

УДК 621.793.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ ТОМТОРСКОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

© 2018 А.К. Кычкин, Г.Г. Винокуров, Н.Ф. Стручков

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 14.06.2018

В статье приведены результаты исследований электрометаллизационных покрытий из порошковых проволок с модифицирующими добавками комплексного концентрата месторождения редкоземельных металлов. Показана перспективность применения комплексного концентрата с редкоземельными элементами из месторождений Республики Саха (Якутия) в качестве модифицирующих добавок для получения покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами. *Ключевые слова:* порошковая проволока, модификатор, комплексный концентрат, редкоземельные элементы, электродуговая металлизация, структура, микротвердость, сканирующая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес и стратегическую важность для современного мирового промышленного производства представляют редкоземельные химические элементы. Редкоземельные элементы и их химические соединения широко применяются в инновационных исследованиях и практических технологиях в металлургии, атомной энергетике, оптике, медицинской, химической и стекольной промышленности, производстве телекоммуникационного оборудования, электроники, лазерной техники и других областях.

За последние десятилетия общепринятая группа т.н. «редких» элементов менялась, в ней отмечены более 50 известных на сегодняшний день химических элементов. Например, сравнительно недавно к ним относились титан, ванадий, вольфрам, молибден, олово и даже инертные газы. В настоящее время в число «редких» входят 35 элементов, включающих группы редких металлов (литий, бериллий, цирконий, тантал, ниобий и др.) и редкоземельных элементов (лантаноиды, иттрий и скандий).

Несмотря на их название, редкоземельные элементы не всегда являются редкими по своей суммарной массе, иногда они широко распространены в земной коре. Однако их кон-

центрация в рудах, как правило, настолько низка, что это ограничивает возможности экономически эффективного извлечения и обогащения этих веществ для переработки и использования. Некоторые редкоземельные элементы накапливаются в качестве побочного продукта добычи более распространенной руды, содержащей, например, медь, золото, уран, фосфаты и железо. Но даже малые количества этих веществ при промышленном производстве позволяют получать уникальные по свойствам и качеству технические продукты и изделия из них.

Уникальные физические и химические характеристики редкоземельных элементов делают их привлекательными для использования в ряде традиционных и инновационных направлений производства. Например, сплавы некоторых редкоземельных элементов являются главным компонентом сильных постоянных магнитов, остро востребованных в широком спектре высокотехнологичной продукции. Эти направления конечного использования варьируются от автомобильных катализаторов дожигания выбросов из двигателей внутреннего сгорания до сотовых телефонов, дисплеев мониторов, микроэлектроники и медицинских приборов. Редкоземельные элементы также имеют огромное значение для производства оборонной продукции, реактивных двигателей и спутниковых систем.

Комплексное использование шлиховых концентратов россыпных месторождений с целью включения их в технологический процесс непосредственно - без предварительного выделения чистых компонентов, может стать одним из перспективных направлений в области получения широкого спектра многокомпонентных металлических и керамических порошковых

Кычкин Анатолий Константинович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: kychkinplasma@mail.ru

Винокуров Геннадий Георгиевич, кандидат технических наук, заведующий сектором, ведущий научный сотрудник. E-mail: g.g.vinokurov@diptn.ysn.ru

Стручков Николай Федорович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: struchkov_n@rambler.ru

материалов [1]. Наличие в концентратах многочисленных и разнообразных минеральных ассоциаций позволяет рассчитывать, что, используя различные способы физико-химической и механической обработки концентратов, можно будет минуя ряд промежуточных операций при минимальных затратах получать композиционные порошки для создания на их основе (или с их участием) новых конструкционных, электродных, наплавочных и других материалов [2].

В литературе широко освещены вопросы влияния модифицирования редкоземельными металлами (РЗМ) на механические и коррозионные свойства сплавов и сталей. [3,4]. Как показывают исследования, комплексное легирование стали редкоземельными элементами положительно сказывается на повышении характеристик прочности, вязкости и пластичности. Редкоземельные элементы, вводимые в сталь в определенном сочетании, оказывают значительно большее влияние на свойства стали, чем другие известные легирующие элементы. Однако, исследования также показывают, что при некотором сочетании легирующих элементов одни из них усиливают, а другие, наоборот, ослабляют эффект влияния редкоземельного элемента [4]. В то же время проводится поиск новых способов комплексного использования минерального сырья и разработка сварочных материалов на основе концентратов и отходов горнорудного производства [5,6].

Минерально-сырьевая база редкоземельных металлов России (прежде всего Сибири и Дальнего Востока) по объему и качеству сырья, экономическим, геологическим и горнотехническим параметрам является уникальной. Как показывает анализ, российские запасы редкоземельных металлов составляют 30% мирового уровня. В настоящее время наиболее перспективным неразрабатываемым (подготовленным для проведения аукциона или конкурса) объектом является сверхкрупное месторождение Томтор (Западная Якутия). Перечень товарных продуктов, получаемых в результате гидрометаллургического передела комплексных руд Томторского месторождения предопределяет весьма широкую сферу их потребления, в том числе на передовых направлениях научно-технического прогресса (металлургическое производство, электроника, машиностроение, новые материалы и др.). По ряду товарных продуктов, с учетом их последующей переработки и получения новых материалов с уникальными свойствами руды Томтора могут иметь стратегическую значимость.

В данной работе в качестве объектов сравнительного исследования выбраны электрометаллизационные покрытия из разработанных опытных порошковых проволок, модифицированных комплексным концентратом Томтор-

ского редкоземельного месторождения Республики Саха (Якутия).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования в работе проводились на основе методологии, заключающейся в последовательном прохождении и изучении всех этапов: от выбора компонентов порошкового материала до получения образцов готовых покрытий. При этом использовалась методика исследования покрытий, использованная в ранее проведенных работах Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН [7-9].

Поскольку для технических целей целесообразно исключение дорогостоящего разделения редкоземельных металлов, поэтому в качестве модифицирующей добавки использованы концентраты, полученные из проб Томторского месторождения щелочным разложением с выведением фосфора и экстракцией редкоземельных металлов. В таблице 1 приведен состав основных оксидов комплексного концентрата Томторского месторождения. Исследования проб проведены на спектрометре SRS 3400 (с программным обеспечением SPECTRAplus) методом рентгенофлуоресцентного анализа. В данной таблице не приведены соединения с низким содержанием (<1 % масс.).

Полученные концентраты были подвергнуты измельчению и отсеvu на фракции с дисперсностью, которая соответствует принципу структурного и размерного состояния. Для получения упрочняющих карбидных и боридных фаз, обладающих высокой износостойкостью, и обеспечения гетерогенной структуры пластичной металлической матрицы покрытий в состав порошковой шихты также были введены порошки оксида алюминия, феррохромбора и карбида кремния. В качестве основной матрицы выбран промышленный износостойкий порошок ПР-Н70Х17С4Р4 (ПГСП-4, ТУ-14-1-3785-84).

Опытные порошковые проволоки представляют собой оболочки из малоуглеродистой стали Ст08кп, заполненные порошковой шихтой с размерами частиц 40-100 мкм; коэффициенты заполнения составляют 0,28-0,3. В таблице 2 приведены составы подготовленных порошковых шихт для опытных проволок, из которых получены покрытия для исследований.

Покрытия получены на установке электродуговой металлизации ЭДУ-500 при следующих технологических режимах напыления: ток дуги $I=200-300$ А, напряжение $U=40-70$ В, давление $P=7-7,5$ атм., дистанция напыления $L=130$ мм. Технологические режимы нанесения покрытия выбраны исходя из условий устойчивости дуги и надежности работы по ресурсу применяемого металлизатора. Покрытия были нанесены на стальные подложки, предварительно обработан-

Таблица 1. Состав основных соединений проб комплексного концентрата Томторского месторождения редкоземельных металлов (в масс. %)

Compound Formula	nZ	Concentration					
		№1	№2	№3	№4	№5	№6
CaO	20	7,19	7,02	7,08	1,69	1,57	1
TiO ₂	22	15	14,8	14,8	21,2	20,4	13,2
MnO	25	1,31	1,29	1,25	1,33	1,27	0,738
Fe ₂ O ₃	26	26,33	25,32	24,73	30,4	28,99	16,73
SrO	38	3,37	4,04	4,01	2,49	2,95	1,97
Nb ₂ O ₅	41	5,03	6,24	6,27	10,95	13,56	9,492
BaO	56	4,84	4,65	4,85	4,12	3,93	3,15
La ₂ O ₃	57	9,06	8,91	9,24	4,23	4,12	3,42
CeO ₂	58	11,8	11,8	11,7	13,6	13,6	9,16
Nd ₂ O ₃	60	5,75	5,45	5,7	3,05	3,01	2,26
		TR	TR	TR	TR	TR	TR
		30,623	30,751	31,03	22,929	26,888	15,449

ные на пескоструйной камере с целью очистки поверхности напыления и придания необходимой шероховатости для достаточного сцепления.

Для сравнительного исследования микроструктуры, элементного состава и свойств были изготовлены поперечные металлографические шлифы покрытий. Металлографические исследования структуры проведены на микроскопе «Neophot-32» (Германия); элементный состав покрытий исследовался на растровом электронном микроскопе Hitachi™ 3030, оснащенный EDS анализатором XFlash 6 и на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-7800F LV. Микротвердость покрытий измерена на микротвердомере «ПМТ-3М» при нагрузке на индентор 100 г. Обработка экспериментальных статистических данных и построение диаграмм проводилась в программной среде MSOffice Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОКРЫТИЙ

На рис. 1 приведены изображения структуры полученных образцов покрытий. Как видно из металлографических изображений, формирова-

ние структуры покрытия происходит наложением расплавленных частиц оболочки и порошковой набивки проволоки. Покрытия имеют характерную структуру газотермического покрытия, состоящую из неоднородных чередующихся широких слоев, тонких прослоек и отдельных частиц различных форм. Толщина слоев покрытий достигает до ~ 40 мкм, а размеры отдельных частиц до ~ 25-30 мкм. Границы между покрытиями и материалом подложек имеют волнообразную форму, в переходной зоне к металлу основы выявлена полоса промежуточного слоя, расплавленного напыляемым материалом. Наличие большого количества легирующих элементов (таблица 2) определяет возникновение большого количества фаз, четко различающихся на металлографических шлифах по степени травления.

На сканирующих микроскопах был проведен элементный анализ полученных электрометаллизационных покрытий. Как показывает анализ полученных результатов, распределение основных и легирующих элементов относительно равномерное, наблюдается локальное расположение некоторых элементов в структуре покрытий.

На рисунке 2 показаны результаты исследования элементного состава электрометаллиза-

Таблица 2. Составы шихты порошковых проволок, масс. %

№ состава	Порошок ПГСП-4	Концентрат Томторского месторождения	Модификатор SiC	Лигатура ФХБ-1	Порошок Al ₂ O ₃
1	97	3	--	--	--
2	94	6	--	--	--
3	91	9	--	--	--
4	41,24	8,25	0	41,24	9,28
5	45,05	1,8	3,6	40,54	9,01
6	34,6	--	18,69	38,06	8,65

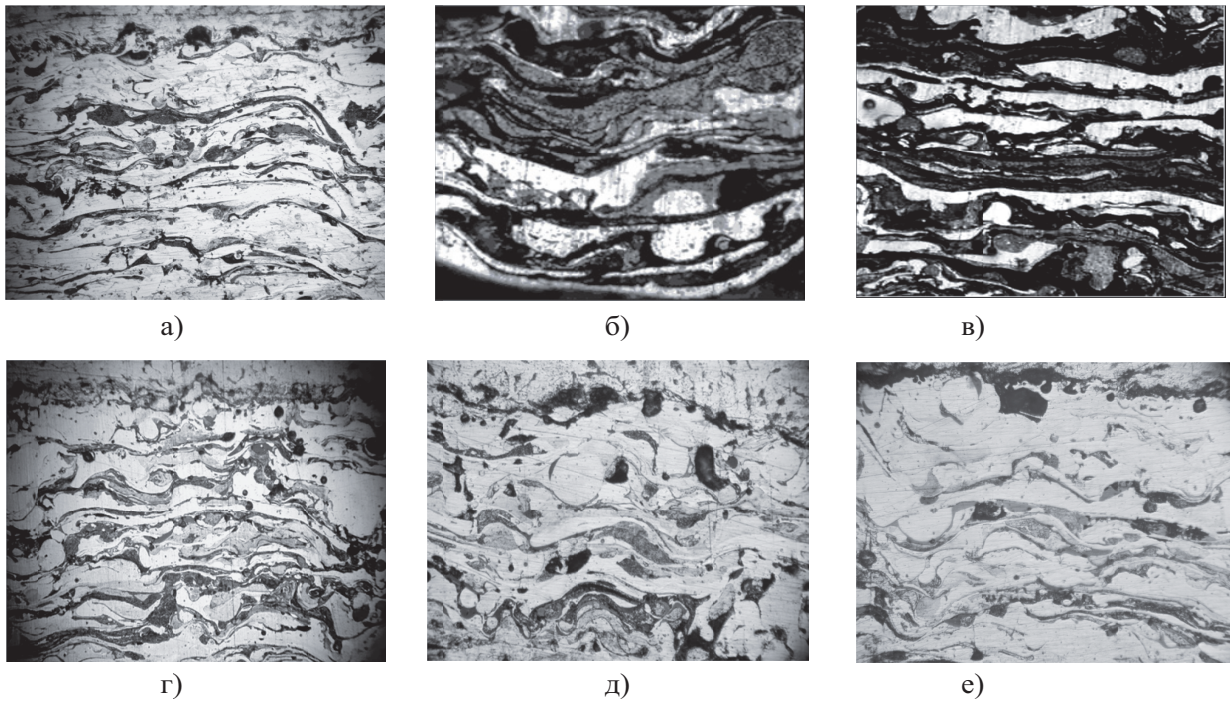


Рис. 1. Структура электрометаллизационных покрытий с модифицирующими добавками: а) состав №1; б) состав №2; в) состав №3; г) состав №4; д) состав №5; е) состав №6

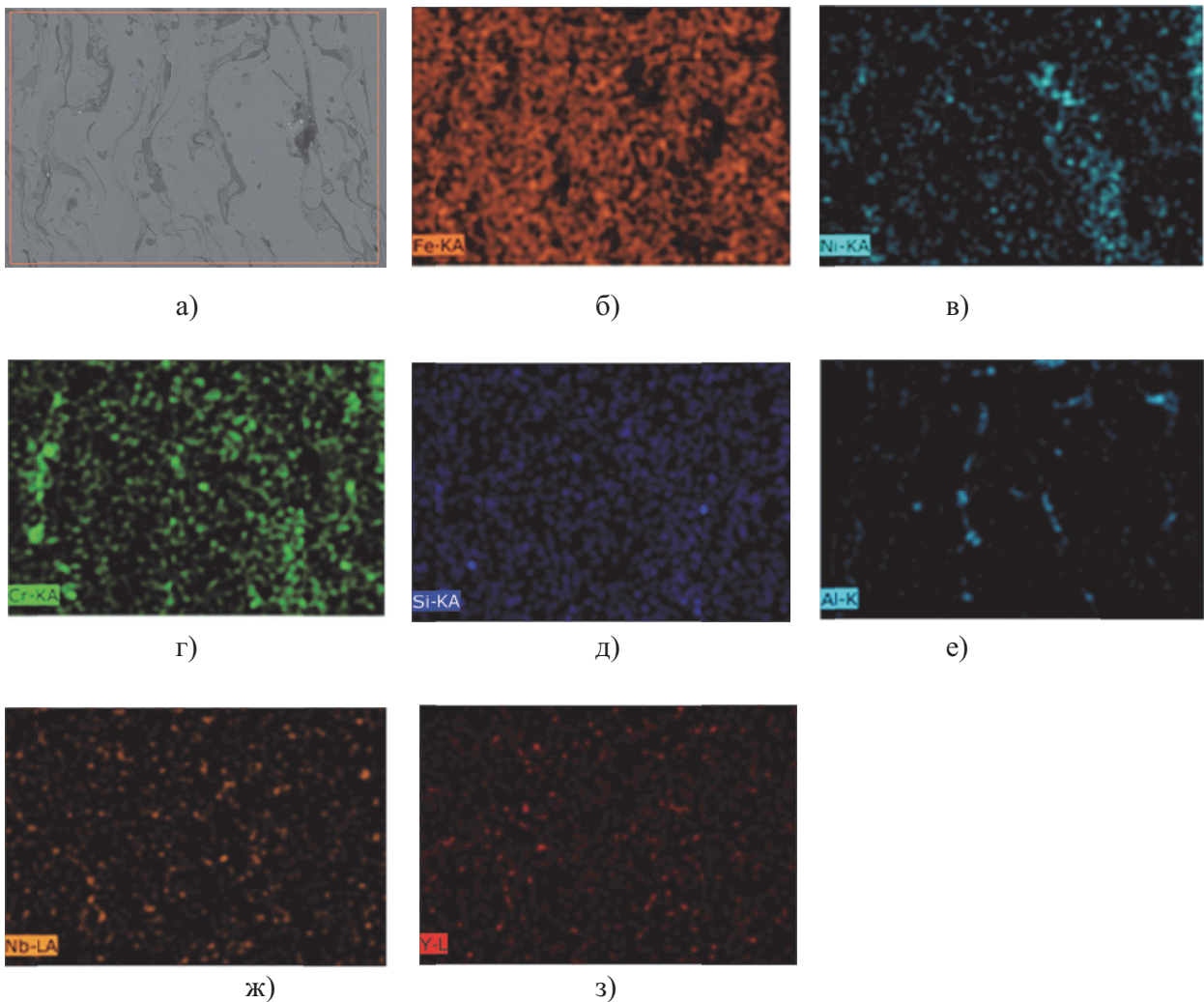


Рис. 2. Распределение элементов в структуре покрытия (состав №4): а) металлографическое изображение, б) Fe, в) Ni, г) Cr, д) Al, е) Si, ж) Y, з) Nb

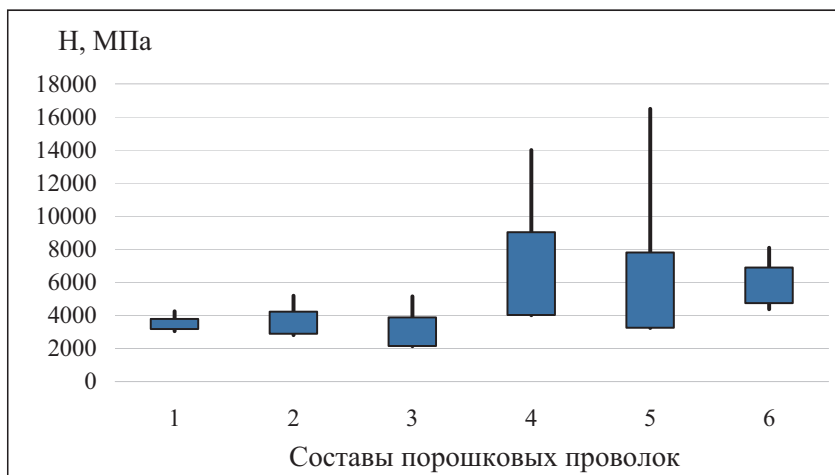


Рис. 3. Гистограммы микротвердости электрометаллизационных покрытий с модифицирующими добавками

ционного покрытия из проволоки состава №4. Показано, что основные элементы порошковой проволоки (Fe – из стальной оболочки, Ni, Cr, Si – из порошка ПГСП-4) распределены равномерно (рис. 2,б-д). Низкая концентрация или отсутствие основных элементов наблюдается на участках расположения отдельных нерасплавленных частиц, на которых наблюдается высокое содержание алюминия. Введенный в состав шихты проволоки порошок алюминия в структуре покрытия выделяется в виде полностью не расплавленных отдельных частиц различной формы (рис. 2,е). Распределение редкоземельных элементов в покрытии равномерное, ярко выраженной концентрации на отдельных участках не наблюдается (рис. 2,ж,з).

Как известно, свойства твердости порошковых покрытий существенно влияют на их износостойкость. На рис. 3 приведены результаты измерений микротвердости покрытий. Микротвердость покрытий из порошковых проволок значительно меняется в зависимости от состава. Для каждого покрытия была проведена статистическая обработка результатов 30-50 измерений и определены следующие статистические характеристики микротвердости покрытий: средняя микротвердость, стандартное отклонение, максимальное и минимальное значения.

На рисунке результаты измерения микротвердости покрытий представлены в виде «японских свечей», где тело «свечи» показывает диапазон значений микротвердости от среднего значения вверх и вниз стандартного отклонения, а верхний и нижний тени (фитили) показывают соответственно максимальное и минимальное значение микротвердости.

Как видно из графика, среднее значение микротвердости всех покрытий лежит на интервале от ~ 3000 МПа до ~ 6500 МПа. Наибольшее среднее значение микротвердости (~ 6500 МПа) у покрытия из проволоки состава №4, а также

наблюдаются участки с высокими значениями микротвердости до ~ 14000 МПа.

Установлено, что покрытия, полученные из проволок составов №1, №2 и №3 обладают более однородной структурой, что выражено более равномерным распределением микротвердости и несущественным разбросом максимальных и минимальных значений микротвердости.

В покрытиях, полученных из проволок составов №4 и №5 наблюдаются высокие показатели микротвердости ~ 14000-16500 МПа. Высокое значение средней микротвердости покрытий, видимо, обусловлено присутствием фаз и включений с высокой твердостью, связанное с образованием интерметаллидов Ni-Al-Fe. Сравнительно наименьший разброс значений микротвердости (относительно модифицированных составов №5 и №6) обнаружен у покрытия состава №6 (без добавок комплексного концентрата). Таким образом, использование комплексных концентратов в качестве модифицирующих добавок позволяет управлять свойствами твердости покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены опытные износостойкие покрытия с модифицирующими добавками из комплексного концентрата с редкоземельными элементами Томторского месторождения Республики Саха (Якутия). При этом для получения упрочняющих карбидных и боридных фаз, обладающих высокой износостойкостью, и обеспечения гетерогенной структуры пластичной металлической матрицы покрытий в состав порошковой шихты также были введены порошки оксида алюминия, феррохромбора и карбида кремния. В качестве основной матрицы выбран промышленный износостойкий порошок ПР-Н70Х17С4Р4 (ПГСП-4, ТУ-14-1-3785-84).

2. Установлено, что распределение основ-

ных элементов порошковой шихты в структуре покрытия относительно равномерное, наблюдается локальная концентрация отдельных нерасплавленных частиц оксида алюминия различной формы. При содержании комплексного концентрата редкоземельных элементов около 8% среднее значение микротвердости достигает 6500 МПа. Также на покрытиях наблюдаются участки с высоким значением микротвердости (до 14000-16500 МПа).

3. Исследование на электронном микроскопе и микротвердости выявило, что в структуре покрытия возможно образование интерметаллидных фаз системы Al-Ni-Fe с высокими значениями микротвердости. Таким образом, показана перспективность применения комплексного концентрата с редкоземельными элементами из месторождений Республики Саха (Якутия) в качестве модифицирующих добавок для получения элетрометаллизационных покрытий с повышенными свойствами твердости и износостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко А.А., Липихина М.С., Морозов А.А. Комплексное использование руд и концентратов. М.: Изд-во Наука. 1989. 172 с.
2. Горное дело и порошковая металлургия / В.И.Трефилов, Е.И. Богданов, А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева // Горный журнал. 1988. №2. С. 12-14.
3. Влияния модифицирования редкоземельными металлами на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей / А.В.Иоффе, Т.В.Тетюева, Т.В. Денисова, А.О. Зырянов // Вектор науки ТГУ. 2010. №4(14). С. 41-46.
4. Редкоземельные металлы в сплавах. URL: <http://www.amerest.ru/redkozemelnye-metally/> (дата обращения 16.04.2018).
5. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Исследования возможности использования минерального сырья и отходов горно-рудного производства Дальневосточного региона России для создания сварочно-наплавочных материалов, используемых в строительстве и ремонте железнодорожного транспорта // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного университета. 2013. №3. С.100-110.
6. Разработка наплавочных порошковых проволок на основе концентратов и отходов горно-рудного производства Дальневосточного региона / В.И. Макиенко, П.В. Соколов, И.О. Романов, Л.Г. Перваков, В.Н. Панкин // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. №12. С. 30-35.
7. Стручков Н.Ф., Винокуров Г.Г. Исследование состава, структуры и свойств газотермических покрытий из порошковых проволок // Сб. тр. XIII междунар. научно-технической конф. «Проблема ресурса и безопасной эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007. С. 336 – 342.
8. Использование минеральных модифицирующих добавок в износостойких электрометаллизационных покрытиях из порошковых проволок / Г.Г. Винокуров, А.К. Кычкин, С.П. Яковлева, С.Н. Махарова, Н.Ф. Стручков // Технология металлов. 2008. № 10. С. 28-32.
9. Использование минеральных модифицирующих добавок в износостойких электрометаллизационных покрытиях из порошковых проволок / М.П. Лебедев, А.К. Кычкин, Г.Г. Винокуров, Н.Ф. Стручков, Д.И. Лебедев // Материалы выездной сессии научного совета РАН по научным основам химической технологии «Современные проблемы химической технологии». Новосибирск. 2009. С. 58-60.

RESEARCH OF COATINGS FROM POWDER WIRES, MODIFIED BY THE COMPLEX CONCENTRATE OF THE TOMTORSKY RARE-EARTH FIELD OF THE SAKHA (YAKUTIA) REPUBLIC

© 2018 A.K. Kychkin, G.G. Vinokurov, N.F. Struchkov

Institute of Physics and Technical Problems of the North of V.P. Larionov
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science

Results of researches of elektro-arc metallization coatings from powder wires with the modifying additives in the form of a complex concentrate of the field of rare-earth metals are given in article. The prospects of application of a complex concentrate with rare-earth elements from fields Republic of Sakha (Yakutia) as the modifying additives for receiving coatings with the increased operational properties are shown.

Keywords: powder wire, modifier, complex concentrate, rare-earth elements, elektro-arc metallization, structure, microhardness, scanning microscopy.

Anatoliy Kychkin, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: kych-kinplasma@mail.ru

Gennady Vinokurov, Candidate of Technical Sciences, Head of Sector, Leading Research Fellow.

E-mail: g.g.vinokurov@iptpn.ysn.ru

Nikolay Struchkov, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: struchkov_n@rambler.ru