

Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева

УДК 669.725 - 621.762

На правах рукописи

РЕВУЦКИЙ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**Исследование по повышению качества технического бериллия и
усовершенствование процессов порошковой металлургии**

8D07202 – Металлургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
Доктор технических наук,
профессор
Б.В. Сырнев

Кандидат технических наук,
доцент (НИТУ «МИСИС»)
В.Ю. Лопатин

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	5
ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	6
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Некоторые проблемы и перспективы развития производства бериллиевой продукции и обоснование направлений исследований	12
1.2 Научный потенциал и производственный опыт управления механическими свойствами спеченного бериллия. Обоснование задач исследований.....	14
1.2.1 Влияние микроструктуры на механические свойства бериллия.....	15
1.2.2 Влияние особенностей кристаллографической структуры на механические свойства бериллия.....	19
1.2.3 Влияние примесей на механические свойства бериллия.....	21
1.3 Технологические возможности бериллиевого производства	28
1.4 Выводы и задачи диссертационной работы.....	30
2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И АТТЕСТАЦИИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	31
2.1 Отбор и подготовка проб.....	31
2.2 Определение химического состава.....	31
2.3 Определение гранулометрического состава.....	33
2.4 Определение удельной поверхности.....	34
2.5 Определение технологических свойств.....	35
2.6 Методы определения механических свойств.....	35
2.7 Методы исследования микро- и наноструктуры.....	36
2.8 Оценка представительности методов аттестации качества исходных порошков и готовой продукции.....	38
2.8.1 Оценка воспроизводимости результатов анализа химического и гранулометрического составов порошка.....	39
2.8.2 Оценка изменения химического состава бериллия при измельчении слитков в порошок.....	40
2.8.3 Оценка воспроизводимости механических характеристик, изучаемых на различных испытательных установках.....	41
2.8.4 Выводы по оценке воспроизводимости результатов анализа химического, гранулометрического составов порошка и определению механических свойств.....	42
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОВЫШЕНИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ.....	43
3.1 Аппаратурно-технологическая схема вакуумного горячего	45

	прессования.....	
3.2	Лабораторные исследования по усовершенствованию качества горячепрессованного бериллия.....	46
3.3	Опытно-промышленные испытания.....	48
3.3.1	Технология и промышленное оборудование вакуумного горячего прессования порошков бериллия.....	48
3.3.2	Влияние характеристик исходных порошков и параметров горячего прессования на прочностные свойства ГП заготовок.....	50
3.4	Статистическая оценка значимости факторов, влияющих на качество бериллия. Корреляционный анализ.....	54
3.5	Разработка гибкого технологического регламента вакуумного горячего прессования порошков бериллия. Регрессионный анализ.....	56
	Выводы по разделу 3.....	58
4	ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ В СТРУКТУРЕ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО БЕРИЛЛИЯ.....	59
4.1	Влияние комплексных примесных факторов на прочностные свойства спеченного бериллия.....	59
4.2	Исследование механизма формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия.....	61
	Выводы по разделу 4.....	67
5	РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ БЕРИЛЛИЯ ПРИМЕНительно К ГОРЯЧЕМУ ИЗОСТАТИЧЕСКОМУ ПРЕССОВАНИЮ.....	68
5.1	Технология и оборудование горячего изостатического прессования.....	68
5.1.1	Изготовление эластичной пресс-формы (ЭПФ).....	69
5.1.2	Засыпка эластичных пресс-форм (ЭПФ).....	70
5.1.3	Холодное изостатическое прессование (ХИП).....	70
5.1.4	Изготовление капсул.....	71
5.1.5	Капсулирование.....	72
5.1.6	Дегазация.....	72
5.1.7	Горячее изостатическое прессование.....	72
5.1.8	Расчехловка.....	73
5.2	Получение исходных порошков.....	73
5.3	Результаты исследований.....	74
	Выводы по разделу 5.....	78
6	ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	79
6.1	Маркетинговое исследование мирового рынка бериллиевой продукции.....	79

6.1.1	Ретроспективный анализ и динамика развития (2010-2018 гг.).....	79
6.1.2	Анализ современного состояния рынка (2019- 2025 гг.).....	79
6.1.3	Прогноз развития рынка до 2030 года.....	80
6.1.4	Результаты маркетингового анализа.....	81
6.2	Расчет рентабельности производства бериллия марки ТГП-56 в условиях снижения выпуска некондиционной продукции.....	81
6.2.1	Исходные параметры производства бериллия марки ТГП-56....	81
6.2.2	Расчет удельных затрат.....	81
6.2.3	Дополнительные факторы эффективности.....	83
6.3	Расчет экономической эффективности производства приборного сорта бериллия.....	83
6.3.1	Стратегическая концепция повышения рентабельности производства.....	83
6.3.2	Расчет себестоимости 1 т продукции (условные значения).....	84
6.3.3	Социально-экономическая составляющая и экспортный потенциал.....	85
	Выводы по разделу 6.....	85
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	87
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертационной работе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ 1497-2023 – Металлы. Методы испытаний на растяжение;
- ГОСТ 23148-98 (ИСО 3954-77) – Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб;
- ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85) – Порошки металлические.

Определение плотности после утряски;

- ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) – Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;

- ГОСТ 8.315-2019 – Государственная система обеспечения измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации использованы следующие термины с соответствующими определениями:

Порошковая металлургия – технология производства металлических порошков и изготовления из них готовых деталей или материалов без плавления, путем прессования и последующего спекания при высоких температурах.

Консолидация – это процесс уплотнения, сращивания и объединения разрозненных элементов, материалов или данных в единое, более плотное и прочное целое.

Вакуумное горячее прессование (ВГП) – это производственный метод, сочетающий одновременное воздействие высокой температуры и механического давления на материал внутри герметичной камеры, из которой откачан воздух.

Девитрификация (расстеклование) – физико-химический процесс перехода вещества из метастабильного аморфного (стеклообразного) состояния в термодинамически более устойчивое кристаллическое состояние при термическом воздействии.

Армирующая фаза – несущий, прочный компонент композитного материала. Она принимает на себя основную механическую нагрузку, обеспечивает жесткость и не дает материалу разрушаться.

Прецизионный предел упругости ($\sigma_{0,005}$) – это механическая характеристика материала, определяющая максимальное напряжение, при котором возникает крайне малая (допустимая) остаточная деформация, составляющая (0,005 %). Он используется для оценки долговременной размерной стабильности деталей высокой точности.

Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) – это механическое напряжение, при котором в материале возникает остаточная (пластическая) деформация, чаще составляющая 0,2% от исходной длины образца.

Анизотропия – это способность материала, среды или физического тела проявлять разные свойства в зависимости от направления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БЭТ	метод Брунауэра – Эммета – Теллера (метод определения удельной поверхности).
ВГП	вакуумное горячее прессование (спекание под давлением в вакууме).
ГИП	горячее изостатическое прессование (газостатическое прессование).
МВИ	методика проведения измерений
ОТМ	остаточные термические микронапряжения
ППУ	прецизионный предел упругости
ПТБ-56	порошок технического бериллия дисперсностью 56 мкм
СКО	среднеквадратическое отклонение
ТГП	технический бериллий горячепрессованный
ТИП	технический бериллий изостатически прессованный
ТУ	технические условия
ХИП	холодное изостатическое прессование (гидростатическое формование).
ЭПФ	эластичная пресс-форма

Символы и обозначения параметров:

b	– вектор Бюргерса.
d	– зерна среднего размера (или частицы порошка диаметра).
E	– модуль упругости (модуль Юнга).
G	– модуль сдвига.
P	– давление прессования.
R^2	– коэффициент детерминации (достоверность аппроксимации).
$S_{уд}$	– удельная поверхность.
$T_{ГИП}$	– температура горячего изостатического прессования.
$T_{пл}$	– температура плавления.
α	– коэффициент термического расширения (КТР).
δ	– относительное удлинение.
σ_B	– предел прочности при наличии (временное сопротивление).
$\sigma_{0,2}$	– условный предел текучести.
$\sigma_{0,005}$	– прецизионный предел упругости.
$\sigma_{тж}$	– межфазная энергия на границе «твердое тело - расплав».
θ	– краевой угол смачивания.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей формирования микро- и наноструктуры бериллия, получаемого методами порошковой металлургии и разработке научных основ управления физико-механическими свойствами готовых изделий из бериллия. В работе исследована роль состояния границ в структуре порошкового бериллия. Установлены новые особенности и механизмы формирования упрочняющей оксидной фазы на границах зерен в зависимости от содержания легкоплавких примесей и технологических регламентов компактирования порошков. Показано влияние примесей и температурно-временных режимов процессов спекания под давлением на уровень и стабильность показателей качества бериллиевой продукции. Полученные экспериментальные, аналитические и статистические результаты исследований составляют теоретическую основу и новый подход к обоснованию технологических регламентов получения бериллиевых заготовок с необходимыми физико-механическими свойствами для стабилизации существующих процессов и освоению новой номенклатуры изделий с более высокими потребительскими свойствами, в частности для нужд прецизионного приборостроения.

Актуальность темы. Бериллий является уникальным материалом для применения в ряде наукоемких областей современной промышленности: от отражателей нейтронов в ядерных реакторах до гироскопических систем навигации и металлооптики. Объем мирового рынка бериллия оценивается в 350 тонн с прогнозируемым ростом до 465 тонн к 2029 году. Доля бериллия казахстанского производства по предварительным данным составляет около 25 % мирового производства. Однако на текущий момент номенклатура казахстанского бериллия на 99,5 % обеспечивала производство с низкой добавочной стоимостью — лигатурами и полуфабрикатами в виде горячепрессованных (ГП) заготовок.

Важнейшим стратегически верным потенциалом металлургической отрасли Казахстана является переход от экспорта сырьевых полуфабрикатов к выпуску высокотехнологичной продукции. Существующая промышленная технология вакуумного горячего прессования (ВГП) обеспечивает лишь базовый уровень конструкционных свойств, при этом характеризуясь нестабильностью свойств (уровень несоответствий достигает 15-20 %) и выраженной анизотропией. Для продвижения на рынок высокотехнологичной продукции необходимы сорта бериллия с качественно иным уровнем специальных характеристик: высокими прецизионным пределом упругости (ППУ) и как следствие - размерной стабильностью.

Повышение эксплуатационных характеристик бериллия затруднено его природной хрупкостью, связанной с особенностями гексагональной кристаллической решетки. Традиционный метод упрочнения путем простого измельчения частиц достиг своего предела: дальнейшее уменьшение размера частиц порошка невозможно из-за их высокой склонности к окислению и

неизбежного роста примесей. В этих условиях возникает необходимость поиска иных способов улучшения свойств бериллия, например, управление структурой границ зерен. При таком подходе оксид бериллия (BeO) выступает не как вредная примесь, а как ценный армирующий компонент, способный значительно повысить прочность и стабильность изделия

Отсутствие в научной литературе обоснованного механизма формирования армирующей фазы и количественных зависимостей в системе «примесный состав — параметры консолидации — специальные свойства», делает невозможным создание стабильной промышленной технологии бериллия приборного назначения. Таким образом, исследование особенностей управления технологией горячего компактирования под давлением порошков бериллия для достижения необходимых свойств является актуальной научно-технической задачей, решение которой имеет важное значение как для развития экономики, так и научного потенциала Республики Казахстан.

Цель диссертационной работы

Разработка новых научных принципов управления качеством спеченного бериллия, получаемого методами порошковой металлургии и усовершенствование на этой основе технологий горячего компактирования под давлением бериллиевых порошков.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. Исследования по повышению прочностных свойств промышленного горячепрессованного бериллия;
2. Исследование механизма влияния примесей на формирование упрочняющей оксидной фазы в структуре горячепрессованного бериллия;
3. Разработка количественных закономерностей управления прочностными свойствами бериллия применительно к горячему изостатическому прессованию.
4. Оценка экономической эффективности разработанных технических решений.

Объект исследования. Промышленные порошки технического бериллия различных фракций (от минус 30 до минус 180 мкм) и компактные заготовки, полученные методами вакуумно-горячего и горячего изостатического прессования в условиях АО «УМЗ».

Предмет исследования. Закономерности формирования структуры компактного бериллия, механизмов девитрификации (расстеклования) оксидных фаз на границах зерен и процессов упрочнения бериллия при термической консолидации под давлением.

Методы исследования. В работе использован комплекс современных методов анализа: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, газовый анализ, фотоседиментационный анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Структурные микроскопические исследования с применением растровой электронной микроскопии с микроанализом, просвечивающей электронной микроскопии (метод реплики) и оптической

металлографии. Механические испытания. Статистическая обработка данных проводилась с использованием корреляционного и регрессионного анализов.

Научная новизна работы:

1. Впервые, в результате статистических исследований качества промышленной продукции из бериллия разработана математическая модель управления механическими свойствами получаемого материала, учитывающая характеристики исходного сырья и технологический регламент процесса.

2. Впервые теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм формирования армирующей фазы в спеченном бериллии как результат управляемого процесса девитрификации (расстеклования) аморфной поверхностной пленки BeO. Установлено, что морфология этой фазы и упрочняющий эффект зависит от характера кристаллизации (гомогенной или гетерогенной).

3. Впервые экспериментально установлена роль примесного фактора при формировании границ зерен – отношение примесей Si/Al. Доказано, что при $Si/Al < 0,5$ реализуется механизм гомогенной кристаллизации с образованием упрочняющих моночастиц (120-150 нм), а при $Si/Al \geq 1,0$ – гетерогенный механизм, ведущий к коагуляции оксида в рыхлые кластеры и разупрочнению границ.

4. Впервые установлены количественные зависимости условного предела текучести и прецизионного предела упругости от параметров горячего изостатического прессования. Полученные аналитические выражения, представляют собой дальнейшее развитие известной формулы Холла-Петча, позволяющие учитывать не только размер зерна, но и размер упрочняющих оксидных частиц.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель управления качеством горячепрессованного бериллия, ставшая основой гибкого регламента промышленного процесса горячего вакуумного прессования.

2. Механизм формирования упрочняющей оксидной фазы на границах зерен бериллия, представляющий собой процесс девитрификации аморфной оксидной пленки и определяющий морфологию, наноструктуру и упрочняющий эффект армирующей фазы.

3. Аналитические зависимости механических свойств спеченного бериллия (условный предел текучести, прецизионный предел упругости) от размера зерна микроструктуры, размера упрочняющих оксидных частиц и температуры консолидации порошков.

Практическая значимость работы:

1. Разработан гибкий технологический регламент горячего прессования, обеспечивающий стабилизацию качества горячепрессованного бериллия и снижение брака продукции.

2. Разработаны научно-технические основы для расширения номенклатуры выпускаемой продукции за счет организации выпуска «приборных» сортов бериллия.

3. Обоснована экономическая эффективность внедрения результатов исследования, выраженная в снижении производственных издержек и обеспечении технологических основ для роста прибыли за счет выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью.

Связь работ с научно-исследовательскими проектами

Работа выполняется в рамках государственных программ индустриально-инновационного развития РК и планирования научно-исследовательских работ НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева», направленных на расширение номенклатуры высокотехнологичной продукции.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы: от сбора и обработки промышленных статистических данных до проведения лабораторных экспериментов. Лично автором были проведены металлографические и микрофрактографические исследования, разработаны математические модели управления механическими свойствами

Степень обоснованности и достоверности

Результаты обеспечиваются использованием аккредитованных методик анализа и поверенного аналитического оборудования, больших многомесячных выборок результатов аттестации промышленной продукции, и подтверждаются высокой сходимостью теоретических расчетов с данными практических испытаний.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации зачитывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях «Недра Казахстана – основа стабильности и процветания страны, посвященной 120-летию К.И. Сатпаева (г. Усть-Каменогорск), VIII международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва), VI международная конференция по новым материалам и химической промышленности (г. Сямынь, Китай).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 8 печатных работ, из них: 2 статьи опубликованы в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science [80, 81]; 5 статей опубликованы в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МН и ВО РК [82, 83, 85, 86, 87]; 1 статья опубликована в журнале, рецензируемом ВАК Министерства науки и высшего образования РФ [84].

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести разделов, заключения и списка использованных источников. Диссертация изложена на 95 страницах, содержит 52 рисунка и 15 таблиц. Список использованных источников включает 87 наименований.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Некоторые проблемы и перспективы развития производства бериллиевой продукции и обоснование направлений исследований

Бериллий – металл, имеющий уникальный комплекс физико-механических и ядерно-физических свойств, который определяет его применение в ряде важных наукоемких отраслях техники. Исходя из особенностей строения кристаллической решетки и специфики физико-механических характеристик, бериллий относится к числу уникальных металлов. Ему присущи высокие показатели электро- и теплопроводности, жаростойкости, коррозионной стойкости, температур плавления и кипения, а также размерной и конфигурационной стабильности. По удельным параметрам жесткости, прочности и теплоемкости данный материал превосходит прочие конструкционные материалы, а по плотности сопоставим с наиболее легкими магниевыми сплавами.

История получения бериллиевых изделий, начиная со старта его практического освоения в качестве конструкционного материала в 50-е годы XX века, во многом сводится к решению проблемы его хрупкости. Области применения бериллия в современной технике последовательно расширяются вопреки комплексу отрицательных факторов: хладноломкости, высокой токсичности и значительной стоимости. Это оправдано большими техническими преимуществами и высокой эффективностью замены бериллием традиционных материалов [1-5]:

- производство сплавов и, в частности, высокомодульных медно-бериллиевых бронз для изделий электронной промышленности и аппаратов высокого давления, где используется его высокий модуль упругости;

- изготовление отражателей нейтронов для атомной техники и ядерных реакторов, где реализуется его способность замедлять и отражать нейтроны (рисунок 1.1);

- применение в качестве конструкционного материала для изготовления деталей авиакосмической техники: тормозные системы, рамки остекления, приборные платформы, шпангоуты, корпусные детали, где важным показателем являются большая теплопроводность и теплоемкость, низкая плотность (а значит масса конструкции, определяющая экономические показатели работы аппарата) (рисунок 1.2);

- специальное приборостроение: рентгеновская техника, металлооптика, гиросприборы навигации, где требуются материалы «прозрачные» для рентгеновского излучения, с малой плотностью, высоким модулем упругости (рисунок 1.3).

Области применения бериллия в технике неуклонно расширяются, несмотря на такие недостатки, как хладноломкость, токсичность и высокая стоимость. Это объясняется его существенными техническими преимуществами, а в отдельных случаях и экономической выгодой

замещения бериллием традиционных материалов в навигационной, атомной и термоядерной технике.

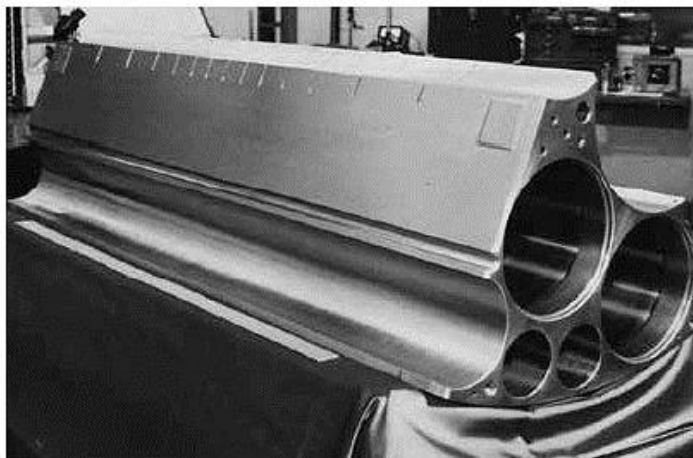


Рисунок 1.1 – Секция отражателя нейтронов из бериллия



Рисунок 1.2 – Тормозные диски из бериллия



а



б

а) космическое зеркало; б) детали гироскопов

Рисунок 1.3 – Детали специального приборостроения из бериллия

В настоящее время основу номенклатуры бериллиевого производства Казахстана составляют различные виды бериллиевых лигатур, которые предприятия-потребители используют для получения медно-бериллиевых бронз типа БрБ, высокомодульных алюминиевых сплавов типа АБМ и т.д. Лигатуры производят методами классической металлургии: карботермическим способом и прямым сплавлением компонентов.

Из технического бериллия изготавливают цилиндрические заготовки диаметром до 380 мм методами порошковой металлургии. В настоящее время эта продукция аттестуется по химическому составу, плотности и механическим свойствам. Периодически возникает брак по механическим (в основном, прочностным) свойствам, что снижает экономические показатели производства. Ощущается потребность в углублении знаний в части управления механическими свойствами горячепрессованной продукции из спеченного бериллия.

1.2 Научный потенциал и производственный опыт управления механическими свойствами спеченного бериллия. Обоснование задач исследований

История производства изделий из бериллия, начиная с первых этапов его конструкционного применения в 1950-х годах, преимущественно сводится к преодолению его низкой пластичности. Обобщенный анализ отечественных и зарубежных исследований в области материаловедения и технологии бериллия позволяет выделить два базовых подхода к решению задачи создания конструкционного материала из хрупкого по своей природе металла. Каждый из указанных подходов ориентирован на формирование оптимальной, по мнению исследователей, структуры, а различие заключается в расстановке акцентов в цепочке «состав→структура→свойство».

Первый подход, активно развивавшийся харьковской школой металлофизиков, исходит из предпосылки о превалирующем значении химического состава и потому ориентирован на получение максимально чистого металла [14, 15]. Данный подход базируется на результатах изучения фундаментальных свойств кристаллической решетки бериллия, а также систем скольжения и разрушения высокочистых бериллиевых моно- и поликристаллов. На основе изучения сверхчистого металла были установлены основополагающие закономерности пластической деформации и разрушения, обнаружено и исследовано явление сверхпластичности бериллия, разработаны технологические процессы получения тонких вакуумплотных фольг. В ходе всесторонних исследований выяснилось, что хрупкость бериллия определяется особенностями его электронной структуры (наличием ковалентной составляющей межатомной связи) и потому принципиально не может быть устранена. Вместе с тем результаты исследований в рамках указанного подхода легли в основу фундаментальных представлений о природе хрупкости бериллия. Одним из реализованных в промышленности направлений данной научной школы стали разработка и

внедрение технологии дистилляции бериллия с получением высокочистого по металлическим примесям металла, отвечающего требованиям атомного реакторостроения. Однако снижение содержания упрочняющих примесей (содержание металлических примесей было в интервале от 10^{-3} до 10^{-5} %) уменьшало предел текучести на 25-30 %. Данный факт указывает, что высокочистый бериллий неэффективен для «приборного» применения.

В дальнейшем, в процессе становления бериллиевой промышленности Казахстана, стало очевидным, что применение литейных технологий для получения изделий из бериллия крайне ограничено. Весь прогресс в области повышения механических свойств конструкционного бериллия, выпускаемого промышленностью Казахстана, связан с развитием порошковой металлургии, разработанной в значительной степени усилиями ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара [1, 2, 16-19].

1.2.1 Влияние микроструктуры на механические свойства бериллия

Для упрочнения металлов, в общем случае, используются различные методы: твердорастворное, зернограничное, дислокационное, дисперсионное упрочнение.

Как показали экспериментальные исследования, легирование и получение твердых растворов на основе бериллия малоперспективно, во-первых, по причине низкой растворимости элементов в нем, а во-вторых, – резкого падения пластичности, что делало сплав нетехнологичным [24...28]. Среди металлических элементов у бериллия самые небольшие размеры атомов, поэтому большинство элементов сильно искажает решетку бериллия и приводит к его хрупкости. По этой причине сплавы с высоким содержанием бериллия: ВБД (бериллий-никель), БТЖ (бериллий-титан-железо) оказались невостребованными. Сплавы с пластичной матрицей: системы АБ (алюминий-бериллий), АБМ (алюминий-бериллий-магний) нашли применение в качестве конструкционного материала. Но как материал для приборов он был непригоден, т.к. терялись преимущества бериллия: высокий модуль упругости и размерная стабильность.

Наиболее перспективным направлением повышения прочностных свойств бериллия и одновременным увеличением технологической пластичности оказался метод зернограничного упрочнения. Влияние размеров зерен на механические свойства бериллия было изучено еще в середине прошлого века. Было установлено, что уменьшение размеров зерен в металлокерамическом бериллии с 61 до 17 мкм, привело к повышению предела прочности при растяжении от 206 до 343 МПа [15]. Механические свойства бериллия, полученного методами порошковой металлургии, при прочих равных условиях, определяются крупностью исходного порошка. Более мелкий порошок способствует формированию более мелкозернистой структуры в полуфабрикатах, что и обуславливает повышенные прочностные и пластические свойства. С уменьшением размеров зерна повышает предел текучести и временное сопротивление разрыву бериллия [17-20]. Как и для других металлов, взаимосвязь предела текучести σ_T бериллия с величиной зерна d можно описать уравнением Холла-Петча (рисунок 1.4):

$$\sigma_T = \sigma_0 + K_T d^{-1/2},$$

где, σ_T – предел текучести;

σ_0 – напряжение текучести при $d^{-1/2} = 0$, в зависимости от чистоты металла 40-140 МПа;

K_T – константа, связанная с напряжением, необходимым для передачи скольжения от одного зерна другому, $K_T = 14,5-29,0 \text{ МПа} \times \text{мм}^{1/2}$; Константа K_T характеризует прочность блокирования дислокаций при передаче деформации от зерна к зерну и определяется соотношением:

$$K_T = \sigma_d (2L)^{1/2}$$

где σ_d – напряжения отрыва дислокаций от закреплений; L – расстояние между источником дислокаций и границей зерен.

Зависимость уравнения Холла-Петча для горячепрессованного бериллия промышленной чистоты, содержащий 3,3-5,3 % BeO, определяющих предел текучести, приведен на рисунке 1.4, при этом значения $\sigma_0 \approx 73,5$ МПа, $K_T \approx 27,5$ МПа [21, 22].

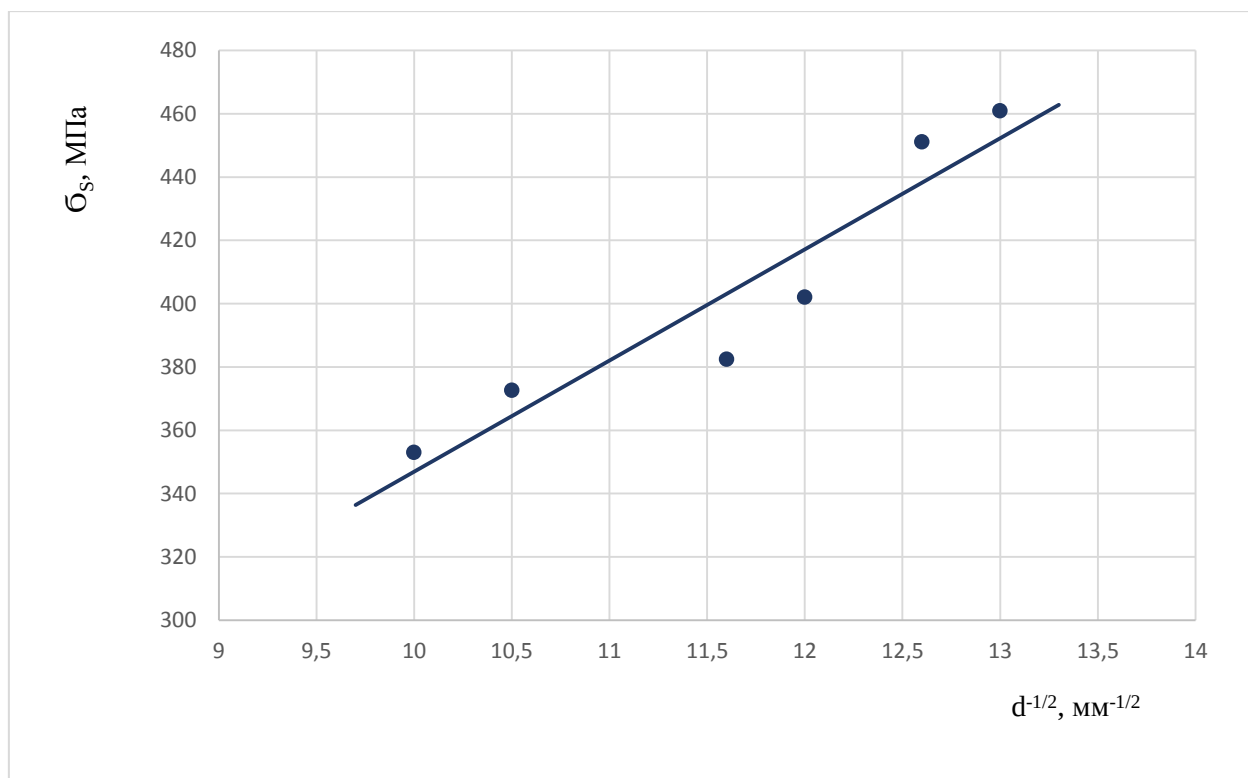


Рисунок 1.4 – Зависимость предела текучести от размера зерна для горячепрессованного бериллия

Зависимость разрушающих напряжений σ_p от размера зерна определяется соотношением Петча-Стро:

$$\sigma_P = \sigma_0 + K_P d^{-1/2}$$

Как и соотношение для σ_T , данное соотношение выведено эмпирически путем обработки экспериментальных результатов, однако его так же можно интерпретировать на основе дислокационных представлений о разрушении. Зависимость разрушающих напряжений и предела прочности от размеров для горячепрессованного бериллия уже была исследована и приведена на рисунке 1.5, при этом табличные значения $\sigma_0 \approx 98,1$ МПа, $K_P \approx 29,2$ МПа [21, 23]. Данные исследования также показали, что величина σ_0 не зависит от текстуры металла и имеет слабо выраженную зависимость от содержания примесей и все значения константы σ_0 для бериллия вне зависимости от способа получения находятся в диапазоне $98 \div 147$ МПа.

Константа K_P зависит от текстуры бериллия: минимальные значения $19,6 \div 29,4$ МПа соответствуют металлу с изотропной структурой, полученному с горячим прессованием порошков, а максимальные – до 98 МПа – к сильно текстурированному металлу. Увеличение деформации приводит к росту K_P .

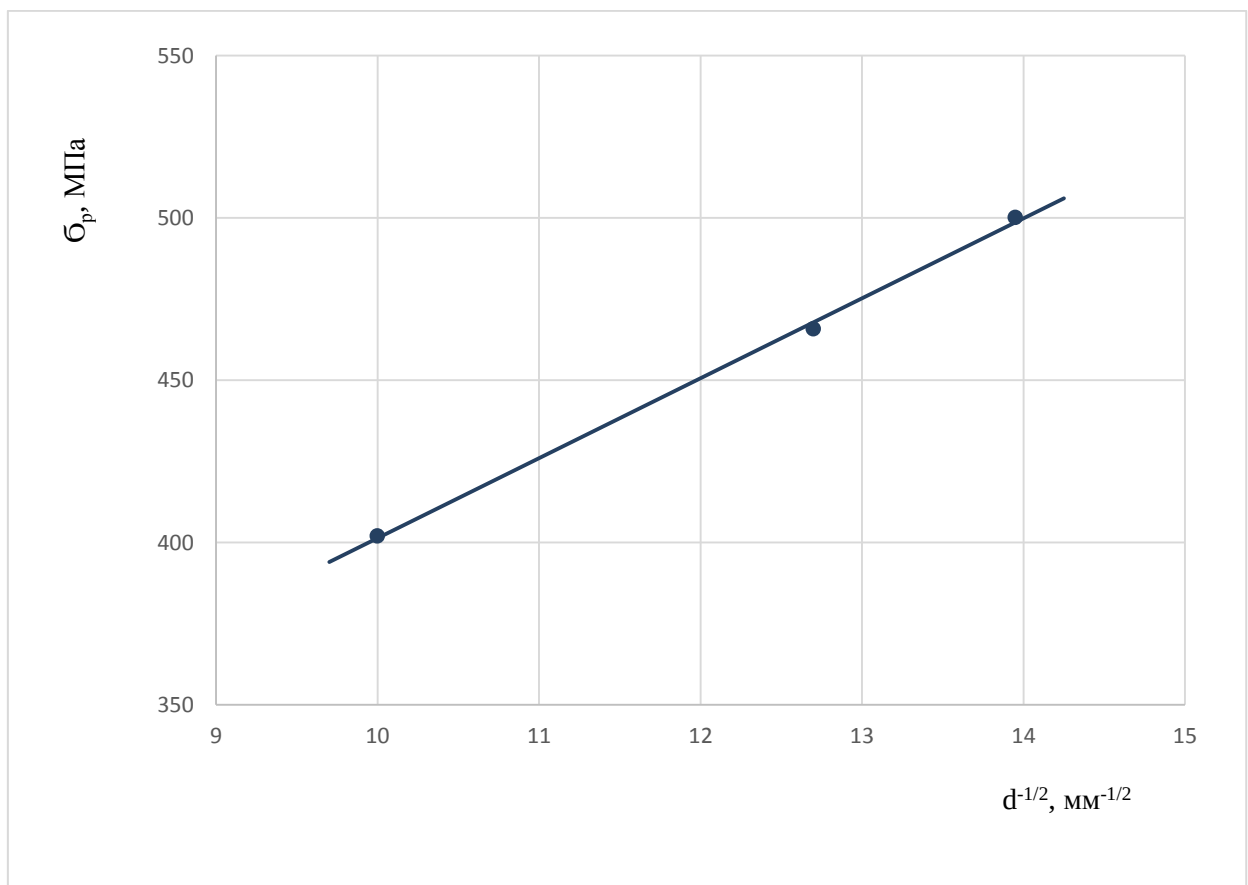


Рисунок 1.5 – Зависимость предела прочности от размера зерна для горячепрессованного бериллия

Опираясь на указанные научные наработки Бериллиевое производство Казахстана развивалось в период с 60-х до 80-х годов прошлого века. Дисперсность исходных порошков поэтапно уменьшалась, по мере

разработки специализированного оборудования. Первоначально был освоен сорт ПТБ-600 (порошок технического бериллия крупностью 600 мкм), потом ПТБ-200, ПТБ-56. Стремление получить сорт бериллия с высоким ППУ обусловили проведение работ по дальнейшему снижению дисперсности до минус 30 мкм, минус 20 мкм. Однако эти работы не увенчались успехом, т.к. получаемы порошки быстро окислялись (горели), были нетехнологичны (отсутствовала текучесть порошков), существующие технологии компактирования не давали стабильных результатов по качеству материала. Наблюдающиеся при этом: увеличение себестоимости, пирофорности порошков, запыленности производственных помещений, повышение содержания примесей, ухудшали экологические и экономические показатели производства. По этим причинам получение и использование высокодисперсных порошков бериллия дисперсностью менее 30 мкм было признано не целесообразным.

Возможности существенного измельчения зерна микроструктуры компактного бериллия из порошка ПТБ-56 реализует горячая обработка давлением: экструзия, штамповка, прокатка, ковка, волочение и другие методы [14, 15]. Однако в процессе пластической деформации возникает аксиальная базисная текстура с ориентацией кристаллографического направления $[10\bar{1}0]$ вдоль направления течения металла, которая обуславливает возникновение значительной анизотропии свойств, что неприемлемо для «приборного» сорта бериллия.

Попытки разрушить текстуру деформации и, как следствие, достичь изотропных свойств предпринимались сотрудниками ВНИИНМ им. академика А. Бочвара. Они исследовали метод разнонаправленной деформации «ковка-выдавливание». К сожалению, этот простой и привлекательный метод не дал желаемых результатов: уровень прочностных свойств (и в том числе ППУ) не превысил величины, характерные для штатного горячепрессованного бериллия.

В течение уже многих лет ведутся работы по исследованию возможности получения нанопорошков и нанокристаллического бериллия (таблица 1.1) с использованием гидридного метода [48, 49].

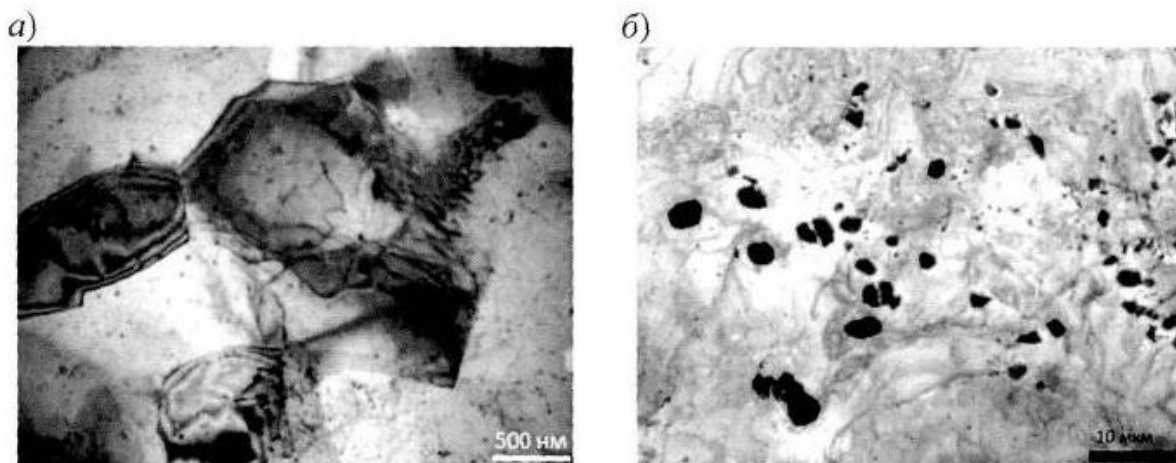
Таблица 1.1 – Химический состав нанокристаллического бериллия, полученного по гидридной технологии ВНИИНМ и высокочистого бериллия IF-1 фирмы Brush Wellman

Нанокристаллический бериллий, полученный по гидридной технологии													
Элементы	Li	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ti	Ba	Cu	Ni
Содержание, ppm (w)	0,03	2	4	40	2	2	2,5	45	0,1	0,1	0,4	1,5	1,7
Высокочистый бериллий IF-1 фирмы Brush Wellman													
Элементы	Li	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ti	Ba	Cu	Ni
Содержание, ppm (w)	100	60	100	200	10	35	30	300	10	100	300	50	200

Из этого материала получают горячим прессованием компактный бериллий с размером зерна 20...30 нм. Автор отмечает, что «размер

оксидных включений на порядок меньше, чем в штатном техническом бериллии» (рисунок 1.6).

Это, без сомнения перспективное направление, до настоящего времени не доведено до промышленного внедрения.



а) бериллий, полученный по гидридной технологии; б) технический горячепрессованный бериллий

Рисунок 1.6 – Морфология частиц ВеО в бериллии (тёмные точки)

1.2.2 Влияние особенностей кристаллографической структуры на механические свойства бериллия

Во ВНИИНМ разработана концепция об определяющем влиянии остаточных термических микронапряжений ОТМ на механические свойства бериллия [45]. Бериллий имеет ограниченную пластичность при комнатной температуре несмотря на то, что не удовлетворяет критерию Мизеса – Тейлора, требующему пяти независимых систем скольжения для сохранения сплошности в процессе пластической деформации поликристаллического материала. У бериллия имеются только четыре независимых системы скольжения (в плоскостях базиса и призмы), т.е. совокупность известных для бериллия механизмов пластической деформации вообще не позволяет рассчитывать на достижение какой-либо пластичности. Этот парадокс авторы объясняют наличием в бериллии эффектов, связанных с уникальностью теплофизических и физико-механических свойств его кристаллитов. В частности, анизотропия термического коэффициента линейного расширения монокристалла бериллия вдоль ($a_{||}$) и поперёк ($a_{\perp}$) гексагональной оси, которая в сочетании с высокими упругими модулями является причиной больших остаточных термических микронапряжений (ОТМ) в поликристаллическом металле. Известно, что при 20 °С величина $a_{||} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $a_{\perp} = -10,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, т.е. анизотропия составляет ~20 %. В результате, после охлаждения в поликристаллическом бериллии неизбежно возникнут ОТМ, величина которых будет определяться способностью к релаксации напряжений в процессе остывания. Важно, что в поликристаллическом бериллии при комнатной температуре каждое зерно

сжато вдоль гексагональной оси и растянуто в поперечных направлениях, тем самым затрудняет разрушение по плоскостям базиса. Поскольку разрушение по плоскостям базиса является основным видом разрушения бериллия, то прочность должна возрастать с ростом ОТМ. На рисунке 1.7 представлены результаты измерений предела прочности и относительного удлинения.

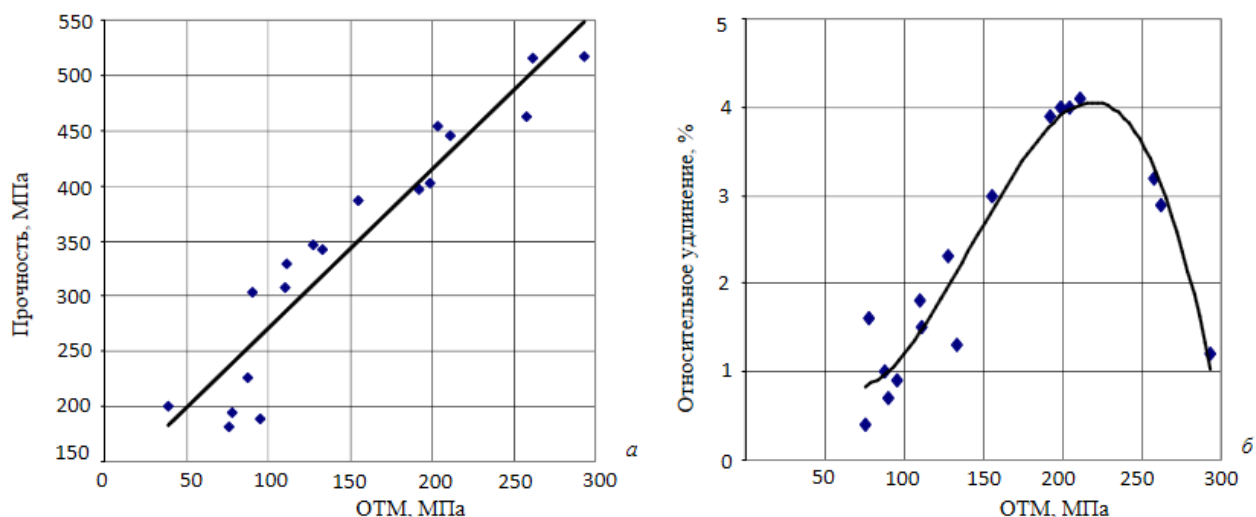


Рисунок 1.7 – Зависимость предела прочности (а) и относительного удлинения до разрушения (б) от величины остаточных термических микронапряжений в горячепрессованном бериллии при комнатной температуре

Анализ зависимостей показывает, что предел прочности линейно возрастает с ростом ОТМ, относительное удлинение имеет максимум при некотором значении ОТМ.

Принимая, что предел прочности и относительное удлинение являются функциями (ОТМ), между ними также установлена взаимосвязь (рисунок 1.8).

Для статистической обработки и построения указанной зависимости использован большой массив результатов испытаний промышленных заготовок. Построенная зависимость представляет собой феноменологическую модель

На рисунке 1.8 можно выделить три зоны (1-3). В зоне 1 металл с низкой прочностью обладает хорошей способностью к релаксации ОТМ и поэтому может быть предпочтительным для крупногабаритных изделий или для термопрочных конструкций, работающих в условиях резких перепадов температур. В зоне 3 с высокой прочностью материал относится к категории плохо релаксирующих и может быть использован для изготовления небольших изделий, от которых требуется высокая размерная стабильность. Зона 2 соответствует свойствам бериллия, обладающего максимальной работой разрушения, т.е. для общего конструкционного применения.

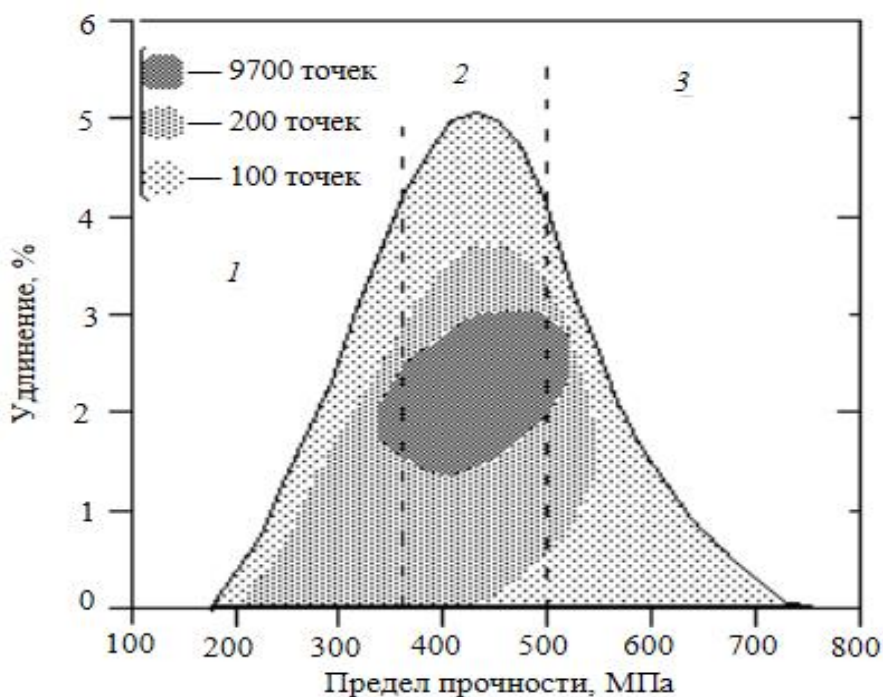


Рисунок 1.8 – Корреляция между относительным удлинением и прочностью для горячепрессованного бериллия

Очевидно, что зернограничные включения оксида, всегда присутствующие в структуре порошкового бериллия, препятствуют осуществлению межзёрненного проскальзывания, удерживая тем самым более высокий уровень остаточных микронапряжений в порошковом металле по сравнению с бериллием литейного происхождения. Также очевидно, что количество и степень дисперсности зернограничных включений оксида должны оказывать существенное влияние на фиксируемую при комнатной температуре величину микронапряжений и, соответственно, предел прочности. Именно дисклинационные моды деформации в некоторой мере восполняют дефицит систем скольжения в бериллии и обеспечивают существование заметной пластичности у поликристаллического металла.

1.2.3 Влияние примесей на механические свойства бериллия

Бериллиевая промышленность Казахстана выпускает изделия из бериллия преимущественно с использованием методов порошковой металлургии – путем получения порошков и их дальнейшей консолидации в компактный спеченный материал, в основном, методами горячего вакуумного и изостатического прессования.

Ключевым фактором, отграничивающим структуру спеченного бериллия от литого, выступает присутствие на межзеренных границах включений оксида бериллия, содержание которых может достигать нескольких процентов. Наличием оксидной фазы обусловлена как стойкость структуры к катастрофическому росту зерен в условиях длительной высокотемпературной обработки, так и возможность контролируемого формирования физико-механических свойств компактного материала.

При использовании классических методов измельчения (стружкование, истирание и помол в атмосфере воздуха) содержание оксида бериллия на поверхности частиц быстро растет с уменьшением размера частиц пропорционально суммарной поверхности измельченных частиц. Было установлено, что прочность и пластичность металла повышаются с уменьшением размеров частиц.

Первое исследование структуры оксидной пленки на поверхности бериллия было выполнено более 80 лет назад, в следствие которых, было установлено, что при комнатной температуре на металле образуется однородная по толщине, плотная и очень тонкая пленка BeO. Ее толщина примерно равна 0,010-0,02 мкм [30].

Роль оксида бериллия, расположенная на границах зерен компактного бериллия, по мнению различных авторов противоречива. Ряд исследователей считают, что частицы оксида бериллия являются концентраторами напряжений, которые охрупчивает бериллий из-за преждевременного разрушения материала [29]. Другие считают оксид бериллия не только упрочнителем, но в определенных количествах – увеличивающим пластичность [18, 30, 31].

При изучении морфологии оксидных частиц и ее изменения в присутствии примесей с использованием просвечивающей электронной микроскопии показано, что высокочистый материал (содержание примесей: BeO – 0,9 %; Fe – 0,075 %; Al – 0,06 %; Si – 0,06 %, Mg – 0,08 %), уплотненный методом горячего изостатического прессования при относительно невысокой температуре (903°C), содержит оксид бериллия в виде дисперсных частиц размером до 0,04 мкм на границах зерен (рисунок 1.9) [31]. Материал наиболее грязных сортов (Содержание примесей: BeO – 2 %; Fe – 0,18 %; Al – 0,16 %; Si – 0,08 %, Mg – 0,08 %), полученных горячим прессованием при температурах 1075-1160 °C, содержал частицы BeO размером 0,15-0,4 мкм в виде скоплений (рисунок 1.10).

Оксид бериллия, располагаясь, преимущественно, вдоль границ зерен, на наследственных границах исходных частиц порошка, и в виде скоплений, образующихся, вероятно, на поверхности трещин в исходных частицах. Однако частицы, расположенные на границах зерен, растут в диаметре в зависимости от температуры уплотнения и содержания легкоплавких и нерастворимых примесей, находящихся также на границах зерен (алюминий, кремний, магний). Данный эффект наблюдался и в высокочистом металле (Al – 0,0016 %, Si – 0,0036 %, Mg – 0,003 %) при нагреве его до температур, близких к температуре плавления. Образование скоплений BeO так же зависит от особенностей циклов прессования (давление – температура – время). Д. Вебстером было обнаружено ослабление роста BeO в материале, уплотненном при температурах ниже предельных температур прессования [18].



Рисунок 1.9 – Дисперсные частицы BeO в бериллии (просвечивающая электронная микроскопия, $\times 100000$)

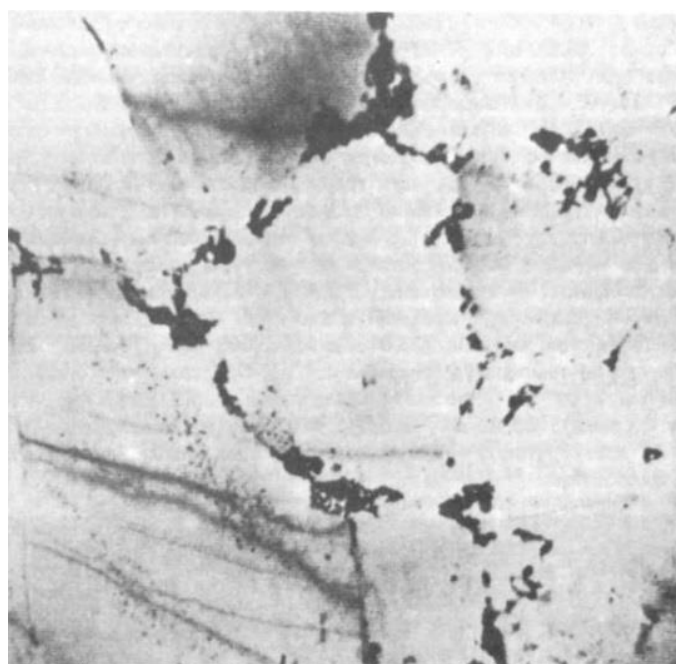


Рисунок 1.10 – Скопление частиц BeO в горячепрессованном бериллии (просвечивающая электронная микроскопия, $\times 100000$)

Давно было показано [32, 33], легкоплавкие примеси Al, Si, Mg заметно влияют на технологичность порошков при горячем уплотнении. При изучении спекания порошка бериллия при различных количествах легкоплавких элементов, находящихся в жидкой фазе при обычных температурах спекания или горячего прессования, было найдено, что кремний способствует уплотнению порошка. При низком содержании кремния ($<0,01\%$) горячее прессование порошка бериллия до полного

уплотнения осуществляется затруднительно, так как имеются ограничения по давлению при использовании пресс-форм из недорогих материалов (особенно при больших размерах пресс-форм).

Дисперсные включения и скопления оксида бериллия на границах бериллиевых зерен образуются в результате разрушения и коагуляции при уплотнении исходных бериллиевых порошков [18]. На рисунке 1.11 показаны зависимости среднего размера зернограницных включений оксида от содержания легкоплавких примесей для разных температур горячего прессования.

Общая закономерность такова, что с ростом температуры и содержания суммы легкоплавких примесей (алюминий, кремний, магний образуют с бериллием легкоплавкие эвтектики) средний размер включений увеличивается. Обилие и сложность процессов, участвующих в формировании структуры оксида, приводят к тому, что в бериллии формирование структуры оксида эффективно происходит в основном на свободных поверхностях частиц бериллия и быстро замедляется после уплотнения порошкового тела, и «смыкания» поверхностей порошин.

При температурах выше 760 °С сопротивление ползучести непосредственно зависит от наличия алюминия, кремния и магния в виде жидкой фазы на границе зёрен [30]. Катастрофического разрушения при этом не происходило, потому что объем жидкой фазы, обычно присутствующий в бериллии, недостаточен для образования сплошной пленки на границе.

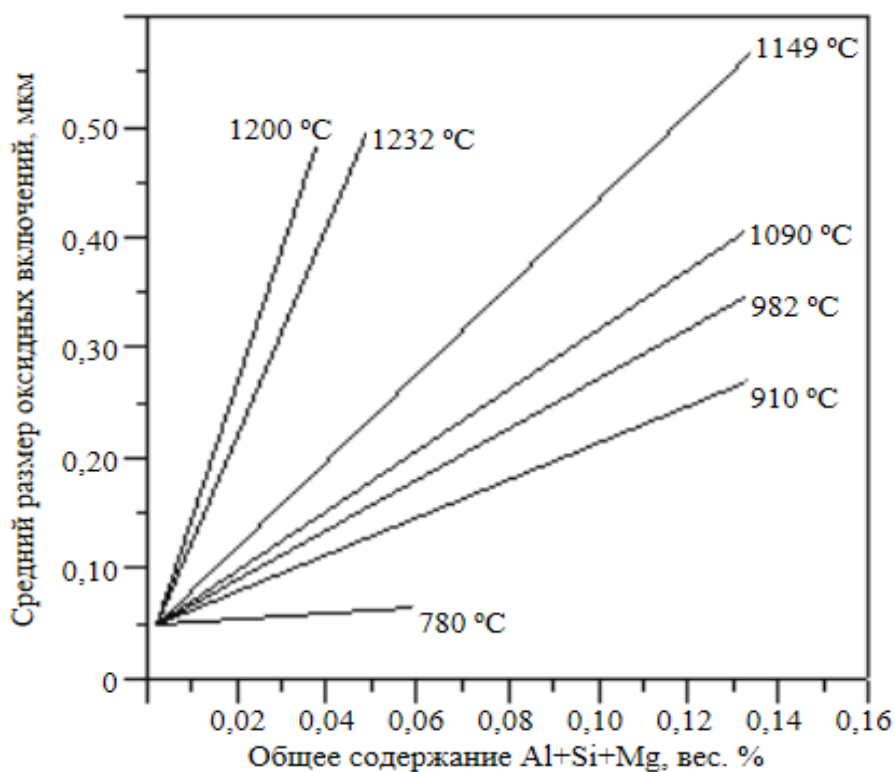


Рисунок 1.11 – Влияние легкоплавких примесей на размер частиц оксида бериллия на границах зерен горячепрессованного бериллия

Жидкая фаза зачастую образует включения треугольной формы в тройных стыках зерен или линзообразной формы в плоскости границы, что облегчает межзеренное скольжение при горячем прессовании. В высокочистом бериллии разрушение происходит не по границам зерен, а по матрице, в которой осуществляется скольжение, поскольку граница зерна обладает повышенной прочностью в связи с малым количеством жидкой фазы. Прочность матрицы в таком металле зависит от температуры прессования и рекристаллизации или, иными словами, от размеров частиц и объемной доли BeO. Авторы приходят к выводу, что максимальный предел ползучести будет достигнут в материале, очень чистом, относительно примесей алюминия, кремния и магния, полученном методом горячего изостатического прессования при сравнительно низкой температуре и содержащем оптимальное количество BeO (0,5-1,0 %), необходимое для предотвращения рекристаллизации.

В последние годы вышло значительное количество работ по исследованию роли примесей в спеченном бериллии, выполненных сотрудниками Харьковского физико-технического института (Украина) и Федерального научного центра «ВНИИНМ» им. академика А. Бочвара, Российского научного центра «Курчатовский институт» (Россия) [34-40,45].

Поведение оксидной пленки на поверхности бериллия изучали специалисты-реакторщики применительно к использованию бериллия в качестве материала, контактирующего с активной зоной термоядерного реактора, в частности ИТЭР [40]. Давыдов Д.А. и сотрудники РНЦ «Курчатовский институт» исследовали поведение пленки оксида бериллия в различных средах (воздух, кислород, углекислый газ, влага). Указанные газы являются ингредиентами газовой среды, возникающей в порах при нагреве бериллиевых порошков [43].

В соответствии с правилом Пиллинга – Бэдвордса [43], если объем оксида металла, образующегося при реакции металла и кислорода, меньше объема прореагировавшего металла ($\beta < 1$), плёнка оксида металла может иметь несплошную ячеистую структуру и не может надёжно защитить металл от дальнейшего высокотемпературного окисления. Если же объем оксида металла превышает объем прореагировавшего металла ($\beta > 1$), плёнка оксида покрывает металл сплошным слоем и свободно растёт с внешней стороны. Для бериллия отношение объема оксида (BeO) к объёму прореагировавшего металла при 300 К $\beta = 1,6$. Кроме β , на защитные характеристики оксидной плёнки влияют прочность и пластичность оксида, его адгезия к металлу, способность оксида отслаиваться и растворимость оксида в металле.

Авторы [40] утверждают, что большая разница между термическими коэффициентами расширения и плотностью бериллия и BeO вызывает сжимающее напряжение в пленке оксида бериллия и ее растрескивание. Это напряжение увеличивается с течением времени при увеличении температуры. Чем меньше температура, тем больше времени требуется для разрушения плёнки. При температуре ниже 1000 К в воздухе или кислороде

трещины могут «залечиваться», в то время как при температуре выше 1200 К растрескивание становится доминирующим.

Систематические исследования были проведены Николаенко А.А. и Тузовым Ю.В. [34] по влиянию оксида бериллия и легкоплавких примесей на механические свойства спеченного бериллия, получаемого по технологии вакуумного горячего прессования (рисунок 1.12, таблица 1.2).

В этой работе подтверждены механизмы образования дискретных частиц оксида на границах зерен, как результат процессов разрушения и коагуляции оксидной плёнки на границах порошин в процессе компактирования и отмечены важные особенности процесса коагуляции включений ВеО и их влияния на механические свойства горячепрессованного бериллия.

Из таблицы следует, что при снижении температуры прессования с 1200 до 1080 °С размер частиц ВеО уменьшается 210 до 110 нанометров, прочность увеличивается с 368 до 517 МПа.

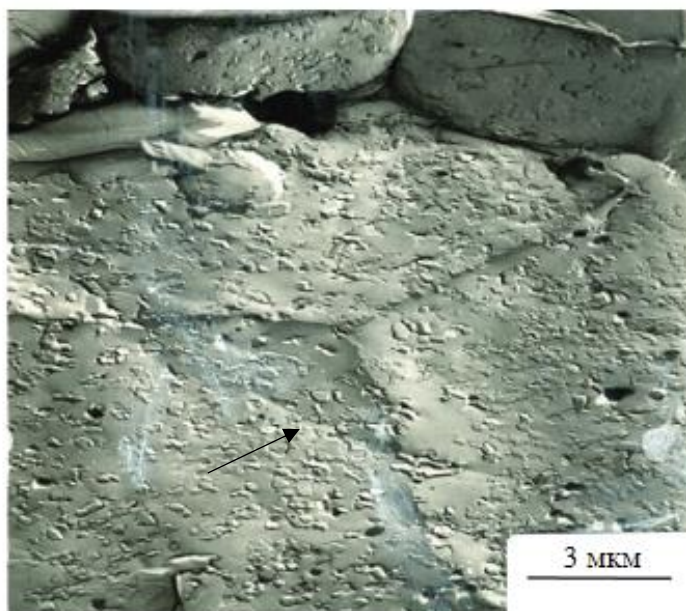


Рисунок 1.12 – Фрактограмма излома образца горячепрессованного бериллия ПТБ-56 с вкраплениями оксида бериллия (указаны стрелкой)

Таблица 1.2 – Зависимость механических свойств горячепрессованного бериллия ПТБ-56 от параметров горячего прессования.

Исходный порошок (марка)	Содержание ВеО, вес. %	Режим горячего прессования			D, мкм	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ОТМ, МПа	d (ВеО) (оценка), мкм
		T, °C	P, МПа	V, мм/мин						
ПТБ-56	1,4	1080	500	1,15	17	517	418	4	280	0,11
		1140	650		19	417	298	2	200	0,17
		1200	650		21	368	290	1	160	0,21

Примечание: D – средний размер зерна бериллия, d – средний размер частиц оксида бериллия, ОТМ – остаточные термические напряжения

Принимая механизм деградации оксидной пленки, обволакивающей исходную частицу оксида, как процесс растрескивания и коагуляции, авторы

[34] исследовали на растровом электронном микроскопе и рассчитывали морфологические параметры образуемых частиц оксида (рисунок 1.9).

Эффект повышения механических свойств горячепрессованного бериллия при уменьшении размеров частиц оксида бериллия авторы [34, 45] рассматривают в рамках теории о возникновении остаточных термических микронапряжений ОТМ, вызванных анизотропией сжимаемости бериллия вдоль различных кристаллографических осей. В рамках этой парадигмы с уменьшением размеров «расклинивающих» частиц BeO снижается их разупрочняющий эффект.

В заключение авторы признают, что «образование включений BeO на поверхности порошин происходит за счёт разрушения сплошной оксидной плёнки толщиной ~20 нм, изначально покрывающей порошины, и сложным образом зависит от кристаллографической ориентации поверхности, количества примесей (Mg, Al, Si), образующих с бериллием легкоплавкую эвтектику, и температуры компактирования».

Таким образом, авторы работ [34, 40] сходятся в своих выводах о том, что пленка оксида бериллия, покрывающая поверхность части металлического бериллия, при нагреве разрушается под действием напряжений, вызванных разницей коэффициентов теплового расширения металла и оксида.

Ряд исследований, в частности [46, 47], был посвящен изучению влияния оксидных включений на микропластическую деформацию бериллия, характеризующую такое свойство бериллия, как прецизионный предел упругости, т.е. показатель важный для использования бериллия в специальных приборах. Для исследования прецизионных характеристик методом механического гистерезиса при статическом растяжении авторы использовали машину конструкции ННЦ ХФТИ. Скорость перемещения захвата составляла $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. В качестве силоизмерителя применили цилиндрический упругий элемент с тензорезисторной системой измерения нагрузки. Для измерения деформации образцов использовали датчики сопротивления с базой 20 мм, равной длине рабочей части образцов. Погрешность определения нагрузки не превышала $\pm 1 \%$, деформации $\varepsilon = \pm 2 \cdot 10^{-7}$. Размеры образцов: длина рабочей части 20 мм, поперечное сечение 3-3,5 мм². В экспериментах определяли следующие величины, в области микродеформаций (10^{-7} - 10^{-3} единиц относительной деформации – е. о. д.):

- микроскопический предел упругости σ_E – напряжение, при котором обнаруживается отклонение от линейного упругого поведения материала при нагружении;

- микроскопический предел текучести σ_A – напряжение, при котором наблюдается первая остаточная деформация $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7}$;

- остаточную деформацию ε после каждого цикла нагрузки образца;

- модуль Юнга E в области микропластичности.

Основное внимание в работе было уделено порошковому бериллию, компактированному методом холодного и горячего изостатического прессования (ХИП-ГИП). Его характеристики микропластичности в

исходном состоянии и после длительной выдержки приведены в таблице 1.3 Там же представлены и характеристики некоторых других рассмотренных сортов бериллия.

Таблица 1.3 – Характеристики микропластичности различных сортов бериллия в исходном состоянии и после длительного хранения

Материал	Способ получения	Продолжительность хранения, тыс. ч	E, ГПа	σ_E , МПа	σ_A , МПа	σ_A , МПа при ϵ		
						$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
ХИП-ГИП	ХИП-ГИП порошка технической чистоты	Исходное состояние	359	11,6	35,3	73	117	258
		14,8	-	11,9	29,9	-	53	150
ХИП-ГИП Сф	ХИП-ГИП измельченного сферического порошка	Исходное состояние	348	11,4	34,0	68	158	229
		15,5	-	8,1	12,1	-	27	120
ГИП Сф	ГИП сферического порошка технической чистоты	Исходное состояние	340	17,2	41,0	49	56	80
		11,8	-	16,4	44,6	-	79	112
ГИП Сф Д	ГИП сферического порошка из дистиллированного металла	Исходное состояние	335	-	8,4	6,3	8,8	13
		11,8	-	-	9,1	-	18	23

Анализ таблицы показывает, что основными факторами, оказывающими влияние на величины σ_E , σ_A и напряжение микротечения σ , являются размер частиц и химический состав порошка, а также технологические режимы получения металла.

– Характеристики микропластической деформации изостатически спрессованного бериллия снижаются с увеличением размеров частиц порошка, увеличением температуры прессования, повышением чистоты металла по BeO, Al, Fe и другим примесям.

– Высокие начальные значения пределов микроупругости и микротекучности в ряде случаев обусловлены повышенным уровнем внутренних микронапряжений термического происхождения, которые по истечению времени могут релаксироваться.

1.3 Технологические возможности бериллиевого производства

На сегодняшний день бериллиевое производство имеет значительный потенциал для расширения номенклатуры выпускаемой продукции за счет освоения и выпуска изделий для специального приборостроения. На территории производства располагается отдельный корпус 602Р, в котором, на сегодняшний день, законсервировано уникальное оборудование:

– автоматическая линия фирмы «Лейболд-Хереус» для получения сферических порошков бериллия методом электроно-лучевого распыления и последующего капсулирования перед прессованием;

– гидростат конструкции ВНИИМЕТМАШ с рабочим диаметром 1600 мм для холодного изостатического прессования порошков под давлением до 4000 бар;

– газостат конструкции ВНИИМЕТМАШ с рабочим диаметром 1100 мм для горячего изостатического прессования под давлением 1000 бар;

Имеющаяся техническая база может рассматриваться как основа для развития бериллиевого производства и улучшения его экономики за счет освоения и выпуска изделий специального приборостроения. Однако кроме технической базы, которая может обеспечить получение крупногабаритных

изделий с изотропными свойствами, необходимо выполнение требований по специальным свойствам, обеспечивающим размерную стабильность деталей при эксплуатации [6-13]. Использование бериллия в гиросприборостроении и металлооптике, обусловленное высокими удельными характеристиками жесткости, присущими ему от природы (таблица 1.4), предъявляет высокие требования к размерной стабильности изделий, обеспечение которой является уже задачей технологов-производителей бериллия. Размерная стабильность косвенно характеризуется прецизионным пределом упругости (ППУ), который равен механическому напряжению на образце $\sigma_{0,005}$, вызывающему остаточную деформацию 0,005 %.

Таблица 1.4 – Сравнительные величины некоторых физических свойств бериллия и других металлов

Металл	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Уд. модуль упругости (E/γ)10 ⁻⁷ , м
Os	2700	22,5	5700	2,53
Ir	2454	22,4	525	2,34
Re	3340	21,0	470	2,25
W	3377	19,1	360	1,88
B	1700	3,3	400	12,16
Be	1284	1,85	300	16,60
Al	657	2,7	71	2,63
Mg	651	1,76	44	2,5
Ti	1750	4,5	105	2,44
Fe	1535	7,8	210	2,65
Cu	1083	8,9	125	1,4
Zn	420	7,1	100	1,55

В настоящее время на заводе это свойство бериллиевой продукции не определяется, а, главное, нет знаний, опыта, статистики, как управлять этим свойством. Штатные горячепрессованные заготовки из технического бериллия ТГП-56 имеют $\sigma_{0,005}$ от 10 до 50 МПа, что недостаточно для «прибористов».

В этой связи актуальными являются работы по исследованию материаловедческих механизмов, приемов, технологических регламентов управляющих прочностными свойствами спеченных бериллиевых заготовок для:

- стабилизации существующей технологии вакуумного горячего прессования порошков бериллия;
- разработки научных основ и инженерных методов управления прецизионным пределом упругости применительно к созданию «приборного» сорта бериллия;

1.4 Выводы и задачи диссертационной работы

а) Включения оксидных частиц являются модифицирующим ингредиентом наноструктуры границ зерен металлического бериллия, так как увеличивают механические свойства: прочность, пластичность и показатели микротекучности (при содержаниях BeO в пределах действующих на производстве технических условий). В этой связи порошковый бериллий можно рассматривать как дисперсно-упрочненный композиционный материал, в котором оксид является армирующей упрочняющей фазой.

б) Имеющиеся в литературе данные описывают механизм образования включений оксидной фазы на границах зерен бериллия, как результат растрескивания сплошной оксидной пленки под действием напряжений, возникающих при нагреве из-за различия коэффициентов теплового расширения бериллия и его оксида с последующей коагуляцией в частички и конгломераты. Этот вывод требует уточнения, т.к. знание механизма деградации пленки оксида бериллия позволит разработать способы управления свойствами спеченного бериллия.

в) На дисперсность оксидной армирующей фазы, от которой зависит модифицирующий эффект, влияет наличие легкоплавких примесей Al , Si , Mg . Имеются отдельные данные о влиянии суммарного значения указанных примесей на размер оксидных частиц и механические свойства спеченного бериллия. Однако отсутствуют данные о роли соотношения указанных примесей, что также может влиять на процесс коагуляции оксида из-за изменений свойств эвтектики (смачиваемость оксида, поверхностное натяжение и т.д.) Кроме того, представляют интерес количественные закономерности о комплексном влиянии размера исходных частиц, размера зерна компактного бериллия, размеры армирующих частиц, технологические режимы на качество спеченного бериллия.

На основании проведенного анализа имеющихся в литературе результатов исследований были сформулированы:

– цель работы: Разработка новых научных принципов управления качеством спеченного бериллия, получаемого методами порошковой металлургии и усовершенствование на этой основе технологий горячего компактирования под давлением бериллиевых порошков.

– задачи исследования:

1. Исследования по повышению прочностных свойств промышленного горячепрессованного технического бериллия;

2. Исследование механизма влияния примесей на формирование упрочняющей оксидной фазы в структуре горячепрессованного бериллия;

3. Разработка количественных закономерностей управления прочностными свойствами бериллия применительно к горячему изостатическому прессованию.

4. Оценка экономической эффективности разработанных технических решений.

2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И АТТЕСТАЦИИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Методология настоящего исследования построена на системном анализе факторов, определяющих качество бериллиевой продукции, и реализована в рамках двухэтапной схемы. При исследовании механизма влияния примесей на формирование упрочняющей оксидной фазы большое внимание уделено изучению физико-химических процессов, образующих структуру на межзеренных границах и в рамках существующего технологического процесса горячего прессования. В случае разработки количественных закономерностей управления прочностными свойствами бериллия, проводилось углубленное изучение возможностей метода горячего изостатического прессования (ГИП) в качестве инструмента управления качеством консолидированных порошков.

Качество и стабильность готовых изделий предопределяет исходный материал удовлетворительного качества. В данной работе аттестация порошков бериллия и готовой продукции проводилась по стандартизированным методикам, обеспечивающим воспроизводимость результатов.

2.1 Отбор и подготовка проб

Отбор пробного порошка для проведения всех видов анализов осуществлялся в соответствии с ГОСТ 23148-98 («Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб»). Для обеспечения репрезентативности проб от каждой партии порошка массой до 100 кг отбирались точечные пробы методом квартования или с помощью щелевых делителей, из которых формировалась объединенная проба для химического и гранулометрического анализа.

2.2 Определение химического состава

Химический анализ проводится как для контроля содержания основного компонента (Be), так и содержания примесей (Fe, Al, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Cr, O, C).

Проверка воспроизводимости результатов химического анализа проводилась в соответствии с требованиями МВИ 0306 385-2000 (углерод) на газоанализаторе серии LECO CS-400 (рисунок 2.1), МВИ 0306 386-2000 (Al, Fe, Si, Mn, Mg, Cu, Ni, Pb, Cr) на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Elan 9000 ICP/MS (рисунок 2.2), МВИ 0306 384-2004 (кислород) на газоанализаторе серии LECO TC-436. Критерием удовлетворительной воспроизводимости измерений являлось соблюдение условия 2.1:

$$|X_1 - X_2| \leq \delta \cdot X_{\text{ср}} \quad (2.1)$$

где X_1 и X_2 – результаты основного и «контрольного» анализов;

δ – доверительная граница суммарной погрешности соответствующей МВИ;

$X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое X_1 и X_2 .



Рисунок 2.1 – Газоанализатор серии LECO CS-400

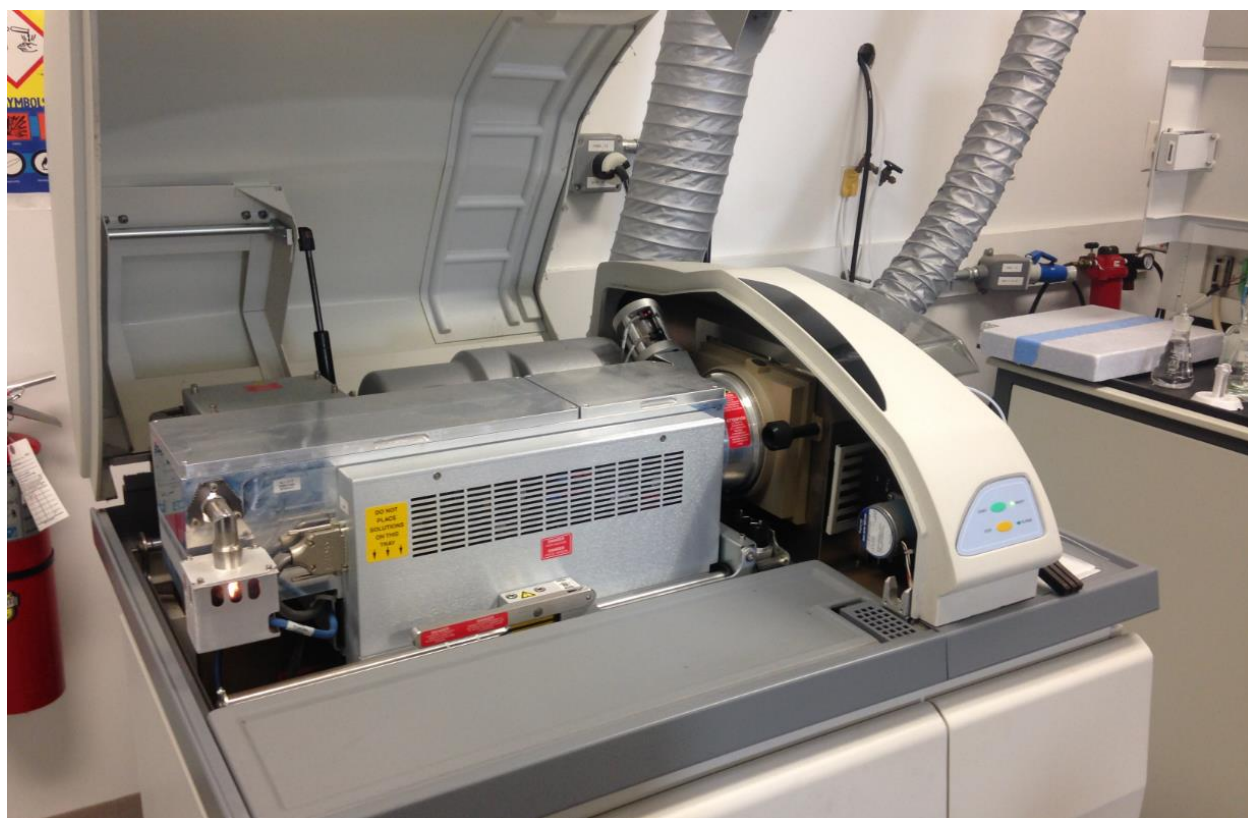


Рисунок 2.2 – Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Elan 9000 ICP/MS

2.3 Определение гранулометрического состава

Оценка воспроизводимости параметров гранулометрического состава бериллиевых порошков осуществлялась на фотометрическом седиментометре ФСХ-6 (рисунок 2.3). Измерения выполнялись при строгом соблюдении положений регламента МВИ 0306 429-2002, определяющего фотоседиментационный порядок анализа дисперсности металлического бериллия. Критерием удовлетворительной воспроизводимости измерений являлось соблюдение условия 2.2:

$$|X_1 - X_2| \leq D_{\text{отн}} \cdot X_{\text{ср}} \quad (2.2)$$

где X_1 и X_2 – результаты основного и «контрольного» анализов;

$D_{\text{отн}}$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости из МВИ;

$X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое X_1 и X_2 .



Рисунок 2.3 – Фотометрический седиментометр ФСХ-6

Метод основан на регистрации изменения светового потока, проходящего через суспензию порошка в вязкой среде (глицерин или смеси спирта с этиленгликолем) по мере оседания частиц. Скорость оседания частиц рассчитывается по закону Стокса. Метод позволяет определять содержание фракций в пределах с размером частиц от 2 до 180 мкм. Особое внимание уделялось концентрации мелких частиц (менее 20 мкм), так как она оказывала решающее влияние на кинетику спекания и конечную прочность.

2.4 Определение удельной поверхности

Оценка сходимости и воспроизводимости данных по удельной поверхности бериллиевого порошка проводилась на анализаторе удельной поверхности «МиниБЭТ» (рисунок 2.4). Измерительные процедуры регламентировались нормативными требованиями МВИ 0306 414-2001, определяющей порядок выполнения измерений данного параметра. Критерием удовлетворительной воспроизводимости измерений являлось соблюдение условия (2.1).



Рисунок 2.4 – Анализатор удельной поверхности «МиниБЭТ»

Навеска порошка предварительно дегазировалась в вакууме, после чего проводилась адсорбция азота при температуре жидкого азота. По количеству адсорбированного газа рассчитывалась общая поверхность частиц. Данный показатель использован для определения толщины оксидной пленки на поверхности порошинок и параметров обеспечения расстеклования оксида при нагреве.

2.5 Определение технологических свойств

Оценка сходимости базовых и контрольных значений насыпной плотности, а также плотности утряски осуществлялась путем вычисления относительного отклонения от их среднеарифметической величины (в процентах). В соответствии с ГОСТ 25279-93 («Порошки металлические. Определение плотности после утряски») воспроизводимость измерений признавалась приемлемой, если значение расхождения не выходило за пределы допустимого порога 5 %. Для замера насыпной плотности применялась воронка с отверстием диаметром 5 мм, стеклянный цилиндр ёмкостью 100 см³, либо волюмометр PT-SV100 (рисунок 2.5) и аналитические весы Mettler Toledo с погрешностью $\pm 0,1$ г. Для определения плотности после утряски применялись стеклянный цилиндр ёмкостью 100 см³, устройство для утряски и аналитические весы Mettler Toledo с погрешностью $\pm 0,1$ г.



Рисунок 2.5 – Волюмометр PT-SV100, стеклянный цилиндр ёмкостью 100 см³, весы Mettler Toledo PB 1501-L

Эти данные используются для проектирования эластичных пресс-форм для холодного изостатического прессования (ХИП) и исключения образования складок («гофров») на заготовках.

2.6 Методы определения механических свойств

Оценка механических характеристик спеченного бериллия проводилась на образцах, вырезанных из различных зон заготовок (ВГП и ГИП) в продольном и поперечном направлениях относительно оси прессования для оценки анизотропии свойств.

Статические испытания на растяжение выполнялись в соответствии с ГОСТ 1497-2023 при комнатной температуре ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Использовались цилиндрические образцы с диаметром рабочей части 5 мм. Определялись следующие показатели:

- предел прочности (временное сопротивление) σ_B ;
- условный предел текучести $\sigma_{0,2}$;
- относительное удлинение δ .

Испытания проводились на универсальной испытательной машине Instron 1195 (Великобритания) и разрывной машине ИМ-10 (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Испытательная машина Instron 1195 (а) и разрывная машина ИМ-10 (б)

Определение прецизионного предела упругости ($\sigma_{0,005}$):

Данный параметр, важный для приборных сортов бериллия, определялся методом ступенчатого нагружения и разгрузки (механического гистерезиса) на машине Instron 1195. За прецизионный предел упругости принималось напряжение, вызывающее остаточную деформацию 0,005 %.

2.7 Методы исследования микро- и наноструктуры

Комплексный структурный анализ был направлен на изучение размера зерна бериллиевой матрицы и морфологии армирующей оксидной фазы.

Оптическая металлография:

Проводилась на инвертированном микроскопе Olympus GX51 (рисунок 2.7).

– Подготовка шлифов: ввиду высокой токсичности бериллия, пробоподготовка осуществлялась в специализированных боксах. Включала механическую шлифовку на алмазных дисках и финишную полировку алмазными суспензиями (1–0,25 мкм).

– Травление: для выявления границ зерен применялось электролитическое травление или химическое травление в растворах на основе плавиковой и азотной кислот.

– Средний размер зерна (d) определялся по ГОСТ 21073.1-75.



Рисунок 2.7 – Микроскоп Olympus GX51

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и микроанализ:

Исследования морфологии шлифов и распределения вторичных фаз выполнялись на микроскопе Jeol JSM 5610 (рисунок 2.8).

– Микрофрактография: анализ трансграничных и межзеренных участков позволял идентифицировать оксидные кластеры и моночастицы.

– Энергодисперсионный анализ (EDS): использовался для локального определения химического состава включений (соотношение Si, Al, Fe, Mg) на границах зерен.



Рисунок 2.8 – Микроскоп Jeol JSM 5610

– Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ): для визуализации наноразмерных частиц BeO (6-150 нм) и изучения процессов девитрификации использовался трансмиссионный электронный микроскоп JEM-2100. Исследования проводились методом угольных экстракционных реплик, снятых с поверхности шлифов, что позволяло зафиксировать частицы оксида в их естественном распределении.

2.8 Оценка представительности методов аттестации качества исходных порошков и готовой продукции

Исследования по усовершенствованию технологии вакуумного горячего прессования предполагает наличие информации о стабильности и надежности результатов анализов исходного сырья и аттестации готовой продукции.

С этой целью были проведены комплексные статистические исследования стабильности и воспроизводимости результатов анализов и контроля качества готовой продукции – от стадии получения исходных слитков до выпуска готовых горячепрессованных заготовок.

С целью снижения нестабильности качественных показателей готовых изделий был сформирован комплекс исследовательских задач, направленных на идентификацию ключевых дестабилизирующих факторов. Разработана поэтапная схема контроля и анализа параметров исходного сырья (порошкового бериллия марки ПТБ-56), а также условий процессов горячего формования.

Программа статистического мониторинга предусматривала решение следующих задач:

- исследование закономерностей изменения химического состава материала на этапе механического измельчения слитков в порошок.
- оценку репрезентативности характеристик порошкообразного бериллия, фиксируемых в ходе аттестационного контроля;
- сравнительный анализ определения механических свойств с использованием разных испытательных машин.

2.8.1 Оценка воспроизводимости результатов анализа химического и гранулометрического составов порошка

При проведении статистических исследований зависимости качества продукции от характеристик порошков важнейшее значение имеют данные, подтверждающие представительство результатов контроля продукции.

Чтобы обеспечить достоверность статистических выводов, была проведена оценка воспроизводимости результатов испытаний. На данном этапе выполнен метрологический контроль и сравнительный анализ химического состава и дисперсности исходных порошков, что позволило свести к минимуму системные и случайные погрешности при дальнейшей обработке данных.

Исследование охватывало 24 промышленные партии бериллиевого порошка марки ПТБ-56. Оценка воспроизводимости проводилась по 23 контролируемым параметрам качества.

Обработка полученных данных выявила следующие особенности:

- химический состав: отклонения по воспроизводимости зафиксированы при определении хрома — в 20,8 % случаев (5 несоответствий), никеля — в 8,3 % (2 несоответствия), а также кислорода и кремния — по 4,2 % (1 несоответствие);
- удельная поверхность: невоспроизводимость результатов составила 20,8 % от общего объема испытаний (5 несоответствий);
- гранулометрический состав: по параметрам дисперсности несоответствий и сбоев воспроизводимости не обнаружено;
- объемные характеристики: доля невоспроизводимых измерений насыпной плотности составила 12,5 %, а плотности после утряски — 20,8 %.

На основе статистической обработки экспериментальных данных построена диаграмма Парето (рисунок 2.9).

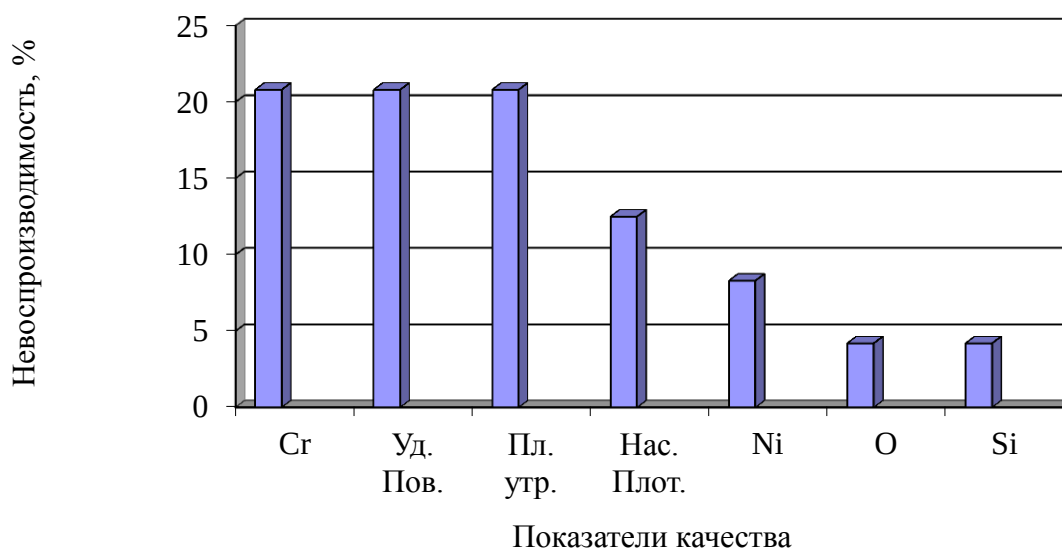


Рисунок 2.9 – Диаграмма Парето воспроизводимости результатов анализов характеристик порошков ПТБ-56

Таким образом, из 23 исследованных параметров качества порошков ПТБ-56 пониженная воспроизводимость характерна для 7 показателей: массовой доли примесей хрома, никеля, кислорода, кремния, а также величин удельной поверхности, насыпной плотности и плотности уплотнения (утряски).

Вместе с тем, наблюдаемая нестабильность результатов может быть следствием неоднородности химического и гранулометрического состава порошка в объеме самих партий.

2.8.2 Оценка изменения химического состава бериллия при измельчении слитков в порошок

При проведении шихтовочных расчетов (в частности, при вовлечении в технологический процесс резервных слитков с повышенной концентрацией отдельных примесных элементов) необходимо учитывать закономерности изменения химического профиля бериллия в ходе его «сухого» измельчения. Для проведения серии аналитических исследований были отобраны две партии слитков, характеризующиеся высокой химической однородностью (таблица 2.1).

Оценка влияния механического диспергирования на динамику примесного состава показала, что при изготовлении бериллиевого порошка происходит прирост содержания Mn, Cu, Ni и O₂ в среднем на 40 %, 100 %, 10 % и 500 % соответственно. В то же время концентрации таких компонентов, как Al, Si и C, напротив, снижаются на 30-40 %. Для ряда элементов (Fe, Mg, Cr) зафиксирована разнонаправленная динамика: их доля в готовом порошке по сравнению с исходным слитком может как возрастать, так и уменьшаться.

Таблица 2.1 – Химический состав слитков и порошков, в % масс.

Слитки	Be	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Mg	Ni	Cr	O	C
189	99,521	0,16	0,012	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,013	0,028	0,12	0,097
183	99,561	0,17	0,012	0,014	0,007	0,0048	0,018	0,014	0,028	0,1	0,058
621	99,585	0,11	0,013	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,013	0,033	0,11	0,084
660	99,563	0,13	0,013	0,014	0,008	0,0048	0,013	0,012	0,031	0,14	0,061
618	99,615	0,11	0,014	0,014	0,007	0,0048	0,018	0,012	0,034	0,1	0,057
605	99,578	0,11	0,014	0,015	0,007	0,0048	0,018	0,012	0,033	0,11	0,086
884	99,63	0,1	0,014	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,012	0,03	0,1	0,064
Средн	99,498	0,13	0,013	0,014	0,007	0,0048	0,015	0,013	0,031	0,11	0,072
Порошок											
Парт.132		0,14	0,012	0,01	0,01	0,01	0,016	0,014	0,039	0,68	0,05
Слитки											
117	99,534	0,12	0,025	0,014	0,007	0,00498	0,012	0,012	0,043	0,17	0,077
48	99,575	0,13	0,029	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,017	0,035	0,10	0,088
76	99,575	0,13	0,025	0,014	0,007	0,00478	0,015	0,012	0,028	0,13	0,075
8	99,535	0,13	0,023	0,014	0,007	0,0058	0,020	0,018	0,035	0,11	0,088
827	99,507	0,16	0,027	0,014	0,014	0,0048	0,019	0,014	0,048	0,1	0,077
121	99,673	0,13	0,022	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,012	0,028	0,10	0,075
109	99,521	0,19	0,021	0,014	0,007	0,0048	0,012	0,012	0,029	0,12	0,085
Среднее		0,14	0,025	0,014	0,008	0,0049	0,015	0,014	0,035	0,12	0,081
Порошок											
Парт.131		0,12	0,018	0,01	0,01	0,01	0,013	0,015	0,032	0,70	0,05
Изм. хим. сост.		+/-	-	-	+	+	+/-	+	+/-	+	-
в % от значения в слитке.		14.2	28	28.6	42.8	108	13.3	7.7	25.8	518	38.3

Примечание – знаки «+», «-» или «+/-» обозначают – увеличение, уменьшение или изменение как в сторону увеличения так и – снижения содержания примеси в процессе измельчения слитков в порошок.

Рост концентрации кислорода обусловлен высокой интенсивностью окислительных процессов на свежесформированной поверхности частиц порошка в ходе измельчения. Увеличение содержания металлических примесных элементов выступает следствием натирания бериллия о контактирующие поверхности технологического оборудования и рабочего инструмента. При этом существенный прирост массовой доли меди, вероятнее всего, связан с попаданием в порошковую массу частиц бериллиевой бронзы.

Снижение массовой доли Al, Si и C обусловлено, по-видимому, локализацией данных элементов в шлаковой фазе и литейной корке слитков. При стружковании поверхностный слой удаляется, что приводит к естественной очистке основной массы бериллия от указанных примесей.

2.8.3 Оценка воспроизводимости механических характеристик, изучаемых на различных испытательных установках

С целью оценки сходимости экспериментальных данных и верификации степени влияния типа испытательной машины на определяемые

механические свойства был проведен сравнительный эксперимент. Из штатной бериллиевой заготовки путем вырезки из верхнего и нижнего торцов были изготовлены образцы для параллельных измерений. Сравнительные механические испытания выполнялись на разрывных машинах марок ИМ-10 и «Instron 1195». Данные испытаний представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты сравнительного анализа испытаний механических свойств на различных испытательных машинах по средним значениям

Место отбора	Направление	Расхождение между средними значениями, %		
		Предел прочности, кг/мм ²	Предел текучести, кг/мм ²	Относит. удлинение, %
Низ	Вдоль	3,32	4,23	0
	Поперек	5,86	7,66	17,39
Верх	Вдоль	8,64	7,25	16,67
	Поперек	8,56	8,05	8,00
Среднее		6,6	6,8	10,51

Анализ результатов испытаний механических свойств горячепрессованных заготовок на различных испытательных машинах показал, что механические свойства, определенные на установке «Инстрон 1195», выше, чем значения характеристик, полученных на ИМ-10. При этом значения прочностных свойств, в среднем, выше на 6-7 %, а пластических – на 10-11 %. Это расхождение результатов может быть следствием различных методов снятия дефектного поверхностного слоя образцов (электрополировка и химполировка), различной метрологической настройки, а также может являться следствием большей жесткости испытательной машины «Инстрон 1195».

2.8.4 Выводы по оценке воспроизводимости результатов анализа химического, гранулометрического составов порошка и определению механических свойств

В результате оценки воспроизводимости результатов анализа химического и гранулометрического составов порошка было установлено:

- нестабильность химического состава при измельчении слитков в порошок, что может быть связана с качеством литейной корки, вносящей дополнительное загрязнение в порошки «мокрой» схемы получения;
- нестабильность гранулометрического состава и содержания некоторых примесей в пробах партий порошка, видимо, связано с недостаточно эффективным смешением порошков при формировании партий;
- невоспроизводимость механических характеристик горячепрессованных бериллиевых заготовок обусловлена различной жесткостью испытательных машин.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОВЫШЕНИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Производство промышленного конструкционного бериллия базируется на методах порошковой металлургии. Ключевым технологическим переделом при формировании заготовок, предназначенных для последующего деформирования и механической обработки, выступает вакуумное горячее прессование (ВГП) бериллиевых порошков с дисперсностью фракции менее 56 мкм. Эффективность данного процесса напрямую определяет экономические параметры производства и конкурентоспособность изделий на внутреннем и зарубежном рынках.

Сравнительная оценка качества горячепрессованного бериллия выполнена на основе многолетней производственной статистики механических свойств заготовок «раннего» (РП) и «современного» (СП) периодов изготовления. Главное технологическое отличие современного регламента заключается во внедрении «сухой» схемы получения порошков путем стружкования слитков, тогда как в ранний период применялось измельчение в жидкой среде «мокрая» схема.

Результаты обработки данных демонстрируют, что модернизация схемы получения порошка не оказала существенного влияния на средние значения прочностных свойств. Величина предела прочности зафиксирована на уровне 390 МПа. Вместе с тем, освоение «сухой» технологии сопровождалось возрастанием разброса показателей, что указывает на снизившуюся воспроизводимость характеристик материала (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Механические свойства горячепрессованных заготовок и показатель их стабильности СКО (среднеквадратическое отклонение)

Период выпуска	Схема производства порошков	Механические свойства					
		Относит. удлинение, %		Предел прочности, МПа		Предел текучести, МПа	
		Ср.зн.	СКО	Ср.зн.	СКО	Ср.зн.	СКО
РП	«мокрая»	1,8	0,3	392	1,8	305	2,1
СП, 1 год	«сухая»	2,0	0,5	394	2,3	305	2,1
СП, 2 год	«сухая»	2,05	0,5	361	2,1	286	3,9

Несмотря на то, что усредненные показатели предела прочности стабильно превышают нормативный порог в 350 МПа, доля заготовок, не отвечающих требованиям технических условий (уровень дефектности), оставалась достаточно высокой и доходила до 20 % (рисунок 2.10).

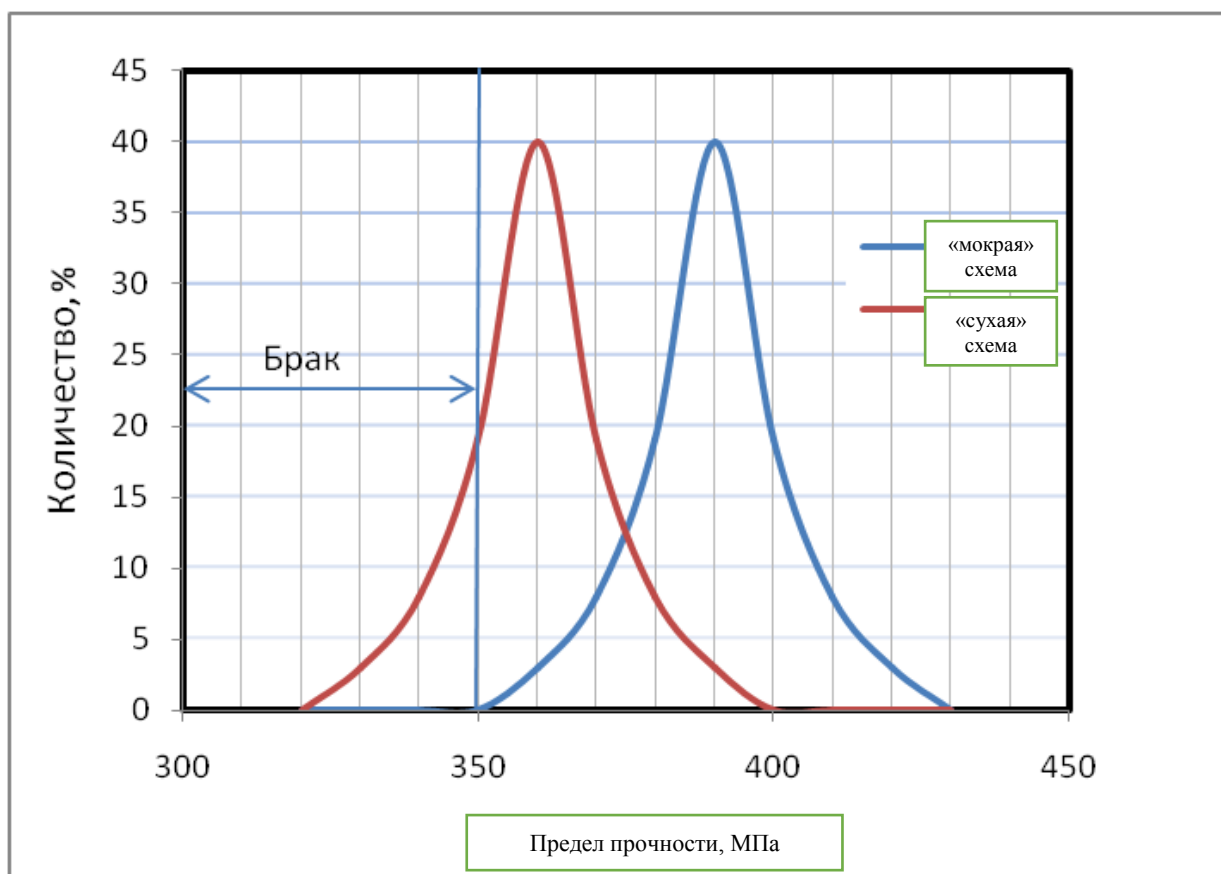


Рисунок 2.10 – Кривые распределения значений прочностных свойств горячепрессованных заготовок из бериллия в различные периоды производства

Показанный «дрейф» технологии (см. рисунок 2.9) явился результатом проведения в течение многих лет усовершенствований металлургического передела для улучшения ядерно-физических свойств бериллия (сечения захвата тепловых нейтронов). Было значительно снижено содержание примесей, в том числе и тех, которые упрочняли материал (кислород, железо, никель, хром и др.).

Поиск решения задачи по идентификации ключевых дестабилизирующих факторов, повышению прочностных свойств и устранению брака горячепрессованного промышленного бериллия осуществлялся в рамках трех этапов:

- лабораторные исследования по усовершенствованию качества горячепрессованного бериллия;
- промышленные испытания. поиск статистически значимых факторов, влияющих на прочностные свойства горячепрессованного бериллия. Корреляционный анализ качества продукции;
- регрессионный анализ качества промышленной продукции для установления комплексного влияния характеристик исходных порошков на прочностные свойства горячепрессованного бериллия.

3.1 Аппаратурно-технологическая схема вакуумного горячего прессования

Аппаратурно-технологическая схема вакуумного горячего прессования представлена на рисунке 3.1. Порошок бериллия ПТБ-56 загружается в эластичную пресс-форму (1) и предварительно уплотняется на вибростенде до плотности $0,9-1,0 \text{ г/см}^3$. После герметизации пресс-форма с порошком подвергается холодному изостатическому прессованию под давлением 200-600 МПа (2) до плотности заготовки $1,3-1,4 \text{ г/см}^3$. Далее проводятся подготовительные операции (3, 4, 5) к вакуумному горячему прессованию порошка в графитовой форме (6). Процесс проводится при остаточном давлении $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ бар}$ ($0,13 \text{ Па}$), при температуре $1050-1200^\circ \text{C}$, давлении 2 до 10 МПа. После прессования производится распрессовка и обработка заготовки в изделие (7, 8, 9).

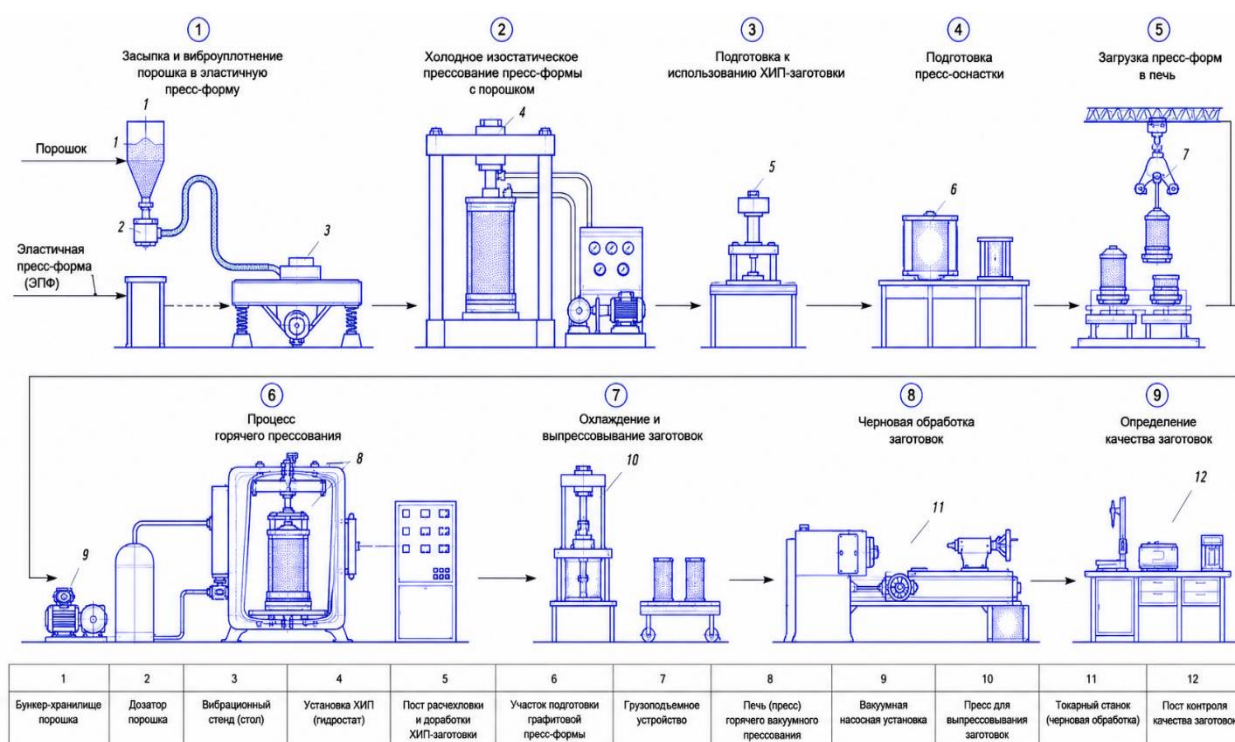


Рисунок 3.1 – Аппаратурно-технологическая схема вакуумного горячего прессования порошков бериллия

В процессе горячего прессования формируется структура и свойства компактной заготовки (плотность, механические свойства), которые должны соответствовать требованиям технических условий. Эффективность спекания бериллиевых порошков зависит не только от диффузионных характеристик бериллия, но в значительной степени от примесей, расположенных, как правило, на межзеренных границах.

Качество горячепрессованного бериллия зависит не только от химического и гранулометрического составов исходных порошков, но и от параметров технологического регламента процесса формования.

3.2 Лабораторные исследования по усовершенствованию качества горячепрессованного бериллия

На первом этапе были проведены лабораторные исследования поиска технических решений по повышению механических свойств горячепрессованной продукции на лабораторной установке ГП-4 при получении заготовок диаметром 100 мм. Из одной партии порошка (проба 246) путем отсева и добавления крупной фракции (плюс 45 мкм) были получены дополнительно две партии порошка с повышенной (проба 247) и пониженной (проба 299) дисперсностью. По технологии «холодное изостатическое прессование – горячее прессование» (ХИП-ГП) отпрессовали в вакууме при двух температурах 1050 °С и 1100 °С заготовки. Были вырезаны и испытаны образцы на растяжение. По результатам построены зависимости предела прочности от содержания фракции менее 20 мкм (рисунок 3.2-3.5).

Анализ результатов показывает, что зависимость прочностных характеристик (предела прочности) от степени дисперсности исходных порошковых материалов характеризуется высоким коэффициентом достоверности аппроксимации 0,55-0,99. Что существенно, показатели пластичности (относительное удлинение) также возрастают в поперечном направлении (коэффициент 0,54-0,99), и не снижаются – в продольном направлении (коэффициент 0-0,96) [52].

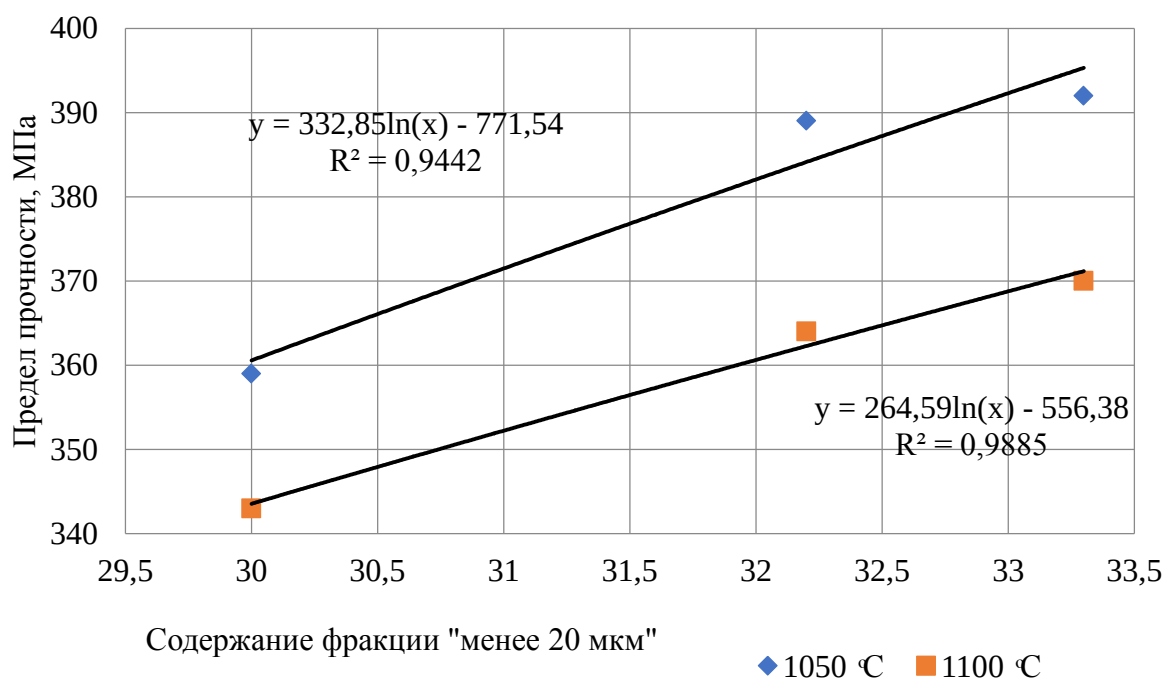


Рисунок 3.2 – Зависимость предела прочности в поперечном направлении ГП заготовок от показателя дисперсности «менее 20 мкм» после прессования при различных температурах 1050 и 1100 °С

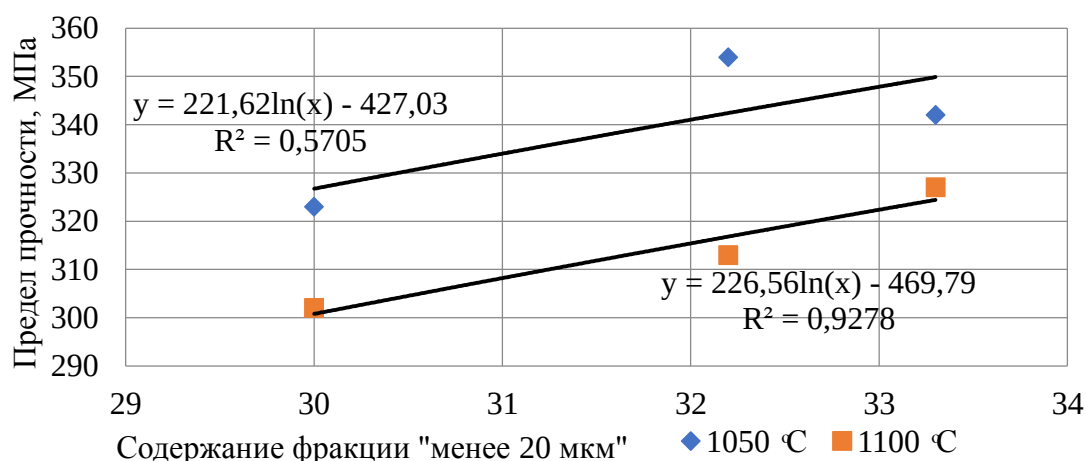


Рисунок 3.3 – Зависимость предела прочности в продольном направлении ГП заготовок от показателя дисперсности «менее 20 мкм» после прессования при различных температурах 1050 °C и 1100 °C

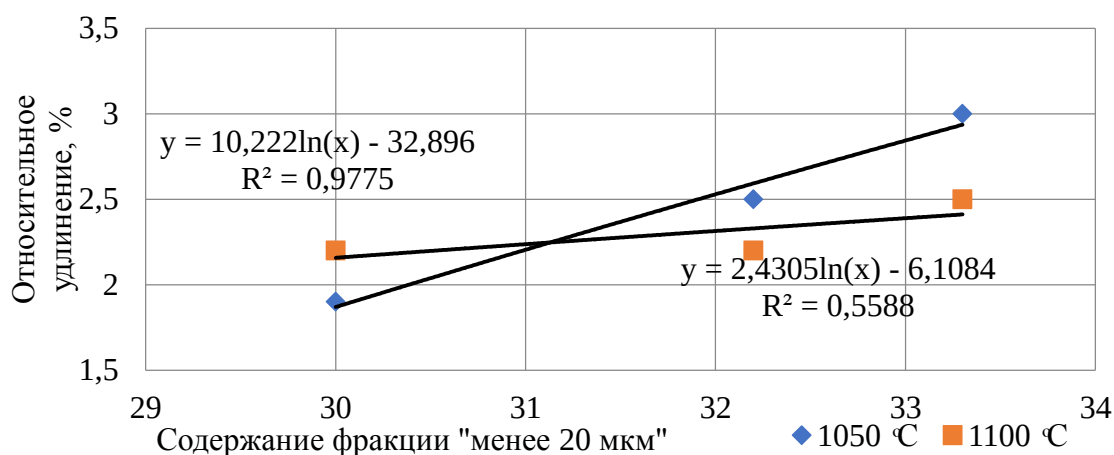


Рисунок 3.4 – Зависимость пластичности в поперечном направлении ГП заготовок от показателя дисперсности «менее 20 мкм» после прессования при различных температурах 1050 °C и 1100 °C

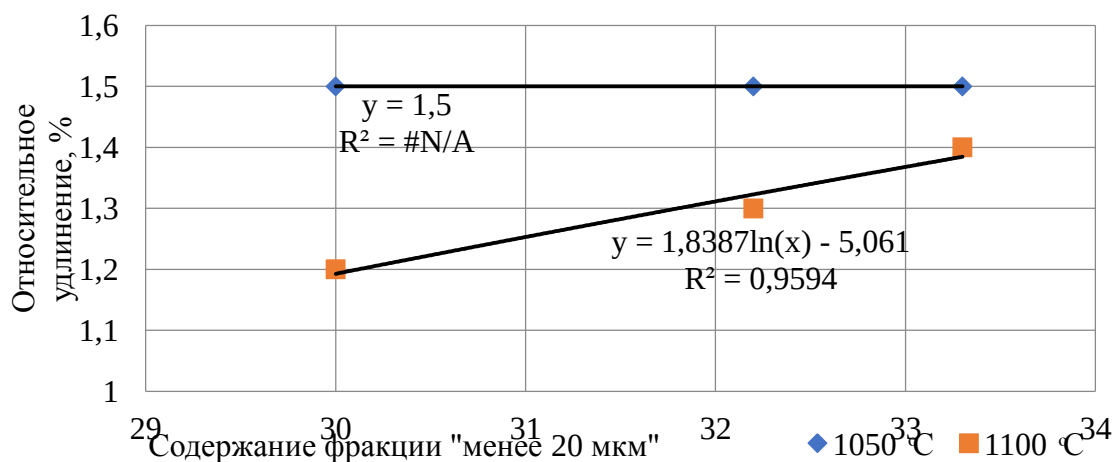


Рисунок 3.5 – Зависимость пластичности в продольном направлении ГП заготовок от показателя дисперсности «менее 20 мкм» после прессования при различных температурах

Анализ полученных графических зависимостей показал, что:

- критичным показателем качества, который может становиться браковочным признаком, является предел прочности в поперечном направлении, величина которого регламентируется техническими условиями на уровне более 350 МПа;

- для обеспечения предела прочности в поперечном направлении свыше 350 МПа требуется наличие в исходных порошках фракции «менее 20 мкм» в количестве более 31 %. Кроме того, показано, что определенный резерв заключается в снижении температуры горячего прессования: на 50 °С (с 1100 °С до 1050 °С), которое обеспечивает прирост прочностных характеристик – на 20 МПа;

- однако, как показали промышленные испытания рекомендации, построенные на этих выводах, оказались экономически неоправданными из-за влияния масштабного фактора. По этой причине перешли к исследованиям на промышленных заготовках.

3.3 Опытно-промышленные испытания

3.3.1 Технология и промышленное оборудование вакуумного горячего прессования порошков бериллия

Современная технологическая схема процесса горячего вакуумного прессования бериллиевых порошков может быть представлена в следующем виде (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Технологическая схема процесса горячего вакуумного прессования

После виброуплотнения порошок в эластичных формах уплотняется на установке холодного изостатического прессования (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Гидростат конструкции ВНИИМЕТМАШ

Горячее прессование (или спекание под давлением) проводят в специальных печах (прессах) горячего прессования типа ГПВ-200 (рисунок 3.8).

В графитовую пресс-форму загружается предварительно уплотненная при 304,0-608,0 МПа в гидростате заготовка (ХИП-заготовка). Плотность ХИП-заготовки составляет 1,3 г/см³.

Графит используется вследствие высокой стойкости и прочности при высоких температурах в вакууме. Пресс-форму через верхнюю крышку краном загружают в печь, крышка закрывается на болтах. Включается вакуумная система, состоящая из диффузионного и форвакуумного насосов, и печь откачивается. После достижения остаточного давления 0,133 Па. включается нагрев. Скорость нагрева автоматически выбирается таким образом, чтобы скорость выделения газов из ХИП-заготовки при нагреве не превышала скорости их откачки вакуумной системой. После выхода на режим 1050-1150 °С делается выдержка до 2-х часов для прогрева по объему ХИП-заготовки и прикладывается давление 30-100 кг/см², с выдержкой 3-16 часов. После завершения уплотнения, которое фиксируется по скорости усадки (перемещению нижнего пуансона), процесс останавливается: нагрев выключается, откачка отключается. После охлаждения печи до 600 °С заготовка извлекается. Охлажденная горячепрессованная заготовка из графитовой матрицы выпрессовывается. При этом матрица после каждого

цикла изнашивается и через определенное время заменяется на новую. Время горячего прессования около суток. Диаметр заготовок, получаемых методом горячего прессования, составляет 100-460 мм. Соотношение высоты к диаметру до 2,0.



Рисунок 3.8 – Печь (пресс) горячего прессования ГПВ-200. Крышка загрузочного отверстия печи (а). Графитовая пресс-форма (б)

По техническим условиям заготовки, полученные горячим прессованием, маркируются ТГП-56 (технический горячепрессованный, из порошка дисперсностью менее 56 мкм). По итогам аттестации заготовка ТГП-56 должно соответствовать следующим критериям:

- плотность более $1,84 \text{ г/см}^3$;
- предел прочности в поперечном направлении более 350 МПа;
- относительное удлинение в поперечном направлении более 1,3 %.

3.3.2 Влияние характеристик исходных порошков и параметров горячего прессования на прочностные свойства ГП заготовок

Основными параметрами горячего прессования, определяющими свойства заготовок, являются температура, давление прессования, время прессования.

Температура прессования по технологической инструкции регулируется в диапазоне 1000-1150 °С в зависимости от габаритов пресс-форм.

Давление прессования определяется конструкционной прочностью графитовых пресс-форм. Значения давления прессования сложились исходя из опыта эксплуатации пресс-форм и составляют 2,5 МПа (Ø460 мм), 4,0 МПа (Ø300 мм) и 2,5 МПа (Ø210 мм).

Время прессования определяется экспериментально, по показаниям датчиков усадки. Время усадки зависит как от температуры, так и от соотношения высоты к диаметру ХИП-заготовки. Увеличение соотношения высоты к диаметру увеличивает трение, вероятность потерь давления при «перекосах пуансона», обуславливает неравномерность давления прессования и неравномерность свойств по высоте заготовки и приводит к росту времени прессования.

Влияние дисперсности порошков было изучено на качестве заготовок, значительно отличающихся по гранулометрическому составу (рисунок 3.9, 3.10).

Анализ графических зависимостей показывает, что дисперсность исходных порошков существенно влияет на прочностные свойства. При увеличении мелкой фракции (менее 20 мкм) с 25 % до 37 % предел прочности увеличивается с 365 до 405 МПа.

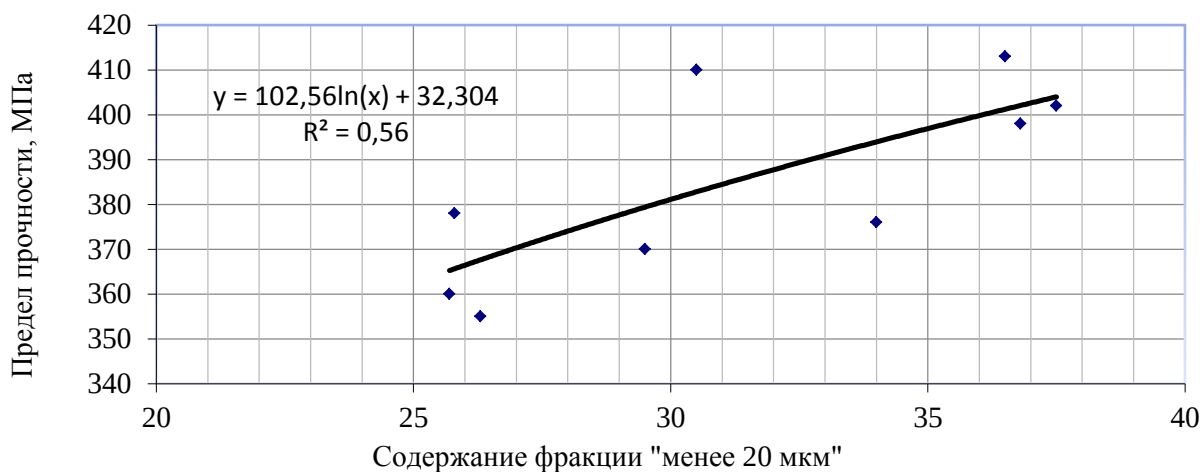


Рисунок 3.9 – Зависимость предела прочности в поперечном направлении ГП заготовок бериллия диаметром 460 мм от содержания фракций менее 20 мкм в порошке

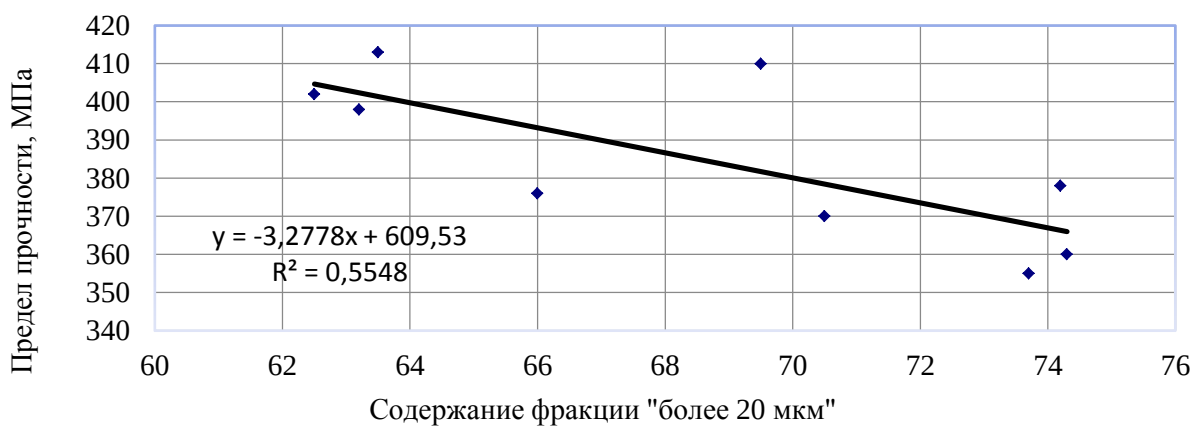


Рисунок 3.10 – Зависимость предела прочности в поперечном направлении ГП заготовок диаметром 460 мм от содержания фракции более 20 мкм в порошке

Далее был проведен сравнительный статистический анализ качества ГП-заготовок в зависимости от соотношения высоты к диаметру и содержания кремния. С этой целью была проведена разбивка партий горячепрессованной продукции, прессуемой при одинаковых давлениях порядка 25 бар (заг. 460 мм и 210 мм) на группы, отличающиеся по соотношению высоты к диаметру:

- 1 группа – партии с соотношением $H/D = 1,4-2,0$,
- 2 группа – партии с соотношением $H/D = 2,4-3,2$ (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Предел прочности и величина брака ГП заготовок в зависимости от соотношения высоты к диаметру ХИП-заготовок

№ гр	Соотношение H/D	Содержание Si, %	Предел прочности, кг/мм ²	Брак, %
1	1,4-2,1	0,01-0,02	37,7	6
		0,02-0,03	35,7	40
2	2,4-3,2	0,01-0,02	37,17	12
		0,02-0,03	35,8	32

Из анализа результатов следует, что примеси кремния оказывают разупрочняющее влияние на горячепрессованный бериллий. Повышение содержания кремния с 0,01-0,02 % до 0,02-0,03 % ведет к снижению средних значений предела прочности с 377 до 357 МПа, т.е. на 20 МПа, и увеличивает брак с 6 % до 40 %.

Кроме того, было установлено, что при небольшом времени прессования (до 15 часов) доминирует роль кремния как фактора, уменьшающий прочность (рисунок 3.11), а при большом времени прессования (15-50 часов) – соотношение Fe/Si, как фактор, увеличивающий прочность (рисунок 3.12). Это, видимо, связано с тем, что диффузионные процессы, контролирующие «связывание» железом кремния в соединение, требуют повышенного времени или температуры.

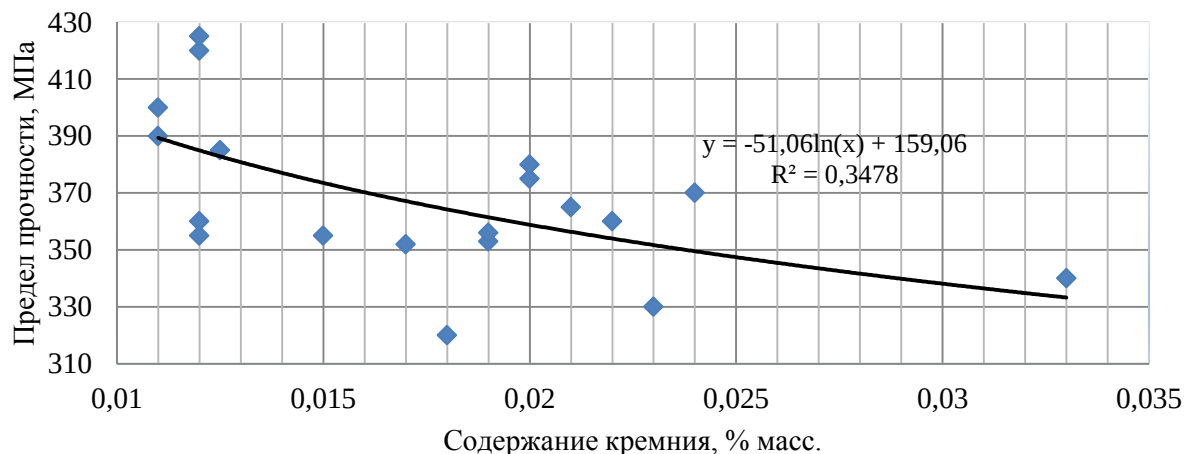


Рисунок 3.11 – Зависимость предела прочности ГП-заготовок от содержания кремния

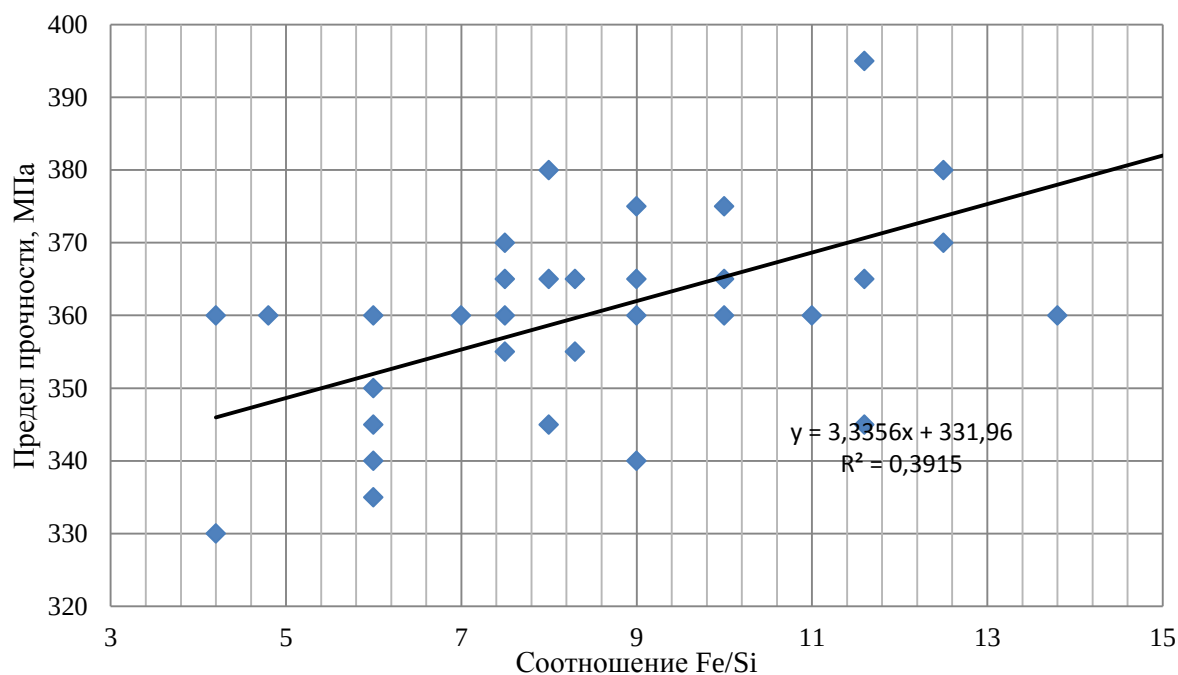


Рисунок 3.12 – Зависимость предела прочности ГП-заготовок от отношения Fe/Si

Таким образом, увеличение соотношения высоты к диаметру ХИП-заготовок с 1,4-2,0 до 2,4-3,2 (см. таблицу 3.1), приводящего к увеличению времени прессования, обуславливает снижение предела прочности и увеличение брака с 6 % до 12 % (при содержании Si менее 0.02 %).

При повышенном значении содержания кремния (более 0.02 %) прочность снижается до 357 МПа и практически не зависит от соотношения Н/Д, а брак ГП-заготовок составлял 30-40 %.

Кроме того, имеется второй фактор, играющий значительную роль в формировании прочностных свойств – это типоразмер заготовок: диаметр 210, 300 мм и 460 мм (рисунок 3.13).

Полученные зависимости предела прочности заготовок от их типоразмера следует связывать с двумя факторами: давление прессования, которое на указанных типоразмерах 210, 300, 460 мм составляет 25, 40 и 25 бар, соответственно и соотношение высоты к диаметру, которое составляет 2,4-3,2, 2,3-2,7, 1,4-2,0, соответственно. Чем выше давление прессования и меньше соотношение высоты к диаметру заготовки, тем меньше время прессования, а значит меньше рост зерен, приводящий к разупрочнению.

Анализ полученных результатов показал, что для стабилизации качества ГП продукции по механическим свойствам (предел прочности на уровне 380 МПа), а значит для исключения затрат на допрессовку «брака с первого предъявления», представляется целесообразным ограничить параметр «отношение высоты к диаметру заготовок на уровне 2,0».

Увеличение соотношения высоты к диаметру ХИП-заготовок с 1,4-2,0 до 2,4-3,2, приводящего к увеличению времени прессования, обуславливает снижение предела прочности и увеличение брака с 6 % до 12 % (при содержании Si менее 0,02 %). При повышенном значении содержания

кремния (более 0,02 %) прочность практически не зависит от соотношения Н/Д, а брак ГП-заготовок составляет 30-40 %.

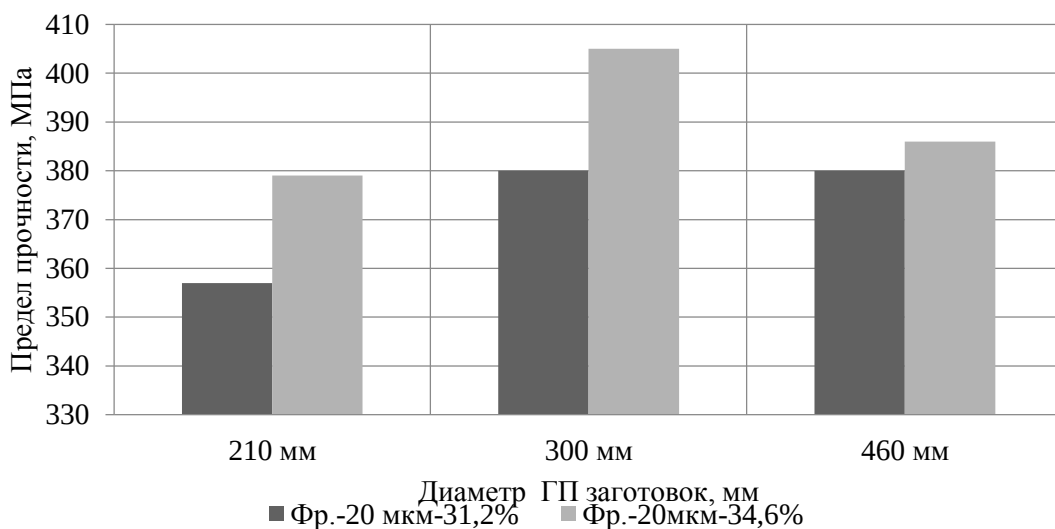


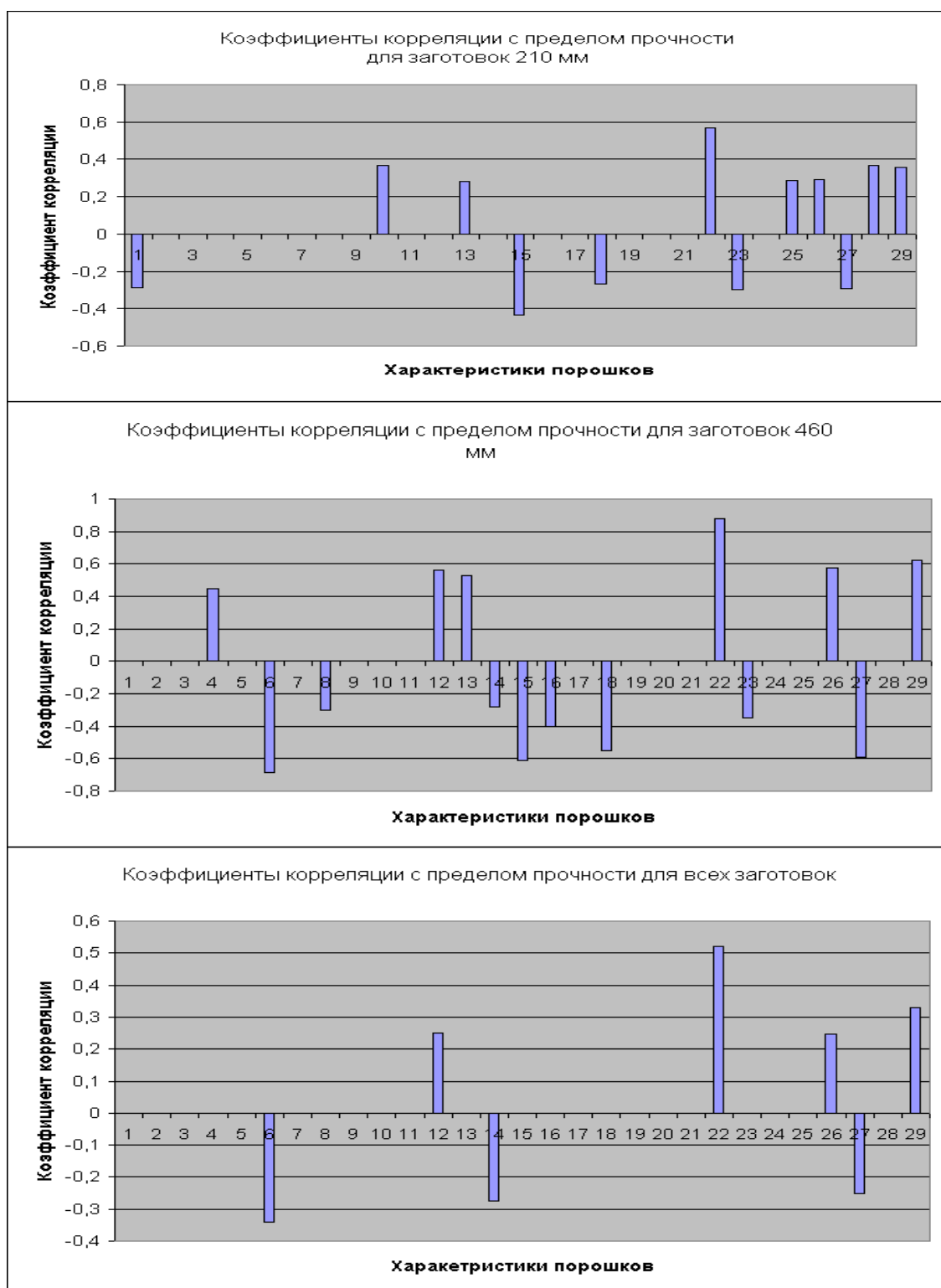
Рисунок 3.13 – Зависимость предела прочности от типоразмера ГП заготовок и усредненных значений содержания фракции «менее 20 мкм» в порошке

Таким образом, промышленные исследования качества продукции, получаемой на переделе горячего вакуумного прессования, показали, что причины дефектности (брака) продукции состояли в следующем:

- уменьшилось содержание упрочняющих примесей (кислород, железо и др.);
- наиболее существенное влияние оказывает дисперсность порошков (содержание мелких фракций менее 20 мкм), с увеличением которой увеличиваются прочностные свойства;
- однако увеличение указанных параметров для повышения прочностных свойств представляется экономически нецелесообразным;
- для оценки влияния на прочностные свойства всех характеристик исходных порошков (29 параметров) целесообразно провести корреляционный анализ.

3.4 Статистическая оценка значимости факторов, влияющих на качество бериллия. Корреляционный анализ

Для проведения корреляционного анализа связи характеристик исходных порошков и механических свойств горячепрессованного бериллия была сформирована промышленная выборка годовой программы выпуска продукции. Были рассчитаны коэффициенты корреляционной связи между содержанием примесей, дисперсностью порошка и пределом прочности спеченного бериллия. Итоговые данные представлены на гистограммах (рисунок 3.14). Для построения гистограмм отбирались только значимые коэффициенты корреляции (без учета незначимых), значения которых по абсолютной величине больше критической величины 0,32.



Характеристики порошков: 1 – Si, 2 – Mn, 3 – Fe, 4 – Mg, 5 – Ni, 6 – Al, 7 – O, 8 – Cr, 9 – Ti, 10 – уд.пов., 11 – фр.<5мкм, 12 – фр.5-10мкм, 13 – фр.10-20мкм, 14 – фр.20-30мкм, 15 – фр.30-40мкм, 16 – 40-60мкм, 17 – фр.>60мкм, 18 – ср.р.ч., 22 – пред.текучести, 23 – сод. Al+Si, 24 – Al/Si, 25 – O/Al+Si, 26 – фр.<20мкм, 27 – фр.>20мкм, 28 – уд.пов./Al+Si, 29 – уд.пов./Al

Рисунок 3.14 – Корреляционная связь предела прочности ГП-заготовок с характеристиками исходного порошка бериллия

Анализ гистограмм показал, что

- отрицательное влияние оказывали факторы: 6 (содержание алюминия), 15 (содержание фракции 30-40 мкм), 18 (средний размер частиц), 27 (содержание фракции более 20 мкм).

- положительное влияние оказывали факторы 12, 13 (содержание мелких фракций 5-20 мкм), 29 (отношение удельной поверхности к содержанию алюминия). Обращает на себя внимание тот факт, что сила статистической связи существенно меняется для заготовок разного диаметра. Влияние характеристик порошков на качество изменчиво и зависит от типоразмера заготовки.

Таким образом, из корреляционного анализа следует, что наиболее стабильна связь прочностных свойств заготовок с показателями гранулометрического состава и примесей алюминия и кремния:

- положительно влияет дисперсность порошков (фракция более 20 мкм);

- отрицательно влияют примеси алюминия и кремния;

При этом следует отметить, что невысокие значения коэффициентов корреляции исследованных параметров с качеством продукции позволяет предположить, что важную роль в формировании структуры и свойств ГП заготовок играют не столько отдельные факторы, как их комплексное влияние. По этой причине целесообразно проведение регрессионного анализа и определение математической модели, учитывающей комплексное влияние химического и гранулометрического составов и параметров технологического регламента на прочностные свойства ГП заготовок.

3.5 Разработка гибкого технологического регламента вакуумного горячего прессования порошков бериллия. Регрессионный анализ

Для регрессионного анализа были отобраны выборки результатов аттестации промышленных заготовок за два месяца и сформированы три массива данных: за один месяц (04), за второй месяц (05) и за два месяца (04 + 05). Была использована штатная методика регрессионного анализа, включенная в программу Excel. В результате регрессионного анализа были получены уравнения регрессии для трех указанных выборок. Коэффициенты уравнений регрессии приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Коэффициенты уравнений регрессии

Параметры	Индекс математической модели		
	$\sigma_{B(01)}$	$\sigma_{B(02)}$	$\sigma_{B(01,02)}$
Y-пересечение	-922,693	59,21425	168,3146956
Si	109,5072	-95,2947	-30,29688078
Fe	-0,84354	0	1,583720956
Ni	-323,745	0	-176,6352449
Al	-149,297	-239,599	29,96413307
O	-4,68724	0	-7,62988002
Cr	-96,0207	0	-26,70989512

Продолжение таблицы 3.3

Параметры	Индекс математической модели		
	$\sigma_{B(01)}$	$\sigma_{B(02)}$	$\sigma_{B(01,02)}$
Сумма примесей Cu, Mg, Mn, Ni	0	-62,0901	0
удельная поверхность	3,28162	0	4,715351171
<5	8,663736	0	-2,53067504
5-10	9,246835	0	-0,306431294
10-20	6,584155	0	-1,227478523
20-30	5,264359	0	-0,595695943
30-40	3,200891	0	-0,214987575
40-60	-0,80564	0	-0,798045061
d ср.взв	19,58549	-0,08136	-1,721500394
Темп. пресс.	-0,00363	-0,01001	0,001692186

Результаты сравнительного анализа качества прогнозирования по этим уравнениям для 15 промышленных заготовок представлены на рисунке 3.15.

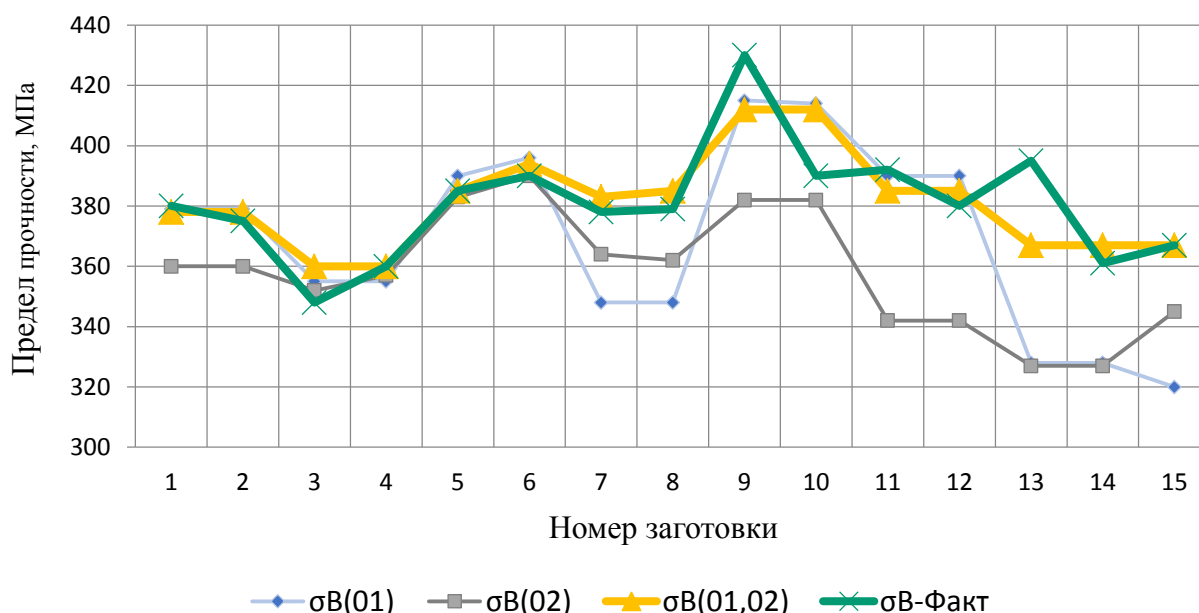


Рисунок 3.15 – Фактические и прогнозируемые значения прочности

Наибольшую сходимость прогнозируемых результатов с фактическими демонстрирует модель $\sigma_{B(01,02)}$, полученная обработкой современных массивов данных. Средняя погрешность не превышала 5 %. Таким образом полный вид уравнения регрессии для модели $\sigma_{B(01,02)}$ будет иметь следующий вид:

$$\sigma_B = 168,315 - 30,297 \cdot Si + 1,584 \cdot Fe - 176,635 \cdot Ni + 29,964 \cdot Al - 7,630 \cdot O - 26,710 \cdot Cr + 4,715 \cdot S_{уд} - 2,531 \cdot w_{<5} - 0,306 \cdot w_{5-10} - 1,227 \cdot w_{10-20} - 0,596 \cdot w_{20-30} - 0,215 \cdot w_{30-40} - 0,798 \cdot w_{40-60} - 1,722 \cdot d_{ср.взв} + 0,0017 \cdot T_{пресс}$$

где σ_B – прогнозируемый предел прочности, МПа · 10;

Si, Fe, Ni, Al, O, Cr – содержание соответствующих элементов в порошке, % масс.;

S_{уд} – удельная поверхность порошка, м²/г;

W_{<5}, W_{5–10}, ..., W_{40–60} – массовое содержание соответствующих фракций порошка, %;

d_{ср.взв} – средневзвешенный диаметр частиц порошка, мкм;

T_{пресс} – температура горячего прессования, °С.

Для того чтобы использовать полученную модель в инженерных расчетах на производстве, выражена температура прессования как искомая величина. Это позволит рассчитать необходимую температуру для достижения целевого предела прочности:

$$T_{\text{пресс}} = 590,94 \cdot \sigma_B + 17904 \cdot \text{Si} - 936 \cdot \text{Fe} + 104383 \cdot \text{Ni} - 17707 \cdot \text{Al} + 4509 \cdot \text{O} + \\ 15784 \cdot \text{Cr} - 2786 \cdot S_{\text{уд}} + 1496 \cdot W_{<5} + 181 \cdot W_{5-10} + 725 \cdot W_{10-20} + 352 \cdot W_{20-30} + \\ 127 \cdot W_{30-40} + 472 \cdot W_{40-60} + 1017 \cdot d_{\text{ср.взв}} - 99466$$

Выводы по разделу 3

1. В результате многолетнего дрейфа технологии получения технического бериллия произошло изменение примесного состава (в пределах допусков действующих технических условий). В результате снизились прочностные свойства ГП-заготовок, что привело к значительному браку продукции. Статистические исследования качества промышленной продукции марки ТГП-56 показали, что наиболее чувствительны показатели прочностных свойств к содержанию:

– кислорода, железа, фракции порошка «менее 20 мкм», повышающих прочность;

– легкоплавких примесей кремния и алюминия и температуре горячего прессования, снижающих прочность.

2. Разработано аналитическое выражение для прогнозирования предела прочности бериллия марки ТГП-56, учитывающее вклад показателей химического и гранулометрического составов исходных порошков, составившее основу гибкого технологического регламента - определения температуры вакуумного горячего прессования, что обеспечит устранение брака готовой продукции.

3. В плане дальнейшего совершенствования технологических процессов порошковой металлургии представляет научный и практический интерес изучение механизма и кинетики влияния упрочняющих и разупрочняющих примесей (кислород, кремний, алюминий) на механические свойства спеченного бериллия.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ В СТРУКТУРЕ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО БЕРИЛЛИЯ

4.1 Влияние комплексных примесных факторов на прочностные свойства спеченного бериллия

Результаты исследований, изложенные в предыдущих разделах, показали, что характеристики исходных порошков по-разному влияют на механические свойства ГП-заготовок. При этом, значимость (вклад) влияния отдельных примесей невысок, по этой причине были поставлены исследования по поиску комплексного примесного фактора (КПФ) с более сильной корреляционной связью с механическими свойствами.

Для экспериментальных исследований по поиску комплексного примесного фактора первоначально была проведена статистическая обработка промышленных заготовок (32 заготовки диаметром 210 мм) из порошка технического бериллия дисперсностью менее 56 мкм, спрессованного в вакууме при температуре 1030 ± 20 °С. В качестве фактора были взяты различные комплексы примесей, а в качестве функции – предел прочности (таблица 4.1, рисунки 4.1, 4.2).

Таблица 4.1 – Результаты статистической обработки партии промышленных заготовок по аппроксимации зависимости прочностных свойств от комплексных примесных факторов, характеризующих качество исходных порошков

Показатель качества	Функция аппроксимации	Коэффициент достоверности аппроксимации. R^2
Si + Al + Mg	$Y=40,289e^{-1,878x}$	0,1951
$(Si + Al + Mg) \times d$	$Y=-3,8335x^2+7,873x+33,531$	0,2451
$(Si + Al + Mg) \times Si/Al$	$Y=39,414e^{-1,454x}$	0,3729
$d \times (Si + Al + Mg) \times Si/Al$	$Y=39,588e^{-0,054x}$	0,4037
Примечание – Si, Al, Mg – содержание примесей в % масс.; d – средний размер частиц порошка, мкм		

Анализ результатов, полученных после статистической обработки, показывает, что кроме суммарного количества примесей, образующих легкоплавкую эвтектику Si + Al + Mg, значимым является соотношение Si/Al: коэффициент детерминированности R^2 увеличивается с 0,19 до 0,37. Еще большая достоверность прогноза прочностных свойств достигается при учете средневзвешенного размера частиц исходных порошков «d», в этом случае R^2 достигает 0,4.

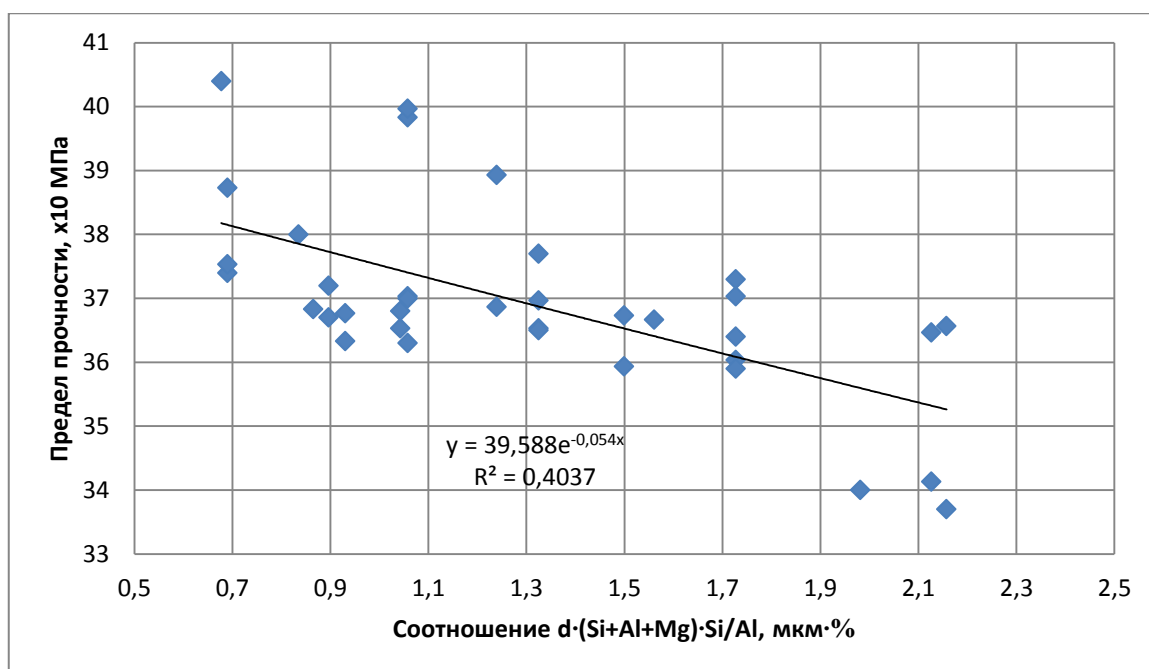


Рисунок 4.1 – Влияние характеристик исходных порошков (содержания примесей, их соотношение и средний размер частиц) на прочностные характеристики горячепрессованных заготовок

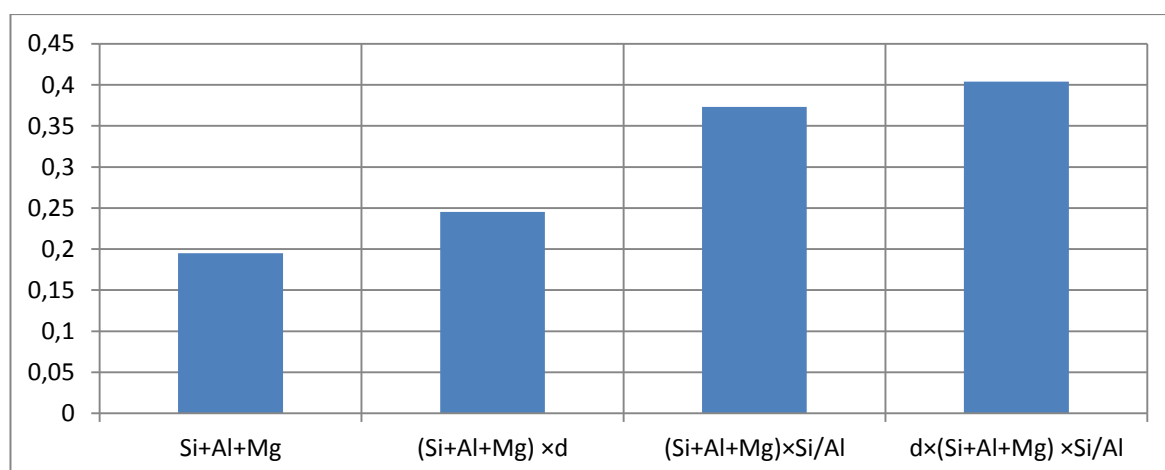


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента достоверности аппроксимации от показателя качества

Таким образом, представляет научный и практический интерес выяснить природу влияния комплексного примесного фактора Si/Al на прочностные свойства спеченного бериллия. Известно, что система «кремний-алюминий» при температуре горячего прессования находится в виде жидкой эвтектики. При этом, в зависимости от соотношения компонентов эвтектика существенно меняет показатели смачиваемости оксида бериллия, который является основной упрочняющей фазой, расположенной по границам зерен спеченного бериллия.

4.2 Исследование механизма формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия

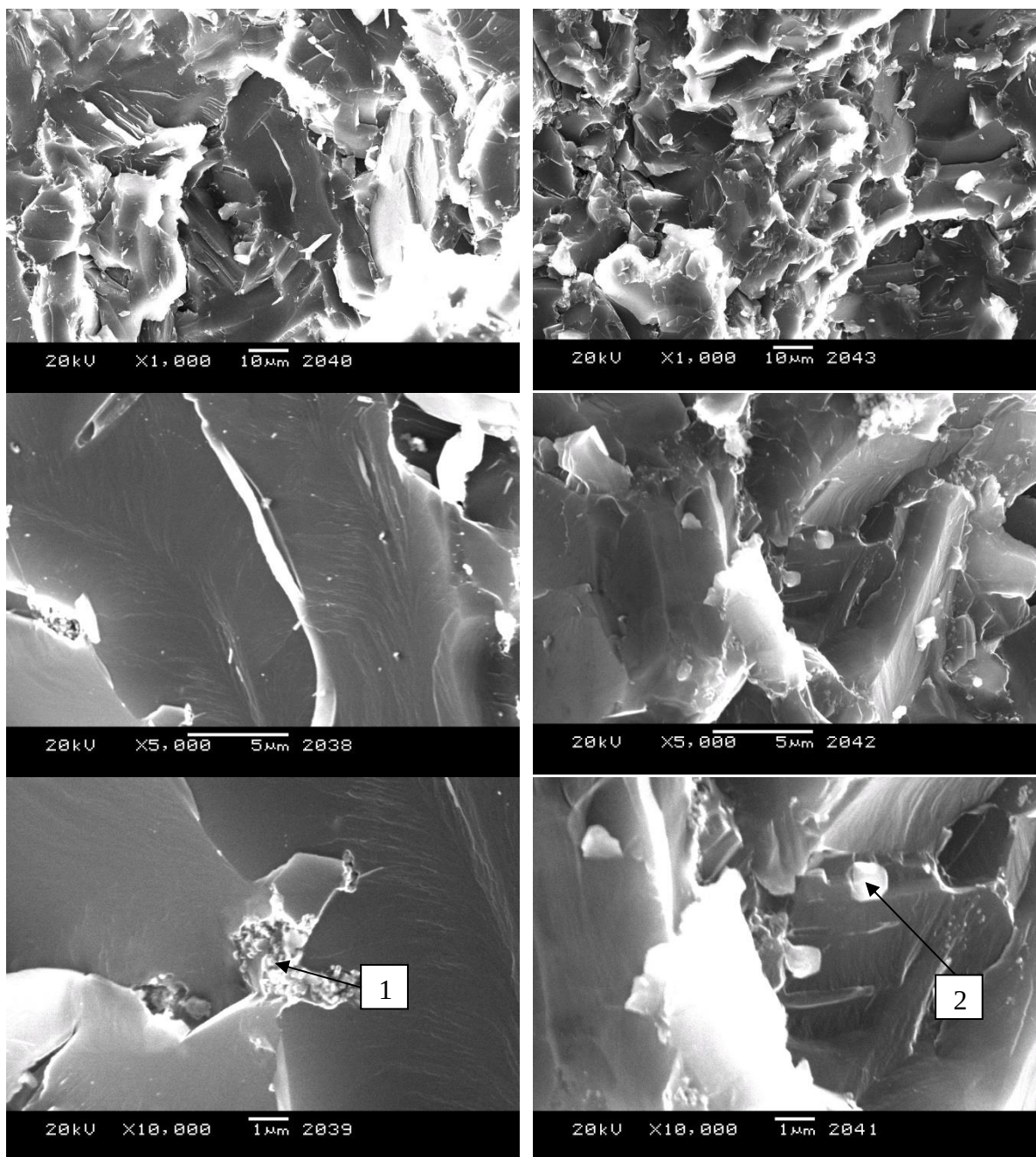
Для исследования механизма формирования упрочняющей оксидной фазы на границах зерен в процессе горячего прессования порошков бериллия были отобраны образцы от двух промышленных заготовок, существенно отличающиеся по прочностным свойствам (таблица 4.2). Фрактографический анализ поверхностей разрушения образцов показал, что структурные различия состоят не только в размерах зерна, но и в морфологических особенностях, а также в наноструктуре упрочняющих частиц оксидной фазы (рисунок 4.3). В частности, в микроструктуре образца № 1 с увеличенной массовой долей кремния (0,023 %) зафиксированы крупнокристаллические участки (средний диаметр зерна – 41 мкм) со скоплениями «оксидных кластеров» размером 4-5 мкм. Данные агрегаты сформированы из наноразмерных элементов оксида бериллия с диапазоном дисперсности 50-100 нм (точка 1, рисунок 4.3).

Таблица 4.2 – Характеристики образцов

№№ образцов	Содержание основных примесей, % масс				Средний размер зерна, мкм	Предел прочности, МПа
	Кислород	Кремний	Алюминий	Железо		
1 (брак по прочности)	0,8	0,023	0,023	0,12	41	337
2	0,75	0,012	0,027	0,13	26	405
Примечание – кондиционная продукция имеет предел прочности более 350 МПа						

В изломе образца с пониженным содержанием кремния (0,012 %) наблюдается более мелкозернистая микроструктура (средний размер зерна – 26 мкм). На межзеренных участках поверхности разрушения зафиксированы вторичные фазы в виде «монокристаллических частиц» оксида бериллия размером около 1 мкм (точка 2, рисунок 4.3).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа оксидных частиц в точках 1 и 2 (рисунок 4.3) подтверждают, что их основой является оксид бериллия (таблица 4.3). Пониженная концентрация BeO (87,59 %), обнаруженная при анализе кластера, объясняется тем, что в зону анализа попали элементы (Si, Al, Fe). Данная межкристаллитная фаза цементирует наноразмерные монокристаллы оксида бериллия 50-100 нм в единый кластер. Это связующее после затвердевания, видимо, состоит из эвтектики Be-Al-Si и соединения AlFeBe₄ [55].



Образец № 1

Образец № 2

Рисунок 4.3 – Микрофрактография изломов горячепрессованного бериллия

В изломе образца с пониженным содержанием кремния (0,012%) наблюдается более мелкозернистая микроструктура (средний размер зерна - 26 мкм). На межзеренных участках поверхности разрушения зафиксированы вторичные фазы в виде «монокристаллических частиц» оксида бериллия размером около 1 мкм (точка 2, рисунок 4.3).

Таблица 4.3 – Химический состав оксидных включений на границе спеченного бериллия

№№ образцов	Морфология оксидных частиц	Химический состав, % масс			
		Оксид бериллия*	Кремний	Алюминий	Железо
1	кластер	87,59	2,67	2,89	6,97
2	моночастица	95,5	1,3	-	2,84
Примечание – содержание оксида определено расчетом по элементному составу					

Таким образом, при идентичных параметрах прессования в материале могут формироваться принципиально разные морфологические типы оксидной фазы: либо дискретные «монокристаллические частицы» ВеО размером ≈ 1 мкм, либо кластеры из наночастиц оксида размером ≈ 5 мкм, сцементированных металлической связкой на основе Si и Al.

Физическую природу наблюдаемого эффекта можно объяснить тем, что выделение оксидных частиц по границам зерен в спеченном бериллии обусловлено переходом аморфного оксида бериллия в кристаллическое состояние. Известно, что энергетические условия перехода из аморфного в кристаллическое состояние подчиняются тем же законам, что и кристаллизации из расплава [59]:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{св}} \cdot V_3 + \Delta \sigma \cdot S_3; \quad (4.1)$$

где G – изменение свободной энергии;

$\Delta G_{\text{св}}$ – избыток свободной энергии, обусловленный «перегревом» аморфного вещества относительно равновесного с кристаллическим состоянием;

V_3, S_3 – объем и поверхность зародыша соответственно;

$\Delta \sigma$ – удельная поверхностная энергия на границе раздела двух фаз.

В этом уравнении величина $\Delta \sigma$ в значительной мере определяет механизм кристаллизации, а именно: скорости зарождения и роста зародышей. Сравнение поверхностной энергии оксида бериллия и межфазной энергии на границе «оксид бериллия-эвтектика» определяет гомогенный или гетерогенный характер кристаллизации.

В работах [60, 61, 62, 63] методом «сидячей капли» изучили систему «оксид бериллия-жидкий кремний». Была выведена формула, позволяющая по результатам измерения краевого угла смачивания рассчитывать значение поверхностной и межфазной энергии:

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{ж}} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{2 \cdot (1 - \cos \theta)} \right]^{1/2}; \quad (4.2)$$

$$\sigma_T = \sigma_{\text{ж}} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{2 \cdot (1 - \cos \theta)} \right]^{1/2} + \sigma_{\text{ж}} \cos \theta ; \quad (4.3)$$

где $\sigma_{\text{тж}}$ – межфазная энергия на границе «твердое тело – расплав»;

$\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностная энергия расплава;

$\sigma_{\text{т}}$ – поверхностная энергия твердого тела;

θ – краевой угол смачивания.

После подстановки экспериментальных данных $\sigma_{\text{ж}}$ и θ [60, 64] рассчитанные по этим формулам значения $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$ для системы «оксид бериллия-жидкий кремний» составили 752 и 727 мкДж/см², соответственно. Если учесть, что угол смачивания θ со временем уменьшается [64], то это различие становится еще более значимым. Из изложенного следует, что без жидкого кремния зародыши кристаллов будут образовываться в объеме аморфного оксида (гомогенная кристаллизация при скорости роста существенно выше скорости зарождения зародышей), а в присутствии жидкого кремния - на границе фаз «оксид бериллия-кремний» (гетерогенная кристаллизация при скорости зарождения, опережающей скорость роста зародышей).

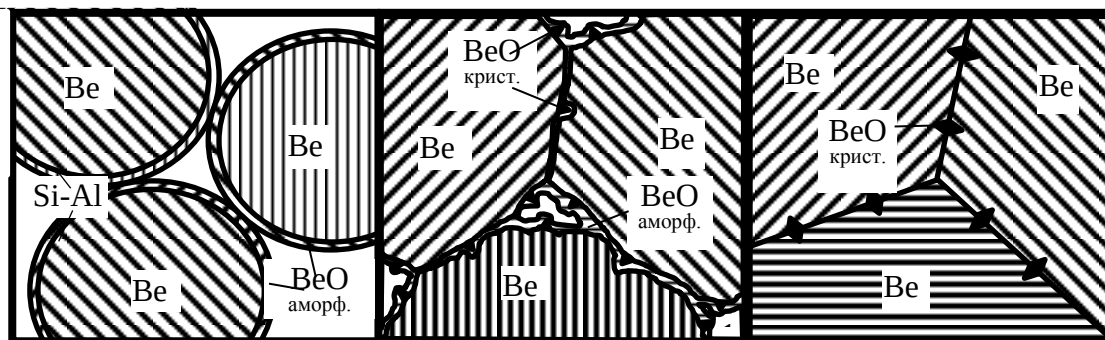
В исследованном интервале температур жидкий кремний на границах зерен не выделяется, однако формируется легкоплавкая эвтектика системы Si-Al переменного состава, свойства которой варьируются в зависимости от концентрации и соотношения данных примесей. Известно, что при нагреве технического бериллия в интересующем нас диапазоне температур 700-750 °С (деградация пленки оксида) [56] в нем образуется жидкая эвтектика Si-Al (430 °С) и Be-Al (645 °С). При этом, кремний хорошо смачивает оксид бериллия, а алюминий практически не смачивает [65]. С увеличением соотношения Si/Al аддитивная смачиваемость будет улучшаться (краевой угол – уменьшаться). У исследованных образцов это соотношение составляет 1 (образец № 1) и 0.45 (образец № 2).

Предлагаемый механизм формирования оксидной фазы на границах зерен спеченного бериллия проиллюстрирован на разработанном автором графической схеме (рисунок 4.4).

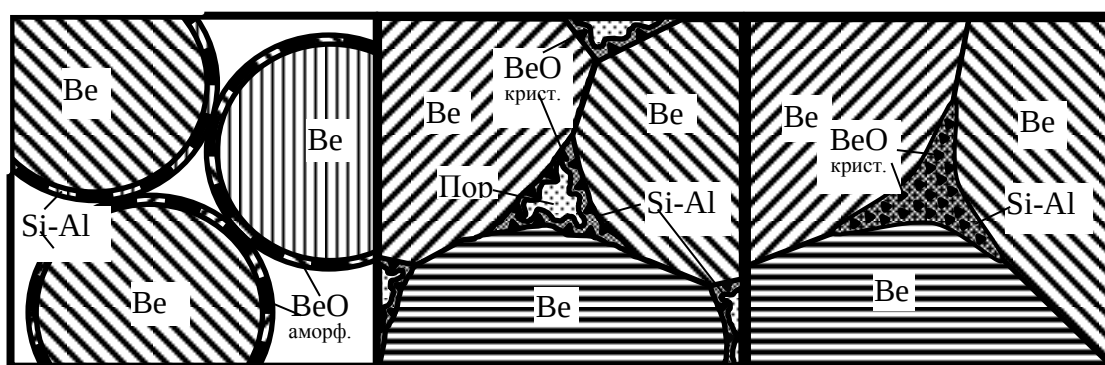
Как следует из анализа морфологии и наноструктуры оксидной фазы (см. рисунок 4.3), в случае, когда контактирующая с аморфной оксидной пленкой жидкая фаза бедна по кремнию (образец № 2, Si/Al = 0,45), в результате гомогенной кристаллизации возникают зародыши кристаллического оксида (рисунок 4.4 а). При этом, количество и размер кристалликов оксида бериллия определяется скоростью диффузионного массопереноса и избытком свободной энергии $\Delta G_{\text{св}}$ (4.1), т.е. факторов, зависящих от температуры и скорости нагрева при горячем прессовании.

В случае, когда контактирующая с оксидной пленкой жидкая фаза обогащена кремнием (образец № 1, Si/Al=1), зарождение зародышей кристаллического оксида происходит на межфазной границе «оксид-

эвтектика» (рисунок 4.4 б). Следует отметить, что при переходе аморфного оксида бериллия в кристаллическое состоянии уменьшается объем оксидной фазы, что может сопровождаться некоторым увеличением пористости. Возможно, по этой причине оксидная фаза часто наблюдается в порах бериллиевой матрицы.



а) Переход оксида из аморфного состояния в кристаллическое по механизму гомогенной кристаллизации;



б) Переход оксида из аморфного состояния в кристаллическое по механизму гетерогенной кристаллизации

Рисунок 4.4 – Формирование наноструктуры армирующей фазы оксида бериллия на границах зерен спеченного бериллия при различном значении комплексного примесного фактора (Si/Al)

Поскольку $\sigma_{\text{тж}} < \sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{ж}}$, то энергетически целесообразно обволакивание жидкой фазой кристалликов оксида и «отрыв» их от аморфной пленки [66]. После этого диффузионный рост зародышей замедляется, и размер элементарных кристаллов в металлокерамических кластерах в заготовках не превышает 100 нм (точка 1, см. рисунок 4.3). Одновременно жидкая эвтектика, «поглощая» кристаллы оксидной фазы, под действием капиллярных сил стремится к сфероидизации. В результате описанного взаимодействия металлокерамические оксидные кластеры преимущественно

локализуются в порах тройных стыков зерен. Очистка границ зерен бериллия от вторичных фаз снижает энергетический барьер для их миграции, что приводит к укрупнению зерна (увеличению среднего размера практически в два раза) и снижению предела прочности (см. таблицу 4.2). Оксидные частицы, сформированные по механизму гомогенной кристаллизации, остаются на границах зерен, затрудняя миграцию границ и скольжение дислокаций, что сопровождается упрочнением по «дисперсно-зернограничному» механизму. Полученные результаты согласуются с данными по рекристаллизации и механическим свойствам спеченного бериллия [67, 68].

Предложенный и обоснованный механизм формирования оксидной упрочняющей фазы на границах зерен спеченного бериллия принципиально отличается от ранее существовавших представлений этого процесса, как растрескивание оксидной пленки, вызванное различием коэффициентов термического расширения металла и оксида [56, 57, 58]. Предложенный механизм формирования упрочняющей фазы на границах зерен спеченного бериллия успешно защищен публикациями в ведущем журнале по проблемам порошковой металлургии [80, 81, 82].

Экспериментально установленные морфологические различия упрочняющей оксидной фазы, формирующейся на границах зерен спеченного бериллия, позволяют объяснить различие и образование брака горячепрессованной продукции по прочностным свойствам.

Спеченный бериллий представляет собой дисперсно-упрочненный оксидными частицами композиционный материал. Полученные в работе результаты подтверждают значимость известного механизма зернограничного упрочнения, описываемого уравнением Петча-Стро [15], в сочетании с механизмом дисперсного упрочнения, описываемый второй и третьей моделью теории Мотта-Набарро [54]. В соответствии с этой теорией взаимодействие дислокаций с дисперсными частицами может быть «упругое» (в твердых растворах), «пластичное» (перерезание-сдвиг когерентных частиц) и «разрывное» (с разрывом дислокаций и образование петель Орована). Последний случай обеспечивает наибольший эффект упрочнения: приращение касательных напряжений пропорционально $G_{Be}b/2l$ (где G_{Be} – модуль сдвига и b – вектор Бюргерса бериллия, $2l$ – расстояние между частицами). Этот случай применим, когда модуль сдвига матричного материала меньше соответствующего модуля упрочняющей частицы ($G_{Be} < G_{BeO}$). В случае, когда частица представляет собой оксидный поликристаллический кластер, сцементированный эвтектическим сплавом на основе кремния, его модуль сдвига, видимо, близок к модулю кремния ($G_{Be} > G_{Si}$) и упрочнение будет пропорционально $b\sqrt{G_{Be} \cdot G_{Si}}/2l$ (G_{Si} – модуль сдвига кремния), а эффект упрочнения меньше, чем в случае упрочнения оксидными моночастицами (уменьшается числитель и увеличивается знаменатель).

Понимание описанных структурных трансформаций важно для разработчиков приборных и реакторных марок бериллия, к которым предъявляются принципиально разные технические требования. В случае приборного бериллия дисперсное упрочнение микроструктуры оксидными включениями должно гарантировать размерную стабильность за счет высокого значения прецизионного предела упругости. Напротив, реакторный бериллий, помимо жестких ограничений по химической чистоте, требует формирования структуры с минимальным количеством межзеренных фаз, что необходимо для эффективной релаксации термических напряжений в активной зоне ядерного реактора.

Выводы по разделу 4

1. Предложен и обоснован механизм формирования упрочняющей оксидной фазы на границах зерен спеченного бериллия, представляющий собой процесс расстеклования (девитрификации) первоначально аморфного оксида бериллия в кристаллический. Причем, в зависимости от значения комплексного примесного фактора (Si/Al) девитрификация происходит по механизму гомогенной или гетерогенной кристаллизации.

2. Вид девитрификации (гомогенная или гетерогенная) обуславливает существенные морфологические и структурные различия формирующейся оксидной фазы. При значениях комплексного примесного фактора (Si/Al) менее 0,5 образуются монокристаллические частицы оксида бериллия размером около 1 мкм, а при значениях более 1 – образуются поликристаллические оксидные кластеры размером 4-5 мкм, сцементированные легкоплавкой эвтектикой (Si/Al).

3. Установленные морфологические и структурные различия упрочняющих частиц оксида бериллия на границах зерен бериллия определяют эффект упрочнения при горячем прессовании порошков. Для сорта ТГП-56 эти различия могут обуславливать снижение прочностных свойств до 20 % и приводить к возникновению некондиционной продукции.

4. Представляет научный и практический интерес дальнейшего исследования потенциала упрочнения спеченного бериллия с использованием современного метода консолидации порошков – горячего изостатического прессования с перспективой получения бериллия, удовлетворяющего требованиям к приборным материалам, пригодным к использованию в приборах точной механики.

5 РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ БЕРИЛЛИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГОРЯЧЕМУ ИЗОСТАТИЧЕСКОМУ ПРЕССОВАНИЮ

Заготовки, полученные описанным ранее методом вакуумного горячего прессования, имеют важный недостаток – наличие анизотропии механических свойств, которая является следствием пластического течения материала частиц в направлении, поперечном прессованию, что приводит к образованию кристаллографической текстуры и различию свойств в зависимости от направления. Этот недостаток является серьезным препятствием для использования бериллия в точном приборостроении: гироскопии и металлооптике. В указанных отраслях техники предъявляются высокие требования к температурной стабильности формы изделий.

Для получения изотропного бериллия для приборной техники был разработан метод горячего изостатического прессования порошков бериллия. Благодаря изостатическому (всестороннему) приложению нагрузки при формовании отсутствует направление преимущественного течения материала, а значит кристаллографическая текстура. Горячее изостатическое прессование – это прогрессивный метод консолидации порошков и получение продукции с уникальным комплексом свойств. Лишь немногие страны обладают необходимым комплексом специального оборудования – газостатов. Это аппараты позволяют осуществлять спекание порошков при высокой температуре и всесторонним давлением аргона до 200 МПа (2000 бар). В этот «клуб» высокотехнологичных стран – США, Швеция, Россия и некоторые другие – входит и Казахстан, располагающий комплексом уникальных аппаратов: гидростатов и газостатов. В настоящее время это оборудование не в полной мере реализует свои возможности, т.к. существующая технология не обеспечивает получения бериллиевых материалов с высоким уровнем физико-механических свойств, в частности – прецизионный предел упругости. Настоящие исследования были проведены, чтобы, с учетом результатов, изложенных в разделе 4, оценить технологический потенциал по повышению уровня прочностных свойств, в первую очередь условного предела текучести и прецизионного предела упругости (ППУ).

5.1 Технология и оборудование горячего изостатического прессования

Аппаратурно-технологическая схема горячего изостатического прессования представлена на рисунке 5.1.

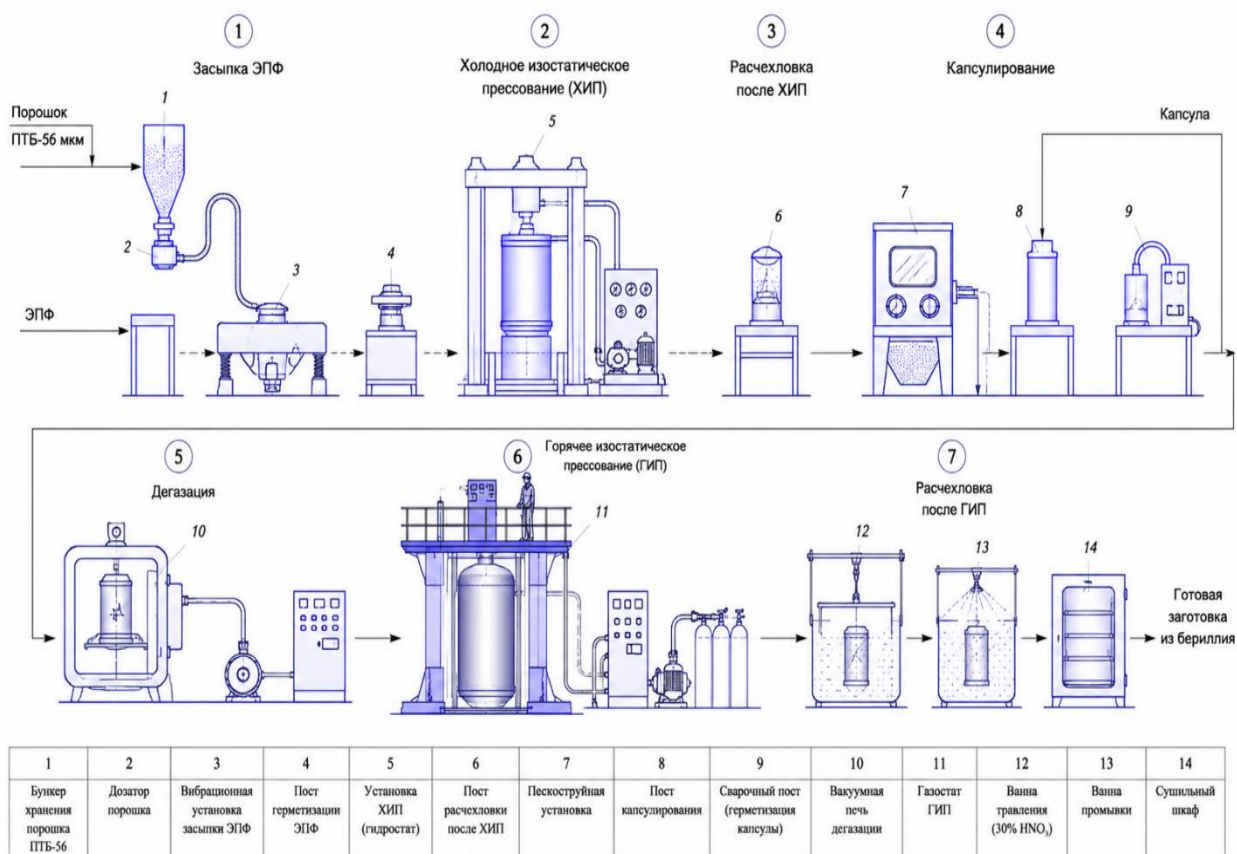


Рисунок 5.1 – Аппаратурно-технологическая схема горячего изостатического прессования бериллиевых порошков

Бериллиевые порошки первоначально засыпаются в эластичные полиуретановые оболочки –пресс-формы (1). После вибрационного уплотнения и герметизации они поступают на операцию холодного гидростатического прессования (2), где под давлением до 600 МПа (6000 бар) производится предварительное изостатическое (всесторонне) уплотнение до 70-75 % от теоретической плотности. Далее проводится расчехловка (3), капсулирование в стальные технологические оболочки (4), эвакуация и термическая дегазация карсул с порошком (5). Загерметизированные капсулы с порошком загружаются в газостат (6). В нем осуществляется спекание под всесторонним давлением до 200 МПа и температуре 800-1100 °С до плотности 98-99 % от теоретической. После охлаждения и стравливания стальных оболочек получают готовый полуфабрикат – заготовки ГИП-56.

5.1.1 Изготовление эластичной пресс-формы (ЭПФ).

Эластичная пресс-форма представляет собой конструкцию, состоящую из стального перфорированного каркаса с внутренней эластичной оболочкой из маслбензостойкой резины, полиуретана, пластизоля, латекса (Рисунок 5.2).



Рисунок 5.2 – Эластичная пресс форма в стальном перфорированном каркасе для ХИП

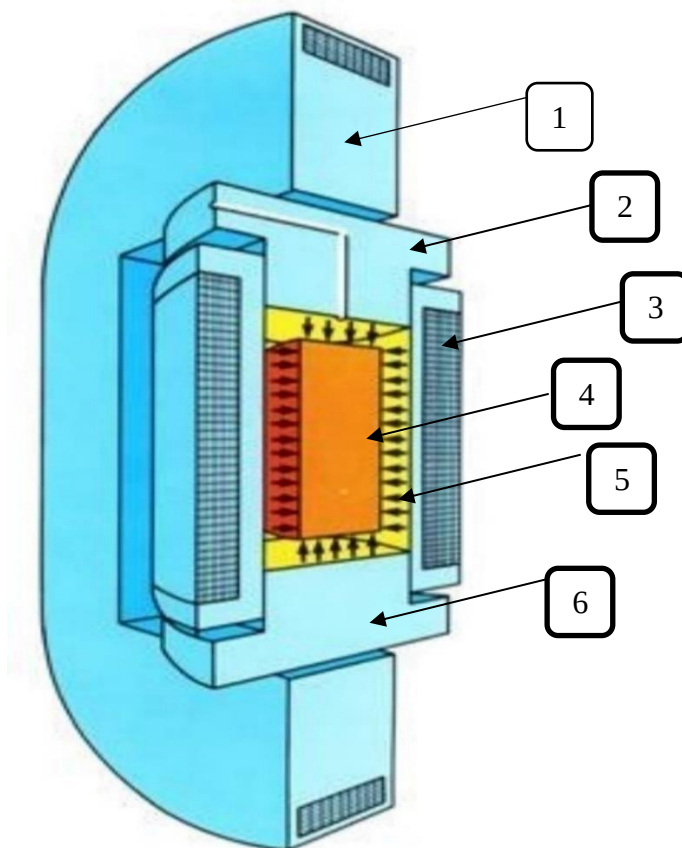
5.1.2 Засыпка эластичных пресс-форм (ЭПФ)

Засыпка ЭПФ осуществляется на специальных вибрационных стендах. ЭПФ устанавливается на вибростол установки засыпки. Шлаг от бункера с порошком подсоединяют к отверстию под пробку ЭПФ. Все соединения должны исключать пыление порошка при засыпке и виброуплотнении. Засыпка производится непрерывно. Для того, чтобы исключить складкообразование (гофрирование, потерю устойчивости) эластичной оболочки при изостатическом прессовании порошок при загрузке в ЭПФ должен быть уплотнен с $0,65 \text{ г/см}^3$ (насыпная плотность) до $0,95 \text{ г/см}^3$ (плотность утряски). Режимы виброуплотнения: частота 1500 Гц, амплитуда 1-3 мм, время определяется экспериментально. Для особоответственных изделий используется импульсное уплотнение или метод дилатансии, которые не приводят к образованию конгломератов и сегрегации частиц по крупности. После засыпки ЭПФ герметизируется пробкой на болтовом соединении.

5.1.3 Холодное изостатическое прессование (ХИП).

После герметизации ЭПФ загружается в контейнер гидростата (рисунок 5.3), заполненный рабочей жидкостью (масло с керосином). Контейнер закрывается, передвигается в зону силовой рамы, включается мультипликатор для закачки рабочей жидкости в контейнер, поднимается

давление до заданной величины, делается выдержка и отключается. Режимы ХИП: давление 304,0-608,0 МПа, время выдержки до 1 часа, время цикла до 6 часов, температура комнатная.



1 – станина с высокопрочной обмоткой, 2 – пробка верхняя, 3 – контейнер с высокопрочной обмоткой, 4 – пресс-форма с порошком, 5 – жидкость высокого давления до 12000 бар, 6 – пробка нижняя

Рисунок 5.3 – Гидростат. Принципиальная схема холодного изостатического прессования (ХИП)

Конструкция силовой рамы и контейнера выполнена с упрочняющей многослойной намоткой. Ответственным элементом конструкции гидростатов является уплотнение контейнера, где при прессовании создается давление жидкости до 10 кбар (1013,3 МПа). Уплотнение выполняется из бериллиевой бронзы и полиуретана. После прессования ЭПФ выгружается из гидростата и извлекается из нее ХИП-заготовка, которая имеет плотность 1,3 г/см³. ХИП-заготовка передается на капсулирование перед газостатическим прессованием.

5.1.4 Изготовление капсул

Капсулы, в которые помещаются ХИП-заготовки из бериллиевых порошков, для последующего горячего изостатического прессования изготавливаются, из малоуглеродистой стали 08-20, толщиной 3-8 мм. Требования к качеству материала капсул аналогичны требованиям к качеству капсул для горячей штамповки. Конструкция капсул должна быть

«равножесткой», чтобы обеспечить эквидистантное перемещение поверхности стенок капсулы при прессовании порошка, а также исключить искажение формы и разгерметизацию капсулы.

5.1.5 Капсулирование

ХИП-заготовка после механической обработки под размер закладывается в капсулу, внутренняя поверхность которой предварительно очищается пескоструйной обработкой. Крышки завариваются. Все сварные швы должны быть герметичными. Оставляется патрубок для последующей дегазации порошка бериллия, спрессованного в ХИП-заготовку.

5.1.6 Дегазация

ХИП-заготовки, помещенные в герметичные капсулы, нагреваются до температуры, обеспечивающей десорбцию газов и одновременно вакуумируются. Совместное действие температуры и низкого остаточного давления обеспечивает эффективное удаление газов из герметичной капсулы. Режимы дегазации: температура 700-800 °С, время нагрева и дегазации определяется экспериментально по величине «натекания» и составляет от 2 до 12 часов в зависимости от массы заготовки. После завершения дегазации трубка пережимается и заваривается (без разгерметизации). Перед загрузкой в газостат капсулы проверяют на отсутствие течи в горячей воде: из негерметичных капсул выделяются пузырьки воздуха.

5.1.7 Горячее изостатическое прессование

Капсулы «вхолодную» или предварительно нагретые устанавливаются в контейнер газостата. Контейнер герметизируется, откачивается воздух, после чего закачивается аргон и включается нагрев (рисунок 5.4).

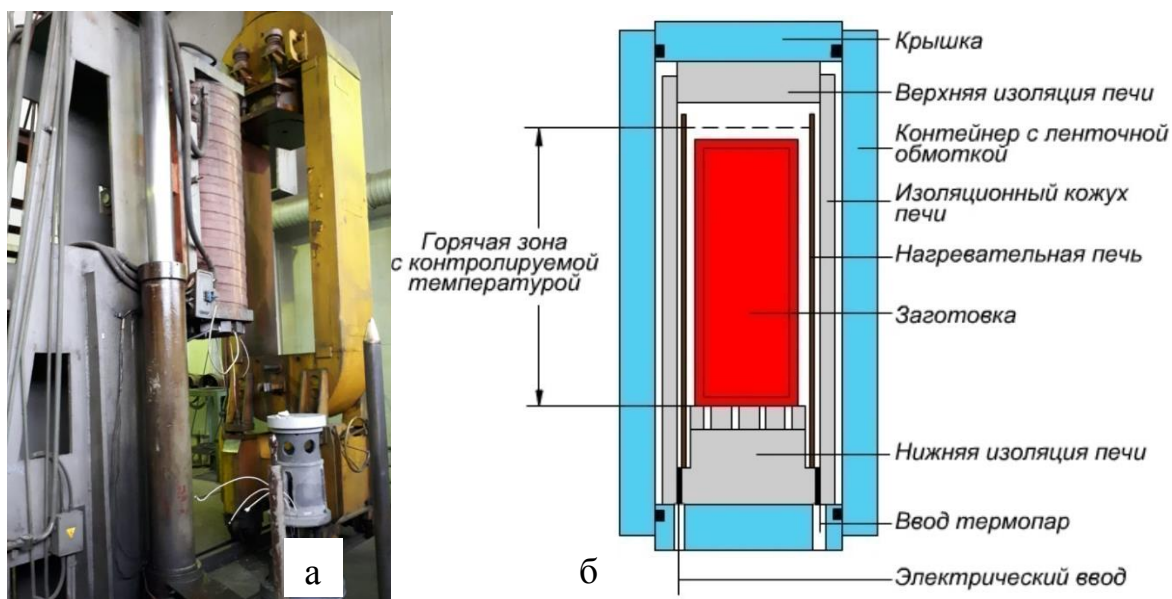


Рисунок 5.4 – Газостат ГС-1100. Внешний вид (а), схема устройства контейнера газостата (б)

Наиболее экономичный режим ГИП состоит в следующем: аргон закачивается без нагрева до расчетного давления (от 5,1 до 20,3 МПа), потом включается нагрев и за счет термического расширения газа при постоянном объеме давление увеличивается до заданного значения 800-1100 °С, и производится выдержка в течении 1-2 часа.

5.1.8 Расчехловка

После ГИП стальные капсулы стравливают в 30 % азотной кислоте. При этом стальная оболочка переходит в раствор и остается бериллиевая заготовка, так как практически не взаимодействует с разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре. Основные показатели качества бериллиевых изостатически спрессованных заготовок: маркировка – ГИП-56 мкм (технический изостатически спрессованный из порошка дисперсностью менее 56 мкм), плотность – 1,85 г/см³, предел прочности – не менее 400 МПа, относительное удлинение – не менее 1,0 %.

5.2 Получение исходных порошков

Для исследований были приготовлены порошки технического бериллия различной дисперсности (минус 30, минус 56, минус 100, минус 180 мкм) (рисунок 5.5) из слитков, близких по химическому составу (таблица 5.1) с низким содержанием легкоплавких примесей и соотношением Si/Al $\approx$ 0,5. Указанное соотношение обеспечивает расстеклование оксида бериллия по механизму гомогенной кристаллизации, получении мелкодисперсных армирующих частиц и максимальный эффект упрочнения [6].

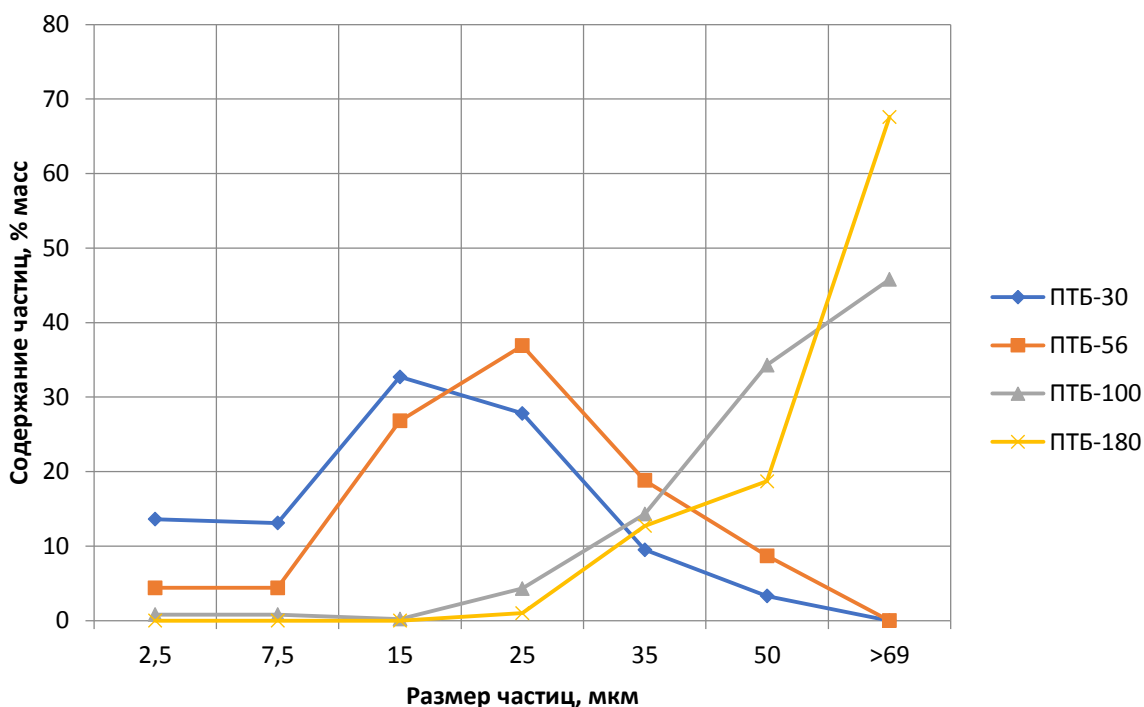


Рисунок 5.5 – Гранулометрический состав порошков

Таблица 5.1 – Характеристики исходных порошков

Сорт	Содержание примесей, % масс.				Гранулометрический состав, % масс.			
	O	Si	Al	Fe	<10 мкм	10-40мкм	40-60мкм	>60 мкм
ПТБ 30	0,58	0,013	0,025	0,12	26,7	70,0	3,3	0
ПТБ 56	0,41	0,013	0,025	0,12	8,8	82,5	8,7	0
ПТБ 100	0,34	0,013	0,020	0,12	1,6	18,8	34,3	45,8
ПТБ 180	0,24	0,013	0,024	0,12	0,8	13,3	18,3	67,6

Порошки бериллия засыпали в эластичные пресс-формы диаметром 100 мм, высотой 200 мм и уплотняли на гидростате УГС 350/1000 при давлении 4 кбара. После расчехловки пористые брикеты заключали в стальные герметичные капсулы, дегазировали в вакууме при 700 °С и подвергали горячему изостатическому прессованию в диапазоне температур 800-1100 °С до плотности 1.85 г/см³. Вырезанные из компактных заготовок образцы диаметром 5 мм испытывали на растяжение на испытательной машине Инстрон 1195 по известным методикам, позволяющим определить условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ и прецизионный предел упругости $\sigma_{0,005}$. Морфологию и структуру оксида бериллия на границах зерен исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопии по репликам, полученным с изломов разрывных образцов (после механических испытаний).

5.3 Результаты исследований

Анализ результатов исследований микрофрактографии изломов образцов изостатически прессованного бериллия на электронном микроскопе показал, что пленка оксида бериллия на наследственных границах зерен образцов, отпрессованных при температурах 800 °С и 900 °С, практически не разрушилась (рисунок 5.6). При этом на оксидной пленке наблюдаются локальные утолщения, представляющие собой зародыши кристаллического оксида бериллия, образующиеся в результате гомогенного расстеклования изначально аморфной формы оксида. Средние размеры утолщений 6 и 10 нм соответственно.

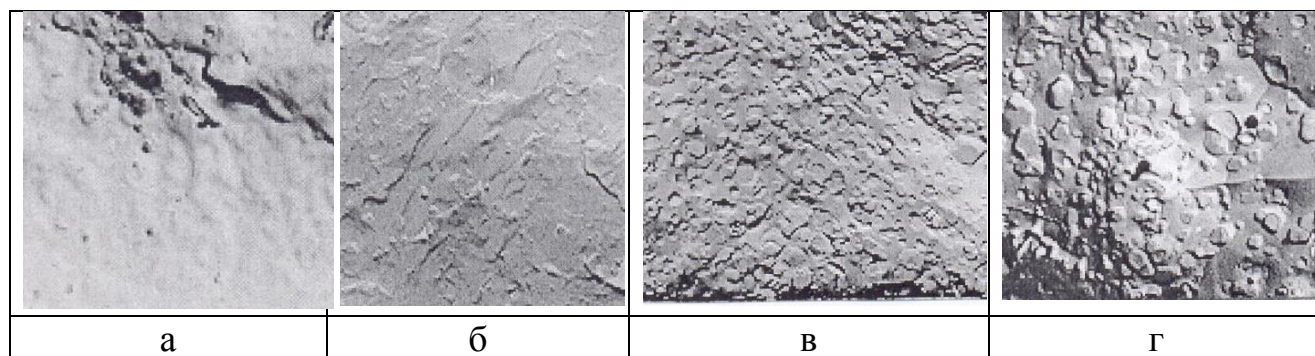


Рисунок 5.6 – Фрактограмма изломов образцов изостатически прессованного бериллия сорта ГИП-56, при температуре 800 (а), 900 (б), 1000 (в) и 1100 °С (г), $\times 10000$.

Морфология армирующих частиц на границах зерен в изломах образцов, отпрессованных при 1000 °С, существенно отличаются: частицы оксида имеют огранку, а их средний размер составляет 120-150 нм. Повышение температуры прессования до 1100 °С сопровождается ростом ограненных оксидных частиц до средних значений 300-400 нм на межзеренных границах. Морфология оксидных частиц практически не зависит от размера частиц исходных порошков и зерен компактных заготовок и определяется только температурой консолидации порошков. Результаты механических испытаний образцов показали, что прочностные свойства заготовок зависят как от среднего размера зерна, так и температуры изостатического прессования (рисунок 5.7).

Полученные графические зависимости хорошо согласуются с уравнением Холла-Петча, в котором σ_0 равно 100 МПа для различных сортов технического бериллия, спрессованных методом изостатического прессования в диапазоне температур 800-1100 °С. А коэффициент k (tg угла, образованными графиками и горизонтальной осью координат) зависит от температуры изостатического прессования и, следовательно, от морфологии упрочняющих оксидных частиц.

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

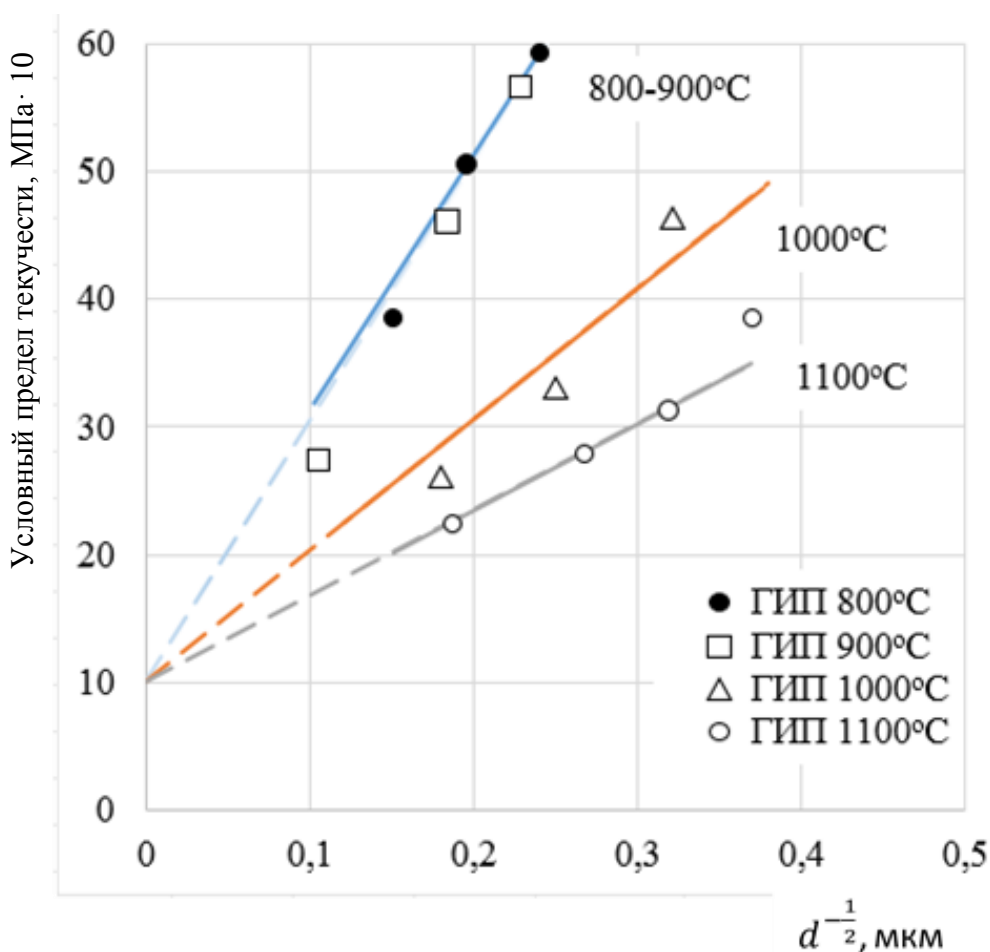
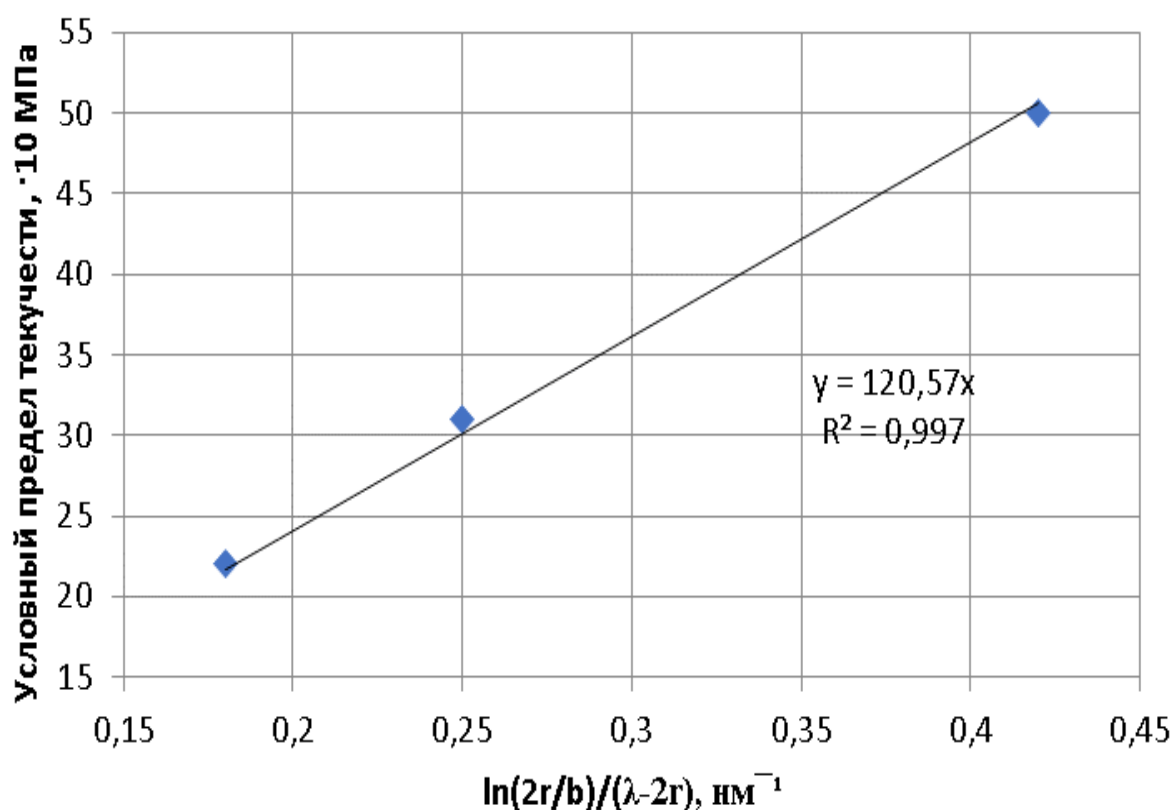


Рисунок 5.7 – Зависимость условного предела текучести от размера зерна d (зависимость Холла-Петча) и температуры изостатического прессования

Исследование зависимости условного предела текучести от размерного фактора $\ln(2r/b)/(\lambda-2r)$, характеризующего количественный вклад в упрочнение бериллия армирующей оксидной фазы [6], позволило уточнить механизм этого эффекта (рисунок 5.8). Линейный характер указанной зависимости показывает, что взаимодействие дислокаций с армирующими частицами оксида бериллия описывает механизм Орована, согласно которому при прохождении дислокаций через препятствие образуются дислокационные петли вокруг включений. Таким образом, формирование структуры спеченного бериллия в процессе горячего прессования его порошков, покрытых оксидной пленкой, сопровождается упрочнением, представляющее собой суперпозицию двух механизмов зернограничного и дисперсного.



r – радиус частицы, b – вектор Бюргерса бериллия, λ – расстояние между частицами

Рисунок 5.8 – Зависимость приращения условного предела текучести от размерного фактора, характеризующего дисперсность оксидных частиц, при постоянном размере зерна ($d^{-\frac{1}{2}}$) в микроструктуре заготовок

Условный предел текучести бериллия, полученного из порошков различной крупности и изостатически спрессованного при разных температурах, сложным образом связан с прецизионным пределом упругости (рисунок 5.9).

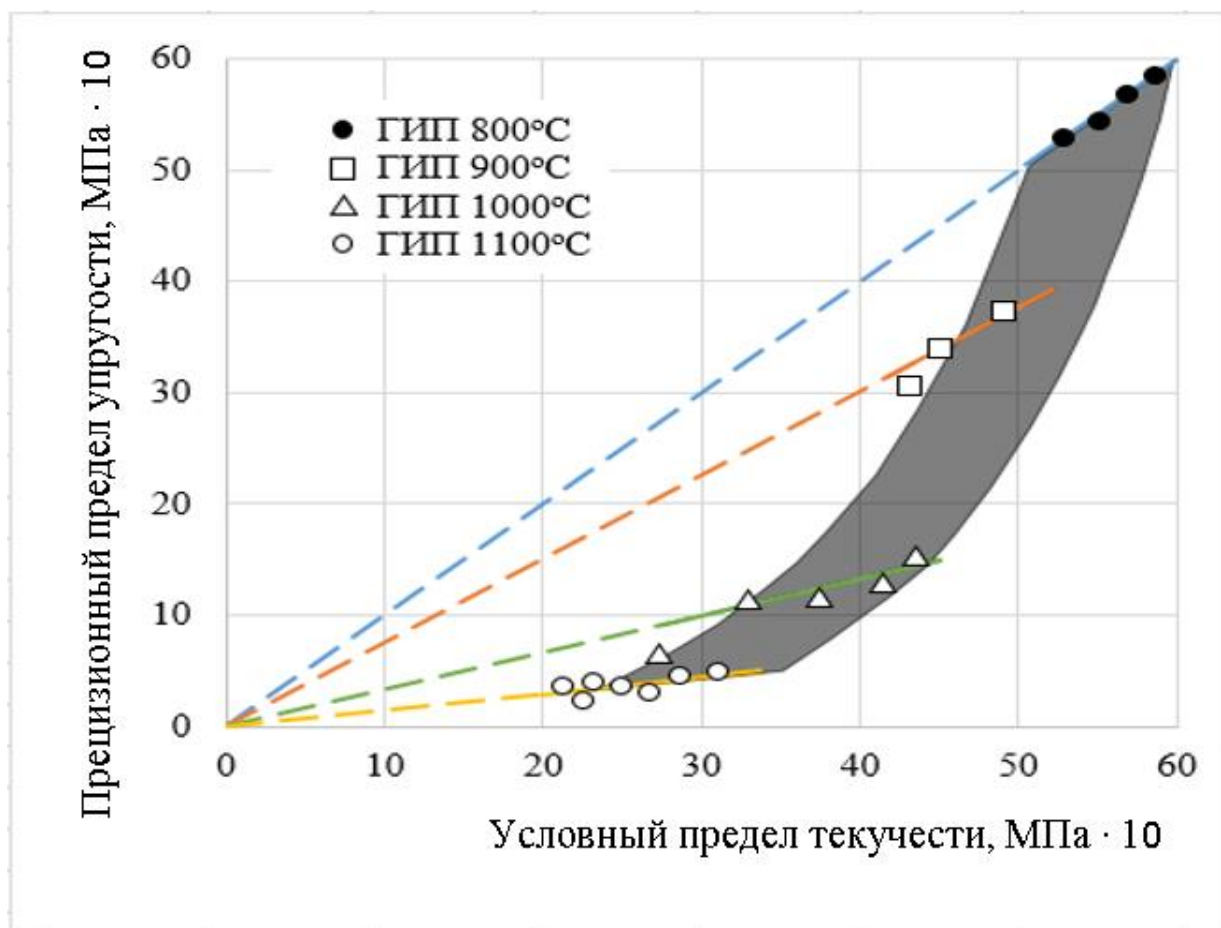


Рисунок 5.9 – Зависимость прецизионного предела упругости от предела текучести

Полученные экспериментальные результаты исследований могут быть аппроксимированы в форме аналитических зависимостей прецизионного предела упругости от размера зерна бериллия, дисперсности частиц оксида бериллия и температуры горячего изостатического прессования:

$$\sigma_{0.005} = a(100 + m d_0^{-0.3} \cdot d^{-0.5})^4, \text{МПа} \quad (5.2)$$

где a , m – коэффициенты, равные $6 \cdot 10^{-9}$, $3.7 \cdot 10^3$ соответственно;

d_0 – средний размер оксидных частиц, нм;

d – средний размер зерна бериллия, мкм.

$$\sigma_{0.005} = a(100 + m t_{\text{ГИП}}^{-4} \cdot d^{-0.5})^4, \text{МПа} \quad (5.3)$$

где a , m – коэффициенты, равные $6 \cdot 10^{-9}$, $1.07 \cdot 10^{15}$ соответственно;

$t_{\text{ГИП}}$ – температура горячего изостатического прессования;

d – средний размер зерна бериллия, мкм.

Выражение в скобках по сути является уравнением Холла-Петча для бериллия, полученного горячим изостатическим прессование с коэффициентами при $d^{-0.5}$, равными $m d_0^{-0.3}$ и $m t_{\text{ГИП}}^{-4}$ при подстановке

размера частиц оксида d_0 или температуры горячего изостатического прессования $t_{\text{ГИП}}$ соответственно.

Используя выражение 5.3 можно выразить температуру горячего изостатического прессования ($t_{\text{ГИП}}$):

$$t_{\text{ГИП}} = \left(\frac{m}{d^{0.5} \cdot \left(\sqrt[4]{\frac{\sigma_{0.005}}{a}} - 100 \right)} \right)^{1/4} \quad (5.4)$$

Указанные зависимости отражают аддитивный вклад зернограницного и дисперсного механизмов упрочнения.

Полученные экспериментально-аналитические выражения позволяют теоретически спрогнозировать значение прецизионного предела упругости, задаваясь размером зерна и размером упрочняющих оксидных частиц или температурой горячего изостатического прессования. Полученные экспериментально образцы изостатически спрессованного бериллия ТИП-56 имели прецизионный предел упругости до 570 МПа при температуре ГИП 1100 °С. Это значение на порядок превышает значение этой характеристики у штатного горячепрессованного бериллия ТГП-56. Полученные результаты показывают принципиальную возможность о технической возможности получения сорта бериллия для приборов, требующих высокую размерную стабильность.

Выводы по разделу 5

1. Электронно-микроскопические исследования показали, что с увеличением температуры прессования с 900 °С до 1100 °С размер оксидных упрочняющих частиц увеличивается со 120 до 400 нм.
2. Разработаны новые графо-аналитические зависимости механических свойств спеченного бериллия (условный предел текучести, прецизионный предел упругости) от размера зерна микроструктуры, размера упрочняющих оксидных частиц и температуры консолидации порошков.
3. Разработано математическое выражение для определения температуры горячего изостатического прессования, обеспечивающий заданный уровень прочностных свойств.
4. Разработанные закономерности совершенствуют теоретические основы управления качеством спеченного бериллия и могут рассматриваться как обоснование технических возможностей имеющейся аппаратурно-технологической базы для проведения технологических и организационных работ по расширению номенклатуры бериллиевых материалов.

6 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

6.1 Маркетинговое исследование мирового рынка бериллиевой продукции

6.1.1 Ретроспективный анализ и динамика развития (2010-2018 гг.)

В начале 2010-х годов мировой рынок бериллия находился в стадии восстановления после глобального финансового кризиса. Для бериллиевой промышленности Казахстана этот период характерен колебаниями объемов реализации. В 2010 году объем заказов достиг максимального за пятилетний период (109,35 тонн), однако фактически отгрузки ограничивались введением новых правил экспорта продукции двойного назначения в Республике Казахстан [76].

Основными регионами потребления бериллиевой продукции в этот период выступали:

- Китай: реализация через дочернюю компанию «Ulba-China». Рынок характеризовался высокой потребностью в медно-бериллиевых лигатурах, доля которых на этапе продаж достигла 46 % [76].

- США: Основным партнером выступила компания Materion (ранее Brush Wellman). В 2011–2012 гг. Наблюдалась тенденция к сокращению поставок металлического бериллия (с 17,4 т до 6,2 т) из-за запуска собственного завода Materion в Элморе (Огайо) мощностью 72,5 тонны в год для нужд Министерства обороны США [77].

- Европа и Япония: Рынки продемонстрировали стабильный спрос на высокотехнологичную продукцию (Ве-окна для рентгеновской техники, компоненты для исследовательских реакторов), что подтверждало необходимость перехода от сырьевого экспорта к продукции с высокой добавленной стоимостью [77]. В 2010-х был стабильный спрос на медно- и алюмо-бериллиевые лигатуры, однако в 2018 году зафиксировано снижение объема отгрузок на 18,7 % из-за стагнации автомобильного сектора ЕС.

6.1.2 Анализ современного состояния рынка (2019-2025 гг.)

За последнее пятилетие бериллий был официально отнесен к категории критически важного сырья (Critical Raw Material) в стратегических программах ведущих мировых экономик. Современный этап развития отрасли обусловлен рядом ключевых тенденций:

- Рост научно-исследовательского потенциала в аэрокосмической области и науке

Успешный запуск космического телескопа «Джеймс Уэбб», зеркала которого изготовлены из изотропного бериллия высокой чистоты, подтвердил безальтернативность использования бериллия для прецизионной оптики. Это стимулировало рост заказов на приборные сорта бериллия, обладающего высокой размерной стабильностью.

– Энергетика будущего (Проект ИТЭР)

Международный проект экспериментального термоядерного реактора ИТЭР перешел на этап сборки реактора. Бериллий выбран в качестве материала первой стенки корпуса реактора. Потребность проекта измеряется в десять тонн высококачественного металла, что потенциально может создать устойчивый спрос на бериллиевую продукцию Казахстана, который сотрудничает с участниками данного проекта.

– Оборонный сектор и гиперзвуковые технологии

В период 2020-2024 гг. В мире резко возросли расходы стран на оборонные программы, в частности, связанные с созданием гиперзвуковых летательных аппаратов и систем навигации нового поколения. Для этих целей требуется бериллий с повышенными прочностными характеристиками и размерной стабильностью, способный сохранить геометрию при экстремальных ускорениях и тепловых нагрузках [78].

– Конкурентная среда

Китай значительно увеличил темпы выпуска медно-бериллиевой лигатуры, создав ценовое давление в этом сегменте рынка. Таким образом конкурентоспособность Республики Казахстан на текущий момент, экспорт бериллия которого в основном заключается в его реализации в виде медно-бериллиевой лигатуры, напрямую зависит от возможности расширения номенклатуры продукции, в частности «приборных» сортов бериллия [80]. Кроме того, стремление стран к диверсификации цепочек поставок повышает интерес к казахстанскому бериллию как к единственному крупному альтернативному источнику критически важного сырья вне США, России и Китая.

6.1.3 Прогноз развития рынка до 2030 года

Прогнозные сценарии развития рынка указывают на то, что к 2030 году характер распределения спроса на бериллиевую продукцию претерпит существенную трансформацию, которая будет характеризоваться:

– Доминирование бериллия приборного сорта

Планируется увеличение потребления бериллия приборных сортов на 15-20 % ежегодно. Это связано с массовыми внедрениями систем автоматического пилотирования, масштабным развертыванием глобальных низкоорбитальных систем спутниковой связи и дистанционного зондирования Земли (таких как Starlink, Amazon Leo, Guowang и др.) и интенсивной миниатюризацией прецизионных гироскопических устройств и компонентов систем навигации. [79].

– Дефицит сырья повышенной чистоты

Ожидается истощение легкодоступных месторождений, что приведет к росту цен на металлический бериллий. В данных макроэкономических условиях рентабельность производства будет напрямую определяться коэффициентом использования металла (КИМ). Переход от технологии вакуумного горячего прессования (ВГП) к горячему изостатическому прессованию (ГИП), реализующему концепцию формообразования изделий,

близких к конечной форме, позволит снизить материальные потери на 15-25 %.

6.1.4 Результаты маркетингового анализа

На текущий момент, модель экспорта бериллиевой продукции Республики Казахстан, которая ориентированна на лигатуры, является экономически уязвимой и низкорентабельной. При этом в среднесрочной перспективе (2026-2030 гг.) на мировом рынке прогнозируется интенсификация спроса на бериллий приборного сорта, ключевым критерием выбора которого выступает высокие механические свойства и размерная стабильность.

6.2 Расчет рентабельности производства бериллия марки ТГП-56 в условиях снижения выпуска несоответствующей продукции

Уровень выхода несоответствующей продукции (дефектности) по пределу прочности, после перехода на «сухую» схему измельчения, по техническим условиям увеличился до 15-20 %. Рост данного показателя обуславливает увеличение себестоимости готового продукта и, как следствие, снижение общей рентабельности производства».

В производстве бериллия методами горячего прессования отбракованные изделия по физико-механическим свойствам являются возвратными потерями, при этом все затраты на переработку отбракованной продукции являются возвратными потерями.

6.2.1 Исходные параметры производства бериллия марки ТГП-56:

1. Стоимость сырья (Be): 550 000 USD/т (550 долларов США/кг).
2. Затраты на производство: измельчение, ХИП, ВГП, мехобработка, аттестация – 250 000 USD/т (250 \$/кг).
3. Расчетная себестоимость 1 тонны в условиях отсутствия брака: 800 000 долларов США.
4. Затраты на переработку брака: 158 000 USD/т.

Для удобства восприятия информации и стандартизации материального баланса количественные показатели нормированы в расчете на одну тонну готовой продукции.

При выполнении расчетов и сравнительного анализа за базис принят уровень брака 20 %, результат которого является переход на сухую схему измельчения бериллия. После выполнения рекомендаций повышения качества продукции и стабильности передела горячего прессования, уровень брака был снижен практически до 0 %, при это для объективности расчетов риск брака был не исключен, а снижен до уровня 1 %, куда вошли прочие риски выпуска некондиционной продукции, не связанные с прочностными характеристиками ГП заготовок.

6.2.2 Расчет удельных затрат

Расчет затрат при уровне брака 20 %

Затраты на приобретение сырья:

$$1,0\text{т} \times 550\,000 = 550\,000 \text{ USD}$$

Затраты на производство:

$$1,0\text{т} \times 250\,000 = 250\,000 \text{ USD}$$

Затраты на переработку брака:

$$1,0 \times 0,20 \times 158\,000 = 31\,600 \text{ USD}$$

Итого полные затраты на получение 1 тонны:

$$550\,000 + 250\,000 + 25\,600 = 831\,600 \text{ USD.}$$

Примечание: В данном случае фактическая себестоимость 1 кг ТГП-56 составляет 831,6 USD, что практически на уровне средних рыночных цен на текущий момент. Полученная прибыль от реализации по цене 850 USD за кг., составит 18 400 USD за тонну.

Расчет затрат при уровне брака 1%

Затраты на приобретение сырья:

$$1,0\text{т} \times 550\,000 = 550\,000 \text{ USD.}$$

Затраты на производство:

$$1,0\text{т} \times 250\,000 = 250\,000 \text{ USD.}$$

Затраты на переработку брака:

$$1,0 \times 0,01 \times 158\,000 = 1\,580 \text{ USD.}$$

Итого полные затраты на получение 1 тонны:

$$550\,000 + 250\,000 + 20\,000 = 801\,580 \text{ USD.}$$

Примечание: В данном случае фактическая себестоимость 1 кг ТГП-56 составляет 801,52 USD. Полученная прибыль от реализации по цене 850 USD за кг., составит 48 420 USD за тонну, что в 2,6 раза выше от прибыли при уровне брака 20 %.

Сравнение двух результатов на 1 тонну готовой продукции ТГП-56 представлено в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Экономические показатели производства 1 тонны ТГП-56

Расчет затрат при браке	20 %	1 %
Затраты на приобретение сырья, USD	550000	550000
Затраты на производство, USD	250000	250000
Затраты на переработку брака, USD	20000	1000
Итого полные затраты на получение 1 тонны, USD	831600	801580
Себестоимость 1 кг Be ТГП-56, USD	831,6	801,58
Прибыль от реализации, USD/тонна	18 400	48 420
Средняя стоимость реализации бериллия марки ТГП-56, USD/кг	850	



Рисунок 6.1 – дисковые диаграммы отношения прибыли к себестоимости при уровне брака 20 % и 1 %

6.2.3 Дополнительные факторы эффективности

Практическая значимость внедрения разработанных технологических решений не ограничивается прямым снижением себестоимости, а носит комплексный характер, охватывая технологические, эксплуатационные и экологические аспекты производства:

1. Сокращение удельного объема оборотного брака с 200 кг до 10 кг на тонну готового продукта обеспечивает сокращение производственного цикла и высвобождает до 19 % времени производственного оборудования. Что позволяет увеличить производительность производственного участка без привлечения дополнительных капитальных вложений в расширение материально-технической базы.

2. Учитывая тонко дисперсность и токсичность соединений бериллия, сокращение объемов оборотной продукции позволяет улучшить санитарно-гигиенические условия на производственном участке. Это снижает общую нагрузку на аспирационные системы и как следствие на окружающую среду.

6.3 Расчет экономической эффективности производства приборного сорта бериллия

6.3.1 Стратегическая концепция повышения рентабельности производства

Существующая экономическая модель бериллиевого производства Республики Казахстан ориентирована на выпуск продукции с низкой степенью переработки (лигатуры, черновые заготовки марки ТГП-56). Согласно маркетинговым исследованиям, более 99 % экспортной выручки АО «УМЗ» формируется в сегменте полуфабрикатов, стоимость которых жестко привязана к мировым котировкам на сырьевые ресурсы, что ограничивает маржинальность производства.

Разработанные в диссертации научно-технологические решения обеспечивают условия для ухода от производства сырьевых материалов: переход от экспорта черновых заготовок к выпуску приборного сорта бериллия. Экономическая эффективность обусловлена достижением комплекса физико-механических свойств годовых изделий, позволяющих использовать конечную продукцию для применения в аэрокосмической отрасли и отрасли специального приборостроения.

6.3.2 Расчет себестоимости 1 т продукции (условные значения)

Несмотря на рост производственных затрат на 138 %, качественный скачок в свойствах материалов позволяет увеличить стоимость реализации, что демонстрирует высокую рентабельность проекта.

Ключевым экономическим критерием эффективности разработанных решений выступает высокая добавленная стоимость конечного продукта. В высокотехнологичном секторе металлургии ее величина напрямую обусловлена наукоемкостью (интеллектуальной составляющей) и технологической сложностью реализуемых процессов

Приборные сорта бериллия, обладающие изотропной структурой и высоким прецизионным пределом упругости, оценивается на мировом рынке (по данным Materion и аналитических агентств) по цене 3500-5000 долларов США за 1 кг, в то время как технический бериллий ТГП-56 реализуется по цене 800-900 долларов США за 1 кг.

Поскольку оборудование необходимое для производства ГИП уже находится на балансе бериллиевого производства, инвестиций на техническое перевооружение не требуется.

Таблица 6.2 – Сравнительные показатели производства 1 тонны ТГП-56 и приборного сорта бериллия

Расчет затрат при производстве слитков ТГП-56 и приборного сорта бериллия	ТГП-56	Приборный сорт
Затраты на приобретение сырья, USD	550000	550000
Затраты на производство, USD	250000	2995000
Итого затраты на получение 1 тонны, USD	800000	3 545 000
Себестоимость 1 кг Be ТГП-56, USD	800	3 545
Средняя стоимость реализации, USD/кг	850	4200
Прибыль от реализации, USD/кг	50	655
Прибыль от реализации, USD/тонна	50 000	655 000

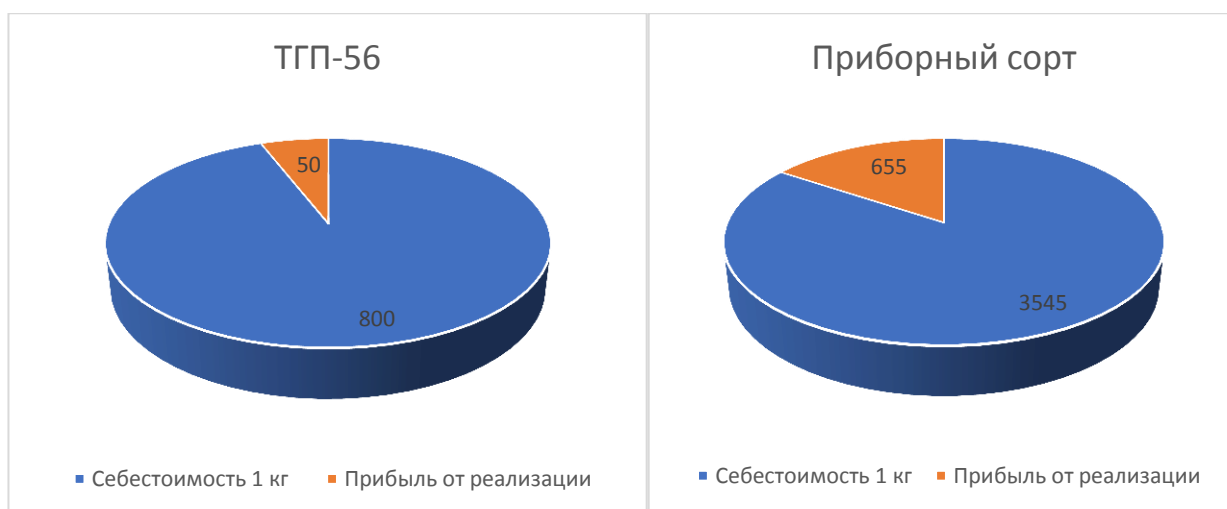


Рисунок 6.2 – дисковые диаграммы отношения прибыли к себестоимости при производстве ТГП-56 и приборного сорта бериллия

6.3.3 Социально-экономическая составляющая и экспортный потенциал

Запуск производства приборного сорта бериллия обеспечивает Республике Казахстан следующие преимущества:

1. Снижение сырьевой зависимости и диверсификация экспорта. Продукция, полученная на основе разработанных в диссертационном исследовании технологических решений, обладает высоким импортозамещающим потенциалом для стран-партнеров по международным наукоемким проектам.

2. Создание высокотехнологичных рабочих мест. Реализация предложенной технологии требует привлечения специалистов высшей квалификации в области материаловедения и порошковой металлургии, что напрямую стимулирует развитие научно-образовательного кластера региона.

3. Укрепление позиций в международных проектах. Наличие промышленной технологии производства изотропного бериллия с пределом пропорциональной упругости, превышающим 400 МПа, позволяет Республике Казахстан выступать в качестве ключевого стратегического поставщика конструкционных материалов в международных проектах.

Выводы по разделу 6

Экономическая эффективность диссертационного исследования заключается в одновременном решении двух задач:

1. снижение производственных издержек при производстве штатной продукции – горячепрессованного бериллия за счет ликвидации брака;

2. экспериментальное обоснование технических предложений по организации высококорентабельной продукции – приборных сортов бериллия;

Установлено, что внедрение разработанных научно-технологических критериев позволяет снизить уровень производственного брака заготовок марки ТГП-56, что обеспечивает прямой экономический эффект за счет исключения безвозвратных потерь на непроизводительные циклы

измельчения, прессования и аттестации продукции. Что дает увеличение прибыли от реализации продукции с 18 400 USD до 48 420 USD с тонны продукции, что по отношению к себестоимости составляет 2,21 и 6,04% соответственно.

Освоение технологии производства бериллия приборного сорта, за счет более высокой прибавочной стоимости, позволяет кратно увеличить прибыль от реализации продукции с 50 USD до 655 USD с килограмма продукции, что по отношению к себестоимости составляет 6,25 % и 18,48 % соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на решение актуальных научно-технических задач по управлению процессами формирования структуры и свойств технического бериллия, сформулированы следующие рекомендации и выводы. Данные результаты структурированы в соответствии с этапностью реализации работы по усовершенствованию процессов порошковой металлургии:

1. Разработана математическая модель управления технологическим процессом

В результате статистических исследований качества промышленной продукции из бериллия разработана математическая модель управления механическими свойствами получаемого материала, учитывающая характеристики исходного сырья и технологический регламент процесса. Разработанная модель легла в основу гибкого технологического регламента горячего прессования бериллиевых порошков ПТБ-56, обеспечивающего стабилизацию качества горячепрессованного бериллия и снижение брака продукции.

2. Предложен и обоснован новый механизм формирования армирующей фазы в структуре технического бериллия.

В результате экспериментальных работ и электронно-микроскопических исследований структуры обоснован механизм формирования армирующей фазы в структуре спеченного бериллия, как результат управляемого процесса девитрификации (расстеклования) аморфной поверхностной пленки BeO. Экспериментально установлена роль примесного фактора при формировании границ зерен — отношение примесей Si/Al. Доказано, что при $Si/Al < 0,5$ реализуется механизм гомогенной кристаллизации с образованием упрочняющих моночастиц (120-150 нм), а при $Si/Al \approx 1,0$ - гетерогенный механизм, ведущий к коагуляции оксида в рыхлые кластеры и разупрочнению границ. Установлено, что морфология этой оксидной фазы и упрочняющий эффект зависит от характера кристаллизации (гомогенным или гетерогенным) в процессе расстеклования. Полученный результат открывает новые перспективы по формулированию требований к исходным порошкам для получения качественной продукции.

3. Установлены аналитические закономерности механических свойств бериллия от его микроструктуры

В результате экспериментально-аналитических исследований структуры и механических свойств бериллия, полученного методом горячего изостатического прессования, установлены количественные зависимости условного предела текучести и прецизионного предела упругости от характеристик исходных порошков и параметров процесса. Полученные аналитические выражения, представляют собой дальнейшее развитие известных формул Холла-Петча, позволяющие учитывать не только размер зерна, но и размер упрочняющих оксидных частиц.

Полученные в работе результаты составляют научно-технологические основы для усовершенствования существующего промышленного процесса вакуумного горячего прессования, так и расширения номенклатуры выпускаемой продукции методом горячего изостатического прессования, при организации выпуска «приборных» сортов бериллия.

4. Проведена оценка экономической эффективности предлагаемых технических решений

Обоснована экономическая эффективность внедрения результатов исследования, выраженная в снижении производственных издержек и создании научно-технологических основ для роста, прибыли за счет выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью. Экономическая эффективность диссертационного исследования подтверждена расчетами и заключается в реализации комплексного подхода к повышению рентабельности производства. Показано, что внедрение результатов работы позволяет одновременно решить две ключевые экономические задачи: радикально снизить производственные издержки за счет ликвидации брака и обеспечить технологический фундамент для увеличения экспортной выручки предприятия. Установлено, что применение разработанных научно-технологических критериев обеспечивает прямой экономический эффект. Исключение безвозвратных потерь энергии, рабочего времени и ресурса оборудования на непроизводительные циклы измельчения, прессования и аттестации дефектных заготовок марки ТГП-56 позволяет существенно снизить себестоимость готовой продукции и увеличить отношение прибыли к себестоимости продукции с 2,21 % до 6,04 %. Обосновано, что освоение технологии производства бериллия приборного сорта является высокодоходным направлением развития бериллиевого производства Республики Казахстан. За счет реализации уникальных физико-механических свойств и формирования высокой прибавочной стоимости, внедрение разработанных решений позволяеткратно увеличить чистую прибыль от реализации продукции на мировом рынке с 6,25 % до 18,48 % по отношению к себестоимости.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования в коммерческих целях

Результаты исследований и промышленных испытаний рекомендуются к использованию в качестве исходных данных для актуализации технологических регламентов для производства бериллия.

Предложенные критерии предварительной оценки порошков по гранулометрическому составу и соотношению Si/Al следует внедрить в практику входного контроля сырья.

Разработанная математическая модель рекомендуется для внедрения при подборе температуры консолидации порошка бериллия в печах горячего прессования.

Полученные аналитические закономерности механических свойств бериллия от его микроструктуры могут быть использованы при внедрении технологии производства изделий с повышенной размерной стабильностью.

Полученные результаты создают предпосылки для перехода от сырьевого экспорта бериллиевой продукции к производству высокотехнологичных изделий для атомной и аэрокосмической промышленности.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Для оценки научной значимости диссертационной работы, посвященной исследованию по повышению качества технического бериллия, был проведен всесторонний патентно-информационный поиск. Поиск охватывал последние 30 лет с соответствующими индексами классификации для гарантии высокой надежности и достоверности полученных данных. Анализ результатов поиска показал, что диссертационная работа содержит новые технические решения и находится на уровне мировых достижений в области консолидации порошков бериллия, следуя современным технологическим тенденциям.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бериллий: наука и технология / пер. с англ. А.С. Капчерина; под ред. Г.Ф. Тихинского, И.И. Папирова. – М.: Металлургия, 1984. – 624 с.: ил.
2. Тузов Ю.В., Горохов В.А., Пахомов Я.Д., Пронин В.Н. Бериллий – материал ядерной и термоядерной техники. Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 124–127.
3. Фриляндер И.Н., Яценко К.П., Терентьев Т.Е. и др. Бериллий – материал современной техники. – М.: Металлургия, 1992. – 128 с.
4. Любарский С.В. Разработка и исследование технологического процесса изготовления оптических зеркал из бериллия: канд. диссертация. – Санкт-Петербург, 1998.
5. Дырдина Е.В., Мосалева И.И. Композиционные материалы и преимущества их применения в авиационной и ракетно-космической промышленности // Новая наука: проблемы и перспективы. – 2015. – № 1. – С. 123-127.
6. Гаврюсев В.И. Размерная стабильность материалов и элементов конструкций. – Л.: ЦНИИ «Румб», 1990. – 113 с.
7. Хенкин М.А., Локшин И.Х. Размерная стабильность металлов и сплавов в точном машиностроении и приборостроении. – М.: Машиностроение, 1974. – 256 с.
8. Пешехонов В.Г. Отечественный микромеханический гироскоп RR-типа. Современное состояние и перспективы / В.Г. Пешехонов и др. // Информационное противодействие угрозам терроризма. – 2012. – № 19. – С. 108-114.
9. Everitt C.W.F. et al. Gravity Probe B: Final results of a space experiment to test general relativity // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 10. – P. 2216.
10. Юльметова О.С., Щербак А.Г., Челпанов И.Б. Специальные технологии изготовления прецизионных узлов и элементов гироскопических приборов: учебное пособие / под ред. Валетова В.А. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. – 131 с.
11. Beaver W.W., Limpany B.B. Influence of grain-size purity relationships on the ability to fabricate beryllium and the resulting mechanical properties in // Conf. Int. Met. Berillium. – Societe Francaise de Metellurgie; Presses Universitaires de France. – Paris, 1965.
12. London G.J., Keith G.H., Pinto N.P. Grain size and oxide content affect berillium's properties // Metals Eng. Quart. – 1976. – P. 45-57.
13. Webster D., Greene R.L., Lawely R.O., London G.J. Factors affecting the tensile streingth, elongation and impact resistance of low oxide, hot isostatically pressed berylliub block // Met. Trans. – 1976. – Vol. 7A. – P. 851-856.
14. Папилов И.И., Тихинский Г.Ф. Физическое металловедение бериллия. – М.: Атомиздат, 1968. – 452 с.

15. Папилов И.И. Пластическая деформация бериллия / И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский; ред. В.Е. Иванов. – М.: Атомиздат, 1973. – 304 с.
16. Дарвин Дж. Бериллий / пер. с англ. Дж. Дарвин, Дж. Баддери; под ред. М.Б. Рейфман. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962.
17. London G.J., Keith G.H., Pinto N.P. Grain size and oxide content affect berillium's properties // *Metals Eng. Quart.* – 1976. – P. 45-57.
18. Webster D. Effect of low melting phases on the elevated temperature microstructural stability of hot pressed beryllium // *Met. Trans.* – 1975. – Vol. 6A. – P. 803-808.
19. Webster D., Crooks D.D. Creep mechanisms in beryllium // *Met. Trans.* – 1976. – Vol. 7A. – P. 1307-1315.
20. Beaver W.W., Limpany B.B. Influence of grain-size purity relationships on the ability to fabricate beryllium and the resulting mechanical properties in // *Conf. Int. Met. Berillium.* – Societe Francaise de Metellurgie; Presses Universitaires de France. – Paris, 1965.
21. Beawer W.W., Lympany B.B. Conference Internationale sur la Metallurgie du Beryllium. – Grenoble, 1965. – P. 625.
22. Greenspan J. *Trans. AIME*, – 1959. – Vol. 215. – P. 120.
23. Cooke P.W. et. al. *Metallurgical Transactions.* – 1971. – Vol. 2, P. 1297.
24. Kaufmann A.R. et. al. *Trans. AIME.* – 1950, – Vol. 42. – P. 785.
25. Evans R.E. et. al. *Brit. Report AFML-TR-68-135.* – 1968.
26. Logerot G.M., Syre R. *Proceedilings of the European Symposium on Powder Metallurgy.* – Stuttgart, 1968.
27. Beawer W.W. *Metallurgy of Beryllium.* – London. – P. 602.
28. Logerot G.M. *Conference Internationale sur la Metallurgie du Beryllium.* – Grenoble, 1965. – P. 471.
29. Папилов И. И. Окисление и защита бериллия. – М.: *Металлургия*, 1968. – 121 с.
30. Webster D., Crooks D.D. Creep mechanisms in beryllium // *Met. Trans.* – 1976. – Vol. 7A. – P. 1307-1315.
31. Webster D., Crooks D.D., Vidoz A.E. The effect of oxide dispersion on the recrystallization of beryllium. – *Met. Trans.* // 1974. – Vol. 4, № 12. – P. 2841-2847.
32. Beawer W.W., Wikle K.G. *Trans. AIME.* – 1954. – Vol. 200. – P. 559.
33. Turner G.I., Lane R.A. The effect of powder particle size on the mechanical properties of hot pressed P1 beryllium // *Proceedings Beryllium 1977 Conference.* – London, Oct. 1977. – P. 1/15.
34. Тузов Ю.В., Краснощеков Е.С., Маркушкин Ю.Е. Бериллий – состояние, проблемы, возможности и перспективы // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*, – 2011. – Вып. 2. – С. 21-27.
35. Локшин И.Х. Термическая обработка для понижения внутренних напряжений в бериллии // *МиТОМ.* – 1970. – № 5. С. – 61-62.

36. Тузов Ю.В., Хомутов А.М. Разработка обобщающего критерия работоспособности изделий из бериллия // Цветные металлы. – 2010. – № 9. – С. 76-78.
37. Тузов Ю.В., Горохов В.А., Пахомов Я.Д., Пронин В.Н. Бериллий – материал ядерной и термоядерной техники. Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 124-127.
38. Khomutov A.M., Mikhailov V.S., Kurinskij P.E. Effect of residual thermal microstresses on the strength and plasticity of polycrystalline beryllium // Russian Metallurgy. – 2002. – № 1. – P. 88-96.
39. Коновалов Ю. В., Тузов Ю. В., Хомутов А. М. Разработка программного обеспечения для анализа влияния технологических факторов на конечные свойства заготовок из бериллия // Химическая технология. – 2010. – № 3. – С. 175-180.
40. Давыдов Д.А., Холопова О.В., Колбасов Б.Н. Образование и деградация оксидных плёнок на бериллии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Термоядерный синтез». – 2010. – Вып. 2. – С. 39-49.
41. Watson R.D., Youchison D.L., Dombrowski D.E. et al. Low cycle thermal fatigue testing of beryllium grades for ITER PFC // Proc. 2nd IEA Int. Workshop on Be technology for Fusion. – Wyoming, 1995. – P. 7-38.
42. Aladag E., H. LL., Pugh D., Radcliff S.V. The mechanical behaviour of beryllium at high pressure // Acta Met. – 1969. – Vol. 17. – P. 1467-1481.
43. Сырнев Б.В. Особенности формирования структуры и разрушения бериллия в процессах порошковой металлургии. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2012. – 180 с.
44. Pilling N.B., Bedworth R.J. // Inst. Metals. – 1923. – Vol. 29, № 4. – P. 529.
45. Тузов Ю.В., Хомутов А.М. Механизмы релаксации остаточных термических микронапряжений в бериллии // М: Цветные металлы. – 2009. – № 12. – С. 79-82.
46. Иванцов А.А., Николаенко И.И., Папилов А.И., Пикалов, В.С., Шокуров В.И. Изучение микропластичности и размерной стабильности различных сортов бериллия // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, вып.4. – С. 1556-1558.
47. Браун Н. Наблюдения микропластичности // Микропластичность / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1972. – С. 37-61.
48. Маркушкин Ю.Е., Горлевский В.В., Забродин А.В., Тузов Ю.В. и др. Бериллий для рентгеновской техники – новые возможности нанокристаллического материала // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2012. – № 1. – С. 130-136.
49. Мишин В.В. Разработка технологии горячей и теплой пластической деформации нанокристаллического бериллия, полученного гидридным методом: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидат технических наук. – Санкт-Петербург. – 2012. – 22 с.
50. Тузов Ю.В., Маркушин Ю.Е. Бериллий – состояние, возможности и перспективы применения в термоядерной технике // Вопросы

атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». – 2011. – № 2. – С. 21-27.

51. Адлер Ю.П. Управление качеством: статистический подход. – М.: Знание, 1979. – 49 с.

52. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика в промышленности // Надежность и контроль качества. – 1991. – № 2.

53. Webster D., Crooks D.D., Vidoz A.E. The effect of oxide dispersion on the recrystallization of beryllium. – Met. Trans. // 1974. – Vol. 4, № 12. – P. 2841–2847.

54. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир. 1972.

55. Weisz M., Mollen J., Voron J. Possibility of the appearance of a liquid phase at 430 °C in commercial beryllium // Journal of Nuclear Materials. – 1963. – Vol. 10. – P. 56-59.

56. Давыдов Д.А., Холопова О.В., Колбасов Б.Н. Образование и деградация оксидных плёнок на бериллии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Термоядерный синтез». – 2010. – Вып. 2. – С. 39-49.

57. Николаенко А.А., Тузов Ю.В. Влияние зернограницных включений оксида на механические свойства горячепрессованного бериллия // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». – 2012. – Вып. 2. – С. 52-59.

58. Тузов Ю.В., Хомутов А.М. Разработка обобщающего критерия работоспособности изделий из бериллия // Цветные металлы. – 2010. – №. 2, С. 76-78.

59. Кан Р. Физическое металловедение. – М.: МИР, 1968. – Т. 2. – С. 475.

60. Дохов М.П. Межфазная энергия на границах твердая фаза-расплав и твердая фаза- пар некоторых металло-керамических систем // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 8. – С. 50-51.

61. Humenik M., Kingery W.D. Metal-Ceramic Interactions: III. Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramics Systems // J. Amer. Ceram. Soc. –1954. – Vol. 37. – P. 18-23.

62. Rhee S.K. // Mater. Sci. and Eng. – 1977. – Vol. 16, № 1. – P. 45.

63. Дохов М.П. Новый вариант термодинамической оценки межфазной энергии на границе раздела твердое тело-расплав // Известия вузов. Физика. – Томск, 1987. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ 23.03.87, № 2959-В.87.

64. Беляев Р.А. Окись бериллия. – М.: Атомиздат, 1980. – 220 с.

65. Weisz M., Mollen J., Voron J. Possibility of the appearance of a liquid phase at 430 °C in commercial beryllium // Journal of Nuclear Materials. – 1963. – Vol. 10. – P. 56-59.

66. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука. 1984.

67. Turner G.I., Lane R.A. The effect of powder particle size on the mechanical properties of hot pressed P1 beryllium // Proc. Beryllium 1977. Conf. – London, 1977, – P. 1/15.

68. Webster D., Crooks D.D., Vidoz A.E. The effect of oxide dispersion on the recrystallization of beryllium. – Met. Trans. // 1974. – Vol. 4, № 12. – P. 2841-2847.
69. Webster D. The effect of low melting phases on the elevated temperature microstructural stability of hot pressed beryllium // Met.Trans. – 1975. – Vol. 6A. – P. 803-808.
70. Taylor N., Baker D., Cattaglia S. et al. Key Issues in the Safety and Licensing of ITER // IAEA, 3rd TM First Generation of Fusion Power Plants: Design and Technology. – Vienna, Austria, 13–15 July 2009. – 9th TM «Fusion Power Plant Safety». Vienna, Austria, 15–17 July 2009, CD-ROM proc., Thursday-2009-07-16.
71. Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N. Inflammation and Oxidation Characteristics of Beryllium. – ITER Final Report, TA No. ITA-81-06 Be Dust Explosion. – July 2005.
72. Mori Y., Niiya N., Ukegawa K. et al. // Physica Stat. Sol. (B). – 2004. – Vol. 241, №. 14. – P. 3198.
73. Cai Y., Wu S., Xu R., Yu J. // Physical Review. B. – 2006. – Vol. 73, № 18. – P. 184104.
74. Шабловский Я. О. Термодинамические закономерности полиморфизма оксида бериллия // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 8, № 12. – С. 2211-2216.
75. Дж. У. Мартин. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 165 с. / Martin J. W. Micromechanisms in particle-hardened alloys. – Cambridge university press, 1980. – 161 p.
76. Программа дополнительного развития АО «НАК «Казатомпром» на 2018-2028 гг. – Алматы, 2018.
77. Бериллий: глобальный обзор рынка и прогноз до 2031 года. – Лондон: Merchant Research & Consulting, Ltd., 2023.
78. Стратегия развития критически важных сырьевых ресурсов Республики Казахстан на 2024-2029 годы. – Астана: Министерство промышленности и строительства, 2023.
79. Анализ мирового рынка бериллия: тенденции, проблемы и прогнозы до 2030 года. – Нью-Йорк: Grand View Research, 2024.
80. Revutsky A.V., Syrnev B.V., Lopatin V. Yu., Semilutskaya O.V., Segeda T.A. Research of reinforcement phase formation on the borders of sintered beryllium grains // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – № 1.
81. Syrnev B., Revutskiy A., Semilutskaya O. Study on Hardening Potential of Isostatic Pressed Beryllium // The Fourth International Conference on New Material and Chemical Industry (NMCI 2019) Xiamen, China // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 842. – P.199-204;
82. Revutsky A.V., Syrnev B.V., Semilutskaya O. V. Study of beryllium hardening obtained by powder metallurgy // Вестник Карагандинского университета. Серия «Физика». – 2021. – № 2 (102).
83. Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Семилуцкая О.В. Влияние технологического регламента процесса вакуумного горячего прессования на

качество спеченного бериллия // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2020. Выпуск № 1 (87).

84. Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Семилуцкая О.В. Исследование формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2020. – № 3.

85. Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Семилуцкая О.В. Исследование причин нестабильности промышленного процесса вакуумного горячего прессования порошков бериллия // Вестник КазНУ. – 2021. – № 5.

86. Сырнев Б.В., Куленова Н.А., Лопатин В.Ю., Ревуцкий А.В., Семилуцкая О.В. Некоторые проблемы и перспективы развития производства бериллиевой продукции // Вестник ВКТУ им. Д. Серикбаева. – 2021. – Вып. № 4.

87. Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Лопатин В.Ю. Development of a flexible technological regulation for quality control of hot-pressed beryllium // Наука и техника Казахстана. – 2026. – № 3.