверхностного натяжения и плотности сплавов Ti-Al и Ti-Al-Ni-Mo, полученных в результате алюминотермического восстановления металлов. Составы сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов, масс. %

Сплав	Al	Ti	Ni	Mo
Ti-Al	42,2	57,5	-	-
Ti-Al-Ni-Mo	54,7	13,6	18,8	9,8

Полученные результаты выявили, что поверхностное натяжение и плотность металлических расплавов с увеличением температуры линейно уменьшаются, а Ni и Mo способствуют снижению температурного коэффициента поверхностного натяжения (рис. 6 и 7).

Проведенные оценочные расчеты межфазного натяжения и работы адгезии показали, что при осуществлении металлотермического процесса можно прогнозировать улучшение отделения сплава Ti-Al от шлака с введением в металлический расплав Ni и Mo.

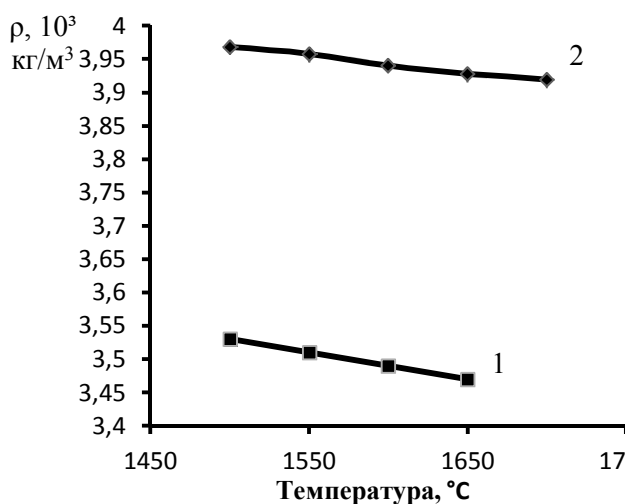


Рисунок 6. Зависимость плотности сплавов Ti-Al (1) и Ti-Al-Ni-Mo (2) от температуры

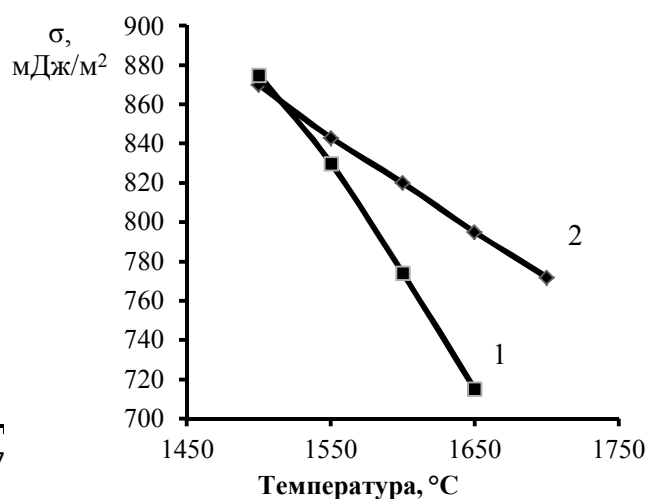


Рисунок 7. Зависимость поверхностного натяжения сплавов Ti-Al (1) и Ti-Al-Ni-Mo (2) от температуры

В четвертой главе исследовали кинетику алюминотермического восстановления металлов и термические характеристики методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для подтверждения полученных результатов проводили рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов дифференциально-термических (ДТА) экспериментов.

Результаты исследований ДТА систем $TiO_2 - Al$, $TiO_2 - NiO - Al$, $TiO_2 - NiO - MoO_3 - Al$ выявили эндотермические эффекты при температуре 659 °C, вызванные плавлением алюминия.

При алюминотермическом взаимодействии в системе $TiO_2 - Al$ обнаруженный экзотермический эффект при температуре 1190 °C соответствовал образованию соединения Al_3Ti .

В системе $TiO_2 - NiO - Al$ взаимодействие характеризовалось экзотермическим эффектом при температуре 1306 °C, что соответствовало образованию интерметаллида Ni_2Al_3 .

При алюминотермическом взаимодействии в системе $TiO_2 - NiO - MoO_3 - Al$ обнаруженные экзотермические эффектом при температурах 995 и 1078 °C отвечали образованию соединений Al_6MoTi и Al_3Ni_2 , соответственно.

Полученные результаты согласовались с расчетами, выполненными методом термодинамического моделирования.

В пятой главе экспериментально изучали закономерности формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе металлотермического плавления шихт.

При металлотермическом получении сплавов в лабораторной печи сопротивления шихты массой 100 – 250 г плавил в корундовых тиглях и затем после выдержки при температурах 1600 – 1650 °С в течение 15 – 20 минут тигель с расплавом извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

В экспериментах по металлотермическому получению сплавов Ti-Al использовали шихты, содержащие TiO₂, CaO, CaF₂, Al и ориентированные на образование интерметаллических соединений Ti_xAl_y. Изменение в шихтах соотношений TiO₂ : Al от 1:1,5 до 1:0,87 позволило получить сплавы, в которых, согласно данным РФА, основными фазами были наиболее термодинамически устойчивые интерметаллические соединения TiAl₃, TiAl, Ti₂Al, соответственно (табл. 2). Использование восстановителя-алюминия в виде крупки 0,1 – 0,3 мм (опыт 2) вместо порошка с размерами менее 0,1 мм и применение предварительного таблетирования шихт (опыт 4) под давлением 100 – 150 атм практически не отразилось на показателях процесса.

Таблица 2. Показатели плавок сплавов Ti-Al в печи сопротивления

№ опы-тов	TiO ₂ :Al в шихте	Содержание элементов в сплаве, %					Ti в шлаке, %	Идентифицированные РФА фазы в сплаве
		Ti	Al	O	N	TiO ₂		
1	1 : 1,50	34,5	64,3	0,11	0,02	-	1,15	TiAl ₃ , Al
2	1 : 0,83	59,5	36,0	0,31	0,03	<0,1	0,60	TiAl
3	1 : 0,60	67,3	26,4	0,16	0,07	-	1,19	Ti ₂ Al, TiAl
4	1 : 0,87	80,1	18,8	-	-	-	0,82	Ti ₂ Al

Остаточное содержание титана в конечных шлаках не превышало 1,2 %, а переход титана в металл, в целом, составлял более 95 %. Результаты экспериментов показали, что применение шихт, ориентированных на образование в металле интерметаллических соединений Ti_xAl_y, позволяет

достигать высокой степени извлечения титана из шлака и получать сплавы с низким содержанием неметаллических включений.

В экспериментах по металлотермическому получению сплавов Ti-Al-Ni были использованы шихты, содержащие TiO_2 , Ni_2O_3 , CaO, CaF_2 , Al и ориентированные на образование интерметаллических соединений Ti_xAl_y , Ti_xNi_y , Ni_xAl_y , а также тройных интерметаллических соединений (табл. 3). Изменение в шихтах соотношений $TiO_2 : Al : Ni_2O_3$ от 1 : 0,45 : 0,45 до 1 : 0,72 : 0,72 позволило получить сплавы, в которых, согласно данным РФА, основными фазами были интерметаллические соединения $TiAl_3$, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 и тройное соединение $Al_{2,3}NiTi$ ($Al_{68,73}NiTi_{0,76}$).

Таблица 3. Показатели плавов Ti-Al-Ni в печи сопротивления

№ опы- тов	Al:TiO ₂ :Ni ₂ O ₃ в шихте	Содержание элементов в сплаве, %				Содержание в шлаке, %		Идентифи- цированные РФА фазы в сплаве
		Al	Ti	Ni	O	Ti	Ni	
1	1 : 0,45 : 0,45	53,4	16,17	27,0	0,075	1,50	0,49	TiAl ₃ , NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ , Al _{2,3} NiTi
2	1 : 0,72 : 0,72	36,8	21,52	38,36	0,46	1,76	0,40	Ni ₂ Al ₃ , Al _{2,3} NiTi

При получении сплава с основой Ti-Al-Ni в экспериментах было достигнуто достаточно хорошее разделение металлической и шлаковой фаз. В полученных сплавах зафиксировано низкое содержание кислорода и азота, что может свидетельствовать о незначительном присутствии в металле неметаллических оксидных и нитридных включений. Остаточное содержание титана и никеля в конечных шлаках не превышало 1,76 и 0,49 %, соответственно, а переход титана и никеля в металл составлял более 93 %.

В экспериментах по металлотермическому получению сплавов Ti-Al-Ni-Mo использовали шихты, содержащие TiO_2 , Ni_2O_3 , MoO_3 , CaO, CaF_2 , Al и ориентированные на образование интерметаллических соединений Ti_xAl_y , Ti_xNi_y , Mo_xTi_y , Ni_xAl_y , Mo_xAl_y , Mo_xNi_y , а также тройных интерметаллидных соединений. Соотношение компонентов в шихте $TiO_2 : Al : Ni_2O_3 : MoO_3$ равное

1 : 0,35 : 0,35 : 0,20 позволило получить сплавы, в которых, согласно данным РФА, основными фазами были интерметаллическое соединение Ni_2Al_3 и тройное соединение Al_6MoTi (табл. 4).

Таблица 4. Показатели плавов Ti-Al-Ni-Mo в печи сопротивления

№	Al:TiO ₂ : Ni ₂ O ₃ : MoO ₃ в шихте	Содержание элементов в сплаве, %						Содержание в шлаке, %			Иденти- фициро- ванные РФА фазы в сплаве
		Ti	Al	Ni	Mo	O	N	Ti	Ni	Mo	
1	1 : 0,35 : 0,35 : 0,20	13,5	54,7	18,75	9,80	0,072	0,011	1,58	0,72	0,51	Ni_2Al_3 , Al_6MoTi

При получении молибденсодержащего сплава было достигнуто достаточно хорошее разделение металлической и шлаковой фаз. В сплавах Ti-Al-Ni-Mo также как и в сплавах Ti-Al-Ni зафиксировано низкое содержание кислорода и азота, что, соответственно, свидетельствует о незначительном присутствии в металле неметаллических оксидных и нитридных включений.

Остаточное содержание титана, никеля и молибдена в конечных шлаках не превышало 1,58, 0,72 и 0,91 %, соответственно, а переход титана, никеля и молибдена в металл составлял более 92, 87 и 82 % соответственно.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что применение шихт, ориентированных на образование в металле интерметаллических соединений, позволяет достигать высокой степени извлечения титана, никеля и молибдена при их совместном восстановлении из шлаковых расплавов и получать сплавы с низким содержанием неметаллических включений.

Результаты, полученные в экспериментах на печи сопротивления, были проверены при плавках аналогичных шихт в двухэлектродной дуговой электропечи (табл. 5 и 6).

Результаты химического и фазового анализа (табл. 5 и 6), а также расчеты по извлечению титана в сплав достаточно хорошо коррелируют с данными, полученными при плавках на печи сопротивления. Следует отметить, что даже при не очень благоприятной для теплового режима квадратной конфигурации

сечения футеровки печи, было получено достаточно хорошее разделение металла и шлака. Общие затраты электроэнергии на плавку 1,5 кг шихты составили около 2,2 кВт.

Таблица 5. Соотношение компонентов в шихтах (%) и показатели плавок

№ опытов	TiO ₂ : Al	Разделение металла и шлака	Извлечение Ti в сплав, %
1	1 : 0,80	Удовлетворительное	> 90,0
2	1 : 0,83	Хорошее	> 90,0

Таблица 6. Химический состав продуктов плавки в электропечи, масс. %

№ опытов	Продукты				Идентифицированные РФА фазы
	Сплав			Шлак	
	Ti	Al	O	Ti	
1	63,2	34,6	0,16	0,62	AlTi
2	62,4	36,7	0,11	0,81	AlTi

Порошки сплавов Ti-Al и Ti-Al-Ni (табл. 3), полученные металлотермическим способом, апробированы в технологии нанесения покрытий плазменным способом. В опытах по плазменному напылению получили достаточно равномерный слой покрытий толщиной 50 – 100 мкм на всей площади обрабатываемых в атмосфере воздуха стальных пластинок толщиной 3 мм.

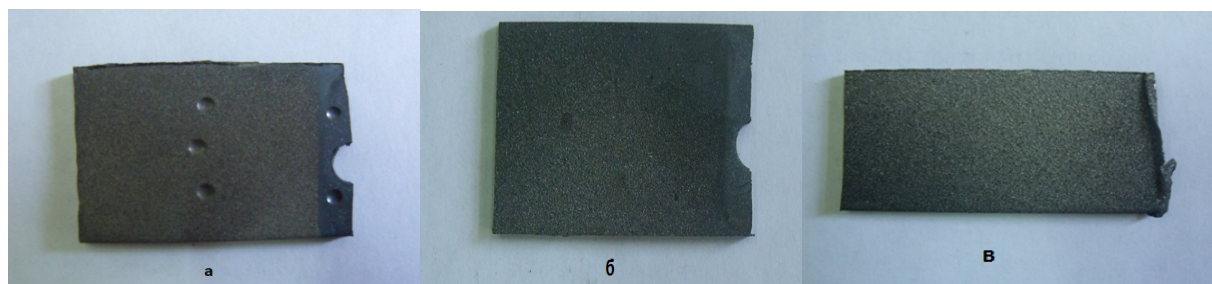


Рисунок 8. Образцы с покрытием Ti-Al (а) и Ti-Al-Ni (б – сплав № 2, в – сплав № 3, табл. 3)

При изучении механических и коррозионных свойств исследования микротвердости покрытий показало, что их величины составляли 700–1000 HV,

что в 5–7 раз превышало микротвердость основного материала стальной основы.

Коррозионные свойства покрытий определяли по их стойкости к воздействию соляного тумана. Испытания проводили в камере соляного тумана Q-FOG/SSP/600 по стандартному испытательному тесту ASTM B117, который заключается в непрерывном распылении солевого тумана в течение заданного времени. Для создания солевого тумана использовали 5 % водный раствор NaCl, с рН 6.5–7.2. Температура испытаний составляет 350 °С. Продолжительность испытаний – до появления видимых разрушений покрытий.

Комбинированные покрытия, состоящие из плазменного покрытия на основе сплава, содержащего титан, и покрывного слоя ЦИНЭП показали следующие результаты: первые разрушения на образцах со сплавом Ti-Al-Ni состава № 2 и сплавом Ti-Al появились приблизительно в одно и то же время – 1000 и 836 ч соответственно. Но наиболее интенсивно коррозия развивалась на образце со сплавом Ti-Al-Ni состава № 2. Лучшими защитными свойствами характеризовалось покрытие на образце со сплавом Ti-Al-Ni с составом №1. Разрушение этого образца началось после 1706 ч выдержки.

Таким образом, выполненные исследования показали принципиальную возможность получения и использования для плазменного напыления порошков на основе Ti-Al и Ti-Al-Ni с применением технологии предварительного получения сплавов металлотермическим способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена последовательность образования интерметаллических соединений в системах Ti-Al, Ti-Al-Ni и Ti-Al-Ni-Mo при алюминотермическом восстановлении металлов из оксидов. Выявлено, что на начальной стадии взаимодействия в смеси $TiO_2 + Al$ происходит образование интерметаллического соединения Al_3Ti , а затем формируются другие алюминиды титана. В процессе совместного алюминотермического восстановления титана и никеля преобладающим является образование интерметаллида Ni_2Al_3 .

Алюминотермическое взаимодействие в системе $\text{TiO}_2 - \text{NiO} - \text{MoO}_3 - \text{Al}$ характеризуется на начальной стадии образованием интерметаллического соединения Al_6MoTi , а затем формируется соединение Al_3Ni_2 .

2. Получены новые экспериментальные и теоретические данные о физико-химических свойствах оксидно-фторидных алюмокальциевых шлаковых расплавов, содержащих от 5 до 25 масс. % TiO_2 , MoO_3 и NiO . Установлено, что с увеличением добавок TiO_2 наблюдается увеличение интервала кристаллизации расплава, а добавки MoO_3 способствуют резкому увеличению значений вязкости и уменьшению электропроводности.

С увеличением содержания TiO_2 , MoO_3 наблюдается уменьшение поверхностного натяжения и увеличение плотности шлака; напротив, добавки NiO способствуют увеличению поверхностного натяжения и росту плотности. Результаты исследований физико-химических свойств свидетельствуют о комплексобразующем характере поведения титана и молибдена в оксидно-фторидных алюмокальциевых расплавах.

3. При введении в шлаки от 5 до 25 масс. % оксидов титана, молибдена и никеля значения плотности, поверхностного натяжения, вязкости и электропроводности для всех составов находятся в рамках технологически допустимых пределов. Это позволяет рекомендовать полученные результаты о физико-химических свойствах таких шлаковых расплавов для использования при разработке технологий получения сплавов Ti-Al , Ti-Al-Ni и Ti-Al-Ni-Mo в условиях электропечного процесса.

4. Экспериментальные значения поверхностного натяжения и плотности металлических расплавов Ti-Al и Ti-Al-Ni-Mo с увеличением температуры линейно уменьшаются, а Ni и Mo способствуют снижению температурного коэффициента поверхностного натяжения. Оценочные расчеты межфазного натяжения и работы адгезии в совокупности с данными по плотности показывают, что при осуществлении металлотермического процесса можно прогнозировать улучшение отделения сплава Ti-Al от шлака с введением в металлический расплав Ni и Mo .

5. Применение шихт, ориентированных на образование интерметаллических соединений позволяет извлекать более 90 % титана, никеля и молибдена из шлака в металл и получать сплавы Ti-Al, Ti-Al-Ni, Ti-Al-Ni-Mo с низким содержанием неметаллических включений при алюминотермическом восстановлении металлов из оксидов в электропечном процессе. Предложенный способ металлотермического получения титан-никель-алюминиевых сплавов в условиях регулируемого температурного режима характеризуется снижением ресурсо- и энергосбережения в сравнении с внепечным процессом и перспективен для промышленного применения.

6. Полученные алюминотермическим способом сплавы Ti-Al и Ti-Al-Ni характеризуются высокими механическими и коррозионными свойствами при их использовании в технологии нанесения защитных покрытий методом плазменного напыления, что указывает на перспективность их использования в качестве защитных материалов.

7. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при разработке новых технологий сплавов и защитных покрытий на предприятиях ФГУП ВИАМ, ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», ОАО «УРАЛПРЕДМЕТ».

Основное содержание работы изложено в печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Красиков, С. А. Металлотермическое получение сплавов титан-алюминий в контролируемых температурных условиях [Текст] / С. А. Красиков, А. Л. Надольский, А. А. Пономаренко, О. А. Ситникова, С. В. Жидовинова // Цветные металлы. – 2012. – № 6. – С. 68–71.

2. Ситникова, О. А. Влияние оксидов титана и молибдена на вязкость и электропроводность оксидно-фторидных шлаков [Текст] / О. А. Ситникова, С. А. Красиков, С. А. Истомин, В. В. Рябов, А. А. Пономаренко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2012. – № 6. – С. 10–14.

3. Sitnikova, O. A. Influence of Titanium and Molybdenum Oxides on the Surface and Bulk Properties of Oxide–Fluoride Slags [Текст] / O. A. Sitnikova, A. A.

Ponomarenko, S. A. Krasikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – V. 54. – № 5. – P. 355–358.

4. Krasikov, S. A. Phase formation during the carbothermic reduction of eudialyte concentrate [Текст] / S. A. Krasikov, A. G. Upolovnikova, O. A. Sitnikova, A. A. Ponomarenko, S. N. Agafonov, S. V. Zhidovinova, D. V. Maiorov // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – Issue 7. – P. 482–485.

В других изданиях:

5. Ситникова, О. А. Получение и применение сплавов алюминий-титан-никель для технологии плазменного напыления [Текст] / О. А. Ситникова, А. А. Пономаренко, С. А. Красиков, С. А. Ильиных // Международная научная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов»: сборник материалов конференции. – Казань, 2012. – С. 201–202.

6. Красиков, С. А. Получение и применение титан-никельсодержащих сплавов в технологии нанесения плазменных покрытий [Электронный ресурс] / С. А. Красиков, С. А. Ильиных, В. А. Крашанинин, А. А. Пономаренко, О. А. Ситникова, С. В. Жидовинова, Б. Р. Гельчинский // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». – Москва, 2012. – 1У.18. – (CD-ROM).

7. Ситникова, О. А. Особенности получения сплавов Ti–Al–Ni [Электронный ресурс] / О. А. Ситникова, А. А. Пономаренко, С. А. Красиков // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». – Москва, 2012. – 1С.51. – (CD-ROM).

8. Ситникова, О. А. Поверхностное натяжение и плотность алюмокациевых оксидно-фторидных расплавов, содержащих титан и молибден [Текст] / О. А. Ситникова, А. А. Пономаренко, С. А. Красиков // Труды 10-й

Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13), 25–29 июня, 2013. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 239–243.

9. Красиков, С. А. Использование алюминиотермического восстановления при переработке эвдиалитового концентрата [Текст] / С. А. Красиков, А. А. Пономаренко, С. Н. Агафонов, О. А. Ситникова, С. В. Жидовинова, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров // Материалы 2-й Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции», 3–6 июня, 2013. – Апатиты, 2013. – С. 80–81.

10. Ильиных, С. А. Фазообразование при металлотермическом получении сплавов Al-Ti-Ni-Mo [Текст] / С. А. Ильиных, С. А. Красиков, А. А. Пономаренко, О. А. Ситникова, Б. Р. Гельчинский, В. А. Крашанинин // Сборник трудов 13-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий», 3–7 июня, 2013. – Киев, 2013. – С. 116–118.

11. Ведмидь, Л. Б. Исследование фазообразования интерметаллида Ti, Ni и Al в условиях неизотермического отжига [Текст] / Л. Б. Ведмидь, С. А. Красиков, О. А. Ситникова, С. В. Жидовинова // Сборник трудов «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов» («Урал-М»), 4 декабря, 2013. – Екатеринбург, 2014. – С. 26–29.

12. Ситникова, О. А. Взаимодействие оксидов титана, молибдена и никеля с алюминием в условиях неизотермического нагрева [Текст] / О. А. Ситникова, С. А. Красиков, Л. Б. Ведмидь, С. В. Жидовинова // Сборник трудов «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов» («Урал-М»), 4 декабря, 2013. – Екатеринбург, 2014. – С. 30–32.

13. Пат. 2485194 Российская Федерация, МПК С22С1/02. Способ получения титаноалюминиевого сплава из оксидного титансодержащего материала [Текст] / Красиков С. А., Надольский А. Л., Ситникова О. А., Пономаренко А. А.; заявитель и патентообладатель Институт металлургии УрО РАН (RU). – № 2012104965/02; заявл. 13.02.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

