

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

САНИН ВИТАЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ И ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРЕПЛАВ**

05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Филонов М.Р.

Москва – 2020

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	16
1.1 Базовые технологии производства высоколегированных сплавов и композиционных металлических материалов.....	16
1.2 СВС металлургия.....	25
1.3 Базовые технологии исследования металлических расплавов.....	28
1.4 Современное состояние в области жаропрочных сплавов.....	34
1.5 Современные композиционные сплавы на основе Cu.....	38
1.5.1 Современные композиционные сплавы на основе Cu.....	38
1.5.2 Медные сплавы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии.....	40
1.6 Аддитивные технологии (АТ) как альтернатива металлургическим методам получения металлических изделий.....	41
1.6.1 Технологические установки и методические подходы для получения изделий методами АТ.....	43
1.6.2 Способы получения исходных материалов (микрогранул) для АТ.....	44
1.7 Постановка научной задачи исследования.....	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ, ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	50
2.1 Общая схема получения композиционных сплавов различного состава путем совмещения СВС и технологий ВИП.....	50
2.2 Объекты исследования.....	51
2.3 Исходные компоненты.....	54
2.4 Центробежная СВС-металлургия. Схема. Синтез. Установки.....	55
2.5 Методика теплофизического расчета скорости охлаждения.....	61
2.5.1 Цилиндр (Разливаемый и вытягиваемый расплав в ристаллизатор).....	61
2.5.2 Полый цилиндр (цилиндрический кристаллизатор – изложница, кварцевая труба для вытягивания).....	62

2.6 Исследование высокотемпературной вязкости металлических расплавов в твердом и жидко-твердом состоянии.....	64
2.7 Переплав ЛШМ методами вакуумно-индукционного плавления..	67
2.8 Плазменное центробежное распыление расходуемого электрода..	73
2.8.1 ПЦР. Методика распыления. Схема и внешний вид установки.....	73
2.8.2 Классификационный рассев микрогранул.....	75
2.8.3 Измерение гранулометрического состава порошков.....	75
2.8.4 Магнитная и электростатическая сепарация.....	76
2.9 Механотермическая обработка.....	77
2.9.1 Ковка.....	77
2.9.2 Волочение.....	77
2.9.3 Обработка поверхностей прутковых заготовок.....	78
2.10 Исследовательское оборудование.....	79
2.10.1 Исследование микроструктуры и РФА.....	79
2.10.2 Элементарный анализ.....	80
2.10.3 Измерение содержания примесей азота, кислорода и углерода.....	81
2.10.4 Анализ неразрушающего контроля.....	81
2.10.5 Исследование механических свойств.....	82
ГЛАВА 3. АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СТАДИИ СИНТЕЗА СПЛАВА МЕТОДАМИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ВИП НА МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ $\text{Cu}_{70}/\text{Fe}_{30}$ С НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ КОМПОНЕНТАМИ.....	
Введение.....	83
3.1 Синтез модельного сплава на основе Cu/Fe методами СВС-металлургии.....	84
3.1.1 Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения СВС-смеси.....	84

3.1.2 Влияние центробежного воздействия на формирование структуры и состава синтезированного сплава на основе $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.	86
3.1.3 Анализ микроструктуры сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ синтезированного методом СВС.....	88
3.2 Механотермическая обработка (ковка) СВС-заготовки.....	93
3.3 Выплавка образцов сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ методом ВИ-плавления и сравнительный анализ микроструктуры с СВС-сплавом.....	95
3.4 Исследование металлического расплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ в области Тпл..	97
3.4.1 Исследование корреляционной зависимости декремента от Т.....	98
3.5 Получение готового продукта из сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ в виде прутка (проволоки).....	100
3.5.1 Расчет скорости охлаждения при кристаллизации сплава в момент вытягивания его из ванны расплава в кварцевый кристаллизатор.....	100
3.5.2 Переплав СВС-заготовок и вытягивание в стержень.....	102
3.5.3 Анализ неразрушающего контроля.....	103
3.5.4 Исследование структуры переплавленного стержня $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$	104
3.6 Волочение и изготовление тонкого стержня (проволоки).....	105
Выводы по главе 3.....	107
ГЛАВА 4. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА Co-ОСНОВЕ ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СТАДИЮ СВС И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВИП...	
Введение.....	109
4.1 Синтез жаропрочного сплава на Co основе методом СВС-металлургии.....	112
4.2 Исследование температурно-временных параметров на структуру сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при ВИП.....	117

4.2.1 Исследование двухфазной области сплава ХТН-61-(СВС-Ц) при ВИП.....	118
4.2.2 Дегазация сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при ВИП.....	120
4.2.3 Исследование воспроизводимости микроструктуры при различных температурах ВИП.ание воспроизводимости микроструктуры при различных температурах переплава.....	122
4.3 ВИП сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и получение ЛПЗ при разливке в цилиндрический кристаллизатор.....	124
4.3.1 Приближенный теоретический расчет скорости охлаждения массивного слитка сплава ХТН-61Ц.....	125
4.3.2 Апробация ВИ-переплава и получение ЛПЗ из сплава ХТН-61 (СВС-Ц).....	127
4.3.3 Ультразвуковой контроль дефектов ЛПЗ после ВИП.....	128
4.3.4 Фазовый состав и микроструктура переплавленного ХТН-61 (СВС-Ц).....	129
4.4 Проведение ВИ-переплава сплава ХТН-61Ц и получение длинномерных электродов малого диаметра.....	132
4.5 Сравнительный анализ механических свойств ЛПЗ из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) с промышленным аналогом.....	138
Выводы по Главе 4.....	139
ГЛАВА 5. ОТРАБОТКА ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОГРАНУЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NiAl-Fe ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ СОВМЕЩЕНИЕМ СТАДИЙ СВС, ВИП И ЦЕНТРОБЕЖНОЙ АТОМИЗАЦИИ	
Введение.....	143
5.1 Синтез литого, легированного сплава на основе алюминид никеля (NiAl) методом СВС-металлургии.....	148

5.2 Исследование температурно-временных параметров на структуру СВС сплава CompoNiAl.....	155
5.2.1 Определение Тпл и исследование двухфазной области сплава CompoNiAl.....	155
5.2.2 Влияние температуры перегрева сплава относительно Тпл на структурные особенности после кристаллизации СВС сплава...	158
5.3 Одностадийный ВИП сплава CompoNiAl и разливка в специально подготовленный стальной кристаллизатор с различной толщиной стенки для получения слоевого электрода.....	160
5.3.1 Приближенный теплофизический анализ охлаждения сплава CompoNiAl и разогрева трубчатой оболочки.....	162
5.3.2 Проведение ВИП СВС сплава CompoNiAl и разливка в стальные кристаллизаторы с различной толщиной стенки.....	170
5.3.3 Исследование химического состава и микроструктуры отлитого слоистого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка....	178
5.4 Центробежное распыление отлитого слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка и получение композиционных сферических микрогранул.....	182
5.4.1 Подготовка выплавленного слоевого электрода CompoNiAl /Стальная оболочка для ПЦР.....	183
5.4.2 Плазменно – центробежное распыление слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка и получение композиционных сферических микрогранул.....	184
5.4.3 Анализ полученных композиционных микрогранул.....	188
Выводы по главе 5.....	192
Общие выводы по работе.....	196
Список литературы.....	199
Обозначения и сокращения.....	219
Приложение А.....	220

Акт о проведении испытаний композиционных гранул

CompoNiAl / Fe;

Приложение Б..... 222

Патент: Способ получения электродов из сплавов на основе

алюминиды никеля, № 2644702;

Приложение В..... 223

Свидетельство о регистрации Ноу-Хау: Технологический цикл

изготовления литых шихтовых заготовок (ЛШЗ) из

высоколегированных сплавов, включающий синтез литых

полуфабрикатов методом СВС-металлургии и последующий

переплав методами ВИП; №46-367-2015, 07.04.2013;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Технологические успехи в области металлургии, связанные с развитием электровакуумных технологий, позволили получить материалы, способные работать длительное время в экстремальных условиях эксплуатации. Научные изыскания в области металлургии, направленные на разработку новых комплексных систем легирования металлических материалов, включая легирование тугоплавкими металлами, редкоземельными элементами и микролегирование активными компонентами, позволили достигнуть высокого уровня свойств получаемых материалов, удовлетворяющих требованиям современной промышленности.

Создание новых металлических материалов мотивировано необходимостью дальнейшего увеличения эксплуатационных характеристик деталей и конструкционных элементов, востребованных при создании новых образцов техники. Усовершенствованные или разрабатываемые металлические материалы с повышенным набором физико-химических характеристик позволяют заметно повысить эффективность работы таких сложных устройств, как энергетические установки турбинного типа, ядерные установки, изделия ракетно-космического комплекса и др. Однако создание новых металлических материалов и их последующее внедрение в реальный сектор экономики напрямую зависит от результатов исследований в области развития новых технологических решений по получению новых материалов.

Перспективными представляются исследования, направленные на поиск новых междисциплинарных научно-технических направлений исследования в области материалообразующих процессов. Относительно новым материалообразующим процессом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Одним из технологических направлений развития СВС является направление по получению литых высокотемпературных материалов, имеющее название СВС-металлургия и представляющее из себя

комбинацию металлотермии и СВС. Основным технологический этап (синтез в режиме горения) основан на использовании тепловой энергии, выделяемой в ходе протекания высокотемпературных реакций между порошковыми исходными компонентами. Успешные исследования, проводимые в последние годы в области СВС-металлургии под руководством профессора В.И. Юхвида, позволили получить ряд новых материалов с уникальным набором востребованных свойств и характеристик. Метод СВС позволяет упростить технологию получения литых материалов за счет использования более простого оборудования, снижения затрат на электроэнергию и уменьшения количества стадий получения конечного материала.

Анализ возможностей получения материалов методами вакуумной электрометаллургии и СВС-металлургии показывает перспективность разработки интегральных технологических схем, суммирующих все преимущества каждого из направлений. Совмещение СВС и технологий одностадийного вакуумно-индукционного переплава (ВИП) даст возможность получать новые литые металлические материалы с пониженной себестоимостью, что открывает новые возможности при формировании нестандартных технологических схем получения металлических материалов с новыми свойствами.

Актуальность темы исследований подтверждает Золотая медаль на XXI Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2018»: «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминидов никеля», а также ее разработка в рамках конкурсных проектов:

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 — 2020 годы», соглашение № 14.578.21.0040 от «22» июля 2014 года по теме «Разработка нового поколения жаропрочных материалов, в том числе наномодифицированных, на основе интерметаллидов для аддитивных 3D-технологий».
- Стипендия Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по

приоритетным направлениям модернизации российской экономики. СП-180.2018.1 по теме: «Разработка основ энерго- и материалосберегающей технологии получения высоколегированных сплавов на основе Co, Ni и Fe, включающий синтез сплавов в режиме фронтального горения и стадию рафинирующего вакуумно-индукционного переплава».

- Программа СТАРТ-1 Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. НИОКР на тему: «Разработка энергоэффективной технологии получения литых сложнолегированных сплавов для последующей переработки и получения литых изделий».

Цель работы – разработать технологические принципы получения гетерофазных металлических сплавов различного состава путем совмещения СВС и технологий ВИП. Исследовать особенности структурообразования, изучить возможности практического применения полученных материалов и изготовления конечных изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– Разработать принципы и технологические режимы получения длинномерных литых прутковых заготовок (ЛПЗ) на модельной двухкомпонентной системе $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ с ограниченной растворимостью, включающие стадию синтеза сплава (СВС) и ВИП.

– Разработать и экспериментально апробировать технологическую последовательность операций и режимов получения ЛПЗ и длинномерных прутков малого диаметра (3 мм) из сплава ХТН-61 (СВС-Ц), включая синтез сплава методами центробежной СВС-металлургии и ВИП. Исследовать влияние температурно-временных параметров на формирование структуры СВС-сплава при последующем переплаве. Провести сравнительные испытания механических свойств полученных материалов.

– Разработать технологические режимы интегральной технологической цепочки получения сферических микрогранул композиционного состава $\text{NiAl} - \text{Fe}$, включающие 3 основные стадии: (i) — синтез нового интерметаллидного сплава $\text{Co}_{\text{про}}\text{NiAl}$ (на основе NiAl) методом центробежной СВС-металлургии,

(ii) — ВИП СВС-сплава с последующей разливкой в металлический кристаллизатор и получение слоевого электрода — стальная оболочка/CompNiAl (расходуемый электрод), (iii) — плазменное центробежное распыление (ПЦР) слоевого электрода и получение микрогранул композиционного состава. Выявить оптимальные параметры синтеза и обработки исследуемых материалов на каждом этапе металлургического передела.

– Нарботать опытные партии ЛПЗ и микрогранул композиционного состава по ранее отработанным параметрам для проведения сравнительных исследований структуры и свойств полученных материалов.

Научная новизна работы заключается в исследовании ранее не изученных закономерностей структурообразования и формования материалов и изделий на основе литых сплавов (Co, NiAl и Fe-Cu) в условиях последовательной обработки материалов, включающих: синтез литых материалов методом центробежной СВС-металлургии → одностадийный вакуумно-индукционный переплав (ВИП) СВС-продуктов → конечный передел отливок для получения изделий (волочение, ковка, плазменное центробежное распыление и др.), в частности:

– впервые экспериментально установлено, что при получении методом центробежной СВС-металлургии литого двухкомпонентного сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ с ограниченной растворимостью формируется уникальная иерархическая микроструктура сплава с равномерным распределением структурных составляющих, каплевидных частиц железа (Fe) в медной (Cu) матрице (прямая «эмульсия»), при этом частицы железа (Fe) внутри объема также имеют выделения наноразмерных частиц на основе Cu (обратная «эмульсия»). Выявлены оптимальные температурно-временные параметры при ВИП, позволяющие сохранить (воспроизвести) структуру СВС-сплава. Показано, что на последующей стадии обработки материала методом волочения (при степени деформирования $\varepsilon = 92\%$) наблюдается явно выраженное структурное упорядочение дисперсных выделений Fe вдоль оси волочения образца, что

повышает перспективность использования полученных материалов в качестве магнитомягких материалов.

– впервые проведены исследования влияния температурно-временных режимов одностадийного ВИП и анализ двухфазной области сплава ХТН-61-Ц (СВС-Ц), полученного методом СВС-металлургии. Получены политермы вязкости в режиме нагрева и охлаждения. Показано, что сплав отличается стабильностью структуры и фазового состава вплоть до температуры плавления. Экспериментально выявлены режимы ВИП СВС-заготовок сплава, позволяющие снизить концентрацию содержания газовых примесей (кислорода и азота) более чем в три раза. Используя инновационный метод вакуумного вытягивания непосредственно из ванны с расплавом при ВИП, впервые получены длинномерные изделия (наплавочные электроды) из сплава ХТН-61-Ц (СВС-Ц).

– впервые апробирована интегральная технологическая цепочка получения композиционных сферических микрогранул (сплав CoCrNiAl / сталь) для применения в аддитивных технологиях, включающая: (i) — синтез литого интерметаллидного сплава CoCrNiAl (центробежная СВС-металлургия) (ii) — одностадийный рафинирующий вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и последующая разливка высокотемпературного расплава CoCrNiAl в цилиндрическую стальную оболочку-кристаллизатор для получения слоевого электрода, (iii) плазменное центробежное распыление (ПЦР) отлитого электрода CoCrNiAl / стальная оболочка. Найдены оптимальные режимы получения композиционных (CoCrNiAl / сталь) микрогранул, имеющих сферическую форму частиц с коэффициентом неравномерности 0,99%.

Практическая значимость полученных результатов:

Полученные результаты всего комплекса исследований в рамках диссертационной работы, направленной на выявление перспектив использования комбинированной технологии и апробации всех основных этапов технологической цепочки, включающей синтез литых материалов методом

центробежной СВС-металлургии → вакуумно-индукционный переплав (ВИП) СВС-продуктов → конечный передел продуктов для получения изделий, могут существенно расширить возможности применения СВС-продуктов и при этом сократить количество времени обработки и циклов для формирования новых продуктов методами ВИП.

Продемонстрирована возможность получения ЛПЗ непосредственно в процессе одностадийного ВИП сплавов, полученных методом СВС-металлургии, что позволяет создавать изделия с уникальной мелкозернистой микроструктурой, свойственной СВС-продуктам. Это может открыть новые перспективы получения наплавочных электродных материалов с новыми свойствами при одновременном снижении затрат на их производство.

Разработаны подходы для получения слоевых расходных электродов по интегральной технологии для ПЦР и получения композитных микрогранул для АТ, состоящих из интерметаллидного сплава и материала кристаллизатора-оболочки (Me), где Me — может быть различная сталь, сплавы на основе Co, Ni, Mo, Nb и др. Это может стать основой для нового научного направления по получению металлических композиционных гранульных материалов для АТ.

В АО «Композит» проведены испытания композиционных микрогранул $\text{CompoNiAl} / \text{Fe}$, полученных методом ПЦР. По результатам испытаний выявлено, что полученные микрогранулы полностью удовлетворяют современным требованиям технологий аддитивного производства и могут быть использованы для изготовления изделий сложной формы методами селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного нанесения материалов.

На защиту выносятся следующие основные положения и экспериментальные результаты:

- Закономерности синтеза и формирования микроструктуры двухкомпонентного сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ с ограниченной растворимостью на стадиях СВС, после ВИП и после механотермической обработки (волочение);
- Результаты исследований влияния температурно-временных режимов одностадийного ВИП и анализа двухфазной области для сплавов ХТН-61-Ц (СВС-Ц) и CompoNiAl, полученных методом СВС-металлургии, позволяющие максимально близко воспроизводить мелкозернистую структуру СВС-сплава;
- Результаты исследований по получению длинномерных электродов малого диаметра при ВИП сплава ХТН-61 СВС-Ц с использованием инновационного метода вакуумного вытягивания непосредственно из ванны с расплавом в кварцевую трубку;
- Способ получения слоевых расходуемых электродов, включающий синтез (СВС) литого легированного сплава на основе NiAl (CompoNiAl), последующий рафинирующий переплав СВС-сплава и его разливку в металлический (стальной) трубчатый кристаллизатор;
- Результаты экспериментальной апробации полученных слоевых расходных электродов для получения композиционных микрогранул (NiAl-Fe) на промышленной установке при распылении методами ПЦР;
- Результаты оптимизации режимов ПЦР при распылении полученных слоевых расходных электродов, исследований гранулометрии и микроструктуры полученных сферических композиционных (Fe-NiAl) микрогранул.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (2014–2019, г. Черноголовка); II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в

материаловедении» (2015, г. Москва); XIV Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов «МИШР-14» (2015, г. Екатеринбург); International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (2015, 2017, 2019); VIII Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии» (2015, г. Москва); научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов» (2016, г. Москва); International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations «EPNM» (2016, 2018); VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (2016, 2018, г. Суздаль); III International Conference Nonisothermal Phenomena & Processes: from Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics (2016, г. Черноголовка); International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment (2017, г. Севастополь); VII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2015, г. Москва); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (2018, г. Улан-Удэ); Twentieth Annual Conference YUCOMAT (2018, Herceg Novi, Montenegro); XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2018, г. Москва); International Conference on Synthesis and consolidation of Powder Materials «SCPM-2018» (2018, г. Черноголовка); Школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов» (2019, г. Белгород).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано: 8 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, 25 тезисов в сборниках трудов конференций, зарегистрирован 1 патент РФ, 1 ноу-хау; подано 2 заявки на патент РФ, на одну из них получено положительное решение.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается большим объемом экспериментов с применением современных методов получения литых сплавов и их исследования (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ, металлография), значительным количеством экспериментальных данных и статистической обработкой полученных результатов, а также сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными.

Личный вклад автора

Все результаты, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и количественная обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задачи исследования, формулировке выводов и написании статей.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из: введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 223 страницах, содержит 12 таблиц, 90 рисунков, 19 формул. Список использованной литературы содержит 191 источник.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1 Базовые технологии производства высоколегированных сплавов и композиционных металлических материалов.

Непрерывная потребность в максимальном повышении эксплуатационных характеристик конструкционных и функциональных металлических материалов [31] мотивирует совершенствование металлургических процессов их получения, поскольку многие физико-химические характеристики данной группы материалов закладываются именно на металлургической стадии и в дальнейшем определяют требуемое качество материалов и изделий из них. Среди наиболее распространенных в современной промышленности металлургических технологий можно выделить следующие [31 – 35]:

1) Вакуумно-индукционная плавка.

Для многотоннажного производства высоколегированных сплавов в основном используются вакуумные методы выплавки, способные существенно улучшить качество металлических материалов (слитков) по сравнению с их производством в открытых печах. Эти преимущества заключаются в следующем:

- высокая степень дегазации расплава и рафинирование от вредных примесей и неметаллических включений при длительной выдержке расплава под вакуумом;
- получение сложнолегированных сплавов с узкими пределами по химическому составу, что обеспечивает стабильность свойств металла от плавки к плавке;
- широкое варьирование температуры процесса, возможность проведения рафинирования под вакуумом;
- возможность использования при плавке повышенного количества отходов без ухудшения качества готового металла;
- возможность введения легирующих, модифицирующих и раскисляющих добавок практически в любой момент плавки;

- возможность проведения эффективного обезуглероживания расплава, например, при выплавке безуглеродистых жаропрочных сплавов для монокристаллического литья.

Одним из важных назначений ВИ-плавления является возможность значительного снижения газообразных примесей, а также понижения в сплавах концентрации вредных примесей цветных металлов, таких как свинец, висмут, теллур, селен, медь и другие [31 – 39]. Для того чтобы удаление примеси из сплава путем испарения было эффективно, необходимо осуществлять этот процесс в условиях, затрудняющих возможность возврата перешедших в газовую фазу атомов к поверхности жидкой ванны.

Исходя из уже имеющихся литературных данных [32 – 34] по испарению примесей цветных металлов [40] при ВИ-плавлении, можно сделать вывод, что для элементов, обладающих высокой упругостью пара, наиболее медленной стадией процесса перехода из жидкого металла в газовую фазу является диффузионный перенос в металле, а для элементов, обладающих пониженной упругостью пара, лимитирующей стадией является процесс испарения. Для ускорения диффузии в жидком металле примесей с высокой упругостью пара и, следовательно, для ускорения их удаления целесообразно применять такие технологические приемы, как повышение температуры, интенсивное перемешивание и другие. Экспериментально установлено [32, 36], что в условиях плавки в вакууме снижение в расплаве концентрации примесей цветных металлов с высокой упругостью пара может происходить только до определенной величины, ниже которой испарение примеси при тех же термодинамических условиях невозможно. Когда концентрация примеси на поверхности расплава будет ниже критической величины, то упругость пара примеси над расплавом будет ниже разрежения в печи и испарение примеси при данных термодинамических условиях (разрежение, температура и др.) прекратится.

Удаление примесного кислорода является относительно простой и технологически решаемой задачей, пока в сплаве не присутствуют активные

элементы [32]. Наиболее часто раскисление производится углеродом, взаимодействующим с кислородом образуя удаляемые газовые выделения в виде СО. Установлено [37,38,39], что предельный уровень кислорода, который может быть достигнут, не соответствует рассчитанному по равновесной реакции. Возникающие конкурирующие условия, такие, как кинетика выведения СО и образование кислорода в расплаве попадаемого из материала тигля, воздействуют на уровень концентрации кислорода, который может быть достигнут при раскислении.

Примесный азот также может быть эффективно удален вакуумной дегазацией, пока в расплав не введены сильные нитридообразующие элементы. Это справедливо, например, для титана, после введения которого дальнейшая вакуумная дегазация азота происходит чрезвычайно медленно [33, 40].

Введение в расплав извести (СаО) обычно используется для очистки от серы и обеспечивает снижение ее содержания в расплаве от 100 – 300 ppm до 10 ppm [32 – 34, 37]. Обезуглероживающее рафинирование расплава при ВИ-плавлении возможно также осуществлять путем введения РЗМ [31, 33, 40 – 42]. Как было установлено, РЗМ образуют с углеродом в расплаве термодинамически стойкие карбиды, которые затем удаляются путем всплывания и адсорбции на стенках плавильного тигля. Магний и редкоземельные элементы типа церия или мишметалла также используются для удаления серы. Церий легко формирует сульфо-оксиды, которые удаляются в шлак.

При ВИ-плавлении эффективно реализуется не только удаление элементов (газов и вредных примесей), но важным является и ввод в жидкий расплав некоторых важных элементов например при микролегировании [31 – 33]. Именно приведенные выше подходы при ВИ-плавлении позволяют получать литые металлические материалы с прецизионной точностью по составу, что в большинстве случаев обеспечивает повышенный уровень физико-механических свойств современных сплавов. Универсальность технологического оборудования и широкие возможности по управлению составом обеспечило

массовое применение технологии ВИ-плавления на современных металлургических предприятиях. Для большинства производителей высоколегированных сплавов – ВИ-плавка является базовой и хорошо подходит для получения металлических материалов на основе железа, никеля, кобальта и других.

Несмотря на многочисленные преимущества, ВИ-плавка имеет и ряд недостатков, среди них можно выделить:

- Печи ВИП относятся к категории дорогостоящего в эксплуатации оборудования и требуют квалифицированного обслуживания и культуры производства [31]. В большинстве случаев современные печи ВИП производятся не российскими производителями, что также накладывает некоторые эксплуатационные ограничения.
- Высокая себестоимость получаемых отливок сплавов за счет использования более дорогих чистых шихтовых компонентов.
- Длительный контакт жидкого металла в вакууме с огнеупорной футеровкой тигля снижает рафинирующий эффект плавки. Таким образом, химический состав (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2), пористость и реакционная способность материала тигля являются важными факторами и зачастую требуют применения дорогостоящих тиглей.
- Трудность получения литых металлических материалов, склонных к образованию ликваций по химическому составу в объеме выплавленного слитка, а также содержащих в своем составе высокоактивные легирующие компоненты (Ti, Zr, Mg, Hf, В др.).

2) Вакуумно-индукционная плавка в холодном тигле (ИПХТ).

Выше отмечалось, что ВИ-плавка обладает рядом серьезных достоинств, обеспечивающих ее активное применение при производстве различных групп металлических материалов, однако имеет ряд ограничений в получении таких материалов. Альтернативой ВИ-плавке является разработанный сравнительно недавно процесс индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) [43], который

практически лишен большинства недостатков, связанных с плавкой в керамическом тигле. Дело в том, что в технологии ИПХТ электромагнитный нагрев, плавление и перемешивание жидкого металла происходит в медном ненагреваемом (охлаждаемом) тигле, состоящим из соединенных между собой тонких электроизоляционных пластин. Разогрев тигля при ИПХТ отсутствует. В работах Логунова А.В. с коллегами [33, 44] показано, что при проведении гарнисажной плавки, сливаемый в металлический кокиль жидкий расплав кристаллизуется в слиток очень высокого качества. Созданная РПО «Электромеханика» (г. Ржев) тигельная печь УПХТ-2 после опытной эксплуатации в ЛАО «НПО «Сатурн» была еще в 1989 г. принята комиссией Минавиапрома и рекомендована к серийному оснащению предприятий отрасли. Однако, до настоящего времени технология ИПХТ применяется преимущественно для плавки сплавов на основе титана с добавлением активных легирующих компонентов [33, 45].

3) Вакуумно-дуговой переплав (ВДП)

ВДП применяется для улучшения свойств современных сплавов [32, 33, 46 – 48]. Плавку на установке вакуумного дугового переплава (ВДП) можно вести с расходуемым и нерасходуемым электродами. В последнем случае дуга горит между электродами, изготовленными из тугоплавкого материала (графита, вольфрама и т. д.) и жидким металлом в кристаллизаторе [48]. Переплавляемый металл подается из дозатора. В связи с возможностью загрязнения металла материалом электродов, установки ВДП с нерасходуемым электродом не получили широкого распространения. В сталеплавильном производстве применяют установки ВДП с расходуемым электродом [33, 47]. Установка состоит из вакуумируемой рабочей камеры с прикрепленным к ней кристаллизатором, оборудованным водяным охлаждением. В процессе плавки образующийся жидкий металл может иметь очень высокую температуру. Поэтому метод ВДП является одним из основных при получении слитков не

только из никелевых жаропрочных и титановых сплавов, но и таких тугоплавких металлов, как Mo, W, Nb, Ta, Zr и другие [46].

ВДП хорошо очищает расплав от газов и неметаллических включений. Повышение свойств металла достигается благодаря высокотемпературной вакуумной обработке и направленной снизу-вверх последовательной послойной кристаллизации слитка без образования крупных ликвационных объемов и при сравнительно малом количестве пор и рыхлостей. При этом усадочная ванна имеет минимальные размеры. Таким образом, достоинством технологии ВДП является отсутствие взаимодействия жидкого металла с огнеупорной футеровкой печи. К недостаткам нужно отнести невозможность снижения содержания серы в различных сплавах, поскольку при плавке не используется необходимая шлаковая фаза.

4) Электроннолучевая технология плавки

В настоящее время в России успешно работают электроннолучевые установки [31,33,49] с промежуточной емкостью, особенностью которых является наличие новейших электронных пушек высоковольтного тлеющего разряда (ВТР), обладающих повышенной надежностью и большим ресурсом межремонтной эксплуатации по сравнению с термоэлектронными пушками, применяющимися за рубежом [50,51].

В промышленных установках такого типа имеются три пушки (плюс запасная). Первая пушка расплавляет подаваемую в вакуумную плавильную камеру шихту, которая в расплавленном состоянии стекает в водоохлаждаемую медную промежуточную емкость. Находящийся в промежуточной емкости жидкий металл поддерживается в жидком состоянии и при высокой температуре, благодаря сканированию по всей его поверхности луча второй электронной пушки. За время нахождения жидкого металла в промежуточной емкости вследствие наличия высокой температуры на его поверхности и высоких градиентов температур по высоте, происходит активное удаление газов, разложение окислов с последующим удалением их остатков, а также удаление

легкоплавких примесей (Pb, Zn, Sn, Bi и др.) [49]. При этом все указанные процессы вследствие наличия высокого вертикального градиента температур осуществляются при активном перемешивании слоев жидкого металла. Затем рафинированный жидкий металл сливается в медный водоохлаждаемый кольцевой кристаллизатор, в котором он затвердевает в виде слитка.

Преимущество данной технологии заключается в том, что в таких печах под действием высокоэнергетического электронного луча происходит очищение расплава от вредных примесей и газов, что особенно важно для никеля, титана и их сплавов, в которых даже незначительные нежелательные примеси могут привести к потере потребительских свойств.

Основным недостатком является высокая стоимость эксплуатируемого оборудования, что накладывает некоторые эксплуатационные ограничения.

5) Электрошлаковый переплав (ЭШП)

Альтернативой вакуумным технологиям получения металлических материалов является электрошлаковый переплав (ЭШП) [31, 52 – 53]. Этот способ характеризуется относительной простотой используемого оборудования, гибкостью технологических параметров, относительно высоким качеством и низкой себестоимостью получаемого металла. Однако, «классический» ЭШП, как открытый металлургический процесс, не позволяет получать качественные слитки из таких высокореакционных металлов как хром, титан, никель и сплавы на их основе, потребность в которых резко возросла в последнее время.

Электрошлаковый переплав – это электрометаллургический процесс, при котором металл (расходуемый электрод) переплавляется в ванне электропроводного синтетического шлака под действием тепла, выделяющегося в шлаке при прохождении через него электрического тока.

Способом электрошлакового переплава [31] получают слитки массой от десятков граммов до 200 т практически любой нужной формы, определяемой формой кристаллизатора. Наряду с получением слитков для последующего передела (для прокатки сортовых профилей, труб и листа,ковки, прессования и

штамповки) при ЭШП производят фасонные отливки (коленчатые валы, корпуса запорной арматуры, сосуды давления, зубчатые колеса и др.). Электрошлаковый переплав применяется в чёрной металлургии [31] (шарикоподшипниковые, конструкционные, нержавеющие, инструментальные стали, жаропрочные сплавы), цветной металлургии [52] (хромистая бронза, никелемедные сплавы), тяжелом машиностроении (теплоустойчивые, высокопрочные штамповые, валковые стали) [31, 53] и др.

Проводятся научно-исследовательские работы по разработке и исследованию нового варианта электрошлаковой технологии – ЭШП в контролируемой атмосфере под «активными» металлсодержащими флюсами [52]. Все возможности технологии ЭШП в настоящее время по-прежнему не раскрыты, что делает ЭШП еще более привлекательной для получения металлических материалов нового поколения.

6) Комбинированные методы выплавки.

В описанных выше разделах были отмечены основные технологические направления получения металлических материалов, имеющие наибольшее применение в промышленности. Каждый из них обладает определенными достоинствами, но ни один из них не обеспечивает в полной мере весь тот сложный комплекс требований к сплавам, выдвигаемых конструкторами современной и перспективной техники.

Поэтому в последнее время существует множество различных комбинаций и усовершенствований описываемых методик под требуемые технологические задачи. К примеру, реализация процесса ВДП позволяет снизить количество дефектов на 50 % по сравнению с открытой плавкой (ОП), а использование дуплекс-процесса ВИ + ВДП или ВИ + ЭЛП обеспечивает уменьшение в слитках различных вредных образований в пять раз и десять раз соответственно [31 – 33]. В настоящее время в России, США и ряде других стран часто используют дуплекс процессы (ВИ + ВДП) [33, 47, 54]. В настоящее время разрабатываются триплекс-процессы (ВИ + ЭШП + ВДП) для обеспечения более высокого

качества заготовок, но из-за существенного увеличения стоимости работ находят пока ограниченное применение в основном, при изготовлении высокоответственных сплавов для применения дисков турбин высокого давления [33, 55].

Оптимальная технология получения металлического материала выбирается с учетом многих факторов, включая состав изготавливаемого сплава, размеры слитка, качество шихтовых материалов, способов дальнейшего передела металла, особенностей эксплуатации и т. д.

1.2 СВС металлургия.

В настоящее время основным методом получения материалов из исходных порошков является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени, а также большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии [55 – 60].

В 60-е годы А. Г. Мержановым (совместно с И. П. Боровинской и В. М. Шкиро) было сделано открытие в области безгазового горения, получившее название «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций». Несколько позже на основе этого явления научной школой под руководством А. Г. Мержанова были разработаны новые технологии получения материалов в режиме горения под общим названием «Самораспространяющейся высокотемпературный синтез» (СВС) [2, 4, 7], являющейся на данный момент альтернативой традиционным процессам в области порошковой металлургии по спеканию порошковых материалов. Отличительной особенностью СВС является использование химической энергии выделяемой в ходе высокоэкзотермических реакций между исходными порошковыми компонентами, что позволяет существенно снизить энергозатраты, так как тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется непосредственно из шихтовых материалов [1, 3 – 8].

С развитием работ по СВС было разработано несколько технологических направлений [2, 3]. Наиболее близким технологическим направлением СВС к

рассматриваемым выше технологиям получения литых металлических материалов является СВС-металлургия [12 – 27].

В СВС-металлургии для синтеза используют смеси оксидов металлов с активным восстановителем и неметаллами. Такие смеси способны гореть. Продуктами горения смесей являются сплавы металлов, а также карбиды, бориды, силициды, оксиды металлов и композиционные материалы на их основе. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде [18 – 22]. Процесс СВС-металлургии протекает стадийно. На 1-ой стадии по смеси распространяется волна горения. Во фронте горения происходит химическое превращение исходной смеси в двухфазный расплав продуктов горения. За фронтом горения оксидный продукт образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы. Средняя линейная скорость горения составляет от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в секунду. Скорость перемещения фронта горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, перегрузку, дисперсность реагентов и соотношение реагентов в смеси. На 2-ой стадии под действием гравитации происходит сепарация металлической и оксидной фаз. Результатом гравитационной сепарации является расслоение продуктов. Полнотой выхода «металлической фазы» (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять за счет воздействия на процесс сепарации фаз перегрузкой и охлаждения двухфазного расплава инертными добавками. На 3-ей стадии в процессе охлаждения продуктов синтеза формируется конечный фазовый состав и структура металлического и оксидного слоев. Одним из главных факторов, определяющим макроструктуру литого материала, полученного из СВС смеси термитного типа, является степень гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз. Регулируя степень гравитационной сепарации, можно получать три типа макроструктуры: 1 – двухслойную структуру с четким разделением металлического и оксидного слоев; 2 – керметную структуру, в которой металлическая фаза распределена в виде частиц в окисной матрице;

3 – градиентную структуру, в которой часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице. Микроструктура каждого из трех материалов определяется химическим составом продуктов горения и условиями кристаллизации [12, 13].

Используя жидкофазное состояние продуктов горения высокоэкзотермических смесей, можно решать важные для практики задачи:

1) получать литые керамические материалы и использовать их для получения порошков или переплава в крупные заготовки [3, 12];

2) получать литые изделия из керамики и композиционных материалов [3, 12 – 19, 28];

3) осуществлять наплавку защитных покрытий на детали машин и механизмов [15, 17, 29].

Современные исследования, проводимые группой исследователей под руководством профессора В.И. Юхвида в ИСМАН совместно с другими организациями, посвящены созданию новых литых высокотемпературных сплавов (суперсплавов) и технологий их получения. В рамках данных исследований, для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе никеля, кобальта и титана с легирующими добавками Cr, Nb, W, Mo, Ti, C, Si и др., для формирования бездефектных отливок была использована центробежная СВС-металлургия [18 – 21].

Имеется ряд работ, посвященных синтезу новых литейных материалов [27, 28].

В настоящее время в исследованиях по СВС-металлургии [1 – 3] принимают участие Россия, Армения, Казахстан, Грузия, страны Европы, США, Япония, Турция, Китай и др. Работы проводят по следующим направлениям:

- фундаментальные исследования (эксперименты, термодинамические расчеты, моделирование процессов) [2, 3, 62, 63];

- прикладные исследования (синтез важных для практического применения тугоплавких материалов, наплавка защитных покрытий, получение изделий) [1 – 3, 5 – 13];

- промышленная реализация (совместные разработки с предприятиями) [23, 61].

В последнее время в России, при разработке новейших технологических решений, немаловажным аспектом является снижение энергозатрат и экологический фактор. Поэтому интеграция СВС-металлургии с традиционными металлургическими методами получения металлических материалов представляется очень привлекательной. Первые положительные результаты такого объединения технологии СВС и электрометаллургии были продемонстрированы в недавних совместных исследованиях ИСМАН и НИТУ «МИСиС» [19, 21, 64, 65].

1.3 Базовые технологии исследования металлических расплавов.

Несмотря на уже довольно продолжительное время изучения свойств металлов в расплавленном состоянии [66 – 69], по-прежнему наблюдается дефицит экспериментальной информации о свойствах высокотемпературных металлических расплавах. Для металлических расплавов обязательным является измерение комплекса свойств на одном и том же объекте [70]. Это требование вызвано сравнительно низкой точностью измерений при высоких температурах, в связи с чем для получения удовлетворительной надежности необходимо измерять не одно, а несколько свойств. В связи с чем, наиболее ценными являются методики, позволяющие на одной установке проводить сразу несколько измерений [70 – 71]. Ниже будет представлено краткое описание наиболее часто встречающихся в практике методов исследования высокотемпературных расплавов металлов.

■ Методы измерения поверхностного натяжения.

Существует значительное число методов измерения поверхностного натяжения легкоподвижных поверхностей раздела фаз жидкость – газ и жидкость – жидкость [67 – 68]. Эти методы разделяются на статические, полустатические и динамические. В статических методах поверхностное натяжение определяется на основе изучения равновесного состояния, к которому

самопроизвольно приходит изучаемая система. К таким методам относятся: метод Вильгельма, метод капиллярного поднятия, метод лежащей капли [67]. Полустатические методы, как и статические, основаны на достижении системой некоторого равновесного состояния, но для полустатических методов это равновесие неустойчиво. Определение основано здесь на изучении условий, при которых система теряет свое равновесие: метод отрыва пластинки, метод отрыва кольца, метод максимального давления пузырька [67 – 68]. Динамические методы используются реже. Они применяются в основном для изучения поверхностных слоев в неравновесном состоянии, что позволяет, например, исследовать кинетику адсорбции и т.д.

- Определение проводимости расплавов материалов

К числу важнейших физических свойств металлических расплавов относится электропроводность. Его изучение позволяет получить дополнительные данные об электронном строении, степени микронеоднородности и характере связей в жидких металлах, а также в шлаковых расплавах. Согласно работам [67, 69], жидкий металл, как и твердый, имеет электронную проводимость. Хотя прямого экспериментального подтверждения этому не получено, можно считать такое предположение верным, поскольку абсолютные значения электропроводности, теплопроводности и теплоемкости твердого и жидкого металла по значениям близки. В связи с тем, что металлический расплав не является структурно-однородной жидкостью, а представляет собой динамическую систему кристаллоподобных микроагрегатов (кластеров) [69] и подвижных частиц, величина электросопротивления позволяет оценить взаимосвязь электронного и атомного строения расплава, степень микронеоднородности, а также взаимодействие частиц. Основной константой, характеризующей электрические свойства вещества, является удельное электрическое сопротивление, зависящее от природы расплава и температуры [68].

Методы измерения можно разделить на две группы: контактные и бесконтактные измерения. Контактные методы используются в основном для

шлаковых расплавов и легкоплавких металлических материалов и связаны с погружением электродов в жидкий металл, находящийся в электроизмерительной ячейке, и пропусканием тока заданной величины [67]. Из бесконтактных методов измерения электрической проводимости жидких металлов наибольшее распространение получили метод вращающегося магнитного поля, в которое помещается исследуемый проводник [67 – 68]. Мерой проводимости в этом случае является момент сил, действующих на проводник.

- Определение плотности расплавов.

Плотность (ρ) одна из основных физических характеристик расплавов, которая непосредственно связана со многими другими физико-химическими характеристиками: поверхностным натяжением (σ), сжимаемостью (χ), теплоемкостью (C_v), динамической вязкостью (η), теплотой смешения в жидких сплавах ($\Delta H_{см}$). Из многочисленных методов измерения плотности расплавов по степени распространенности и точности следует выделить следующие: 1) гидростатического взвешивания; 2) дилатометрический; 3) пикнометрический; 4) проникающего излучения; 5) максимального давления пузыря; 6) метод капли [67 – 68].

- Вискозиметрия

Вязкость металлического расплава – это структурно чувствительная величина, тонко реагирующая на изменение размеров структурных составляющих, участвующих в вязком течении. Именно на этом основаны методы вискозиметрии. Изменение температуры вызывает изменение структуры жидкости и, в связи с этим, изменение его свойств. Вместе с тем вещества, обладающие при данной температуре одинаковым типом связи, должны характеризоваться идентичным ходом температурной зависимости вязкости и других свойств. Таким образом, в работах [66, 69 – 73] установлено, что характер концентрационной зависимости вязкости непосредственно отражает структурные изменения в жидкости [71]. В связи с этим, измерением вязкости целесообразно воспользоваться для решения вопроса о термической и

химической устойчивости, наследственной структуры ближнего порядка при нагреве, а также для изучения кинетики процессов, связанных с образованием и распадом химических соединений [66, 71].

Существует возможность изучения кинетики всплывания неметаллических включений методом измерения вязкости [69, 71, 73]. Как известно, всплывание включений оказывает решающее влияние на качество металла. На металлургических предприятиях этот процесс исследуется лишь косвенными методами, путем выделения и анализа включений, присутствующих в закристаллизовавшемся металле. Выделение включений и их сохранение при анализе в неизменном виде сопряжено со значительными трудностями. Кроме того, невозможно полностью исключить взаимодействие между включением и металлом при охлаждении, что приводит к изменению состава и формы включений. При таком способе исследования не может быть уверенности в том, что выделенные из твердого образца включения действительно существовали в жидком металле. По-видимому, более перспективным является изучение изменения физических свойств в процессе всплывания. Известно, что вязкость особо чувствительна к гетерогенизации жидкости [71 – 77]. Затухание колебаний в гетерогенной среде обладает специфическими особенностями и определяется в основном количеством и размерами взвешенных частиц. Присутствие второй фазы вызывает значительное увеличение вязкости (в некоторых случаях вязкость достигает нескольких порядков).

В настоящее время существует несколько математических теорий метода затухающих колебаний стаканчика с жидкостью [66, 67, 68, 71]. Исходные положения этих теорий одинаковы, но методы различаются. Наиболее подробно и корректно решение задачи было проведено во второй половине XX века советским ученым Е.Г. Швидковским [66]. Введя ряд приближений, значительно упростивших уравнение движения жидкости, Е. Г. Швидковский разработал расчетный аппарат, при помощи которого по наблюдаемым в процессе эксперимента параметрам представляется возможным определить абсолютные значения кинематической вязкости жидкостей. Современные,

компьютеризированные крутильно-колебательные вискозиметры основаны на принципе работы, заложенным Е.Г. Швидковским, и находят свое применение в различных исследовательских центрах РФ. Направление исследования металлических расплавов широко развито в Уральском Федеральном университете [69 – 71, 73], в Физико-техническом институте УрО РАН [76], в НИТУ «МИСиС» [78 – 79]. Многие иностранные работы посвящены также исследованию процессов вискозиметрии металлических расплавов. Широко в этом направлении работают исследовательские группы в Китае, Южной Корее, Австрии и т.д. [72, 74, 77]. Как показывают выполненные работы последних лет [71 – 78], измеренное значение кинематической вязкости позволяет активно применять ее не только при изучении фазовых переходов, но и для исследования дефектов тонкой структуры, построения различных концентрационных зависимостей, а также позволяет анализировать влияние нагрева и длительности выдержек при повышенных температурах на процессы коагуляции упрочняющих фаз, старения и другие явления, наблюдаемые в сплавах.

Этот метод является одним из самых передовых и позволяет получить широкую информацию о поведении расплава на прецизионном уровне, что особенно актуально при изучении современных гетерофазных жаропрочных сплавов на основе Ni, Co, Fe, Ti и др.

- Исследование структурной наследственности металлургических сплавов

Явление структурной наследственности (ЯСН) как научное направление «Наследственность в литых сплавах» сформировалось в период 1970 – 1995 гг. на основе многолетних исследований, практического опыта многих металлургов и литейщиков, работавших со сплавами различной природы и составов [80 – 84]. В настоящее время явление структурной наследственности в сплавах трактуется как совокупность закономерностей, объясняющих последовательность и механизм закладки, передачи и проявления структурной информации в системе «шихта–расплав–литое изделие–деталь» (или «твердое–жидкое–твердое»). К настоящему времени обобщен [81] накопленный практический опыт применения различных способов, обеспечивающих формирование в шихтовых

металлах положительной структурной информации, которая может сохраняться в системе «твердое–жидкое–твердое». Установлено, что устойчивость заложенной структурной информации определяется физическими и химическими свойствами элементов, образующих многокомпонентный сплав [80].

В России явления структурной наследственности для алюминиевых сплавов широко исследуют в СамГТУ под руководством профессора В.И. Никитина [80 – 81]. В этих работах уточнены и дополнены основные закономерности явления структурной наследственности:

- закладка структурной информации осуществляется путем обработки шихтовых металлов специальными способами и оптимальным выбором состава шихты;
- склонность сплавов к наследованию определяется физико-химическими критериями, характеризующими взаимодействие основы с компонентами сплава в твердом и жидком состояниях;
- унаследованные дисперсные частицы и кластеры в расплаве (элементы структуры расплава) являются генами структурной информации шихтового материала;
- унаследованные расплавом дисперсные частицы и кластеры являются потенциальными дозародышами и центрами кристаллизации.

Работы по исследованию наследственности в металлических системах также проводятся различными международными исследовательскими командами. Так, например, в крупнейшем Шаньдунском университете (Китай) проводят исследования влияния наследственности на формирование структуры быстрокристаллизуемых сплавов [82]. В работах [83] изучают влияние наследственности между отливой и отоженной микроструктурой в электродных сплавах на Ni-La-Mg сплавах. Литейные Mg-сплавы, полученные различными способами [84], но с одинаковым составом, имеют, очевидно, различную эффективность модифицирования и эффекты наследственности структуры.

1.4 Современное состояние в области жаропрочных сплавов.

Активный интерес к подобным материалам стал проявляться в конце 30-х годов XX века, когда появилась необходимость в материалах, способных работать при достаточно высоких температурах. Это связано с развитием реактивной авиации и газотурбинных двигателей. Главное требование жаропрочных сплавов состоит в том, что материалы должны обладать значительной прочностью при высоких температурах [33, 44, 85 – 94].

Решение проблем развития современных газотурбинных двигателей, направленное на существенное повышение мощности, ресурса и надежности при одновременном снижении их массы, прямым образом связано с увеличением температуры газа перед турбиной. Это, в свою очередь, требует создания принципиально новых жаропрочных сплавов с более высоким уровнем температурной работоспособности, высокотемпературной структурной и фазовой стабильностью, обеспечивающих постоянство свойств в течение заданного ресурса и заданных условий эксплуатации при воздействии высоких температур, напряжений и агрессивной среды. На рисунке 1 приведены зависимости удельной прочности (отношение прочности σ_B к удельному весу d) от температуры $^{\circ}\text{C}$ для современных, используемых жаропрочных сплавов. Верхние температурные границы работоспособности интерметаллидов представлены в округлой форме, то есть при температурах выше этих границ наступает их разупрочнение.

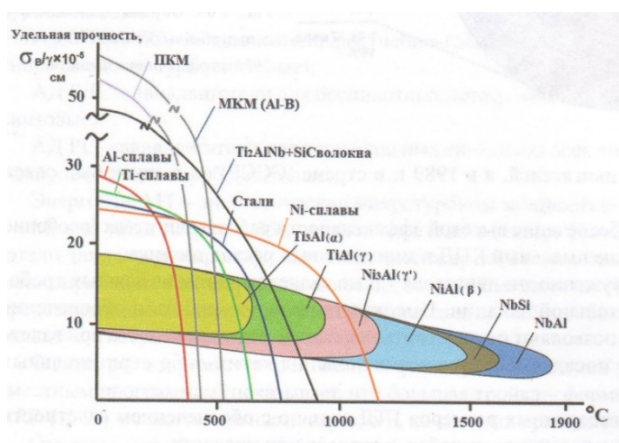


Рисунок 1 – Температурная работоспособность материалов [33].

При температурах до 300 – 400 °С наиболее оптимальным является использование алюминиевых сплавов [95, 96], затем (до 550 – 700 °С) титановых сплавов [33, 55, 91], сталей [55, 94]. При 1100 – 1150 °С в современном газотурбинном строении используют жаропрочные никелевые сплавы - листовые, дисковые и лопаточные, включая деформируемые (лопатки последних ступеней компрессора, узлы камеры сгорания, диски, валы) и литейные, в том числе монокристалльные никелевые сплавы (рабочие и сопловые охлаждаемые лопатки турбины). Никелевые жаропрочные сплавы [33, 89, 92 – 94], обеспечивающие надежную работу наиболее высокотемпературных узлов, используемых ГТД – камер сгорания, сопловых и рабочих лопаток турбин, по уровню своей температурной способности подходят к верхнему пределу – 1150 – 1200 °С. В процессе длительной высокотемпературной работы в результате происходящих фазовых превращений в современных предельнолегированных сплавах наблюдается склонность к охрупчиванию, связанному с образованием сплошного каркаса по границам зерен карбидов или пластинчатых выделений топологически плотноупакованных (ПТУ) фаз и др. Поэтому структурная и фазовая стабильность также являются одними из важных критериев, определяющих целесообразность использования тех или иных жаропрочных сплавов. Весьма активные работы в этом направлении ведутся в России, США, Японии, Франции, Англии, Китае и Индии [88 – 97].

Эвтектические сплавы, отливаемые направленной кристаллизацией, являются подходящим материалом для использования при производстве лопаток ГТД. Температурный уровень их работы гораздо выше, чем жаропрочных никелевых сплавов с равноосной и направленной структурами. Композиционный механизм упрочнения обеспечивает их работоспособность при температурах значительно выше обычных, поскольку упрочняющие нитевидные кристаллы карбидов (или других фаз) сохраняют свою стабильность почти до температуры солидуса сплава, тогда как дисперсионный механизм упрочнения в обычных жаропрочных никелевых сплавах перестает «работать» при

растворении в матрице частиц упрочняющей γ' -фазы, что происходит при более низких температурах.

Применительно к проблемам создания высокотемпературных конструкционных материалов, в первую очередь, для использования в производстве лопаток ГТД наиболее глубоко изучались [33, 55, 94] следующие эвтектические системы: γ -мс, γ' - δ и γ - γ' - δ , γ - γ' -мс, γ - γ' - α . Среди эвтектик этой группы широко известны сплавы Cotac-3 и Cotac-33, Co-Cr₇C₃, Ni₃Al-Ni₃Nb, (Ni-Cr-Ni₃Al)-Ni₃Nb [33, 93]. Сплавы Cotac-3 и Cotac-33 представляют собой эвтектику, состоящую из пластичной матрицы на основе Co, упрочненную волокнами монокарбида TaC [98]. Однако, сплавам этих систем присущ ряд недостатков, не позволяющих в перспективе рассчитывать на успешное применение их в качестве материала лопаток. При средних температурах (800-900 °C) сплавы Cotac-3 и Cotac-33 по своим механическим свойствам уступают высокожаропрочным литейным никелевым сплавам, а растворимость TaC в твердом растворе на основе Co значительно меняется при увеличении температуры, что является главной причиной изменения морфологии упрочняющих волокон и их преждевременного разрушения при термоциклировании.

Одной из актуальных задач применения эвтектических сплавов на основе Co является защита контактирующих поверхностей рабочих лопаток газотурбинного двигателя (ГТД) от износа при возросших эксплуатационных температурах и нагрузках [33, 99]. Нанесение износостойкого (для высоких температур) покрытия на такие поверхности является одним из путей продления рабочего ресурса ГТД и приносит существенный экономический эффект [33, 89]. С этой целью в Институте металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины совместно с ГП ЗМКБ «Прогресс» был разработан эвтектический композиционный литейный сплав на основе кобальта ХТН-37, упрочненный дисперсными эвтектическими частицами карбида (Nb, Ti)C. Сплав обладает высокой износостойкостью до 1000 °C в условиях работы авиационного двигателя и значительно превосходит по свойствам применяемый с этой целью

серийный сплав на никелевой основе ВЖЛ-2 [33]. Однако, в связи с наличием в составе Ti, при промышленном производстве сплава, возникли технологические трудности. Исследования [100] фазовых равновесий в сплавах кобальта с карбидами тугоплавких металлов и представление о возможности получения естественного композита в условиях равновесной эвтектической кристаллизации из расплава позволили разработать литейный износостойкий сплав на основе кобальта с карбидом ниобия, не содержащий титан [99 – 102]. Сплав внедрен под маркой ХТН-61 [102]. Внедрение сплава ХТН-61, обладающего целым рядом преимуществ по сравнению с ранее разработанными сплавами, увеличило ресурс работы ГТД с 4000 до 9000 часов при температурах до 1100 °С [99, 101 – 102].

Наиболее полный обзор последних работ связанных с поисками составов и изучением свойств различных эвтектических систем, представляющих интерес в качестве основы жаропрочных сплавов, систематизирован и приведен в книге профессора А.В. Логунова [33].

Современный этап развития жаропрочных сплавов характерен значительной активизацией работ, направленных на создание новых поколений материалов, отличающихся существенно более высокой рабочей температурой. Это достигается заметным усложнением легирования и, что весьма важно, введением в составы перспективных материалов таких элементов, как рений, рутений, платина и других РЗМ [33, 44, 93], отличающихся крайне высокой стоимостью и дефицитностью. В результате цена только одной готовой охлаждаемой рабочей лопатки турбины с монокристалльной структурой стала соизмеримой со стоимостью легкового автомобиля. Естественно, что в данных условиях, требование обеспечения низкой стоимости сплавов и отсутствия дефицитности их компонентов становится одним из главных.

В данном разделе работы указаны те группы материалов, которые к сегодняшнему дню наиболее «продвинулись» и которые уже используются для изготовления отдельных узлов перспективных ГТД. На рисунке 1 не представлена керамика [94, 103 – 106], которая является весьма перспективной и работы над применением которой ведутся в крупнейших исследовательских

лабораториях мира, однако промышленной реализации и внедрения на данной момент она не имеет.

Значительные возможности для повышения параметров перспективных двигателей представляют новые группы материалов на основе высокотемпературных интерметаллидов TiAl (до $900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ni_3Al и NiAl (до $1250 - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [33, 94, 107 – 108] и металломатричные композиционные материалы на основе тугоплавких металлов. Сегодня во всем мире идет энергичная работа по созданию жаропрочных материалов нового поколения на основе систем Nb-Si , Mo-Si , Nb-Al др., способных работать до 1600 и $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [33, 94, 109 – 111].

Проведенный обзор работ показывает, что лимитирующей стадией в развитии новых двигательных установок турбинного типа является именно разработка новых материалов способных длительно работать при температурах до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом, наиболее актуальной задачей является поиск эффективных технологических решений, способных обеспечить промышленное внедрение новых материалов.

1.5 Современные композиционные сплавы на основе Cu .

1.5.1 Промышленные композиционные медные сплавы.

Промышленные медные сплавы различают по следующим видам: латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы, специальные медные сплавы. Они подразделяются на деформируемые и литейные, а также термически упрочняемые и термически неупрочняемые. Латуни – сплавы меди, в которых главным легирующим элементом является цинк. Бронзами называют сплавы меди с оловом, алюминием, кремнием, бериллием и другими элементами. По основным легирующим элементам их подразделяют на оловянные, алюминиевые, бериллиевые, свинцовые, кремнистые и т. д. [112 – 113].

Медно-бериллиевые сплавы в основном применяют для изготовления упругих элементов и пружин. Такие характеристики, как: высокое сопротивление усталости, прочность, упругость, электропроводность и

коррозионная стойкость, хорошая обрабатываемость резанием обеспечивают бериллиевым бронзам ряд неоспоримых преимуществ перед сталями. [113] Упругие элементы (мембраны, сильфоны и т. п.) и пружины используют в электротехническом оборудовании, линиях электропередач, контрольно-измерительных приборах, часах. Сплавы нашли применение также для изготовления немагнитных подшипников, гироскопов, неискрящего инструмента.

Сплавы системы Cu-Zr-Ta являются вакуум-плотными материалами [114], обладающими высокими пластическими свойствами. Эти сплавы легко прокатываются в ленту, полосу, пруток, тянутся в проволоку как в подогретом, так и в холодном состоянии и хорошо обрабатываются резанием.

Сплавы типа монель [33, 115] имеют не только хорошую коррозионную стойкость, но и высокие прочностные характеристики до 400 – 500 °С, затем для них характерно резкое падение прочности, обусловленное в первую очередь наличием в γ -твердом растворе меди.

Сплав меди с присадками никеля и кремния (5% Ni_2Si), раскисленный мишметаллом, получил название – сплав МНК. [115, 116] В отожженном состоянии этот сплав представляет собой α -твердый раствор Ni_2Si в меди с незначительным содержанием избыточной фазы Ni_2Si с голубоватым оттенком, располагающейся, как правило, по границам зерен. При длительном отжиге при 800 – 850 °С в течение 10 – 15 часов избыточная фаза пропадает и полностью переходит в твердый раствор. Сплав в закаленном состоянии обладает минимальной твердостью (80 – 85 НВ) и очень высокой пластичностью и хорошо обрабатывается давлением. Сплав МНК в основном находит свое применение в качестве деталей и узлов механизмов различных высокочастотных приборов.

Для изготовления втулок, штуцеров ввода и вывода энергии, наконечников и ряда других деталей электровакуумных приборов и установок, широко применяются мельхиор (МН-19) и константан (МН-45) – сплавы меди с никелем [112, 115].

Сплав меди с присадкой 3 – 4 % железа является вакуумплотным материалом. Учитывая повышенную механическую прочность и твердость, сплавы меди с присадками железа с успехом могут использоваться для изготовления штоков, головок для сильфонов механизмов перестройки магнетронов и др. крепежных деталей. Этот сплав также, обладает свойством легко обрабатываться после закалки.

1.5.1 Медные сплавы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии

Широко известен класс бинарных и многокомпонентных металлических материалов с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях, которые имеют уникальные служебные характеристики [117 – 124]. Этот тип систем был назван: «системами, проявляющих склонность к расслоению в жидком состоянии» или «системами несмешивающихся компонентов» (НК). Технологическими трудностями, с которыми сталкиваются металлурги при производстве сплавов данных систем, являются значительное различие удельных масс и точек плавления, а также сильная тенденция сплавов к расслоению в жидком и твердом состояниях в широких интервалах температур и концентраций. Для минимизации эффекта данного явления применяются различные методики подавления расслоения, плавление в скрещенных электромагнитных полях, механическое перемешивание расплава, механическое легирование и др. [117 – 118]. Таким образом получают материалы со структурой «замороженной эмульсии». Однако, все используемые приемы не позволяют достичь оптимального баланса коммерческой эффективности при получении требуемого уровня свойств металлических материалов.

Согласно литературным данным [120 – 124], интерес к сплавам системы Cu-Fe с матрицей на основе меди (с повышенной ее концентрацией) представляется перспективным в целях создания магнитомягких материалов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных качеств [123]. Структурная особенность системы Cu-Fe заключается в том, что составляющие ее фазы фактически не взаимодействуют друг с другом, что представляет

дополнительные возможности избирательного воздействия на них для целенаправленного изменения свойств материала в целом [121]. Добившись необходимой дисперсности [120,124] ферромагнитных частиц железа и обеспечив изотропию их формы, можно ожидать высоких значений магнитной энергии, поскольку, как известно [121], удлиненные ферромагнитные частицы критического размера в неферромагнитной матрице не препятствуют перемагничиванию.

Экспериментальные работы по получению необходимой микроструктуры широко ведутся последние десятилетия [117 – 124]. Недавние исследования [124] показывают, что быстрые методы затвердевания при твердофазном СВС процессе или методы глубокого переохлаждения имеют большой потенциал в производстве этого вида сплава с желаемой микроструктурой.

1.6 Аддитивные технологии (АТ) как альтернатива металлургическим методам получения металлических изделий.

Аддитивные технологии (АТ) с полным основанием относят к технологиям XXI века. Они имеют огромный потенциал в деле снижения энергетических затрат на создание самых разнообразных видов продукции. Степень их использования в промышленном производстве является верным индикатором индустриальной мощи государства и его инновационного развития [131].

Технология трехмерной печати (3D) начала развиваться в конце 80-х годов прошлого века. Пионером в этой области является компания 3D Systems, которая в 1986 году разработала первый стереолитографический аппарат [125]. В дальнейшем, после широкого распространения цифровых технологий в области проектирования, моделирования и механообработки, 3D-технологии начали бурно развиваться.

С появлением аддитивных технологий [125 – 127] порошковая металлургия (ПМ) получила новые перспективы развития. ПМ является наиболее экономичным методом изготовления многих изделий сложной формы [126 – 127]. Она характеризуется низким уровнем отходов по сравнению с

традиционными технологиями (литьем, механической обработкой, холодной и горячей обработкой давлением) и минимальным количеством операций для получения изделий с размерами, близкими к окончательным. Другая особенность порошковой металлургии заключается в возможности производства материалов и изделий, которые невозможно получить традиционными металлургическими методами. Использование АТ позволяет изготавливать детали с характеристиками, недоступными для других методов обработки (например, с криволинейными отверстиями или внутренними пустотами). Послойный метод построения детали дает абсолютно новые возможности. Примером является изготовление «детали в детали» или деталей с переменными по толщине свойствами материала (градиентные материалы) [128]. Также, широкое распространение получают сетчатые конструкции [126], которые невозможно получить ни литьем, ни механообработкой. Значительные перспективы для 3D-технологий открываются в аэрокосмической отрасли [127, 129]. Это связано с тем, что с их помощью стало возможным кардинально уменьшить отношение массы материала, необходимого для выпуска детали, к массе конечной детали.

Анализируя современную российскую и зарубежную научную литературу, можно сказать, что АТ являются «будущим» в производстве металлических композиционных материалов. Уже сейчас с помощью АТ изготавливается более 22 тысяч деталей 300 наименований для 10 типов военных и коммерческих самолетов в мире. [33, 129]. Для 3D-технологий в настоящее время рекомендован термин Additive Manufacturing (AM) [126]. Широкое применение АТ находит в таких отраслях, как авиационная промышленность, судостроение, энергетическое машиностроение, а также стоматология [127] и восстановительная хирургия [130]. В настоящее время, с точки зрения внедрения аддитивных технологий, Россия имеет заметное технологическое отставание от ведущих стран мира. Благодаря целой серии выполненных и проводимых программ на Федеральном уровне (ФЦП), это отставание сокращается [125]. Закуплено много дорогостоящих лазерных установок от мировых

производителей, проводятся работы по созданию лазерных установок и программных пакетов собственного производства. Очевидно, что проблема создания новых материалов гранульного типа для создаваемого аддитивного производства в РФ будет особенно актуальна в предстоящие годы.

1.6.1 Технологические установки и методические подходы для получения изделий методами АТ.

Принципиально отличаются два вида аддитивных технологий по методам формирования слоя. Технология Bed Deposition предполагает на первом этапе формирование слоя порошка с последующей выборочной (селективной) обработкой сформированного слоя лазером или иным способом. Этой технологии достаточно точно соответствует термин «селективный синтез» или «селективное лазерное спекание» (SLS – Selective Laser Sintering), если «отверждающим» инструментом является лазер, который в данном случае, в отличие от лазерной стереолитографии (SLA-технологии), является источником тепла, а не ультрафиолетового излучения. Второй вид Direct Deposition – прямое, или непосредственное осаждение материала, то есть непосредственно в точку, куда подводится энергия и где в данный момент происходит построение фрагмента детали [126 – 127].

Наиболее широко на рынке представлены модели группы Bed Deposition. Производители таких аппаратов используют в своих машинах лазер в качестве источника энергии для соединения частиц металлопорошковых композиций. К ним относятся: Arcam (Швеция), Concept Laser (Германия), EOS (Германия), Phenix Systems (Франция), Realizes (Германия), Renishaw (Великобритания), SLM Solutions (Германия), Systems (США). В 2012 году в эту группу вошли китайские компании Beijing Long Yuan Automated Fabrication Systems и Trump Precision Machinery. Ко второй группе машин Direct Deposition относятся аппараты компаний POM Group, Optomec, Sciaky (США), Irep Laser (Франция), InssTek (Ю. Корея).

В России пока отсутствует серийное производство машин для АТ, которые используют в качестве материала металлические порошки. Вместе с тем целый ряд организаций занимается разработкой и созданием опытных образцов подобного типа аппаратов, среди них: «АМТ – Спецавиа», «Total Z», «ОАО «Электромеханика», «НАМИ», ИПЛИТ РАН, «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», «НПО ЦНИИТМАШ», АО «ТВЭЛ», «НИАТ», ООО «МЦЛТ», НИИ ЭСТО и др. Также ведутся работы по созданию собственных программных продуктов для АТ в ИПЛИТ РАН, «НИАТ», «Топ системы», «СиСофт», «НПО ЦНИИТМАШ», «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и др.

Например, ОАО «Электромеханика» (Тверская область) в рамках совместной работы с ФГБОУ ВПО «МГТУ «СТАНКИН» изготовили автоматизированную 3D-установку для выращивания в вакууме точных титановых заготовок сложных деталей методом послойного синтеза электронным лучом из металлического мелкодисперсного порошка [125]. ОАО «ТВЭЛ» совместно с научными организациями Уральского отделения РАН ведет разработку и организацию производства установок УрАМ-550 для селективного лазерного сплавления металлических порошков с размером рабочей камеры 500×500×500 мм [131]. ГК «Росатом» в кооперации с Минобрнауки планирует создать опытный образец 3D-принтера для изготовления металлических изделий на базе НПО «ЦНИИТМАШ». Специалистами ОАО «Национальный институт авиационных технологий» разработаны несколько типов экспериментальных лазерных установок послойного синтеза. Разработки аппаратов для лазерного послойного синтеза ведутся также Институтом проблем лазерных и информационных технологий (ИПЛИТ) [125, 131].

1.6.2 Способы получения исходных материалов (микрогранул) для АТ.

В настоящее время пока не выработаны общие требования к металлопорошковым композициям, применяемым в АТ-технологиях, но такая работа уже начата в рамках Приказа Федерального агентства по техническому

регулированию и метрологии (Росстандарт) от 01 сентября 2015 г. № 1013 создан технический комитет по стандартизации ТК 182 «Аддитивные технологии». Российская Федерация в лице ТК 182 в феврале 2016 года вошла в состав международного технического комитета ISO/TC 261 «Аддитивные производства» в качестве страны-участницы. Но на настоящий момент разные компании – производители АТ-машин предписывают работу с определенным перечнем материалов, обычно поставляемых этой же компанией. Одним из типовых требований к порошкам для АМ-машин является сферическая форма частиц. Это связано с необходимостью максимально компактного укладывания в определенный объем и обеспечения «текучести» порошковой композиции в системах подачи материала с минимальным сопротивлением. Основными технологиями получения порошков для АМ-машин являются: газовая атомизация, вакуумная атомизация и центробежное распыление [125 – 127].

Согласно технологии газовой атомизации (VIGA – Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization), металл расплавляют в плавильной камере (обычно в вакууме или инертной среде) и затем сливают в управляемом режиме через специальное устройство-распылитель, где производится разрушение потока жидкого металла струей инертного газа под давлением. Схематически процесс представлен на рисунке 2. Описываемая технология позволяет значительно варьировать фракционный состав получаемых порошков путем изменения соотношения между расходом металлического расплава и расходом газа. Данный метод является высоко производительным и уже нашел широкое мировое промышленное применение для получения металлических микрогранул для АТ, в том числе в РФ. Например, уже запущено производство металлических порошков для АТ и идет развитие мощностей в НПО «РусРудМет», ФГУП «ВИАМ», ОАО «ВИЛС», АО «Композит», ООО «Сферамет», АО «Гиредмет», АО «ВНИИХТ», СПбГУ, АО «ТВЭЛ», ОАО «НИИГрафит», АО «Наука и инновации», АО «ПОЛЕМА», УрФУ, ЗАО «Вольфрам», ПНИПУ, ЦНИИ КМ «Прометей» и др., идет запуск производства в ПАО «РУСПОЛИМЕТ», ЗАО НПХ ВМП и др.

Однако, имеющаяся ситуация является неудовлетворительной и имеется заметный дефицит исходных материалов для дальнейшего развития АТ в РФ. По данным ФГУП ВИАМ, в настоящий момент потребность в металлических порошках в стране составляет около 20 тонн в год и очевидно, что эта цифра будет непрерывно увеличиваться.

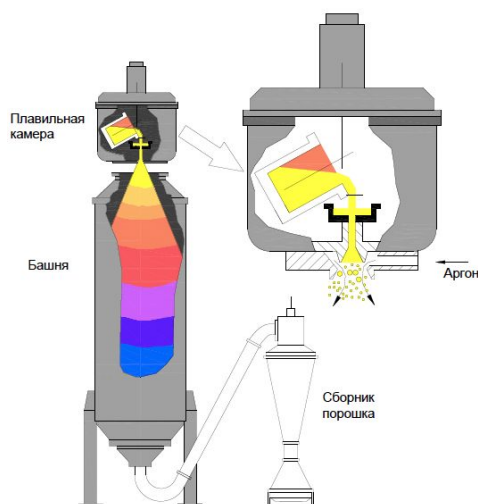


Рисунок 2 – Схема процесса VIGA на примере атомайзера ALD VIGA

При вакуумной атомизации процесс происходит за счет растворенного в расплаве газа. Атомайзер состоит из двух камер – плавильной и распылительной. В плавильной камере создают избыточное давление газа (водород, гелий, азот), который растворяется в расплаве. Во время атомизации металл под действием давления в плавильной камере поступает вверх к сопловому аппарату, выходящему в распылительную камеру, где создают вакуум. Возникающий перепад давлений побуждает растворенный газ к выходу на поверхность капель расплава и «взрывает» капли изнутри, обеспечивая при этом сферическую форму и мелкодисперсную структуру порошка. Пока данный метод не получил столь широкого применения, как газовая атомизация.

Центробежное распыление расплава является основным видом диспергирования расплавов металлов с компонентами сплава, имеющих высокое сродство к кислороду, например титановые сплавы. Центробежное распыление может быть реализовано по трем различным схемам [127, 129]:

- распыление быстровращающегося электрода;
- распыление расплава вращающимся диском;
- распыление расплава через вращающийся перфорированный стакан.

При получении распыленных порошков по второй (диск) и третьей (стакан) схемам, расплавление металла необходимо производить автономно, вне зоны распыления, что накладывает серьезные ограничения на работу с химически активными и тугоплавкими материалами. В то время как метод вращающегося электрода (плазменного центробежного распыления (ПЦР)) является универсальным и применим для получения порошков практически любых металлов и сплавов [127].

Сам процесс изготовления металлического порошка происходит при высокой температуре (выше температуры плавления), создаваемой плазмой на торцевой поверхности вращающегося расходуемого электрода. Образующийся расплав под действием центробежных сил превращается в капли, которые кристаллизуются в полете в сферическую форму.

Полученные металлические материалы имеют почти идеальную сферическую форму, хорошо подвергаются рассеву на фракции. Структура гранул мелкозернистая и составляет 10 – 150 мкм. Данный метод получения гранульных материалов нашел широкое применение в РФ и за рубежом в самых различных отраслях промышленности: самолетостроении, атомной энергетике, высокотемпературной технике, станко-инструментальной промышленности, машиностроении, морском судостроении, электронной, электротехнической и химической промышленности. Наиболее массовым продуктом, получаемым по этому методу, являются титановые сплавы [125 – 127, 129].

Поскольку в настоящей работе автором был использован вышеуказанный метод, то более подробное описание технологической схемы ПЦР будет представлено в главе 2 – Методики эксперимента. Исходные материалы.

1.7 Постановка научной задачи исследования.

Анализ имеющейся литературы показал, что имеется широкий сектор технологий получения металлических материалов, как по уже ставшим традиционными металлургическими технологиями (*открытая плавка, вакуумно-индукционная плавка, вакуумно-индукционная плавка в холодном тигле, вакуумно-дуговой переплав, электроннолучевая технология плавки, электрошлаковый переплав и др.*), а также по новым разрабатываемым технологиям, относящимся к группе АТ (*SLM – Selective Laser Melting, DMLS – Direct metal laser sintering, EBM – Electron Beam Melting, SHS – Selective Heat Sintering, MIM – Metal Injection Molding, Ink-Jet или Binder jetting; LOM – Laminated Object Manufacturing, CLAD – Construction Laser Additive Directe, EBDM – Electron beam Direct Manufacturing и др.*).

Непрерывное усовершенствование технологий получения металлических материалов позволяет сформировать материалы с повышенным набором физико-химических характеристик и, как следствие, заметно повысить эффективность работы сложных устройств, таких как энергетические установки турбинного типа, ядерные установки, изделия ракетно-космического комплекса, изделия специального назначения и др.

Однако, создание новых металлических материалов и их последующее внедрение в реальный сектор экономики напрямую зависит от результатов исследований в области развития новых технологических решений по получению новых материалов.

Перспективными представляются исследования, направленные на поиск новых междисциплинарных научно-технических направлений исследования в области материалообразующих процессов. Относительно новым материалообразующим процессом является самораспространяющийся синтез (СВС). Одним из технологических направлений развития метода синтеза новых материалов методами СВС является получение литых высокотемпературных материалов, получивший название СВС-металлургия. Из анализа имеющихся публикаций видно, что СВС-металлургия позволяет значительно упростить

технологии получения литых материалов за счет упрощения используемого оборудования, снижения затрат на электроэнергию и уменьшения количества стадий. Однако, во многом дальнейшие исследования в области СВС-металлургии сдерживаются отсутствием промышленно выпускаемого оборудования, позволяющего получать востребованные материалы заданной геометрии и масштаба.

Анализ возможностей получения материалов методами вакуумной электрометаллургии и СВС-металлургии показывает перспективность разработки интегральных технологических схем, суммирующих все преимущества каждого из направлений. Совмещение СВС и технологий вакуумно-индукционного плавления (ВИП) позволит получать новые литые металлические материалы с пониженной себестоимостью и откроет новые возможности формирования нестандартных технологических схем получения металлических материалов с уникальной микроструктурой, включая наноразмерные структурные компоненты.

Несмотря на имеющиеся экономическую привлекательность таких интегральных технологических схем, анализ литературы показал отсутствие системных исследований в данном направлении. Исходя из этого, была сформулирована общая цель настоящей диссертационной работы:

- Разработать научно-технологические основы и экспериментально апробировать новые интегральные технологические схемы получения композиционных сплавов различного состава путем совмещения СВС и технологий ВИП, изучить возможность практического применения полученных материалов и изготовления конечных изделий по разработанным схемам.

Для решения поставленной цели решались несколько задач которые подробно представлены в разделе Введение.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ, ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

2.1 Общая схема получения композиционных сплавов различного состава путем совмещения СВС и технологий ВИП.

В рамках настоящих исследований исследована новая технологическая схема получения композиционных сплавов различного состава путем совмещения СВС и технологий ВИП. В общем виде схема экспериментальной технологической цепочки представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Экспериментальная технологическая схема.

2.2 Объекты исследования.

Общая экспериментальная схема включает три основных последовательно выполняемых этапа. На стадии первых двух этапов проводились исследования, направленные на выявление основных зависимостей на формирование состава и микроструктуры получаемых литых металлических продуктов. На заключительном этапе по изготовлению конечного продукта применялись различные виды обработки в зависимости от объекта исследования, а так же целей и задач, описанных в главах 3 – 5.

Алгоритм исследований включал последовательное изучение закономерностей формирования продуктов на каждой из стадий, выбор и построение технологической цепочки для получения литых материалов согласно исследуемой экспериментальной схеме (рисунок 3).

На первом этапе (глава 3) для экспериментальной апробации всех основных этапов предлагаемой автором технологической цепочки путем совмещения СВС и технологий ВИП исследования проводились на модельном двухкомпонентном составе $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ с ограниченной растворимостью (псевдосплав) [117]. Ограниченная растворимость позволяет наиболее точно изучить особенности формирования микроструктуры литых продуктов на каждой исследуемой технологической стадии.

На следующем этапе (глава 4) объектом исследования был выбран сложнолегированный сплав на основе Co (ХТН-61 СВС-Ц). Сплав является композиционным по составу и легирован тугоплавкими металлами (Nb, W, Mo, Cr) и углеродом. Его выбор был обусловлен как тем, что ранее в работах [132] уже были проведены исследования по получению сплава методами центробежной СВС-металлургии в виде слитков массой до 600 грамм, так и тем, что он имеет практический интерес и может быть использован для упрочнения широкого спектра изделий, работающих до температур 1100 °С. Представляло интерес развить имеющиеся работы и получить из СВС-сплава длинномерные изделия (наплавочные электроды), применяя одностадийный ВИП и при этом сохранив уникальную микроструктуру СВС-продуктов.

На завершающем этапе (глава 5) были проведены исследования, направленные на получения новых материалов (композиционных микрогранул) для одной из самой динамично развивающейся отрасли современной промышленности – аддитивные технологии (АТ) [125 – 129]. Из литературных источников известно [125, 127], что в РФ получение гранульных металлических материалов для АТ находится на стадии зарождения, поэтому данная часть исследований мотивирована тем, что разработка новых технологических схем получения гранульных материалов на основе отечественной сырьевой базы и научных разработок новых материалов будет способствовать преодолению сложившегося отставания высокотехнологичных предприятий РФ в области АТ.

Объектом разработки был ранее запатентованный сплав (CompNiAl) на основе высшего алюминид никеля (NiAl), легированный Cr, Co и Hf [134 – 135], полученный методом СВС металлургии и подвергнутый рафинирующему переплаву. Основной задачей исследований в данном разделе диссертационной работы является экспериментальная апробация совершенно нового технологического подхода к получению микрогранул методами плазменного центробежного распыления (ПЦР). Отличительной особенностью разрабатываемого автором технологического приёма является ВИП, синтезированных ранее слитков сплава методом СВС с последующей разливкой полученного расплава в трубчатый металлический кристаллизатор. Именно этот сложный металлургический прием позволяет получать слоевые электроды (бесполюый интерметаллидный стержень – металлическая обечайка). Слойная конструкция электрода позволяет получать гранулы с композиционной структурой NiAl – металлический сплав (материал оболочка). Кроме того, это позволяет повысить прочность электрода и как следствие повысить число оборотов вращения электрода при ПЦР. В свою очередь это позволяет существенно увеличить выход конечного продукта (фракцию заданного размера гранул в виде однородных по составу беспористых, композиционных, сферических микрогранул востребованных для последующего применения в аддитивных технологиях (SLM, SLS, DMLS, EBM и др.).

Химический состав сплавов, исследуемых в настоящей работе представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов, масс. %.

Компоненты сплава	Сплав Cu₇₀Fe₃₀	Сплав ХТН-61 СВС-Ц	Сплав CompoNiAl
	Содержание, масс. %		
Fe	30,0 (±0,5)	-	-
Cu	70,0 (±0,5)	-	-
Co	-	Основа	6,5 (±0,5)
Cr	-	19,5 (±0,5)	11,5 (±0,3)
Nb	-	15,5 (±0,5)	
Mo	-	2,0 (±0,2)	
Al	-	1,0 (±0,2)	23,7 (±0,9)
W	-	3,0 (±0,3)	-
Ni	-	-	Основа
C	-	2,2 (±0,1)	-
Hf	-	-	0,9 (±0,1)

В работе были изучены три основных этапа получения готового продукта по предлагаемой экспериментальной схеме, которые включают:

- Использование энергоэффективной технологии получения литых шихтовых материалов (ЛШМ) заданного химического состава методами центробежной СВС-металлургии;

- Рафинирующий одностадийный переплав ЛШМ методами ВИП при заданной $T_{\text{переплава}}$ и последующая отливка заготовки заданной формы;
- Этап получения продукции, зависящий от принадлежности класса материала:
 - Для сплавов на основе – **Cu** – механо термическая обработка (МТО) с целью управления микроструктурой формируемых структурных элементов сплава и изготовлений изделий (лент, прутков и т.д.) с заданными магнитными свойствами [118 – 120];
 - Для жаропрочного сплава на основе **Co** – одностадийный ВИП при заданных температурно-временных параметрах и получение длинномерных ($l = \text{до } 500 \text{ мм}$) изделий (наплавочных электродов) используя инновационный метод вакуумного вытягивания металла [30], непосредственно из ванны с расплавом.
 - Для интерметаллидного сплава на основе **NiAl** – получение длинномерной слоевой цилиндрической заготовки (расходуемого электрода) для последующего центробежного распыления и получения порошка (сферических микрогранул) заданного химического состава, гранулометрической формы и необходимого размера (40 – 80 мкм) для использования в процессах SLM, SLS, DMLS, EBM и др..

2.3 Исходные компоненты

В данной исследовательской работе первым технологическим этапом является центробежная СВС-металлургия [12 – 27, 132]. В СВС-металлургии для синтеза литых материалов используют высокоэкзотермические порошковые смеси термитного типа, состоящие из оксидов металлов и неметаллов с алюминием (наиболее часто) или другим активным металлом восстановителем (Ca, Mg, Ti, Zr и др.).

Основные вещества, используемые в данной работе и их характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика исходных компонентов для СВС литых материалов, исследуемых в работе.

№	Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
Основные компоненты (оксиды)					
1	Cu ₂ O	ЧДА	ТУ 6-09-765-85	< 50	96,0
2	Fe ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-5346-87	< 20	96,5
3	CoO	КО-1	ГОСТ 18671-73		Co>72,5
4	NiO	осч	ТУ 6-09-02439-87	< 40	99,0
5	Nb ₂ O ₅	ТС	ТУ 1763-017-00545484-97	< 50	99,96
6	CrO ₃	ЧДА	ГОСТ 3776-78	≤10	99,0
7	W ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-3796-77	≤30	99,7
8	MoO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-4471-77	< 20	99,8
9	Cr ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-4272-84	< 20	99,0
10	Hf	ГФМ-I	ТУ 48-4-176-85	-	-
11	Al	ПА-4	ГОСТ 6058-73	< 140	98,0
12	Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	< 50	99,7
Функциональные добавки					
13	Электрокорунд (Al ₂ O ₃)	осч	ТУ 3980 - 002 - 46274613 - 2003	< 100	99,7
14	Na ₃ AlF ₆	КП	ГОСТ 10561-80	< 75	88,0

Для проведения сравнительных анализов микроструктуры сплава **Cu₇₀Fe₃₀**, полученного методом СВС, данный сплав был также получен методом ВИ-плавления. Для его изготовления использовали прутковые заготовки чистых металлов Fe и Cu. Основные характеристики используемых материалов для ВИ-плавления представлены в таблице 3.

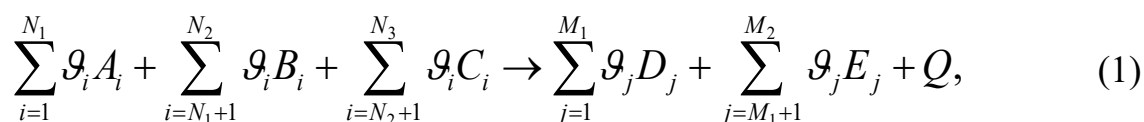
Таблица 3 – Характеристика исходных материалов для ВИ-плавления.

№	Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Химический состав, %
1	Cu	M006	ГОСТ 859 - 2001	99,99
2	Fe	АРМКО	ГОСТ 11-036-75	99,92

20	Co	K0	ГОСТ 123-2008	99,98
21	Cr	ЭРХ-1	ТУ14-22-164-2002	99,95
22	Nb	НБШ-0	ГОСТ 16100-79	99,80
23	W	Ш-ВЧ	ТУ48-19-57-91	99,96
24	Mo	Ш-МШ-2	ТУ48-19-73-86	99,80
25	Al	A99	ГОСТ11069-74	99,99
26	C	Электродный бой	ГОСТ4426-62	99,999

2.4 СВС-металлургия. Схема. Синтез. Установки.

Одним из относительно новых направлений получения литых сплавов является СВС-технология [1 – 17], которая так же является одним из основных технологических направлений [1 – 8] в исследованиях по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) тугоплавких неорганических материалов. В общем виде химическую схему синтеза сплавов методами СВС-металлургии можно представить как:



где: A_i – NiO , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Cu_2O , и т. д. (Me_xO_x);

B_i – Al , и т.д.;

C_i – B , Si , B_2O_3 , N_2 , O_2 и т. д.;

D_j – Ni_3Al , $NiAl$, Cr_3C_2 , Mo_2C , и т. д.;

E_j – Al_2O_3 , и т. д.;

ϑ_i , ϑ_j – стехиометрические коэффициенты;

Q – количество теплоты, выделяемое в процессе реакции.

Перед проведением экспериментальных реакций традиционно проводится предварительный расчет параметров термодинамического равновесия с помощью программы "THERMO" [133], разработанный специально для анализа процессов горения в сложных гетерогенных системах. Принцип работы основан

на процедуре минимизации термодинамического потенциала системы с ограничениями в виде уравнений сохранения массы, образующих систему химических элементов. Термодинамическое моделирование условий осуществления процесса синтеза проводилось при $P = \text{const}$. При этом под величиной P понимается суммарное давление газообразных продуктов синтеза. В расчетах не учитывается количество теплоты, выделяющееся при взаимном растворении конечных жидкофазных продуктов друг в друге.

Безусловно, такие расчеты не учитывают имеющиеся теплотери в реальных экспериментах, возможное не полное протекание химических реакций, наличие примесей и т.д. Но такие предварительные расчеты помогают оценить уровень температуры горения составов и предсказать возможность получения конечных продуктов именно в литом состоянии. Такие оценочные расчеты также будут представлены в исследовательской части настоящей работы.

Схема приготовления экзотермических составов во всех случаях была традиционной для СВС-металлургии: расчет состава исходя из массового баланса химической реакции, дозировка исходных компонентов, затем смешивание компонентов.

Смешивание исходных компонентов шихты осуществлялось в планетарном смесителе. В качестве размольных тел использовались шары диаметром 15 – 30 мм из конструкционной стали (марка сталь-20) и корпуса – цилиндры из коррозионностойкой стали (марка 08X18Г8Н2Т).

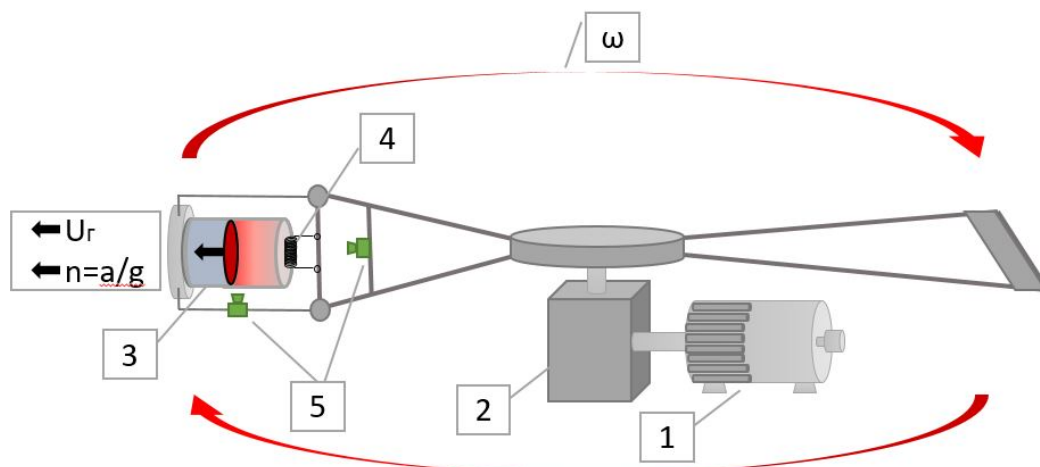
Приготовленные смеси помещали в графитовые (диаметром 80 мм) или керамические (корундовые диаметром 60 мм) тугоплавкие формы. В ряде случаев исходные компоненты перед синтезом подвергались сушке в электрических сушильных шкафах типа СНОЛ при температуре 90 °С не менее часа.

Проведенные ранее исследования в ИСМАН [4 – 29, 132] показали, что при синтезе литых металлических сплавов наиболее эффективным инструментом подавления разброса при горении высокоэкзотермических составов и управления структурой получаемых гетерофазных сплавов является

воздействие центробежных сил, создаваемых в центробежных СВС установках. Поэтому синтез всех исследуемых в работе составов проводили на радиальной центробежной установке при воздействии высокой гравитации (до 300g). На рисунке 4 представлен общий вид (а) и схема (б) используемой центробежной установки для синтеза исследуемых в работе составов. Конструкция установки позволяет контролируемо задавать нужное количество оборотов ротора центрифуги для обеспечения нужного уровня перегрузки, а также проводить съемку процесса горения мобильной малогабаритной камерой (Экшн-камера GoPro HERO7), что позволяет оценить общую скорость горения исследуемых составов.



(a)



(б)

Рисунок 4 – Общий (а) и схематический вид (б) центробежной СВС-установки для синтеза литых СВС-материалов и исследования процессов горения экзотермических составов.

(1) – электродвигатель 3kW; (2) – блок регулирования частоты вращения; (3) – образец СВС; (4) – электро-спираль для инициирования горения процесса ; (5) – видеокамеры.

Приготовленные смеси помещали в тугоплавкие формы и размещали на роторе центробежной СВС установки. Ротор раскручивали и при установившемся вращении ротора (при заданных скоростях вращения) смесь инициировалась кратковременным импульсом, подаваемым на электрическую спираль. После инициирования смесь горит во фронтальном режиме. Скорость горения фиксируют мобильной камерой с последующей компьютерной обработкой полученного видеоизображения.

Температура горения смесей всех исследуемых составов превышала температуру плавления конечных продуктов синтеза – металлического сплава и оксида алюминия, позволяя таким образом осуществить и получить продукты в литом состоянии. Вследствие протекания гравитационной сепарации (рисунок 5) металлического расплава от шлака за счет разницы в их удельных весах происходит их расслоение в течении всего периода «жизни» высокотемпературного расплава.

После завершения процесса СВС продукт охлаждали и извлекали из формы. В случае синтеза сплавов при оптимальных значениях перегрузки, синтезированные литые продукты легко разделяются на два слоя: металлический и оксидный (рисунок 6).

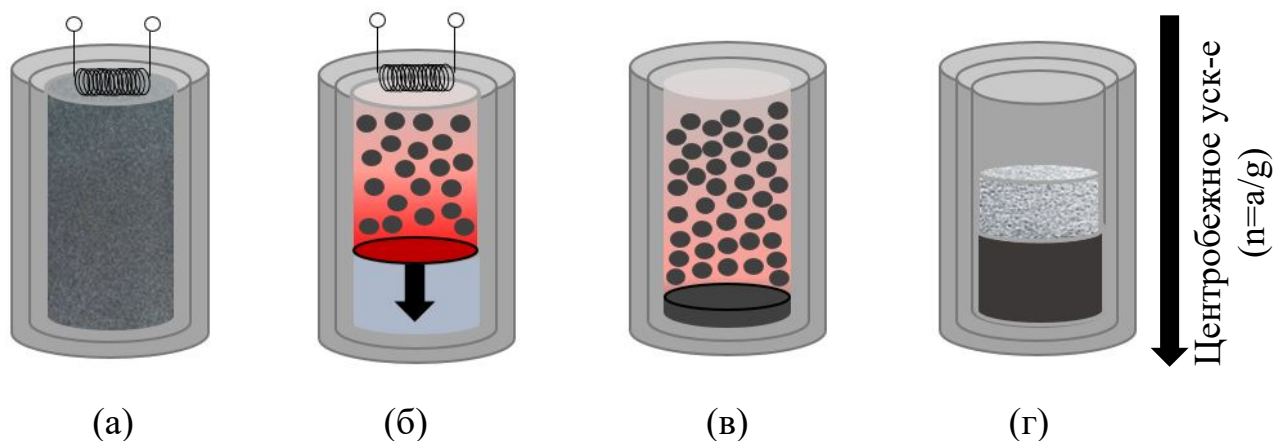


Рисунок 5 – Основные стадии СВС-металлургии ((а) – подготовка порошковой смеси; (б) – горение и химическое превращение (СВС), (в) – фазоразделение и гравитационная сепарация, (г) – охлаждение и формирование кристаллической структуры).

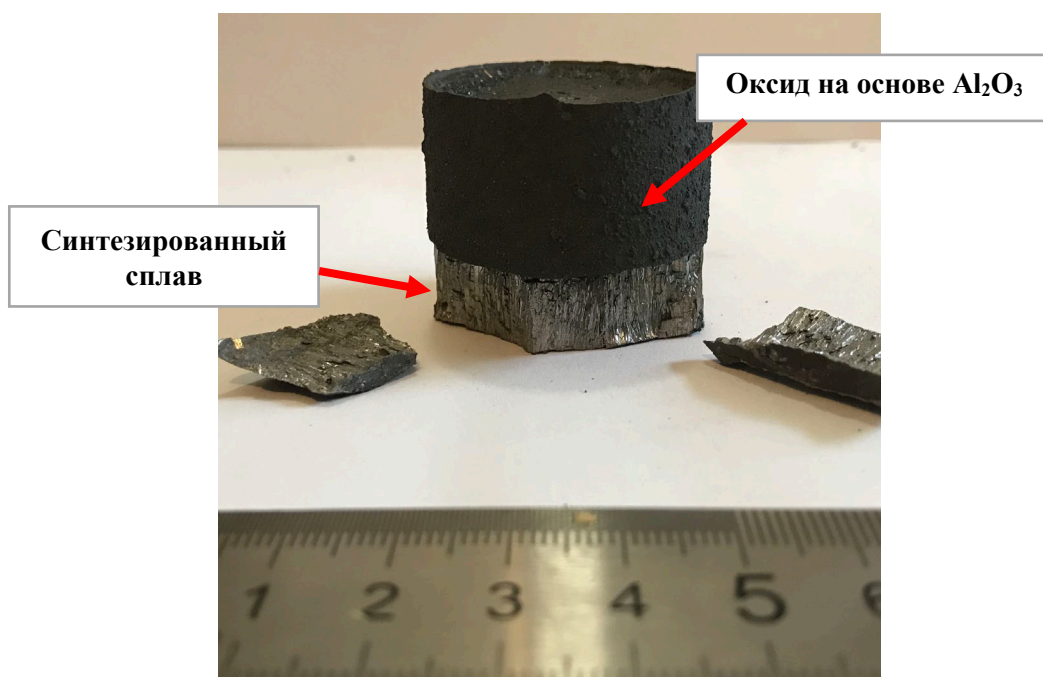


Рисунок 6 – двухслойный слиток после СВС: верхний слой – оксидный раствор (шлак) на основе корунда, нижний слой – сплав основе заданного состава (целевой продукт).

Нижний слой (целевой продукт) отделяли от шлака. В случае образования «пригара» проводили механическую обработку нижней и боковой поверхности полученных слитков. Далее слитки подвергали химическому и структурному

анализам. Исследования позволяли оценить правильность выбора условий синтеза и получить металлические слитки заданного химического состава с гомогенной, безликвационной и мелкозернистой структурой.

2.5 Методика теплофизического расчета скорости охлаждения

Влияние кристаллизации как технологического процесса на структуру сплава определяется скоростью охлаждения, которая зависит от организации теплоотвода. Следовательно, необходимо описать теплофизические процессы при кристаллизации на основании решения уравнений теплопроводности.

Для рассматриваемых в данной работе систем было применено решение двух теплофизических типовых задач:

- охлаждение бесконечного цилиндра;
- охлаждение бесконечно-полого цилиндра.

Дальнейшее изложение основано на работах Лыкова А.В. [136].

2.5.1 Неограниченный цилиндр

Дифференциальное уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + a \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2)$$

Граничные условия:

$$T(r, 0) = T_0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial T(R, t)}{\partial r} = -\frac{\alpha}{\varkappa} (T(R) - T_c) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0 \quad (2.3)$$

где: $a = \frac{\varkappa}{c \nu}$ коэффициент температуропроводности;

$\varkappa$ – коэффициент теплопроводности;

$c \nu$ – исходная объемная теплоемкость;

α – коэффициент теплопередачи;

R – радиус.

Приведем уравнение (2) к безразмерному виду. Примем, что:

$x = \frac{r}{R}$, $\tau = \frac{ta}{R^2}$ и введем безразмерную температуру: $\theta(x, \tau)$;

Тогда уравнение (2) примет вид:

$$\frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \quad (3)$$

граничные условия:

$$\theta(x, 0) = 1 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \theta(1, \tau)}{\partial x} = -Bi\theta(1, \tau) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (3.3)$$

где:

$$Bi = \frac{\alpha R}{\kappa} - \text{критерий Био.} \quad (4)$$

Общее решение уравнения (2) представляет собой ряд по функциям Бесселя первого рода нулевого порядка $J_0(\mu x)$:

$$\theta(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n J_0(\mu x) e^{-\mu_n^2 \tau} \quad (5)$$

Коэффициенты D_n вычисляются разложением единицы в ряд по функциям Бесселя первого рода нулевого порядка и равны:

$$D = \frac{2J_1(\mu)}{\mu(J_0(\mu)^2 + J_1(\mu)^2)} \quad (6)$$

где: $J_1(\mu)$ – функции Бесселя первого рода первого порядка.

Числа μ являются корнями характеристического уравнения:

$$J_0(\mu)Bi - J_1(\mu)\mu = 0 \quad (7)$$

2.5.2 Неограниченный полый цилиндр

Для данной задачи уравнение теплопроводности имеет вид (2) с граничными условиями:

граничные условия:

$$T(r, 0) = T_0 \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial T(R_1, t)}{\partial r} = \frac{\alpha_1}{\kappa} (T_c - T(R_1, t)) \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial T(R_2, t)}{\partial r} = - \frac{\alpha_2}{\kappa} (T_c - T(R_2, t)) \quad (8.3)$$

где:

R_1 – радиус внешний;

R_2 – радиус внутренний;

α_1 – коэф. теплопередачи наружной пов-ти;

α_2 – коэф. теплопередачи внутренней пов-ти.

Для приведенной температуры общее решение задачи будет иметь вид:

$$\theta(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-ap_n^2 t} W_0(p_n r) \quad (9)$$

где p_n являются корнями характеристического уравнения:

$$\left(\frac{\alpha_1}{\kappa} J_0(pR_1) + pJ_1(pR_1) \right) \left(\frac{\alpha_2}{\kappa} Y_0(pR_2) - pY_1(pR_2) \right) - \left(\frac{\alpha_2}{\kappa} J_0(pR_2) - pJ_1(pR_2) \right) \left(\frac{\alpha_1}{\kappa} Y_0(pR_1) + pY_1(pR_1) \right) = 0 \quad (10)$$

где: $W_0(p_n r)$ – линейная комбинация бесселевых функций

$$W_0(pr) = - \left(\frac{\alpha_1}{\kappa} Y_0(pR_1) + pY_1(pR_1) \right) J_0(pr) + \left(\frac{\alpha_1}{\kappa} J_0(pR_1) + pJ_1(pR_1) \right) Y_0(pr) \quad (11)$$

где: $Y_0(pr)$ и $Y_1(pR)$ – функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядка соответственно.

Числа E_n есть результат разложения единицы в ряд по линейной комбинации функций (11):

$$E = \frac{0,5\pi p^2 \left(\frac{\alpha_2}{\kappa} J_0(pR_2) - pJ_1(pR_2) \right)^2 \int_{R_1}^{R_2} W_0(ps) ds}{\left(p^2 + \left(\frac{\alpha_2}{\kappa} \right)^2 \right) \left(\frac{\alpha_1}{\kappa} J_0(pR_1) + pJ_1(pR_1) \right)^2 - \left(p^2 + \left(\frac{\alpha_1}{\kappa} \right)^2 \right) \left(\frac{\alpha_2}{\kappa} J_0(pR_2) - pJ_1(pR_2) \right)^2} \quad (12)$$

Изложенные выше решения задач на охлаждение тел различной формы используются:

- Для системы **Cu-Fe** (глава 3) проведен приближённый расчет скорости охлаждения применением решения задачи с неограниченным цилиндром;
- Для сложнолегированного сплава на Co основе (**XTH-61-CBC-Ц**) (глава 4) проведен приближенный расчет скорости охлаждения расплава после разливки в массивный слиток в изложницах различного состава (графит, сталь) так же с использованием решения задачи с неограниченным цилиндром;
- Для интерметаллидного сплава **CompoNiAl** (глава 5) проведен приближенный теоретический расчет необходимой толщины металлического кристаллизатора для разливки и получения слоевого изделия (электрода), сформированного из стальной оболочки и внутренней полости из сплава **CompoNiAl** с применением уравнения для неограниченно полого цилиндра.

2.6 Исследование высокотемпературной вязкости металлических расплавов в твердом и жидко-твердом состоянии.

Для исследования высокотемпературной вязкости расплавов исследуемых в работе сплавов, использовали метод крутильных колебаний [66, 68, 137 – 140], который основан на регистрации во времени крутильных колебаний системы, сопряженной с исследуемой жидкостью. Определение вязкости методом крутильных колебаний может осуществляться по степени затухания крутильных колебаний цилиндрического тигля подвешенного на упругой нити и заполненного жидкостью. Экспериментально устанавливается значение периода крутильных колебаний системы и логарифмический декремент затухания, представляющий собой логарифм отношения амплитуды предыдущего колебания к амплитуде последующего. Связь между наблюдаемыми параметрами колеблющейся системы и вязкостью исследуемой жидкости обоснована в математических теориях, представленных в работах [66].

Для выполнения данных исследований автором проведена глубокая модернизация высокотемпературного исследовательского комплекса вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) с полной компьютерной регистрацией всех технологических параметров [137].

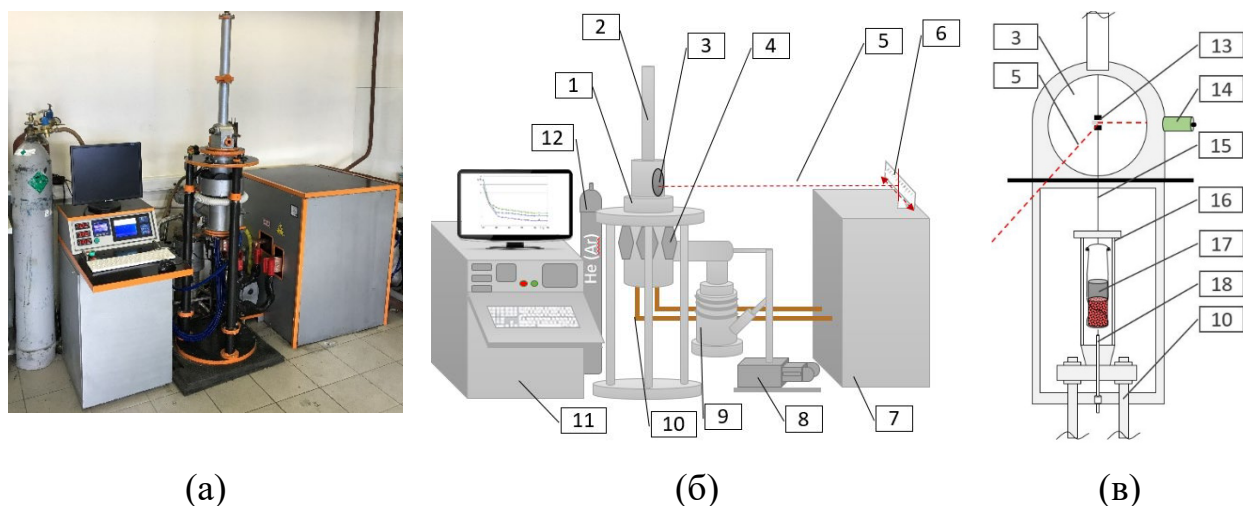


Рисунок 7 – Внешний (а), общая схема (б) установки. ВИК-ВМР и схематический вид рабочей камеры (в).

- (1) – рабочая камера, (2) – система регулировки подвеса; (3) – смотровое окно; (4) – три пары электромагнитных катушек; (5) – лазерный луч отражённый от отражателя (13); (6) – фотодиодная линейка регистрирующая положение лазерного луча; (8) – блок трансформатора; (8) – форвакуумный насос;
- (9) – диффузионный насос; (10) – охлаждаемые токоподводы; (11) – блок системы сбора показаний и управления; (12) – баллон высокого давления с инертным газом He(Ar); (13) – промежуточное зеркало; (14) – лазерный модуль; (15) – нить подвеса; (16) – графитовый нагреватель; (17) – тигель с исследуемым сплавом; (18) – термопара.

На рисунке 7 представлен общий вид (а) и схема (б) модернизированной установки ВИК-ВМР. Общая конструкция установки включает в себя вакуумную камеру, систему создания и контроля вакуума или инертной среды, электронный блок управления, обслуживающие приборы и оборудование.

Подвесная система (в) (рисунок 7) состоит из упругой нити, подвеса, корзинки и тигля с образцом металла. В качестве упругой нити использовали вольфрамовую проволоку диаметром 0,1 – 0,15 мм. Алундовый тигель использовался диаметром 15 – 25 мм, и имели высоту: 20 – 50 мм. Масса исследуемых сплавов составляла 15 – 100 г.

Исследуемый образец помещался в рабочую камеру (1) (рисунок 7), нагрев и охлаждение происходили по заданной программе ПИД-регулятором Термодат 16Е6, управляемый однофазным силовым блоком Мерадат – МБТ1Ф50М2. Контроль и индикация давления воздуха или инертного газа (He, Ar) в рабочей камере осуществлялся с помощью электронного вакуумметра Мерадат-ВИТ19ИТ2.

Анализ амплитуды колебаний подвесной системы производился посредством регистрации положения лазерного луча на фотодиодной линейке (рисунок 7(а)). Нагрев, расплавление и поддержание необходимой температуры металла в тигле осуществлялся печью сопротивления с бифилярным графитовым нагревателем. Температуру металла контролировали с помощью термопары ВР5/ВР20, колпачок которой помещался на расстоянии 2 – 3 мм от дна тигля. Все эксперименты по измерению вязкости расплава осуществляли в атмосфере высокочистого гелия (марки Б – 99,990 вес %) или аргона (марки 4,8 – Ar – 99,998 вес.%) при давлении $0,1 - 0,5 \times 10^5$ Па. Для создания вращающегося магнитного поля, необходимого для закручивания подвесной системы на небольшой угол, на средней части корпуса укреплены три пары катушек (рисунок 7(а))

Для проведения измерений испытываемые образцы готовились путем электроэрозионной резки. Из слитка вырезались бруски заданного размера для помещения их в алундовый тигель. В зависимости от исследуемого состава масса образцов составляла от 40 до 70 грамм. В таблице 4 представлены некоторые технологические характеристики проводимых испытаний.

Таблица 4 – Исследовательские режимы и характеристики эксперимента.

Сплав	Диапазон измерений Т, °С	Режим измерения	Материал тигля
Cu-Fe	100 – 1550	Нагрев/Охлаждение	Алунд
ХТН-61 СВС-Ц	100 – 1500	Нагрев/Охлаждение	Алунд
CompoNiAl	100 – 1700	Нагрев/Охлаждение	Алунд

2.7 Переплав ЛШМ методами вакуумно-индукционного плавления.

Для апробации вакуумно-индукционного переплава (ВИП) литых шихтовых материалов, полученных методом центробежной СВС-металлургии, и проведения исследовательских работ по последующей разливке, полученных сплавов была использована ВИ-печь Leybold Heraeus. Данная установка является компактной и относится к классу периодических ВИ-печей (с максимальной массой выплавки слитка до 30 кг). После завершения цикла плавки корпус печи необходимо разгерметизировать, чтобы извлечь изложницу со слитком и загрузить тигель с шихтовыми материалами для выполнения новой плавки. Данная печь имеет вертикально расположенный корпус (рисунок 8), глухое дно и съемную крышку, поднимающуюся гидравлическим приводом и отворачиваемую в сторону. Внутри корпуса расположен индуктор. Изложница устанавливается перед индуктором на подставке. Наклон тигля осуществляется ручным приводом проходящим через боковое отверстие с уплотнением. Такой способ позволяет оператору печи наблюдать за процессом плавки через смотровое окошко и производить разливку, управляя наклоном тигля (скоростью разливки).

В рамках данной работы ВИ-печь (Leybold Heraeus) применялась в качестве установки для проведения исследовательских работ по апробации одностадийного переплава (ВИП) синтезированных СВС-заготовок сплавов (таблица 1) с целью проведения глубокой дегазации металла и удаления остаточных неметаллических включений с последующей разливкой в слиток.

Также на данной установке были проведены экспериментальные ВИ-плавки чистых металлов, представленных в таблице 3, с целью получения сравнительных образцов сплавов с заданным составом (таблица 1).

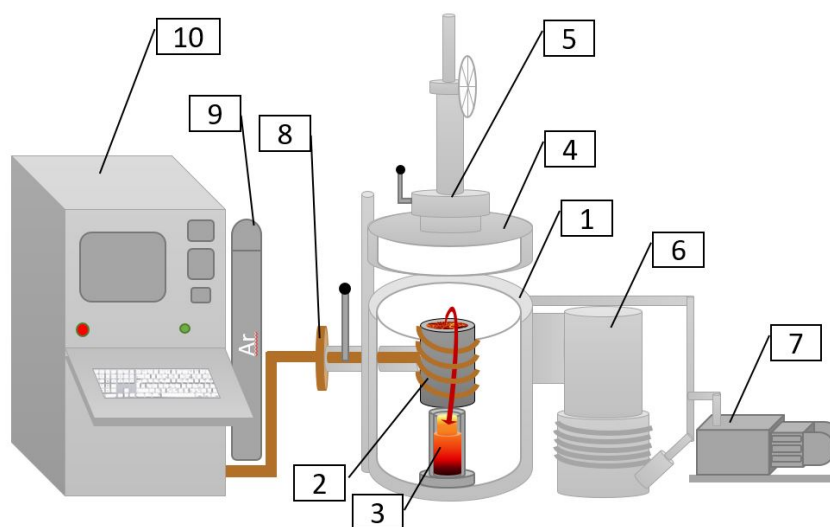
Для каждой изучаемой системы сплавов температурно-временные параметры были исследованы и подобраны экспериментально. Диапазоны оптимальных значений, применяемых в процессе одностадийного ВИП исследуемых сплавов, указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Режимы ВИП исследуемых составов и материал форм.

Сплав	Диапазон $T_{\text{переплава}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{выдержки}}, \text{мин}$	Материал тигля	Материал кристаллизатора
Cu-Fe	1350 – 1500	5 – 10	Алунд	Кварц (графит)
ХТН-61	1300 – 1600	10 – 15	Алунд	Кварц (графит)



(a)



(б)

Рисунок 8 – Внешний вид (а) и общая схема (б) печи ВИП Leybold Heraeus.

(1) – охлаждаемая камера; (2) – индуктор с огнеупорным тиглем; (3) – изложница; (4) – крышка с поднимающимся гидравлическим приводом; (5) – система дозатора с вакуумным шибером и загрузочным устройством; (6) – диффузионный насос; (7) – форвакуумный насос; (8) – охлаждаемый токоподвод; (9) – баллон высокого давления с инертным газом; (10) – высокочастотный генератор и блок система.

Технологически процесс одностадийного переплава ЛШМ, полученных методом СВС-металлургии, выглядел следующим образом. Переплав в индукционной печи происходил путем плавки в алундовом тигле при температурах, указанных в таблице 5, в диффузионном вакууме (10^{-5} Па). Разливка расплава происходила в атмосфере аргона марки ВЧ (99,995 % Ar), которым заполнялась камера индукционной печи перед разливкой до давления $0,1 - 0,4 \times 10^5$ Па.

В случае получения прутковых заготовок данная печь агрегатировалась специальным устройством (рисунок 9), разработанным в НИТУ МИСиС [30], позволяющим получать литые прутковые заготовки (ЛПЗ) из специальных комплексно-легированных сплавов диаметром от 2 до 20 мм посредством вытягивания непосредственно из ванны расплава (рисунок 9).

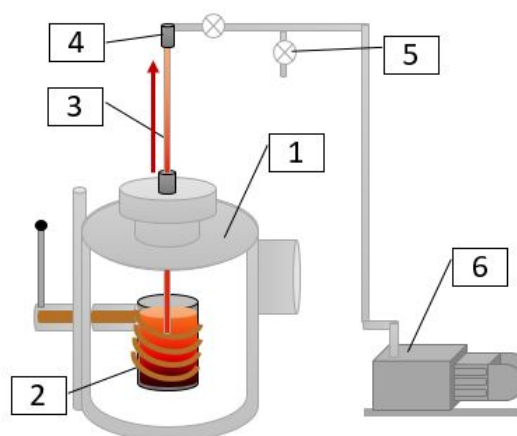


Рисунок 9 – Схематический вид установки «В-ЛПЗ»:

(1) – камера печи; (2) – индуктор с расплавом, (3) – кварцевая трубка $\varnothing 5 - 20$ мм; (4) – специальный термостойкий вакуумный переходник; (5) – система регулировки вакуума, (6) – система создания вакуума.

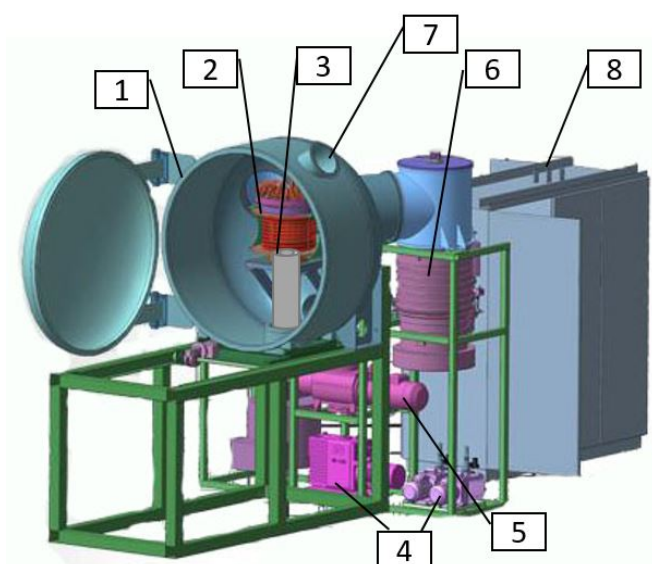
Процесс получения прутков состоял из нескольких технологических операций. В вакуумной индукционной печи по описанным выше режимам проводился одностадийный переплав СВС-заготовок. Далее по достижению необходимой температуры расплава (фиксация происходила термопарой и пирометром Imrac IGA 8-Pro) в рабочую камеру печи вводился инертный газ до атмосферного давления и через вакуумный затвор в расплав опускался конец кварцевой трубки, при этом давление в рабочей камере печи повышалось для создания тока газа, исключающего попадания воздуха в печь. В трубке создается регулируемое разрежение, которое определяет скорость и уровень всасывания металла. После выдержки в течение 5 – 15 сек. необходимого для кристаллизации металла, трубка с металлом извлекалась из расплава. Далее, полученный стержень извлекался из кварцевой трубки.

Для получения длиномерных (до 800 мм) изделий (слоистых электродов) в данной работе была использована вакуумная индукционная плавильная установка ВИПИ-5-18 (рисунок 10) производства фирмы «ВакЭТО» (Россия), относящаяся к классу полунепрерывного действия. Корпус данной печи откатывается (открывается), таким образом появляется доступ к тиглю с

индуктором, который находится на консоли и опорных подшипниках, прикрепленных к стационарной плите (заднему корпусу печи), через которую проходит токоподвод и водоохлаждение индуктора. Данная печь предназначена для выплавки специальных слитков максимальной массой до 40 кг из сплавов на основе железа, никеля, кобальта, ниобия и.др., с температурой плавления до 1850°C. В данной печи управление всеми процессами – индуктором с тиглем (нагрев, скорость поворота при разливке и.т.д.), водяным охлаждением, атмосферой выплавки (откачка вакуума, заполнение инертным газом – Ar) происходит оператором-плавильщиком удаленно с блока управления системой.



(a)



(б)

Рисунок 10 – Внешний вид (а) и общая схема (б) индукционной плавильной установка ВИПИ-5-18.

- (1) – плавильно-загрузочная камера-корпус; (2) – водоохлаждаемый индуктор с огнеупорным тиглем; (3) – установленная изложница-кристаллизатора;
Вакуумная система: (4) – форвакуумные, (5) – бустерный,
(6) – диффузионный насосы; (7) – видовое (стеклянное) окно, (8) – блок управления и источник питания высокой частоты.

Для выплавки слоевого расходного электрода из СВС-сплава CompoNiAl общая загрузочная масса ЛШМ составляла: $m=13,500$ кг. Исследовательская работа по оптимизации режимов одностадийного переплава предварительно синтезированных СВС-заготовок в индукционной плавильной установке ВИПИ-5-18 происходила путем плавления в алундовом тигле в диапазоне температур $1550 - 1650$ °С в диффузионном вакууме (10^{-5} Па). Первоначально для удаления газообразных примесей нерасплавленные слитки ЛШМ выдерживались при температуре $1000 - 1200$ °С в течение $10 - 15$ минут. Разливка происходила при заполненной рабочей камере печи аргонem марки ВЧ ($\text{Ar} - 99,995$ масс. %) до давления $0,25 \times 10^5$ Па. Разливка полученного расплава производилась в заранее подготовленный (рисунок 11) цилиндрический кристаллизатор (изложницу), в котором происходила равномерная кристаллизация слитка. Выбор толщины стенки кристаллизатора подробно изучался в данной работе и будет представлен в исследовательской части диссертационной работы.

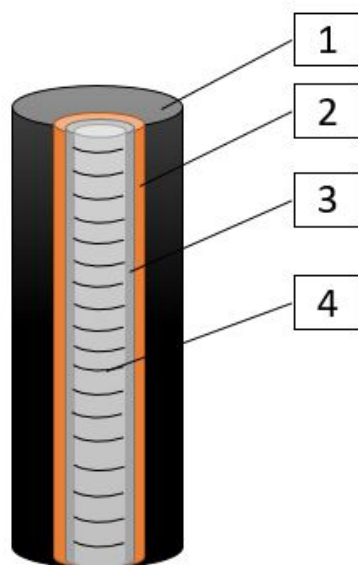


Рисунок 11 – Схематический вид кристаллизатора для разливки слоистого электрода из СВС-сплава CompoNiAl .

- (1) – разъемная графитовая оболочки $\varnothing_{\text{внутр}} 90$ мм; (2) – промежуточный слой просыпки магнезита ППЭ-88; (3) – стальная труба (Сталь20);
- (4) – резьбовые насечки (шаг 3 мм) на внутренней поверхности.

Охлаждение полученного слоистого электрода (слитка) из жаропрочного сплава на основе NiAl и оболочки кристаллизатора осуществляется в камере индукционной печи в атмосфере аргона в течение 3 – 5 часов.

2.8 Плазменное центробежное распыление (ПЦР) расходуемого электрода

2.8.1 ПЦР. Методика распыления. Схема и внешний вид установки.

Метод ПЦР представляет собой распыление литого расходуемого электрода, который вращается вокруг своей оси с определенной угловой скоростью. Схематически процесс формирования микрогранул при ПЦР представлена на рисунке 12.

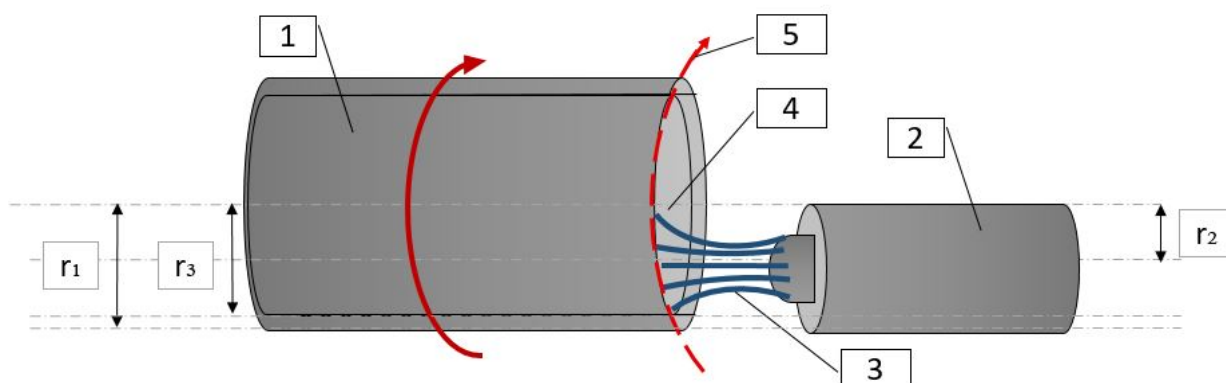


Рисунок 12 – Схематический процесс получения микрогранул, из расходуемого электрода, методом ПЦР.

(1) – расходуемый электрод; (2) – плазмотрон, смещённый и имеющий эксцентриситет r_2 ; (3) – направленная дуга (плазма); (4) – оплаваемый торец электрода; (5) – направление движения расплавленной частицы; r_3 и r_1 – радиусы интерметаллидного сплава и оболочки соответственно.

К торцу вращающегося электрода подается поток тепловой энергии с заданной мощностью от плазмотрона, установленного с эксцентриситетом. Плазменная дуга расплавляет торец вращающегося электрода. В результате

теплового воздействия на торце образуется поверхностная пленка расплава. Далее капли расплава движутся по радиусу, затем отлетают под действием центробежных сил и кристаллизуются в полете по газовой камере. Весь процесс проходит в среде инертных газов (аргон, гелий). Более детальное описание ПЦР электрода применительно к распылению полученного в работе слоевого электрода (в оболочке) изложено в экспериментальной главе №5.

Для получения экспериментальных партий гранул сферической формы из слоевых расходуемых электродов, в настоящей работе использовали установку плазменного центробежного распыления УЦР-6К производства «Электромеханика» (Россия). На рисунке 13 представлен внешний вид и общая схема используемой в данной работе промышленной установки УЦР-6К.

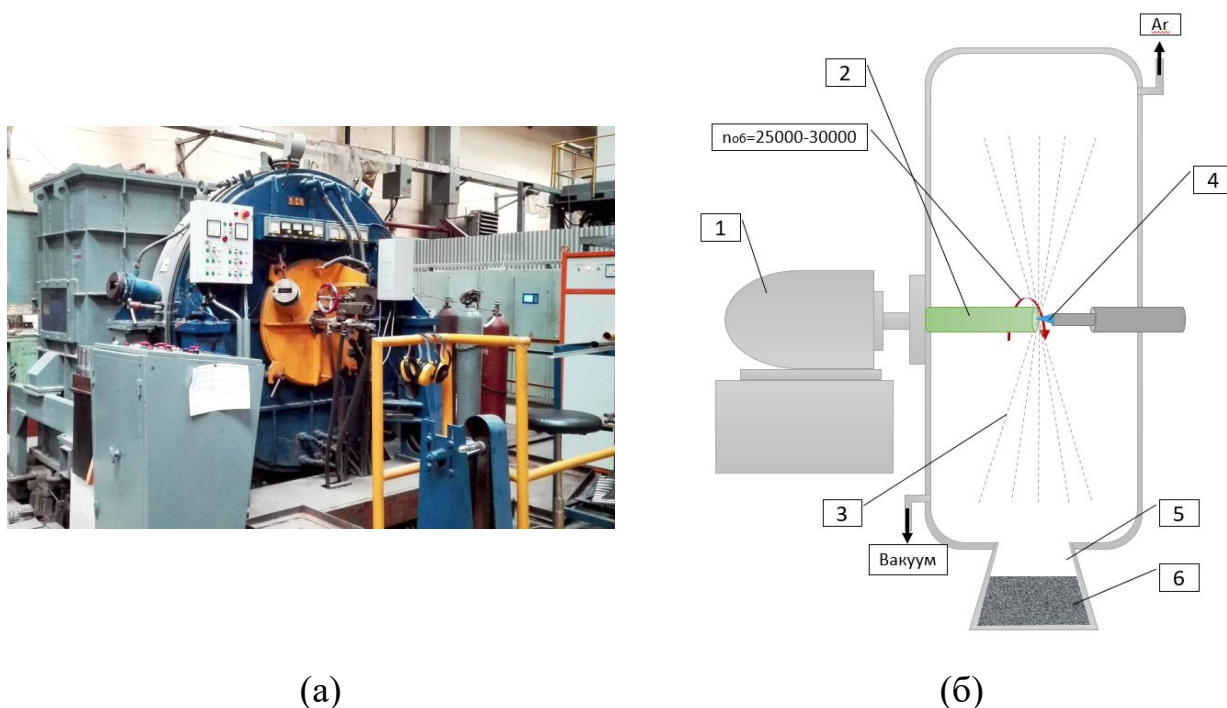


Рисунок 13 – Внешний (а) и схематический (б) вид установки плазменного центробежного распыления (PREP) УЦР-6К.

(1) – двигатель; (2) – распыляемый электрод; (3) – порошок (сферические микрогранулы); (4) – плазменный разряд (дуга); (5) – сборник получаемого материала; (6) – готовый порошок (микрогранулы).

Для выявления оптимальных условий распыления слоевых электродов и получения композиционных микрогранул в ходе исследовательской работы

варьировали два технологических параметра: силу тока дуги на плазмотроне в диапазоне 1100 – 1300 А (не изменяя при этом напряжение на дуге плазмотрона $U = 50$ В) и частоту вращения электрода от 7000 – 25000 об/мин.

2.8.2 Классификационный рассев микрогранул.

Рассев и классификация полученных гранул производились с использованием вибрационного лабораторного сита А30 (Россия), оснащенного стандартным набором сит. Внешний вид установки с набором сит представлен на рисунке 14.



Рисунок 14 – Лабораторное вибрационное сито А30 (Россия).

2.8.3 Измерение гранулометрического состава порошков

Исследование гранулометрического состава гранул проводили с помощью лазерного анализатора размера частиц «ANALYSETTE 22 MicroTec plus» производства компании FRITSCH (Германия). Внешний вид установки приведен на рисунке 15. Испытания соответствуют стандарту ISO 13320.



Рисунок 15 – Analysette 22 MicroTec Plus.

В данной работе насыпную плотность определяли методом с использованием воронки по ГОСТ 19440 – 94 [141]. Сущность метода заключается в измерении массы порошка, который ссыпается из воронки с выходным отверстием 2,5 или 5 мм в емкость (стакан), объемом $V=25 \text{ см}^3$ расположенных друг от друга на расстоянии 25 мм. Насыпную плотность ρ_{as} , гр/см^3 вычисляется по формуле:

$$\rho_{\text{as}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{25} \quad (13)$$

где: m – масса используемого порошка в емкости в (стакане), г;

V – вместимость емкости, см^3 .

Определение текучести осуществлялось с помощью калиброванной воронки по ГОСТ 20899 – 98 [142]. Сущность метода заключается в измерении времени, необходимого для истечения 50 г металлического порошка, через отверстие калиброванной воронки стандартных размеров. Определение текучести проводят на трех испытуемых порциях с дальнейшей записью среднего арифметического значения для полученного результата.

2.8.4 Магнитная и электростатическая сепарация

В процессе ПЦР слоистых $\text{Co}_{100}\text{NiAl}+\text{Fe}$ электродов в общий объем композиционных микрогранул могут попадать гранулы оболочки (железа). Для

отделения магнитных металлических включений от партии гранул используют промышленный магнитный сепаратор, представленный на рисунке 16.



Рисунок 16 – Внешний вид установки для магнитной сепарации.

2.9 Механотермическая обработка

2.9.1 Ковка

Ковку проводили на установке Молот ковочный пневматический С41-250. Данная модель имеет вес падающих частей – 250 (кг), максимальную энергию удара – 5,6(кДж); частоту ударов – 140 (мин^{-1}); двигатель - Y180L-4-B3. Ковка с протяжкой заключается в нанесении последовательных ударов и перемещении заготовки, при этом между бойками во время удара находится только часть заготовки. После каждого обжатия заготовка продвигается на величину, меньшую, чем длина бойка. Для быстрого получения поковок были использованы вырезные бойки, их применение устраняет возможность образования осевых трещин ввиду отсутствия интенсивного течения металла в стороны.

2.9.2 Волочение

Обработка отлитых прутков проводилась на двух типах волочильных станах: С7328/ZF и волочильной машине GRUNO. Станы волочения состоят из основного блока волочения, ванны, посадочной бухты приемной проволоки, станка заточки проволоки, съемного механизма для готовой продукции. Пруток,

проходя через волочильное отверстие, утончается. Длина прутка при волочении возрастает, а объем металла до и после протяжки остается постоянным.

Исходным образцом являлся переплавленный СВС-сплав ($\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$), отлитый в прутки диаметром 8 мм. Конечным продуктом было два вида проволоки с различными степенями деформации и соответственно разными диаметрами: 3 мм и 0,7 мм.

Волочение производилось в два этапа при комнатной температуре. В качестве смазки при прохождении материала через фильеру использовали водный раствор графита (С) с раствором нашатырного спирта ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), называемый аквадаг.

На первом этапе для получения проволоки диаметром 3 мм использовали волочильную машину горизонтального типа модели C7328/ZF, мощностью 21 KW.

В качестве инструмента использовали твердосплавные фильеры с диаметром отверстия от 0,1 до 0,5 мм. Суммарно было совершено тридцать проходов через фильеры со скоростью 2,5 – 3,0 м/с.

На втором этапе волочение проводили на машине GRUNO с использованием алмазных фильер с диаметром отверстия от 0,05 до 0,5 мм. Суммарно совершено двадцать четыре прохода через фильеры для достижения конечного размера – 0,7 мм.

2.9.3 Обработка поверхностей прутковых заготовок

Полученные после одностадийного ВИ-переплава литые прутковые заготовки подвергались обработки поверхности от окалины, а также производилось выравнивание имеющейся конусности на выплавленных слитках. Обработка проводилась на установке ленточного бесцентрового шлифования (рисунок 17) с постепенным повышением абразивного зерна.



Рисунок 17 – Внешний вид установки Grit GH150.

Заготовка размещалась между абразивной поверхностью ленты и ведущим валом, а нижняя ее часть опиралась на специальный поддерживающий нож. Скорость вращения ведущего вала составляет 1 – 20 об/мин. Обработка осуществляется движущейся с большой скоростью лентой, покрытой слоем абразива и натянутой между двумя роликами: приводным и натяжным. В зависимости от материала обрабатываемой прутковой заготовки параметры могут изменяться в следующих пределах: $V_{\text{ленты}} = 8 - 40$ м/с; удельное давление от до 2×10^5 до 3×10^5 Па, зернистость абразива от 40 мкм для грубой обработки до 1000 мкм для чистового шлифования.

2.10 Исследовательское оборудование

2.10.1 Исследование микроструктуры и РФА

Микроструктуру литых материалов на различных стадиях исследований проводили на электронном сканирующем микроскопе S-3400N (SEM) (Hitachi, Япония), оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN (EDS).

Прецизионные исследования микроструктуры и морфологии структурных компонентов и микроанализ исследуемых гетерогенных сплавов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55» оснащенной приставкой

микроанализа INCA Energy 350 XT фирмы Oxford Instruments. Данный микроскоп способен проводить анализ в точке, анализ вдоль произвольно заданной линии, анализ по произвольно заданной площади, анализ по массиву точек, построение карт распределения элементов по поверхности образца, идентификацию фаз. Увеличение 12 – 1000000. Ускоряющее напряжение 0,02 В – 30 кВ. Ток зонда 4 – 20 пА.

Изучение структуры малоразмерных структурных компонентов сплавов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на приборе JEM-2100 производства JEOL (Япония). Фольги ТЕМ были подготовлены на высокоточной системе PIPS II для двухионного травления (Gatan, США).

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновских дифрактометрах «Ultima IV» (Rigaku, Япония) и «Дифрей» («Научные приборы», Россия) с использованием излучения $\text{Co} - \text{K}\alpha$ при $2\theta = 100\text{--}140^\circ$;

2.10.2. Элементарный анализ

Химический (элементарный) состав исследуемых образцов сплавов на всех этапах работы исследовался с помощью искровых оптико-эмиссионных спектрометров Q2 ION и Q8 MAGELLAN, OBLF, предназначенных для проведения элементного экспресс анализа сплавов на основе Cu, Fe, Al, Ni, Co и.т.д. Аналитический диапазон спектрометров перекрывает все основные примеси и легирующие элементы. Прибор функционирует на основе CCD-преобразователей электрических импульсов.

Анализ исследуемых сплавов проводили следующим образом: образец с ровной поверхностью размещали на искровой стол и включали прибор. Спустя 20 – 30 секунд пользователю предоставлялся отчет о находящихся в сплаве химических элементах и их концентрации. Именно экспресс анализ позволял оперативно контролировать количество и концентрацию целевых элементов в сплаве и при необходимости корректировать состав исследуемых сплавов.

2.10.3 Измерение содержания примесей азота, кислорода и углерода

Содержание газовых примесей синтезированных СВС сплавов и отлитых готовых материалов проводили на анализаторе ТС – 436, предназначенном для анализов металлов, сплавов и неорганических материалов с большой точностью.

Принцип действия анализатора ТС – 436 - восстановительное плавление образца в импульсной печи сопротивления в токе инертного газоносителя. Кислород определяют по количеству образовавшейся двуокиси углерода методом инфракрасного поглощения. Выделившийся азот определяют детектором по теплопроводности.

Углерод определяли на автоматическом анализаторе серы и углерода CS-230 IN фирмы LECO, сжигая образцы в высокочастотной индукционной печи в потоке кислорода с последующим анализом образующихся газообразных соединений.

2.10.4 Анализ неразрушающего контроля

Полученные конечные изделия (прутки сплава Cu/Fe и ХТН-61-СВС-Ц) в данной экспериментальной работе исследовались на предмет наличия дефектов (трещин) и различных неметаллических включений с помощью системы ультразвуковой дефектоскопии. При формировании отлитых слоевых (NiAl-Сталь) расходоуемых электродов, ультразвуковой анализ был применен в качестве способа определения величины размыва (оплавления) внутренней части стенки трубы кристаллизатора.

Установка для анализа неразрушающего контроля представляет собой комплексный набор оборудования (рисунок 18) для проведения исследования, состоящего из ультразвукового дефектоскопа УСД-60 фирмы Kropus (Россия), системы автоматического прохождения датчика по длине исследуемого образца и ПК для обработки данных. Следует отметить, что данная установка была спроектирована и изготовлена при активном и непосредственном участии автора.

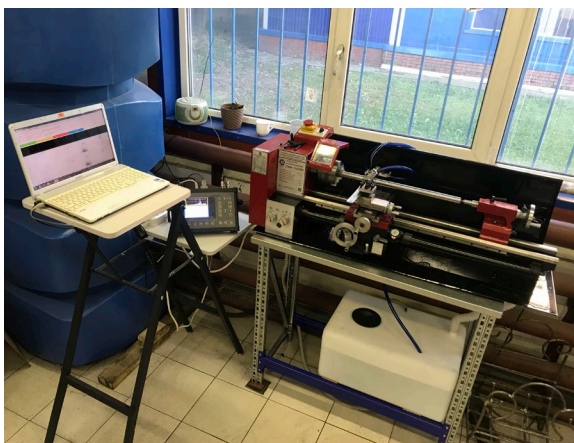


Рисунок 18 – Внешний вид установки анализа неразрушающего ультразвукового контроля целостности цилиндрических образцов.

Дефектоскоп предназначен для проведения контроля и определения размера внутренних и поверхностных дефектов труб, прутков и других изделий, диаметром от 2 до 150 мм, а так же для измерения толщины покрытий, оболочки, определения электропроводности и других физических свойств материалов. Прутки диаметром менее 60 мм контролируют на частоте УЗК 5 МГц, а прутки диаметром более 60 мм – на частоте УЗК 2,5 МГц. При определении дефектов и трещин в материалах с крупнозернистой структурой используют более низкие частоты. Скорость сканирования датчика по поверхности прутка составляет 0,5 – 2 см/с.

2.10.5 Исследование механических свойств

Испытания сплава ХТН-61-СВС-Ц при деформационной осадке проводили на универсальном динамометре «Instron 300LX» с дополнительной печью для нагрева до 1200 °С. Экспериментальные работы проводили при температурах 950, 1000 и 1050 °С со скоростью деформации $10^{-1} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Образцы диаметром 10 мм для деформации вырезали на электроискровом станке.

Микротвердость по Роквеллу измеряли с помощью универсального Твердомера Instron Wilson Hardness RB 2000 в соответствии с ГОСТ 9013-59 [143].

ГЛАВА 3. АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СТАДИИ СИНТЕЗА СПЛАВА МЕТОДАМИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ВИП НА МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ $\text{Cu}_{70}/\text{Fe}_{30}$ С НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ КОМПОНЕНТАМИ.

Введение

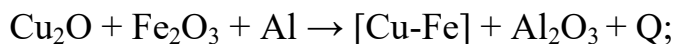
Согласно фазовой диаграмме [144], сплавы медь-железо имеют низкую (ограниченную) растворимость и их можно охарактеризовать, как систему с несмешивающимися компонентами (НК) [117,188]. Сплавы с НК имеют простой фазовый состав из практически чистых компонентов, составляющих сплав. Данное обстоятельство определяет значительный практический интерес к этим сплавам. При оптимально подобранной технологии их получения возможно получить конечный продукт, сочетающий свойства чистых компонентов сплава в необходимой для практического применения соотношением и структурным распределением компонентов. Например, в сплавах Cu-Fe диамагнитная медь обладает высокими значениями электропроводности и теплопроводности, а ферромагнитное железо – повышенными по сравнению с медью прочностными характеристиками. Можно представить, что при определенном образом организованной структуре сплава возможно получить либо гетерофазный сплав, обладающий высокой электропроводностью и теплопроводностью меди с повышенными прочностными свойствами железа, либо – магнитотвердый материал с пластичностью меди. Анализ литературных данных в Главе №1 показал, что материалы на основе системы Cu-Fe широко изучаются в мире для применения в качестве магнитожёстких материалов [120 – 124, 186]. В данной работе представляло интерес апробировать на двухкомпонентной системе (модельном сплаве) предлагаемую технологическую цепочку получения литого гетерофазного сплава (конечный продукт). Для выхода на необходимые служебные свойства в данных системах сплавов [123, 189] ставилась задача получения определенной дисперсности структурных выделений на основе Fe и равномерности их распределения по всему объему медной матрицы. На

заключительном этапе после МТО ставилась задача получить гетерофазный сплав, где структурные выделения на основе Fe имели бы форму эллипсоидов.

3.1 Синтез модельного сплава на основе Cu/Fe методами СВС-металлургии.

Для синтеза литого сплава Cu-Fe были использованы порошковые компоненты оксидов Cu, Fe а также Al в качестве металла восстановителя. Характеристики и марка исходных порошковых компонентов представлены в таблице 1 (глава 2).

Химическую схему синтеза сплава можно представить, как:



где весовая доля компонентов подбирается, исходя из результатов расчетов массового баланса закладываемых компонентов смеси и фактического анализа состава сплава.

3.1.1 Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения СВС-смеси.

Предварительно, для оценки температуры горения составов в системе Cu-Fe был проведен термодинамический анализ при помощи специализированного программного комплекса Thermo [133], также был проведен предварительный термодинамический расчет адиабатической температуры горения исследуемой системы для различного соотношения компонентов Fe/Cu.

Графические данные проведенных расчетов представлены на рисунке 19. Видно, что расчетная адиабатическая температура горения исследуемой системы для различного соотношения компонентов Fe/Cu остается на высоких значениях во всем исследуемом диапазоне (выше 2500 °C), что заметно превышает температуры плавления исходных и конечных компонентов. Все компоненты сплава находятся в жидком агрегатном состоянии, что позволит получать продукты в литом состоянии. Изменение состава исходной смеси не приводит к заметному росту доли газовых продуктов (G_i).

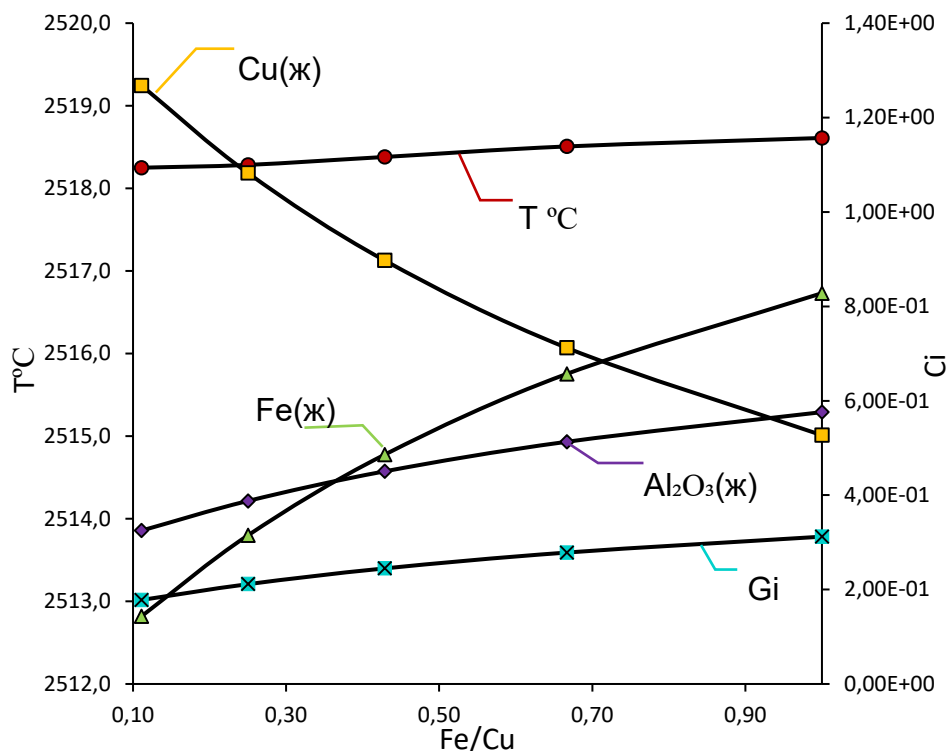


Рисунок 19 – Результаты термодинамического анализа температуры горения и состава продуктов горения при варьировании соотношения компонентов в синтезируемом сплаве в режиме горения.

В предварительной серии экспериментов была исследована возможность получения методом СВС металлургии литых сплавов с различным соотношением компонентов Fe/Cu. Было выявлено, что в диапазоне изменения концентраций железа от 20 до 50 % формировались литые продукты горения. Однако, после поперечной разрезки все слитки имели газовые включения. Очевидно, что для получения плотных слитков необходимо было оптимизировать состав и условия синтеза.

Для последующих экспериментальных исследований был выбран состав Cu – 70% / Fe – 30% масс.

Как ранее уже отмечалось, что одним из самых мощных инструментов управления формированием макро и микроструктуры при СВС литых металлических материалов является воздействие перегрузки [3, 12 – 15, 132]. Поэтому для получения гетерофазного сплава с равномерно распределенными и

не соприкасающимися между собой частицами железа в медной матрице были проведены исследования по влиянию уровня создаваемой перегрузки на формирование структуры и состава исследуемого сплава.

3.1.2 Влияние центробежного воздействия на формирование структуры и состава синтезированного сплава на основе $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.

По методике, описанной в пункте 2.4 главы 2, была проведена серия экспериментов по синтезу выбранного сплава ($\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$) при различных экспериментальных условиях. Результаты влияния перегрузки на основные макрокинетические параметры процесса синтеза сплавов представлены на рисунке 20.

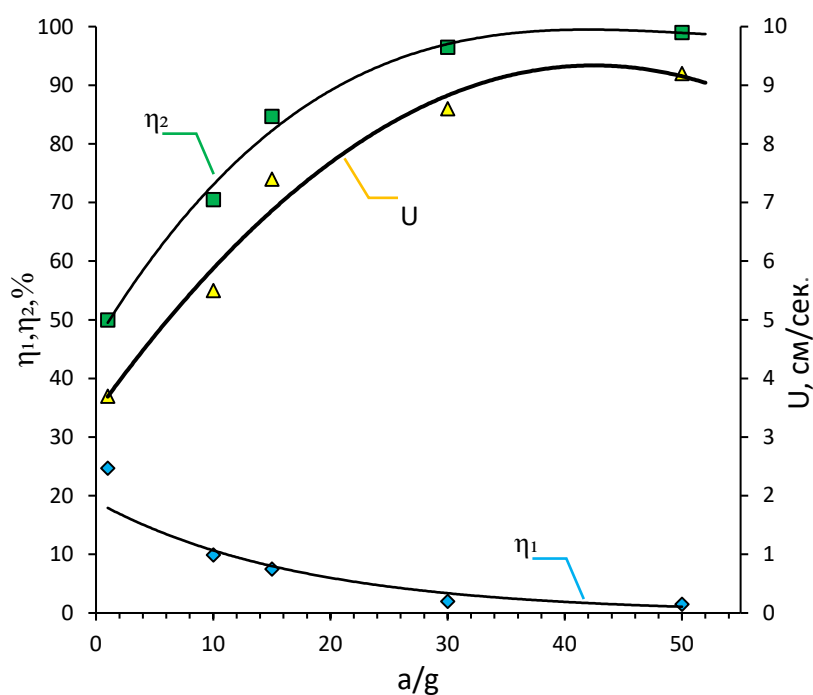


Рисунок 20 – Влияние перегрузки (a/g) на скорость горения (U), разброс смеси (η_1) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2)

Визуальный анализ образцов сплава, синтезированных в исследуемом интервале значений от 1 до 50g показал, что все они имели литой вид. При этом сравнительный анализ масс полученных образцов выявил, что слитки синтезированные при перегрузке более чем 30g обладали массой, близкой к

расчетной (~ 98 мас.%), а разброс смеси (η_l) в процессе горения не превышал 1,5 масс. %. Компьютерный анализ видеоматериала, полученного в процессе горения образцов, показал существенное увеличение скорости горения (U) от 4 до 9 см/с по мере повышения значений перегрузки. Наиболее интенсивное увеличение скорости наблюдалось в интервале значений перегрузки от 1 до 30g.

Внешний вид полученных образцов сплава при различных значениях перегрузки представлен на рисунке 21. Видно, что при малых значениях g (менее 15g) сплавы имеют нечетко оформленную геометрическую форму. Вследствие неполного протекания процесса фазоразделения для таких образцов наблюдалось затруднительное отделение металлической (целевой продукт) и оксидной фаз (оксид алюминия) и, как следствие, верхняя часть полученных слитков имела не сплошное слоистое покрытие из корунда. После разрезки полученных слитков на поперечном срезе были также заметны газовые включения (газовые пузыри) (рисунок 22(а)).



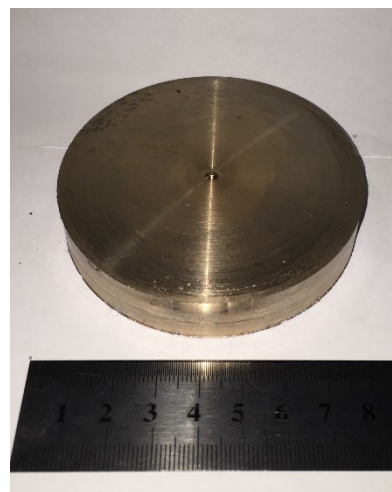
1g 10g 15g 30g 50g

Рисунок 21 – Внешний вид полученных образцов сплава при различных значениях перегрузки.

В отличие от образцов, синтезированных в условиях действия перегрузки ниже 30g, слитки, полученные при 50g, имели сплошной вид и не имели явно выраженных дефектов макроструктуры (рисунок 22(б)).



(a)



(б)

Рисунок 22 – Внешний вид синтезированных образцов сплава Cu-Fe

(a) при 15g, (б) при 50g.

Исходя из полученных данных можно сделать заключение, что оптимальной областью получения для исследуемого сплава методами центробежной СВС-металлургии является воздействие перегрузки $50 \pm 5g$.

Таким образом, для последующих исследований синтезированного сплава были выбраны именно слитки, полученные при 50g. Образцы, полученные при заданной перегрузке, имели литой вид и бездефектную структуру. Эти образцы были подвергнуты в дальнейшем исследованию микроструктуры.

3.1.3 Анализ микроструктуры сплава $Cu_{70}Fe_{30}$, синтезированного методом СВС.

После проведения работ по синтезу СВС-сплава представляло интерес провести структурные исследования полученных материалов. Микрофотографии структуры (SEM) при различных увеличениях представлены на рисунках 23 и 24.

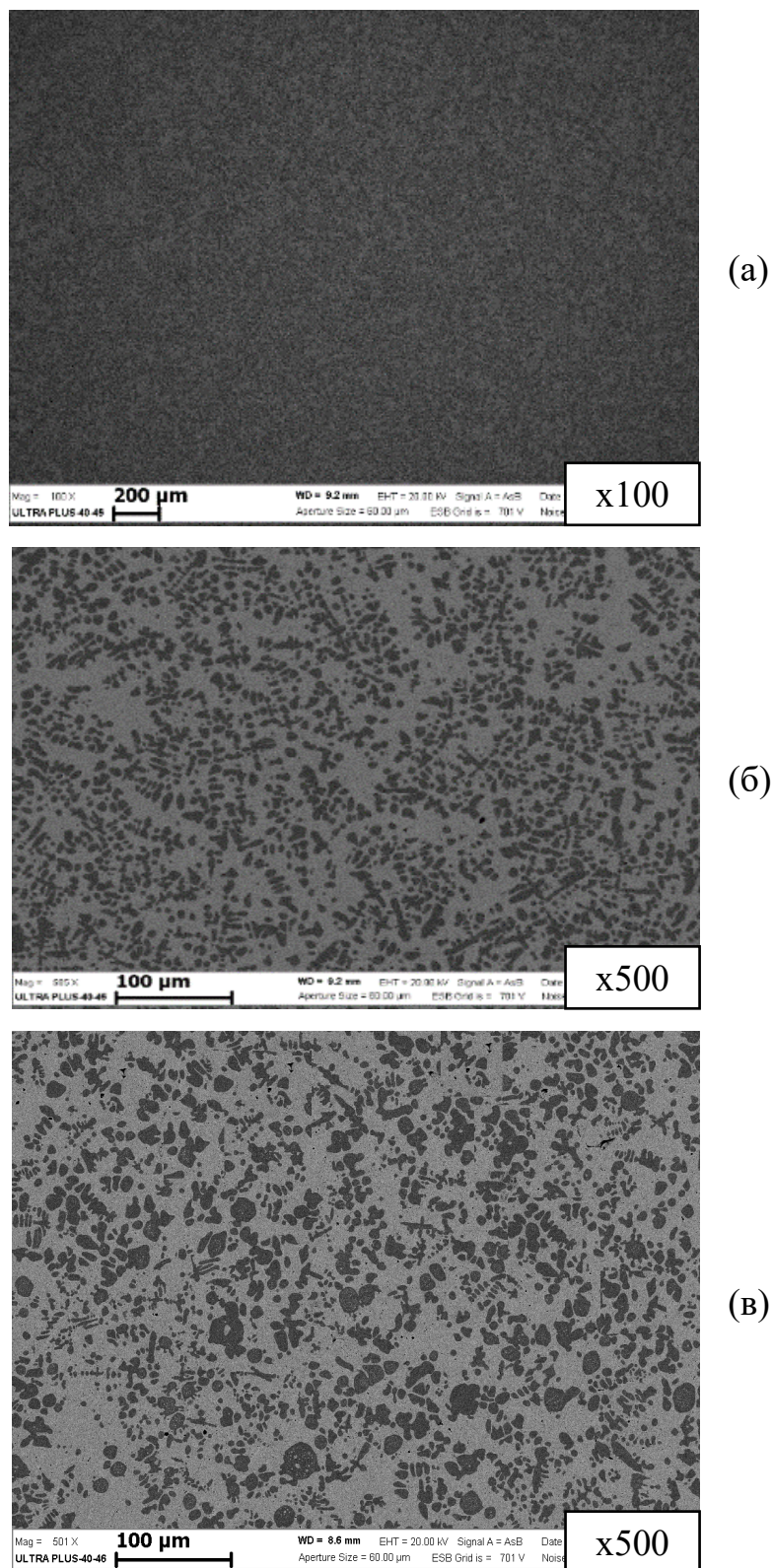


Рисунок 23 – Микроструктура сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$, полученного методом СВС-металлургии при разном увеличении (а,б) в поперечном и в продольном (в) срезе.

Анализ структуры при малых увеличениях (рисунок 23(а)) показал, что сплав имеет выраженную дисперсную структуру с равномерным распределением структурных составляющих – каплевидных частиц железа (Fe) в медной (Cu) матрице (прямая “эмульсия”). Исследование микроструктуры СВС сплава при большем увеличении (рисунок 23(б, в)) выявило, что частицы железа (Fe) внутри объёма также имеют выделения округлой формы, предположительно состоящие из твердого раствора на основе Cu (обратная “эмульсия”).

Микроанализ СВС сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ (рисунок 24(а)) и распределение элементов по структурным составляющим (рисунок 24(б)) подтвердили наличие дисперсных выделений различного уровня, причем как в медной (Cu) матрице, так и в диспергированных частицах, состоящих из железа (Fe).

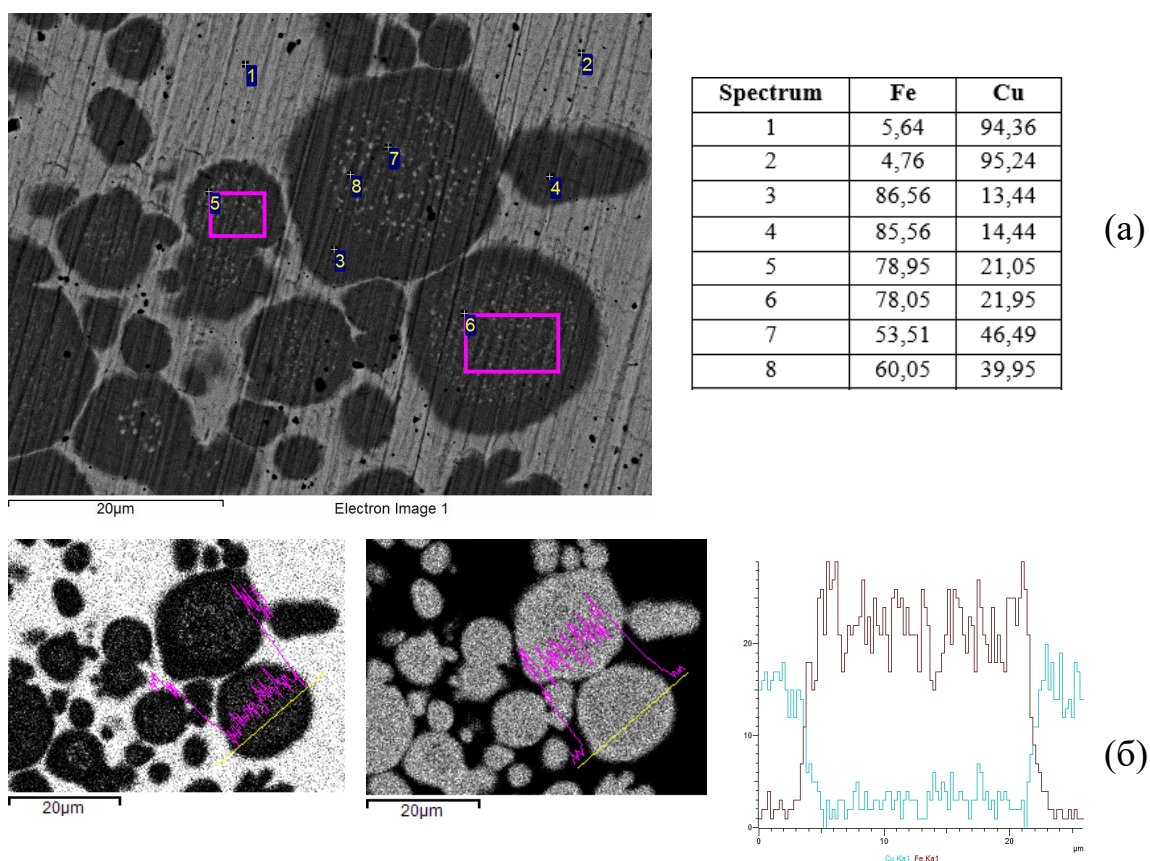


Рисунок 24 – Микроанализ (EDS) СВС сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ (а) и содержание элементов в выделенной области (б).

Следует отметить, что микроанализ локальных областей сплава всегда выявляет наличие обоих компонентов в зоне анализа. Учитывая малую взаимную растворимость компонентов [117,188] сплава, этот результат представляется несколько необычным. Для объяснения такого результата были проведены дополнительные исследования по изучению тонкой микроструктуры синтезированного СВС сплава методами ТЕМ.

Полученные данные представлены на рисунке 25. Видно, что во всем объеме матрицы, помимо наблюдаемых ранее (рисунок 23) дисперсных выделений микронного уровня, наблюдаются сферические выделения наноразмерного уровня. Именно их наличие и объясняет наличие Fe при микроанализе областей матрицы (спектр 1 и 2, Рисунок 24(а)).

Анализ полученных микроструктур (рисунок 25) позволяет сделать заключение о формировании в СВС сплаве мультимодальной, иерархической структуры, состоящей из трех уровней:

- Первый уровень (рисунок 25(а)) формирует равномерное распределение каплевидных железных частиц (прямая эмульсия) со средним размером 10 – 30 мкм в медной матрице по всему объему исследуемого образца. На рисунке 25(б) представлен подготовленный, вытравленный образец для проведения анализа ТЕМ;
- Второй уровень формирует выделения меди (обратная эмульсия), наблюдаемые внутри каплевидных выделений частиц железа с размером структурных составляющих в интервале 200 – 400 нм (рисунок 25(в));
- Третий уровень формируют наноразмерные выделения железа в медной матрице размером 20 – 30 нм. (рисунок 25(г,д)). Следует отметить, что эти выделения также наблюдаются и в объеме медных частиц (рисунок 25(г)), формируемых на втором уровне (рисунок 25(д)).

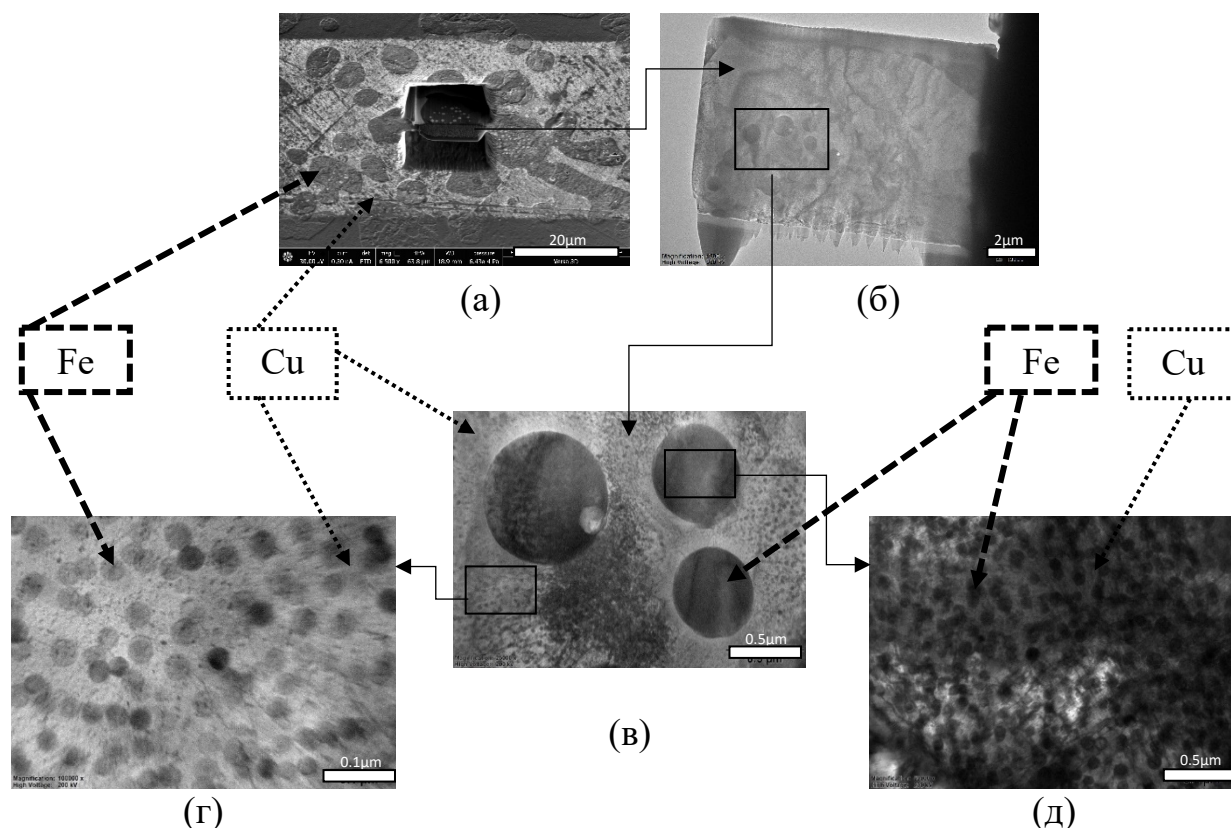


Рисунок 25 – Микрофотография структуры СВС-сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$:

(а) – фотография области подготовки пленки; (б) – фотография подготовленной для проведения исследования (ТЕМ) пленки; (в–д) – фотографии микроструктуры в различных областях исследуемого образца.

Следует отметить, что выявленные морфологические особенности не характерны для сплавов этой системы. Многоуровневая иерархическая структура таких сплавов впервые обнаружена именно на сплавах, полученных методом СВС. Данный результат можно связать с особенностями СВС-металлургии. Температура горения СВС смеси составляет $\sim 2500^\circ\text{C}$. Такая высокая температура расплава, недостижимая для вакуумных электропечей обеспечивает повышенную взаимную растворимость Cu и Fe. Затем, на стадии кристаллизации, по мере снижения температуры расплава и снижения предела растворимости происходит выделение меди в виде дисперсных частиц наноразмерного уровня.

В отличие от микроструктурных исследований рентгеноструктурный фазовый анализ (XRD) полученных слитков не выявил заметных отличий синтезированного СВС сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ и показал присутствие двух фаз: Fe и Cu. Характерная дифрактограмма СВС сплава представлена на рисунке 26.

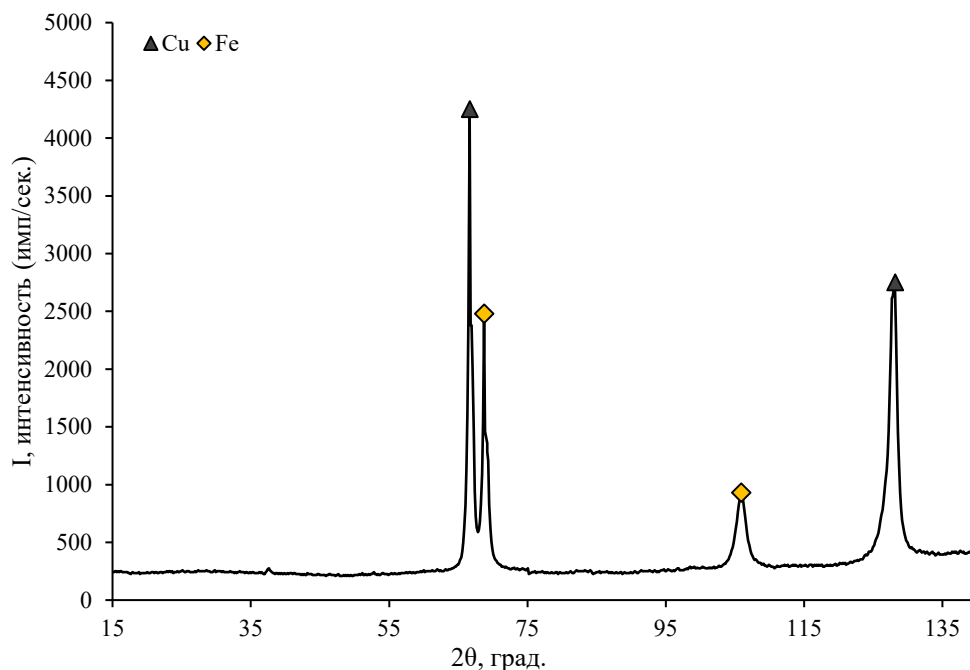


Рисунок 26 – Дифрактограмма с поверхности образца СВС сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.

3.2 Механотермическая обработка (ковка) СВС-слитка.

Ковка отливок при повышенных температурах является базовым и частоприменяемым в металлургии способом воздействия на структуру и свойства металлических материалов. Поэтому, на следующем технологическом этапе предполагалось провести исследования по поиску дополнительных инструментов по обработке синтезированных сплавов с целью достижения необходимой дисперсности и обеспечения изотропии ферромагнитных частиц Fe в матрице Cu. Для достижения необходимой изотропии частиц планировалось изменить форму СВС-заготовки, делая из нее прутки 5 – 6 мм для последующего волочения через набор фильер до конечного диаметра проволоки 0,7мм. Однако, уже на этапе ковки, при деформации СВС-образец сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ начал

разрушаться (рисунок 27). Трещины на поверхности поковок в виде продольных и поперечных расслоений наблюдались невооруженным глазом.



Рисунок 27 – Развалившийся образец СВС-сплава послековки.

Данные дефекты относятся к неисправимым и могут возникать вследствие разного рода причин [145]. От наличия неметаллических включений до неправильного выбора режимов предварительной механо-термической обработки. Однако, анализ на наличие газовых примесей в синтезированных СВС-заготовках показал присутствие, в значительной мере, примесного кислорода (O_2) – 0,046 и азота (N_2) – 0,0021 масс. %. Анализ литературы [48 – 53] говорит о том, что наличие газовых примесей значительно влияет на качество металлических изделий и, в частности, на пластические свойства сплавов при проведении механотермической обработки. Также, возможно не до конца очищенная поверхность синтезированных слитков от отделяющегося после синтеза оксидной фазы на основе Al_2O_3 являлась инициатором появления трещин и неметаллических включений в прокованном слитке при механотермической обработке.

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о невозможности использования полученного СВС сплава непосредственно для МТО. Очевидно, что необходим поиск новых технологических решений.

3.3 Выплавка образцов сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ методом ВИ-плавления и сравнительный анализ микроструктуры с СВС сплавом.

В главе 1 было описан ряд исследовательских работ по получению сплавов Cu/Fe [118 – 124]. Одним из самых часто применяемых в промышленности является метод вакуумно-индукционной плавки из чистых, шихтовых металлов [119].

С учетом обнаруженных и описанных выше структурных особенностей полученного СВС-сплава представляло интерес провести сравнительный анализ по морфологии структурных составляющих слитка СВС и сплава, полученного после ВИ-плавления. Характеристики исходных компонентов для проведения экспериментальной ВИ-плавки приведены в таблице 3.

Однако, для исследуемой системы сплава Cu-Fe с взаимно нерастворимыми компонентами друг в друге оказалось все гораздо сложнее. Внешний вид образца сплава, полученного методом ВИ-плавления представлен на рисунке 28.



Рисунок 28 – Внешний вид образца Cu-Fe сплава, полученного методом ВИ-плавления.

Исследования микроструктуры сплава методами электронной микроскопии (рисунок 29(а)) выявили неоднородность по составу и размеру структурных составляющих сплава в объёме образца.

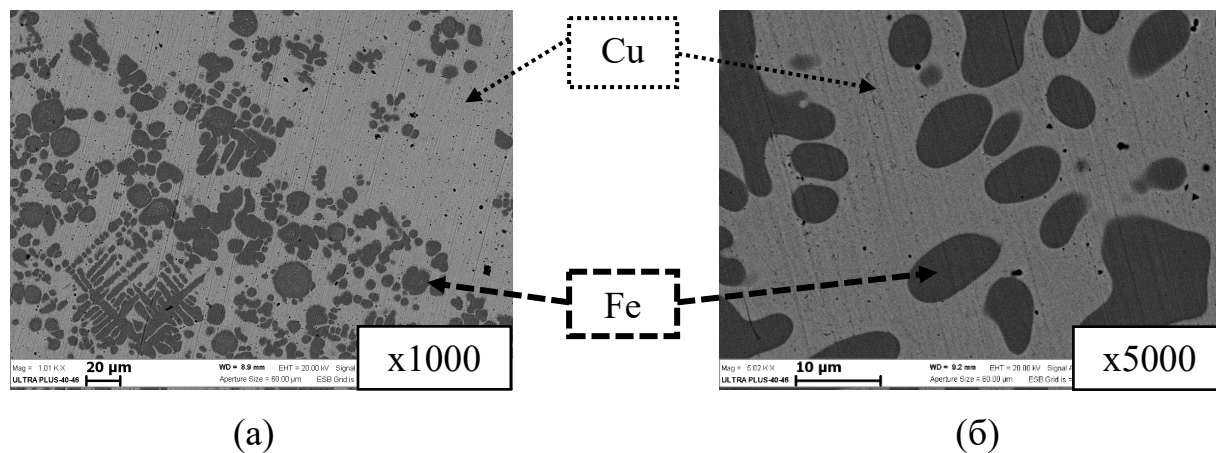


Рисунок 29 – Микроструктура образцов сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ (а, б) при различном увеличении, полученного методом ВИ-плавления.

Анализ структуры при малых увеличениях (рисунок 29(а)) показал, что сплав имеет дисперсную структуру, но наблюдается выраженная неоднородность распределения частиц Fe в материале матрицы (Cu). При большем увеличении (рисунок 29(б)) отчетливо видно, что материал состоит из двух фаз с явной заметной границей раздела между ними (частицы Fe и матрица на основе Cu).

Можно сделать заключение, что, применяя традиционный метод сплавления и кристаллизации, не удастся получить требуемую нам в изначальной задаче микроструктуру с равномерным распределением компонентов по объему и заданной дисперсностью структурных составляющих в сплавах. Кроме того, следует отметить, что исследование структуры на нескольких образцах выявило, что структура исследуемого сплава плохо воспроизводится от плавки к плавке.

В связи с этим, представляло интерес использовать уже имеющиеся СВС слитки с равномерным распределением структурных компонентов сплава и провести одностадийный переплав СВС-сплава ($\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$) с целью его дегазации

и последующее отливки в виде длинномерного стержня. Однако, на этапе переплава важным моментом является сохранение оригинальной структуры СВС-сплава, либо частичное (приближенное) воспроизведение полученной ранее, равномерно распределенной, мелкозернистой структуры. Для этого необходимо подобрать оптимальные режимы плавки, опираясь на структурночувствительные параметры сплава при ВИП.

3.4 Исследование металлического расплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ в области $T_{\text{пл}}$.

Для выбора оптимальных температурно-временных параметров при ВИП исследуемого сплава, представляло необходимым провести исследования изменения структуры сплава вблизи линий солидус и ликвидус.

Для проведения таких исследований был использован высокотемпературный исследовательский комплекс измерения вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР). Режимы и методика исследования описана в главе 2.

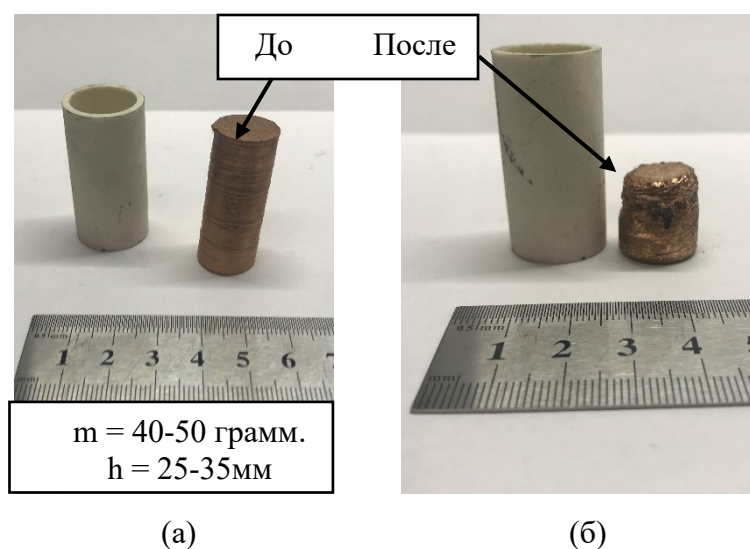


Рисунок 30 – Внешний вид (а) вырезанного для анализа $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ сплава из СВС-слитка и слиток (б) после проведения эксперимента на установке ВИК-ВМР.

Экспериментальные образцы для проведения исследований на ВИК-ВМР представляли собой вырезанные из слитка цилиндры сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ от 40 до 50 г, диаметром 15 мм (рисунок 30(а)).

Внешний вид полученного литого образца после проведения эксперимента на ВИК-ВМР представлен на рисунке 30(б). Наблюдаемое изменение высоты образца связано с изменением его формы в процессе плавки в тигле, так как внутренний диаметр керамического тигля был несколько больше ($\varnothing_{\text{внутр}} 17\text{мм}$) исходного диаметра образца. Общая убыль по массе образца в процессе проводимых плавов не превышала 0,08 %, что составляло на уровне погрешности.

3.4.1 Исследование корреляционной зависимости декремента от T .

Таким образом, в процессе проведения эксперимента были изучены области от начала нагрева образца СВС – $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ до его полного плавления, а также проведен сравнительный анализ с аналогичным составом, выплавленным ранее методом ВИ-плавления. Результаты представлены на рисунке 31.

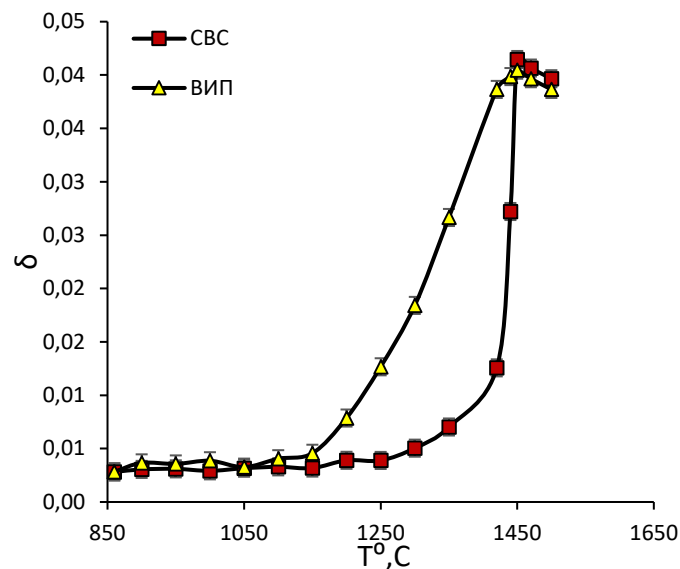


Рисунок 31 – Экспериментальный график зависимости температуры от логарифмического декремента для системы $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$, полученных разными методами (СВС и ВИ-плавления).

Экспериментально установлены точные значения температуры полного растворения железа в медной матрице. Для обоих сплавов они составляли – $T_{\text{расплав}} = 1450 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

В зоне двухфазной области автором было зафиксировано интересное явление. Образец, полученный методом ВИ-плавления имел $T_{\text{sol. (ВИП)}} = 1180 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$. При последующем нагреве происходило постепенное увеличение декремента затухания, что соответствует растворению железа в медной матрице. Полученные данные находятся в полном соответствии с диаграммой состояния системы Cu-Fe [144]. Интерес представляет сплав, полученный методом СВС-металлургии. Из зависимости декремента (рисунок 31) следует, что появление жидкой фазы и растворение в ней железа происходит на $100 - 120 \text{ } ^\circ\text{C}$ больше – $T_{\text{sol. (СВС)}} = 1280 - 1300 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Далее наблюдается значительный рост декремента и последующее плавление.

Исследуемый факт является следствием полученной мультимодальной, иерархической микроструктуры (рисунок 25) синтезированного сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ методом СВС-металлургии. Одним из предположений, объясняющим полученные данные, может служить то, что в процессе плавления матрицы состоящей из меди, образуется некий каркас из набора наноразмерных частиц Fe и Cu, при котором сила поверхностного натяжения этих оплавливаемых частиц не дает им сплавляться.

Очевидно, что, меняя температурно-временные параметры, можно управлять формированием микроструктуры исследуемого сплава.

Поэтому, задачей следующего этапа (экспериментальной апробации и получения слитка с требуемой микроструктурой) является быстрое охлаждение (разливка в слиток или вытягивание в стержень и.т.д.) сплава в диапазоне температур до полного растворения частиц железа в Cu матрице ($T = 1350 - 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$), с целью сохранения наноразмерных, неагломированных частиц железа.

3.5 Получение готового продукта из сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ в виде прутка (проволоки).

Следующим этапом исследовательской работы для сплава СВС – $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ был металлургический переплав и последующее получение необходимого изделия в виде прутка с ровной (без окалины) поверхностью для дальнейшей механотермической обработки – волочения. Было решено отказаться от разливки в слиток по двум причинам:

- минимизировать затраты и исключить ковку из технологического процесса получения конечного изделия;

- основываясь на проведенной исследовательской работе (пункт 3.4), для достижения конечной цели (воспроизведение при переплаве исходной СВС-микроструктуры) необходимо произвести быстрое охлаждение от заданного интервала $T_{\text{переплава}} = 1350 - 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Предварительно был проведен теоретический расчет скорости охлаждения цилиндра при вытягивании его в кварцевую трубку.

3.5.1 Расчет скорости охлаждения при кристаллизации сплава в момент вытягивания его из ванны расплава в кварцевый кристаллизатор.

Для применения решения уравнения теплопроводности при охлаждении цилиндра (глава 2.4) прежде всего следует оценить коэффициент теплопередачи α для данной технологии получения образцов, т.к. решение задачи предполагает граничные условия третьего рода. Теплоотвод при охлаждении взятого из печи расплава происходит за счет излучения и в результате теплопроводности через атмосферу. Учитывая прозрачность кварцевого пробозаборника, малую теплопроводность кварца $\lambda = 1$ и то, что коэффициент теплопередачи для таких условий охлаждения (в атмосфере безпринудительной циркуляции) $\alpha = 30$, можно предположить, что теплоотвод определяется уравнением Стефана – Больцмана для теплового потока q :

$$q = \sigma T^4 \quad (14)$$

Применение формулы (14) к решению уравнения (2) изменит вид характеристического уравнения (7),

$$BiJ_0 - \mu J_1(\mu) = 0 \quad (15)$$

а также изменится вид константы Bi :

$$Bi = \frac{\sigma T_0^3 R}{\kappa} \quad (16)$$

Для проведения теплофизического анализа необходимы данные по физическим свойствам сплавов и различные константы. Для расчетов приняты значения параметров, указанные в таблице 6:

Таблица 6 – значения параметров.

	Наименование		Размерность	Значение
C_v	Объемная теплоемкость		Дж/м ³ К	4032000
κ	Коэффициент теплопроводности	Cu ₇₀ Fe ₃₀	Дж/мКсек	320
		Кварц		1 – 2
α	Коэффициент теплопередачи		Дж/м ² Ксек	233,47
σ	Постоянная Стефана – Больцмана		Дж/м ² К ⁻⁴	5,67x10 ⁻⁸
T_0	Температура расплава		С°	1450
T_s	Температура среды		С°	25
τ	Время		сек	-
Bi	Критерий Био (4)		-	2,189 x10 ⁻³
a	Коэффициент температуропроводности (2)		м ² /сек	7,937 x10 ⁻⁵
R	Радиус		м	0,003
x	Относительный радиус R/R_0		Безразмерная	

Первые шесть значений μ , вычисленные по уравнению (15), равны:

$$\mu_1 = 0,66 \quad \mu_2 = 3,832 \quad \mu_3 = 7,016 \quad \mu_4 = 10,174 \quad \mu_5 = 13,324 \quad \mu_6 = 16,471$$

Для вычислений достаточно первых шести корней характеристического уравнения, т.к. основные неточности возникают при $t=0$ при отображении

постоянной начальной температуры или единицы для приведенной температуры. Результаты расчетов показаны на рисунке 32

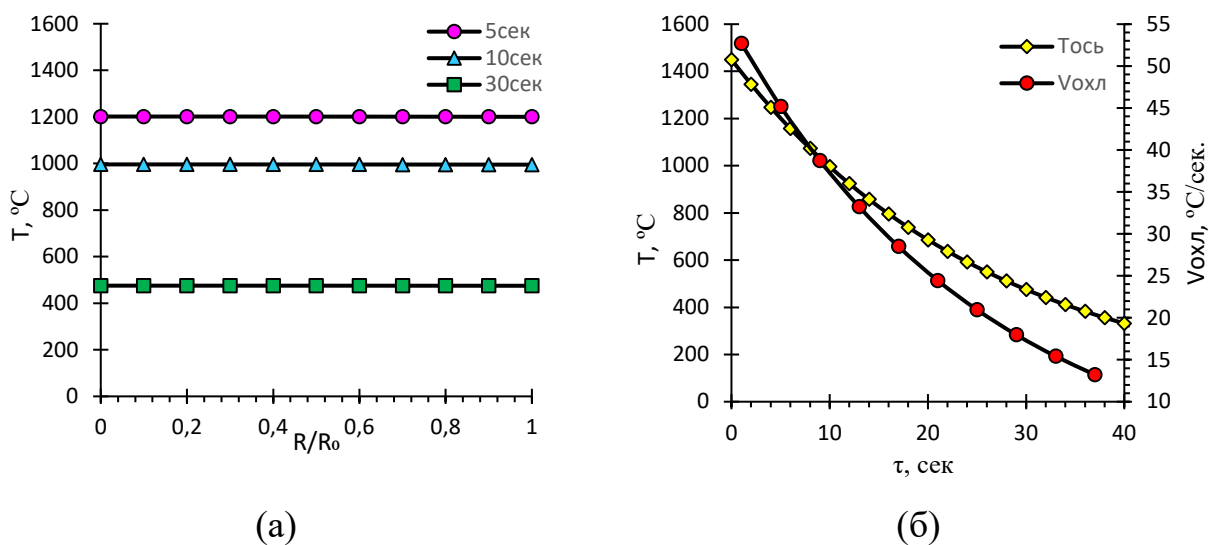


Рисунок 32 – (а) Профили температуры остывающего стержня-электрода из сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ при $\tau = 5$ сек., при $\tau = 10,0$ сек. и при $\tau = 30,0$ сек., и (б) – температура и скорость охлаждения по оси остывающего стержня $^\circ\text{C/сек.}$

Как видно из рисунка 32 температура стержня из сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ не зависит от координаты $x=r/R$ на протяжении всего процесса охлаждения, что характерно для малых значений критерия Био. Таким образом, можно сделать вывод о том, что процесс кристаллизации и дальнейшего охлаждения при данном технологическом режиме не зависит от $\langle x \rangle$ и проходит фактически без осевого фронта кристаллизации со скоростью охлаждения около $60 ^\circ\text{C/сек.}$

Полученные данные показывают перспективность использования метода вытягивания прутка из расплава непосредственно при ВИП. Кроме повышения технологичности (упрочения технологической цепочки), сохраняется возможность получения в отлитых прутковых материалах оригинальной структуры, свойственной синтезируемому ранее СВС-сплаву.

3.5.2 Переплав СВС-заготовок и вытягивание в стержень.

Учитывая всю проделанную экспериментальную и теоретическую работу была произведена апробация и получение стержня из переплавленного сплава

$\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$. Вакуумное вытягивание из расплава в цилиндрическую кварцевую трубку [30] позволило получить образцы в виде тонких цилиндров (прутков) диаметром 8 мм и длиной 350 – 400 мм. Характерный внешний вид полученного длинномерного стержня после извлечения его из кварцевой трубки представлен на рисунке 33.



Рисунок 33 – Внешний вид длинномерного стержня из сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ полученного из переплавленного СВС-заготовки.

3.5.3 Анализ неразрушающего контроля (УЗК).

Полученные прутки были подвергнуты ультразвуковому контролю с целью обнаружения внутренних дефектов отлитого длинномерного стержня, а также места окончания усадочных раковин по краям образца.

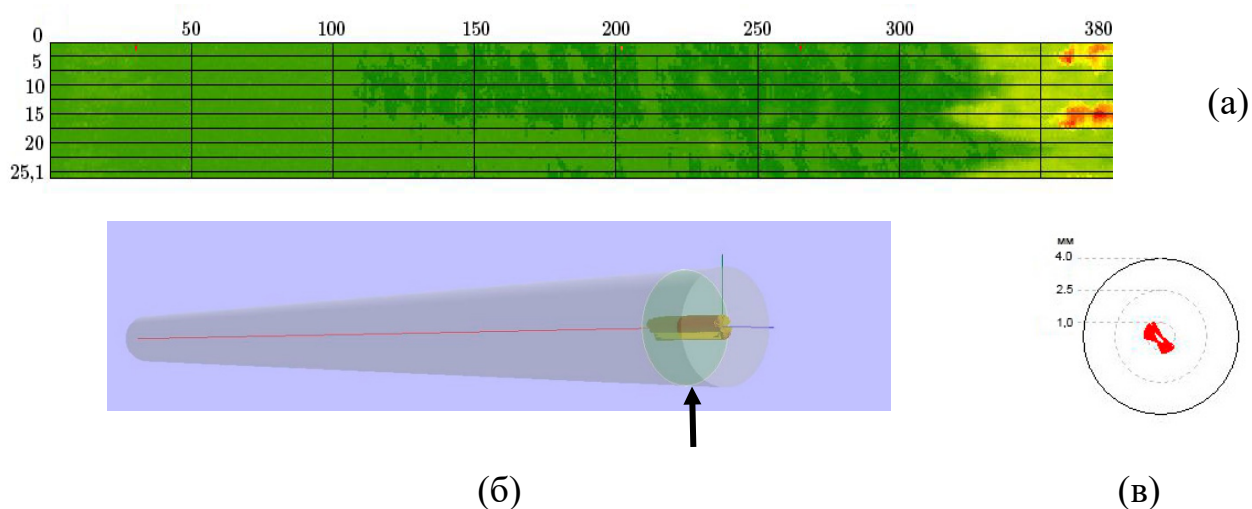


Рисунок 34 – УЗК анализ прутка сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$:

(а) – развертка с поверхности внутренней части прутка; (б) – 3D визуализация дефекта; (в) – характерная форма дефекта в сечении.

Анализ проводился с помощью ультразвуковых средств дефектоскопии при контактном способе ввода ультразвуковых колебаний со стороны цилиндрической поверхности изделия. Подробное описание установки представлено в главе 2 (пункт 2.10.4) Результаты представлены на рисунке 34

Анализируя полученные данные, можно сказать, что данный пруток имеет усадочную раковину с правой стороны (красные области). Связано это с технологической особенностью – в момент вытягивания из расплава в кварцевую трубку в верхней части (не погруженной в расплав) начинается постепенное остывание стержня. Усадочная раковина практически всегда является неотъемлемой частью материалов, получаемых при металлургической обработке. В данном случае, благодаря УЗК методу, мы точно определяем ее окончание и удаляем (механически) эту часть образца, получая стержень с проверенной бездефектной структурой.

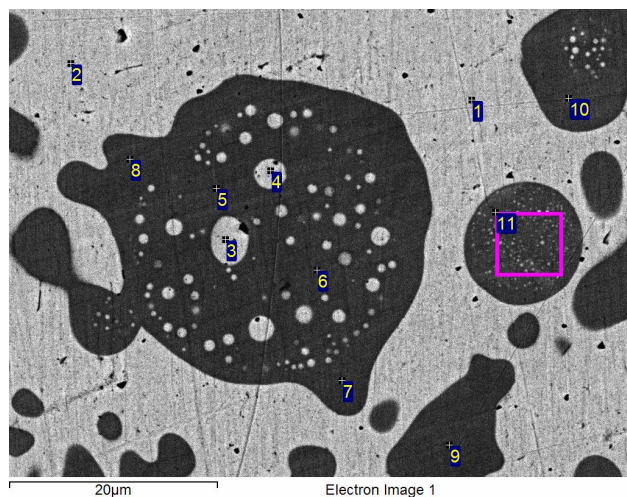
Анализируя основную часть стержня, (рисунок 34) дефектов и наличия различных неметаллических включений по всей длине не обнаружено, что безусловно является необходимым для последующей МТО.

3.5.4 Исследование структуры переплавленного стержня $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.

После всех технологических операций получения длинномерного стержня, были проведены микроструктурные исследования различных участков. Структурных различий исследуемых образцов взятых с различных участков не было выявлено. Однако, представляло интерес провести сравнительные структурные исследования на предмет воспроизводимости оригинальной структуры СВС –сплава.

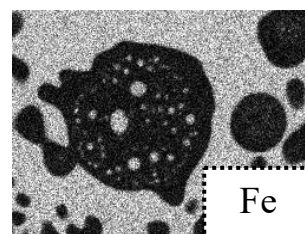
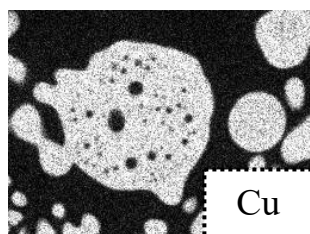
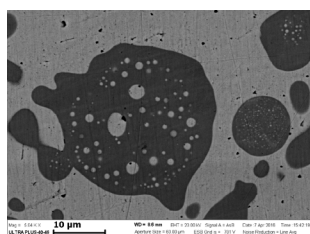
На рисунке 35 представлены микрофотографии характерной микроструктуры для полученного длинномерного стержня. Видно, что, наблюдаемая структура имеет высокое сходство с изученной ранее многоуровневой структурой СВС-сплава. Из фотографий микроструктур, представленных на рисунке 35, можно сделать заключения о том, что благодаря правильно подобранным экспериментальным параметрам переплава и расчетно-

экспериментальным данным, полученным на этапе исследования, удалось получить стержень и унаследовать исходную мультимодальную иерархическую структуру (рисунок 24).



Spectrum	Fe	Cu
1	5,43	94,57
2	5,25	94,75
3	8,66	91,34
4	8,54	91,46
5	87,49	12,51
6	86,45	13,55
7	87,05	12,95
8	87,05	12,95
9	86,71	13,29
10	86,73	13,27
11	80,74	19,26

(a)



(б)

Рисунок 35 – Микроанализ (МРСА) СВС сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ (а) и распределение элементов по структурным составляющим (б).

3.6 Волочение и изготовление тонкого стержня (проволоки).

На заключительном этапе данного раздела экспериментальной работы были проведены исследования по получению длинномерных изделий из полученного длинномерного стержня сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$. Для этого полученный стержень был подвергнут волочению. С целью получения продольных структурно упорядоченных составляющих производилось однократное волочение стержня, но с различной степенью деформации. Протягивание

исходного литого стержня проводилось через фильеру с прямолинейным движением.

На рисунке 36 представлен внешний вид и данные микроструктурных исследований для 2х образцов, сформированных в процессе волочения (рисунок 36(a,a',a'')) с 6мм до 3,4мм (степень деформации: $\varepsilon=69\%$) и волочения с 6мм до 1,7мм (рисунок 36(b,b',b'')) (степень деформации: $\varepsilon=92\%$).

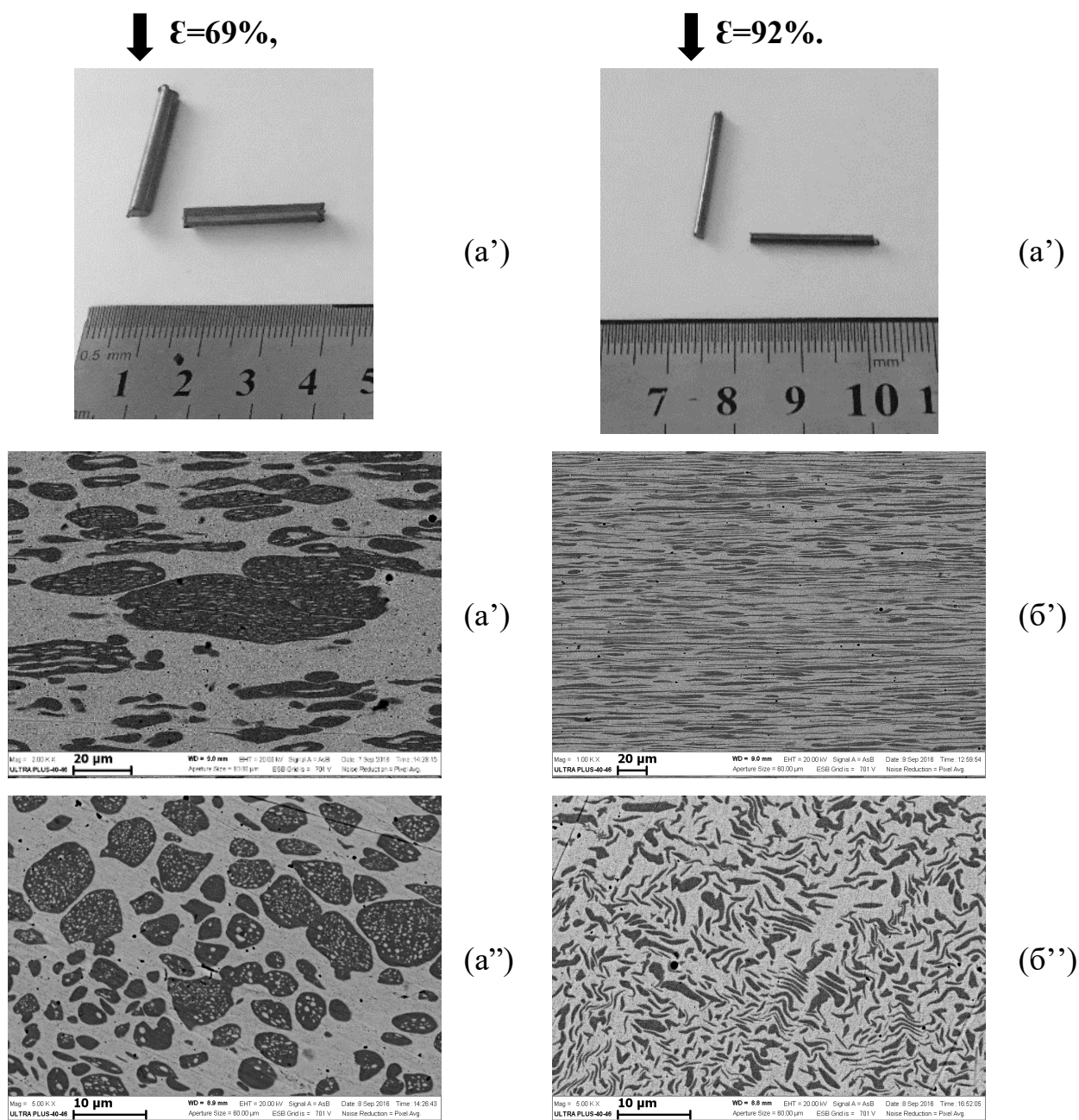


Рисунок 36 – Внешний вид (a,b) и микроструктура проволоченных образцов (a',b') – продольный срез и (a'',b'') – поперечный срез.

Анализ микроструктурных данных, выявленных на срезе вдоль оси стержня (рисунке 3.6(б')), полученного на последнем этапе исследуемой технологической цепочки, показывает перспективность таких структурно упорядоченных материалов для последующего исследования их магнитных характеристик. При относительно небольшом увеличении визуально видны относительно крупные (до 10 – 20 $\mu\text{м}$) железные структурные составляющие. Но при большем увеличении видно, что они состоят из множества наноразмерных частиц железа и меди, образуя выявленную ранее мультимодальную структуру, которая была получена при синтезе СВС-материала заготовки и сохранена при переплаве и МТО. Видно, что при степени деформирования $\varepsilon = 92\%$ наблюдается явно выраженное структурное упорядочение вдоль оси волочения образца.

Выводы по Главе 3.

1. На примере сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ впервые экспериментально отработана технологическая последовательность получения материалов с ограниченной растворимостью, включающая стадию синтеза сплава методами центробежной СВС-металлургии, последующий ВИ-переплав и вытягивание из расплава непосредственно в процессе ВИП длинномерных стержней, применимых для финишных стадий МТО и получения материалов с заданной структурой.

2. Исследованы структурные особенности получаемых материалов на каждой из технологических стадий. Анализ микроструктуры СВС сплава при малых увеличениях показал, что сплав имеет выраженную дисперсную структуру с равномерным распределением структурных составляющих – каплевидных частиц железа (Fe) в медной (Cu) матрице (прямая «эмульсия»). Исследование при большем увеличении выявило, что частицы железа (Fe) внутри объёма также имеют выделения округлой формы, состоящие из твердого раствора на основе Cu (обратная «эмульсия»). Обнаружено, что полученный СВС-сплав имеет иерархическую трехуровневую структуру включающую структурные выделения как микро, так и нано уровня.

3. Исследовано влияние температурно-временных параметров при ВИП изучаемого СВС сплава. Определена область оптимальных значений технологических параметров. Благодаря правильно подобранным экспериментальным параметрам переплава и расчетно-экспериментальным данным, удалось получить стержень и унаследовать исходную мультимодальную иерархическую структуру СВС сплава. Полученные данные показывают перспективность использования метода вытягивания прутка из расплава непосредственно при ВИП. Кроме повышения технологичности (упрочения технологической цепочки), сохраняется возможность получения в отлитых прутковых материалах оригинальной структуры, свойственной синтезируемому ранее СВС-сплаву.

4. На финишном этапе МТО (волочение с различной степенью деформации) были получены прутковые материалы со структурно упорядоченными составляющими. Полученный опыт по изготовлению конечного изделия (продукта), представляет интерес перенести на более сложные, многокомпонентные сплавы.

ГЛАВА 4. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА Co- ОСНОВЕ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СТАДИЮ СВС И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВИП.

Введение

Современные литые сплавы, как правило, содержат в своем составе несколько компонентов. Это в первую очередь связано с разработкой новых систем легирования, направленных на повышение эксплуатационных характеристик металлических материалов и изделий, работающих в экстремальных условиях (при повышенных температурах и механических нагрузках). Увеличение количества компонентов и их концентрации может существенно осложнить технологию их получения. Это в первую очередь относится к высоколегированным сплавам на основе Ni, Co, Fe и Ti. Поэтому при создании новых видов сплавов, для достижения нужного баланса цена-качество, необходимым является непрерывное усовершенствование технологии их получения и оптимизация энерго- и ресурсозатрат.

В предыдущей главе была успешно апробирована технологическая последовательность, которая включала синтез литого двухкомпонентного сплава методами центробежной СВС-металлургии и ВИП с вытягиванием длинномерных стержней непосредственно из расплава. С учетом полученного опыта представляло интерес отработать приемы получения многокомпонентных, сложнолегированных сплавов по идентичной технологической цепочке.

Наиболее подходящим объектом для таких исследований был выбран промышленно используемый, высоколегированный жаропрочный сплав ХТН-61. Сплав ХТН-61 является эвтектическим сплавом на основе системы Co-NbC с объемной долей карбида ниобия в эвтектике до 18 об.% и минимальной температурой плавления 1320 – 1340 °С [146 – 149]. Сплав обладает высокой термостабильностью и износостойкостью до $T = 1100$ °С и ранее нашел свое при производстве турбинах крупногабаритных авиадвигателей [33, 99 – 102],

устанавливаемых в самолётах АН-225 «Мрия», АН-124 «Руслан», Бе-200 и др. [33]. Согласно принятой технологии, сплав выплавляют в высокочастотных (ВЧ) плавильных печах методом индукционной плавки в керамических муллитокорундовых тиглях [150].

В 2004 году в рамках совместных исследований ИСМАН и ФГУП ММП «Салют» [151 – 152], сплав ХТН-61 был впервые получен методами центробежной СВС-металлургии [153]. По результатам исследований были разработаны технические условия на его получение [154] и наработана опытная партия. Сплав имел уникальную мелкозернистую структуру. Полученный сплав ХТН-61 (СВС-Ц) был использован ФГУП ММП «Салют» при производстве авиадвигателей в качестве износостойкого жаропрочного покрытия на бандажные полки лопаток газотурбинного типа [151].

Согласно ТУ [154], методом СВС-металлургии получали слитки диаметром 90 мм и высотой 20 мм. Однако технологии нанесения защитных покрытий предполагают использование электродов. Поэтому полученные слитки либо механически разрезались методами электроэрозии, либо переплавляли с последующей разливкой в многоканальную, предварительно разогретую керамическую форму для отливки электродов диаметром 2 – 4 мм и высотой 150 – 200 мм [155]. Оба подхода не отличаются эффективностью, так как первый подход имеет крайне низкую производительность, а второй низкую технологичность. Для части формообразующих каналов наблюдалось неполное заполнение, поэтому электроды не имели заданных размеров, а немалая часть расплава оставалась в прибыльной части. В связи с этим разработка новой эффективной технологической цепочки получения длинномерных электродов из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) непосредственно из расплава имеет высокий практический интерес. Кроме того, комбинация СВС и ВИП может стать эффективным приемом получения крайне востребованных изделий сложной формы из труднообрабатываемых жаропрочных сплавов, таких как: матрицы пресс-форм для штамповки жаропрочных сплавов, фильер и др.

В рамках данного раздела исследований была проведена экспериментальная работа по комбинированию технологии получения сплава ХТН-61 (СВС-Ц) [153] СВС-металлургии и традиционной (ВИП) металлургии с целью нахождения оптимальных режимов получения продукта без потери качества конечного изделия в виде готовых для промышленной реализации литых шихтовых прутковых заготовок ЛПЗ ($\varnothing 30 - 80\text{мм}$) [157], либо уже конечного изделия (электродов диаметром 2 – 3 мм.). В последующем полученные конечные изделия могут быть использованы в качестве готовых электродов для нанесения защитных покрытий с применением современных технологий нанесения упрочняющих покрытий, среди них аргоно-дуговая и лазерная наплавка [156, 158], электро-искровое легирование [159] и др. Такие покрытия на поверхности никелевых сплавов позволяют повысить их износостойкость (более чем в 10 раз), твердость (в 2 раза) и снизить (в 5 раз) коэффициент трения.

Предлагаемая в данной работе схема получения готового продукта включает в себя несколько последовательно выстроенных, технологических этапов:

- Синтез методом центробежной СВС-металлургии (одного из самых энергоэффективных методов получения тугоплавких материалов) и получение литых заготовок (ЛЗ-СВС) заданного химического состава для последующего металлургического передела;
- Проведение исследовательской работы по анализу двухфазной области, выбор и оптимизация температурно-временных режимов одностадийного ВИП (исследование микроструктуры на предмет воспроизводимости) при различных условиях переплава;
- Одностадийный рафинирующий вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и последующее получение готового продукта.

4.1 Синтез жаропрочного сплава на Co основе методом СВС-металлургии.

В таблице 1 (глава 2) представлен допустимый интервал основных компонентов исследуемого сплава, а так же характеристика исходных компонентов для проведения синтеза методом СВС металлургии (таблица 2).

Из литературы [160] известно, что сплав ХТН-61 очень чувствителен к параметрам плавки и взаимному соотношению концентрации компонентов. При термическом анализе образцов сплава ХТН-61 промышленного переплава, взятых из разных партий, в некоторых случаях обнаружили снижение температуры плавления ниже 1300°C, что не соответствует требованиям ТУ [146]. В процессе исследования установили, что снижение температуры плавления обусловлено избытком в составе сплава ниобия либо углерода. Это отклоняет состав сплава от оптимального соотношения этих элементов, обеспечивающего сплаву максимальную температуру плавления. Оптимальное соотношение ниобия и углерода в пределах от 7,5 до 8,3 (масс. %), обеспечивающее сплаву температуру солидуса (T_{sol}) на уровне 1340±10 °C, определили экспериментально. При отклонении от рекомендованного соотношения стабильность фазового состава нарушается, возникает возможность протекания фазовой реакции с образованием неравновесной фазы с температурой плавления 1260 °C, в результате чего температура плавления сплава снижается.

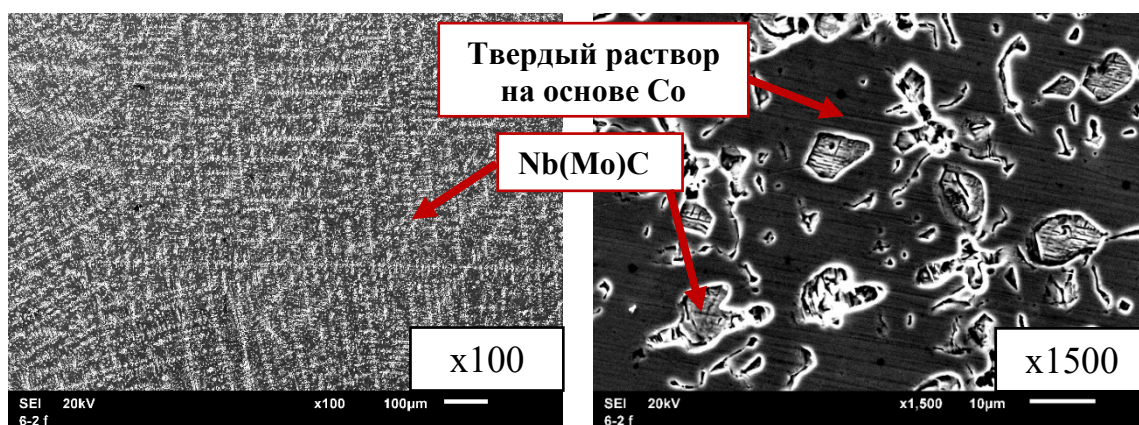
При ВИП вышеуказанных сложнолегированных сплавов возможно изменение концентраций компонентов в процессе плавки. На стадии предварительной серии экспериментальных плавок (на малых образцах) исследуемого сплава было отмечено, что при ВИП сплава ХТН-61 (СВС-Ц) наибольшие изменения (снижение) концентраций наблюдаются для Nb (снижение до 1 масс. %) и углерода (C) (снижение до 0,3 масс. %). Поэтому во избежание критических концентраций Nb и C после ВИП сплава ХТН-61 (СВС-Ц) была проведена корректировка исходного состава, которая позволила получить слитки СВС-сплава с концентраций Nb и C на уровне верхних

предельно допустимых концентраций Nb – 16 масс. % и С – 2,30 масс. % (таблица 1) согласно ТУ [154].

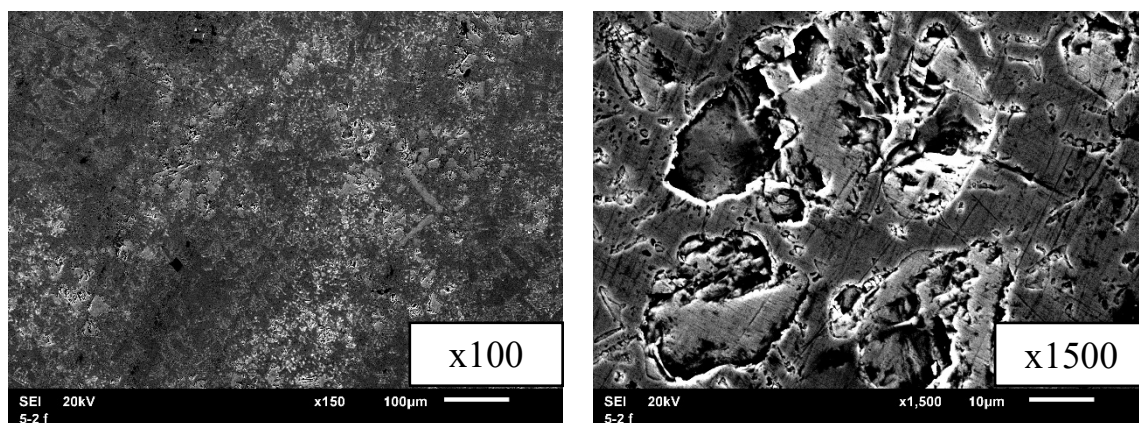
Анализ экспериментальных данных об особенностях химического взаимодействия в процессе горения исходного состава и формирования химического состава сплава ХТН-61 (СВС-Ц) позволили оптимизировать соотношение исходных реагентов экзотермической смеси и установить, что оптимальной областью гравитационного воздействия при горении исследуемого состава является перегрузка в интервале 60 ± 10 г. Откорректированный состав смеси с повышенным содержанием оксида ниобия (Nb_2O_5) и мелкодисперсного углерода (графит), при оптимальных условиях синтеза (60 ± 10 г), был использован для проведения дальнейшей наработки материала. Слитки синтезированных сплавов, отвечающие требованиям по содержанию целевых элементов, были разрезаны и подвергнуты микроструктурному анализу (рисунок 37(а)). Также для сравнительного анализа микроструктуры был выплавлен (ВИ-плавление) аналогичный по составу слиток сплава ХТН-61 (рисунок 37(б)) из шихтовых компонентов в виде чистых металлов и углерода, представленных в таблице 3 (глава 2). Сравнительный анализ микроструктур (рисунок 37(а,б)) показывает, что сплав, полученный по технологии СВС, имеет ярко выраженную гетерофазную структуру. При этом размер упрочняющих структурных компонентов не превышает 10 мкм. Сплав с аналогичным составом компонентов (рисунок 37(б)), полученный ВИП, имеет заметно более крупные структурные составляющие. Следует отметить, что сплав нашёл свое применение для нанесения тонких защитных покрытий, поэтому пониженные размеры структурных компонентов являются важным параметром для эксплуатационных характеристик сплава.

Мелкозернистая структура характерна для большинства сплавов, полученных методами центробежной СВС-металлургии [12 – 19]. Это объясняется условиями протекания химического взаимодействия и последующей фазы формирования состава и микроструктуры сплава при СВС. Основными параметрами, влияющими на формирование структуры, являются

высокие температуры синтеза (выше 2500 °С) и воздействие повышенных гравитационных сил создаваемых в центробежных СВС-установках. Столь высокие температуры, недостижимые для ВИП, дают возможность полного растворения компонентов в расплаве за короткое время синтеза, а воздействие перегрузки при центробежной СВС-металлургии обеспечивает выравнивание химического состава по объему слитка вследствие возникаемого интенсивного конвективного движения расплава внутри тугоплавкой формы.



(a)



(б)

Рисунок 37 – Сравнительный анализ микроструктуры сплава ХТН-61-СВС-Ц (а) и сплава аналогичного состава, выплавленной ВИ-плавлением при разных увеличениях (б).

Интенсификация теплообмена между расплавом и формой приводит к более быстрому охлаждению расплава ($V_{\text{охл}} = 20 - 30 \text{ }^{\circ}\text{C/сек.}$). Совокупность

параметров СВС приводит к формированию уникальной мелкозернистой структуры, характерной именно для СВС-сплавов.

На рисунке 38 представлены данные оптической металлографии полированных шлифов синтезированного сплава. Анализ микрофотографий показал, что в структуре содержится значительное количество карбидов (рисунке 39(а)), объемная доля которых составляет $\approx 27 \pm 0,2$ %. Травление микроструктуры выявило дендритную структуру (рисунке 38(б)). Твердость составила 58 HRC.

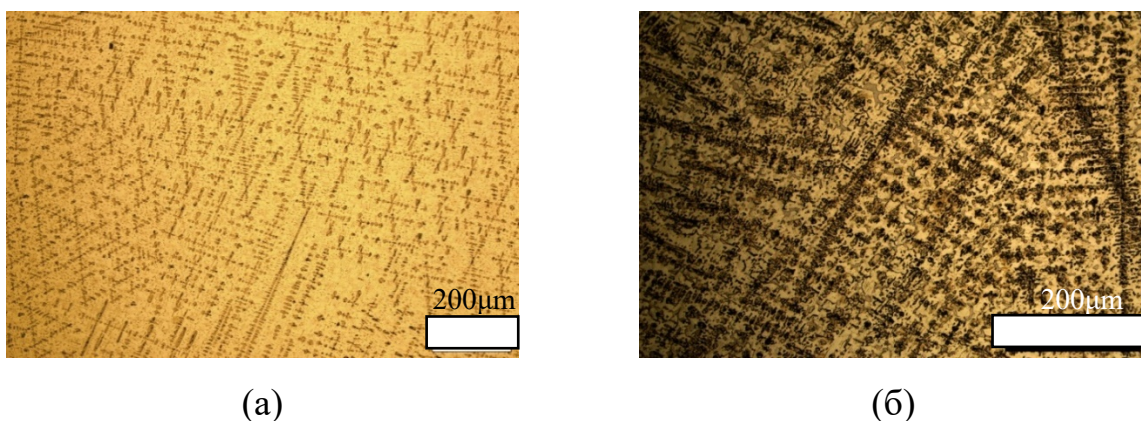
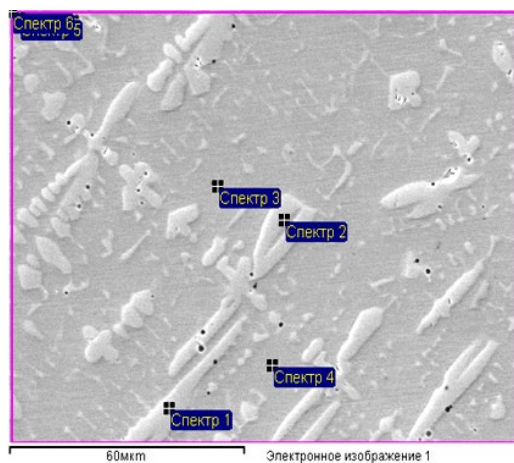


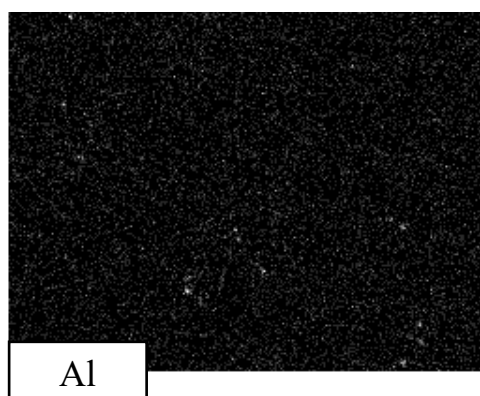
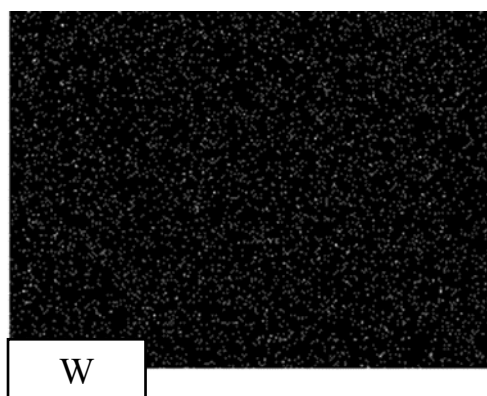
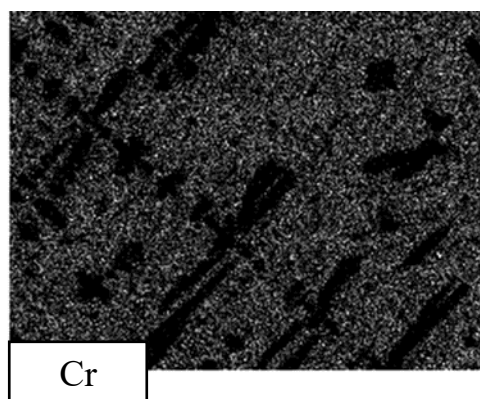
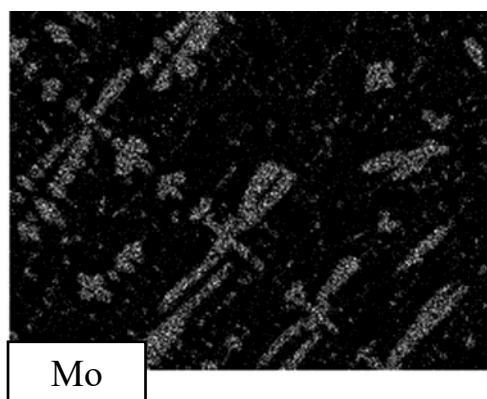
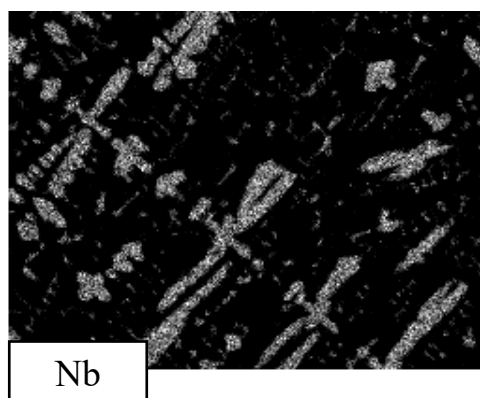
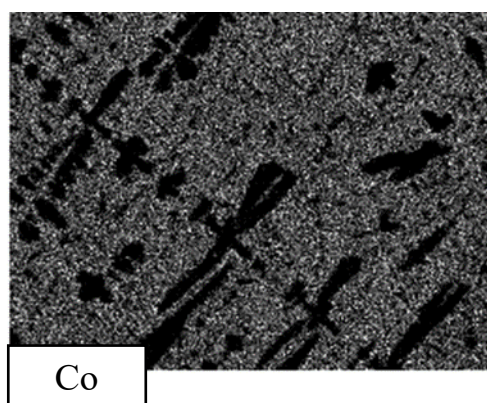
Рисунок 38 – Микроструктура сплава ХТН61 (Оптическая микроскопия): (а) – шлиф без травления, (б) – шлиф после травления.

На рисунке 39 представлены данные микроанализа (а), полученного СВС-сплава и карта распределения элементов (б). Анализ результатов выявил неоднородность химического состава по спектрам. По карте распределения элементов в сечении (рисунок 39(б)) видно, что матрица состоит преимущественно из Со и Сг. Al и W равномерно распределены по всему объему сплава, а частицы вторичных фаз карбидов Nb и Мо распределены равномерно в виде мелких структурных выделений.



Спектр	Al	Cr	Co	Nb	Mo	W
Сп. 1	0.88	1.78	3.00	93.13	0.60	0.61
Сп. 2	0.11	3.10	6.87	88.48	0.72	0.72
Сп. 3	0.91	24.88	68.66	0.88	1.57	3.11
Сп. 4	0.81	26.22	66.70	0.56	2.08	3.63
Сп. 5	0.84	25.07	68.57	0.65	1.71	3.17
Сп. 6	0.71	20.26	52.61	22.74	1.51	2.17

(a)



(б)

Рисунок 39 – Данные (EDS) микроанализа, полученного CBC-сплава (а) и карта распределения элементов (б).

Анализ состава и структуры синтезированного сплава ХТН-61 (СВС-Ц) подтвердил соответствие ТУ [154], при этом имел несколько завышенное содержание Nb и С. Из оптимизированного состава была наработана опытная партия СВС-заготовок для последующего проведения ВИП и изучения влияния параметров металлургического передела на структуру исследуемого сплава. Слитки представляли из себя цилиндры диаметром 80мм и высотой 20 – 25мм. Средний вес одного слитка составлял $m_{\text{ср}} \approx 0,85$ кг. Внешний вид слитков представлен на рисунке 40.



Рисунок 40 – Внешний вид синтезированных СВС-слитков сплава ХТН-61 (СВС-Ц) для исследований при ВИП.

4.2 Исследование температурно-временных параметров на структуру сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при ВИП.

Анализ микроструктуры СВС сплава ХТН-61 (СВС-Ц) в предыдущем разделе показал, что в слитке формируется равномерное распределение основной упрочняющей фазы по объему матрицы – твердого раствора на основе Со. В данном разделе были проведены исследования, направленные на изучение влияния параметров металлургического передела (ВИП) на структуру исследуемого сплава. Также были экспериментально установлены рекомендуемые температурно-временные режимы для проведения переплава с целью максимального сохранения размерности структурных составляющих и равномерности их распределения во всем объеме слитка.

4.2.1 Исследование двухфазной области сплава ХТН-61-(СВС-Ц) при ВИП.

Из синтезированного слитка СВС-сплава ХТН-61-Ц были вырезаны образцы для проведения исследований на установке ВИК-ВМР (рисунок 41). Методика проведения исследований подробно представлена в главе 2 раздел 2.6.

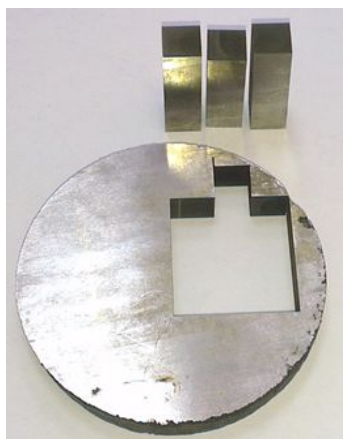


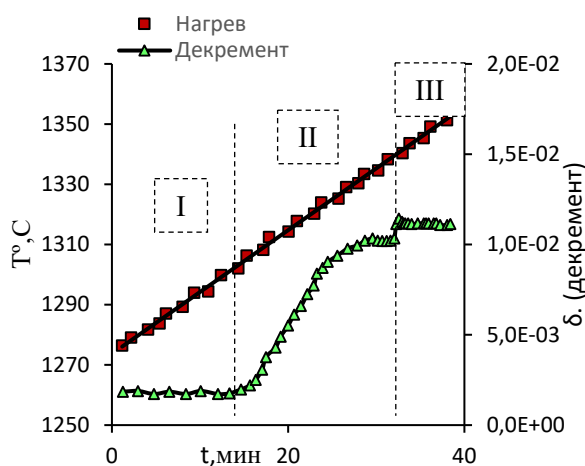
Рисунок 41 – Внешний вид слитка и вырезанных образцов для проведения исследований двухфазной области на установке ВИК-ВМР.

Исследование корреляционной связи между вязкостью жидкого металла и процессом его кристаллизации позволят прогнозировать многие физико-химические свойства твердых (закристаллизовавшихся) материалов [66, 71, 139, 161]. Данный экспериментальный способ определения логарифмического декремента затухания позволяет контролировать состояние исследуемого материала во время нагрева до заданной температуры и последующего охлаждения.

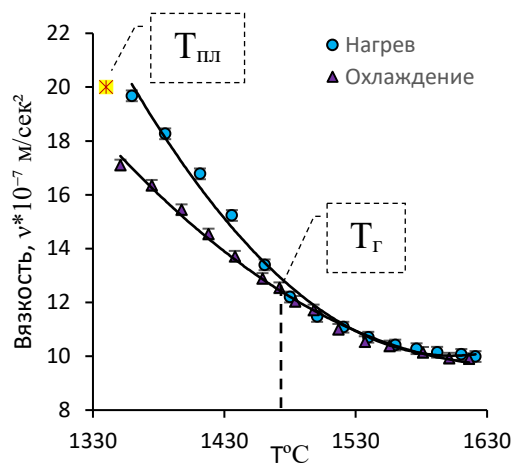
Установка ВИК-ВМР позволяет проводить экспериментальные работы с контролируемой медленной скоростью нагрева ($V_n = 2 - 3$ °С/мин). Также в зоне нагрева образца отсутствует градиент температур по высоте [137]. Это, в свою очередь, дает нам возможность говорить, что изменения значений декремента связаны исключительно с процессами, происходящими в расплаве (структурными и фазовыми изменениями). Также ранее показано [139, 162], что происходящие процессы дегазации во время проведения экспериментальных

работ на установках такого типа [66, 71] фиксируются, но не сказываются на изменении общей исследовательской картины происходящего.

На рисунке 42(а) представлен графический анализ полученных данных по изучению двух(трех)фазной области при нагреве и охлаждении сплава ХТН-61 (СВС-Ц). Также получена зависимость кинематической вязкости при температурах выше $T_{пл}$. (рисунок 42(б))



(а)



(б)

Рисунок 42 – Политермы зависимости: (а) – декремента в диапазоне до температуры плавления, где I, II, III – зоны проведения исследований; (б) – вязкости расплавленного ХТН-61 (СВС-Ц), ($T_{пл}$ – температура плавления; T_g – температура гистерезиса (переход системы в равновесную)).

Известно, что сплав ХТН-61 отличается стабильностью структуры и фазового состава вплоть до температуры плавления, а его износостойкость определяется количеством карбида [152, 156]. Анализируя полученные экспериментальные значения декремента (рисунок 42(а)), можно сказать о присутствии трех основных исследовательских зон. (I) – зона нагрева образца до температуры солидус ($T_s = 1310^\circ\text{C}$), далее наличие двух(трех)фазной области (II), в которой происходит постепенное растворение карбидов Nb(Mo)C. В интервале температур $T = 1320 - 1330^\circ\text{C}$ наблюдается следующее явление. Значения декремента перестают увеличиваться, что свидетельствует о значительном снижении скорости растворения, затем при дальнейшем

увеличении температуры наблюдается резкий скачок декремента, что говорит о возможной резкой интенсификации растворения оставшихся карбидов в двухфазном расплаве вплоть до полного их растворения. Далее в системе наблюдается стабилизация значений декремента (Зона III). Соответственно таким образом была экспериментально установлена температура плавления (ликвидус) изучаемого сплава $\text{ХТН-61-Ц} - T_L = 1340^\circ\text{C}$, что вполне соответствует требованиям ТУ [154].

На рисунке 42(б) представлена характерная политерма вязкости в режиме нагрева и охлаждения. В жидком состоянии обнаружено явление гистерезиса при нагреве до определенной T_r . Повышение температуры нагрева расплава приводит к увеличению величины его переохлаждения. В работах [80 – 81, 161, 163 – 168] подробно изучены процесс перехода систем жидких металлов к равновесию с разрушением структур ближнего порядка, унаследовавших от исходного материала кристаллические фазы. Таким образом гистерезис политермы вязкости связан с устранением наследственного влияния на расплав структуры исходного СВС-образца и переходом системы в равновесное состояние при температурах более $T_r = 1500 \pm 5^\circ\text{C}$.

4.2.2 Дегазация сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при ВИП.

Важной практической задачей является понижение газовых примесей исходных СВС-заготовок (слитков) из сплавов ХТН-61(СВС-Ц) . Известно, что вакуумно индукционный переплав приводит к уменьшению примесных газов [167 – 170]. Для достижения максимальных показателей по дегазации представляло интерес провести несколько экспериментальных плавок. В работах [32 – 37, 40] подробно описаны способы воздействия на расплав с целью удаления газовых примесей (O_2 , N_2 , окислы С) в жаропрочных сплавах. Основной рекомендацией является выдержка шихтовых материалов (в нашем случае СВС-заготовок) в среде высокого вакуума ($1 - 3 \times 10^{-5} \text{Па}$) в течении 5 – 15 минут на температуре $0.5 - 0.7 T_{\text{пл}}$, при которой происходит удаление до 60% содержащихся газов. Одним из часто используемых способов дегазации является

раскисление путем введения в расплав Al, Si, Mn или РЗМ [93]. Однако в нашем случае добавление дополнительных элементов приведет к изменению конечного состава выплавляемого сплава, а также к образованию неметаллических включений [37 – 40], сформированных из соединений раскислителя и газовых компонентов. Также, известно, что при переходе металла из твердого состояния в жидкое и обратно растворимость газов значительно падает [32, 34]. Таким образом, в металлургии часто применяют довольно простой, но эффективный метод «заморозки» расплава [34]. Забегая вперед можно сказать, что именно данный способ позволил снизить содержание газовых примесей в СВС-сплаве. Отработка режимов переплава проводилась в ВИ-печи (раздел 2.7 рисунок 8), где происходило полное расплавление исследуемого сплава – ХТН-61 (СВС-Ц) в установленном ранее (раздел 4.2) диапазоне (не выше $T_r = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее нагрев останавливали с целью остывания и проведения частичной кристаллизации – «заморозки». В момент повторного оплавления наблюдалось заметное выделение газа в расплаве. С целью выявления оптимальных режимов дегазации данная операция проводилась несколько раз.

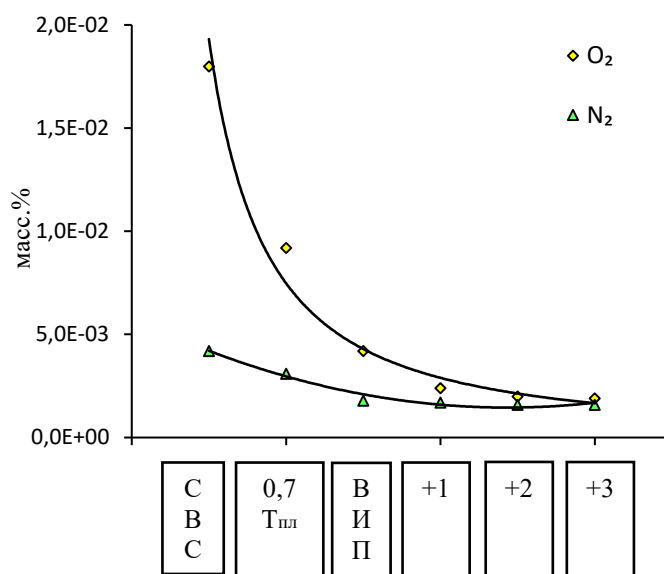


Рисунок 43 – График зависимости содержания основных газовых примесей от режимов воздействия на сплав.

На рисунке 43 представлены графические зависимости концентрации основных газовых примесей в исследуемых слитках СВС-сплава до и после ВИП на указанных выше режимах.

Проводя сравнительный анализ полученных экспериментальных данных (рисунок 43), видно что при десятиминутной выдержке СВС-заготовок на $0,7 T_{пл}$ содержание O_2 и N_2 снижается до 0,0092 и 0,0031 (масс. %) соответственно. Также наблюдается заметное снижение кислорода и в сплавах после проведения полного ВИ-переплава с 0,018 до 0,0042 (масс.%). Последующая однократная обработка сплава с применением методики «заморозки» понижает процент содержания кислорода и уменьшает его практически в два раза с 0,0042 до 0,0024 (вес.%). Для N_2 в ходе эксперимента так же наблюдается снижение значений с начального 0,0042 до 0,0017 (масс.%). Как показал эксперимент, дальнейшая многократная обработка с применением методики «заморозки» уже не оказывает заметного влияния на понижение значений газовых примесей. Долговременное нахождение расплава в вакууме (с легирующими компонентами) в жидком виде приводит к изменениям в конечном химическом составе сплава [32], так как происходит испарение (улетучивание) легких элементов из расплава. Из полученных результатов следует, что проводить повторную кристаллизацию («заморозку») не следует. Оптимальным является проведение одного этапа временной кристаллизации («заморозки») при одностадийном ВИ-переплаве. При выборе оптимальных режимов ВИП СВС-заготовок важным представляется сохранение наследственности микроструктуры исходного сплава. Этим исследованиям посвящен следующий раздел диссертационной работы.

4.2.3 Исследование воспроизводимости микроструктуры при различных температурах ВИП.

В предыдущем разделе были получены значения температуры плавления сплава ХТН-61 (СВС-Ц), а также температуры T_r (рисунок 42(б)), при которой происходит переход системы расплава в равновесное состояние. Предполагается, что выше этой температуры отсутствует возможность

наследственности исходной микроструктуры. Для выяснения правильности предположений предстояло провести экспериментальные исследования по влиянию температуры при ВИП и времени выдержки расплава на структуру получаемых слитков после плавления. Для этого на малой ВИ-печи (раздел 2.7 рисунок 8) была проведена серия одностадийных переплавов СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и разливка при разных температурах выше температуры плавления. В нашем случае были выбраны три температуры: $T_1 = 1450 \pm 5$ °С, $T_2 = 1500 \pm 5$ °С, $T_3 = 1600 \pm 5$ °С, а также проведено сравнение с исходным СВС-сплавом. Фотографии микроструктур образцов сплава, сформированного после обработки при разлитых температурах, представлены на рисунке 44.

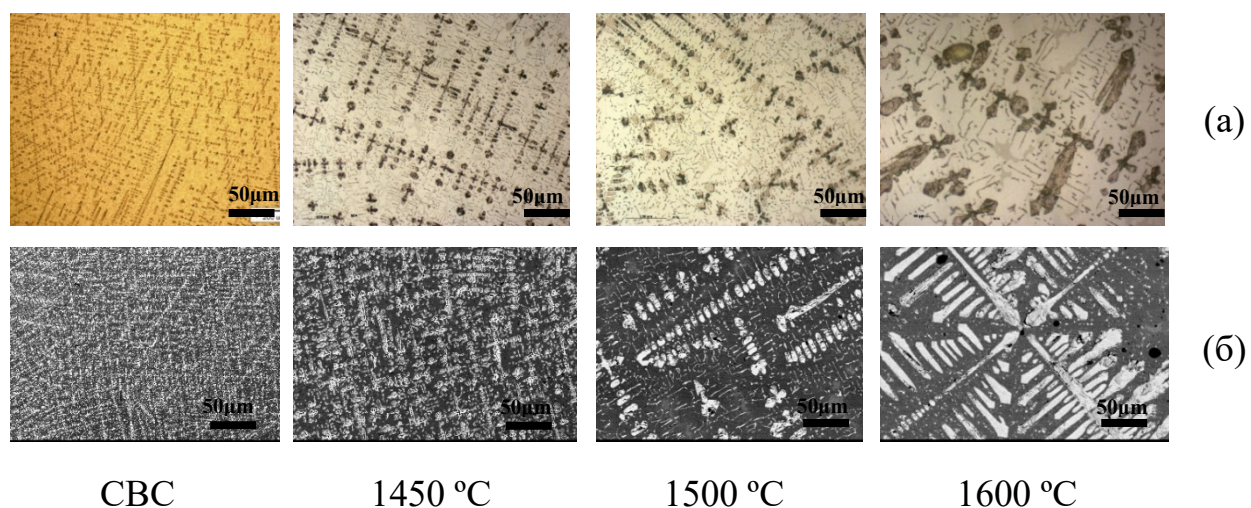


Рисунок 44 – Сравнительный анализ фотографий микроструктуры сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и переплавленных слитков при различных $T_{\text{пер-ва}}$ выше $T_{\text{пл}}$; (а) – оптическая микроскопия, (б)- электронная микроскопия (SEM).

Анализ микроструктур, представленных на рисунке 44 подтверждает выводы, полученные при экспериментальных работах на ВИК-ВМР. При температурах разлива расплава $T_1 = 1450 \pm 5$ °С в слитке наблюдается незначительное укрупнение структурных составляющих. При кристаллизации эвтектики формируется равномерная композиционная структура, в которой металлическая основа армирована дисперсными дендритными выделениями карбидной фазы Nb(Mo)C с толщиной ветвей 5 – 8 мкм. При температуре

перехода в равновесное состояние ($T_r = T_2 = 1500 \pm 5$ °C) еще заметна схожесть в принципе формирования карбидов по объему с СВС-микроструктурой, однако их размер увеличивается (коагулируются) и нет равномерности распределения по объему. При $T_3 = 1600 \pm 5$ °C виден совершенно другой принцип формирования эвтектических составляющих. Nb(Mo)C формируется в виде объемных дендритов с ветвями толщиной до 300 мкм.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что рекомендуемым режимом одностадийного переплава СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) является постепенный нагрев и выдержка 5 – 7 минут на $0.5 - 0.7 T_{пл}$. Далее расплавление, проведения одной стадий временной кристаллизации («заморозки») расплава с целью дегазации и избавления сплава от остаточных газовых примесей, далее нагрев, не превышая $T_r = 1500 \pm 5$ °C и последующая разливка в изложницу-кристаллизатор.

4.3 ВИП сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и получение ЛПЗ при разливке в цилиндрический кристаллизатор.

Как уже отмечалось ранее в работах под руководством профессора Юхвида В.И [12 – 27, 151] получение такой (рисунок 37 – 39) мелкозернистой структуры с равномерным распределением структурных составляющих по объёму СВС сплавов зависит в основном от температуры синтеза (температуры горения составов) и от влияния величины перегрузки (g) на расплав во время проведения СВС. В совокупности это влияет на скорость охлаждения расплава после проведения синтеза. Проведенные ранее расчеты для сплава ХТН-61Ц [151, 152] показывают, что средняя скорость охлаждения слитков после проведения синтеза и образования расплава составляет $V_{охл-ХТН-СВС} = 19 - 21$ °C/мин [152]. В проведенных в предыдущих разделах исследований на установке ВИК-ВМР имелась возможность управления как скоростью нагрева, так и скоростью охлаждения. Для чистоты эксперимента были подобраны аналогичные СВС-процессу скорости охлаждения сплавов. При переходе от поисковой исследовательской части к апробации получения

промышленно используемой литой прутковой заготовки (ЛПЗ) представляло интерес провести приближенный расчет $V_{\text{охл}}$ слитка, а также провести сравнительный анализ скоростей охлаждения и наличие градиента при использовании изложниц (кристаллизаторов) различного материала – графита, стали.

4.3.1 Расчет скорости охлаждения массивного слитка сплава ХТН-61Ц.

Используя последовательность уравнений для неограниченного цилиндра (Глава №2, раздел 2.5), были проведены приближенные расчёты скоростей охлаждения сплава ХТН-61 (СВС-Ц) в графитовой и стальной изложницах используя данные, указанные в таблице 7.

Таблица 7 – значения параметров.

	Наименование		Размерность	Значение
C_v	Объемная теплоемкость		Дж/м ³ К	$4,5 \times 10^6$
λ	Коэффициент теплопроводности	Сталь	Дж/мКсек	35
		Графит		50
α	Коэффициент теплопередачи		Дж/м ² Ксек	1000
σ	Постоянная Стефана – Больцмана		Дж/м ² К ⁻⁴	$5,67 \times 10^{-8}$
T_p	Температура расплава		С°	1450
T_0	Температура изложницы	Сталь	С°	100
		Графит		100
τ	Время		сек	-
B_i	Критерий Био (4)	Сталь	-	11,429
		Графит	-	0,800
a	Коэффициент температуропроводности (2)	Сталь	м ² /сек	$7,78 \times 10^{-6}$
		Графит		$1,11 \times 10^{-5}$
R	Радиус		мм	40

Первые шесть значений μ , вычисленные по уравнению 15 представлены в таблице 8. В связи с тем, что данные расчеты являются оценочными и проводятся исключительно для определения приближенной скорости охлаждения в расчетах взяты реальные значения толщин стенок цилиндрических изложниц, которые используются при ВИ-плавках на ВИ-печах типа Leybold Heraeus (рисунок 8): для графита – 20мм и 35мм для стали.

Таблица 8 – Результаты расчетов значения μ .

	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6
Графит	1,149	4,032	7,128	10,252	13,384	16,519
Сталь	2,206	5,085	8,021	11,003	14,022	17,070

Таким образом были получены две зависимости температуры остывания слитков при разливке в различные типы цилиндрических изложниц (рисунок 45).

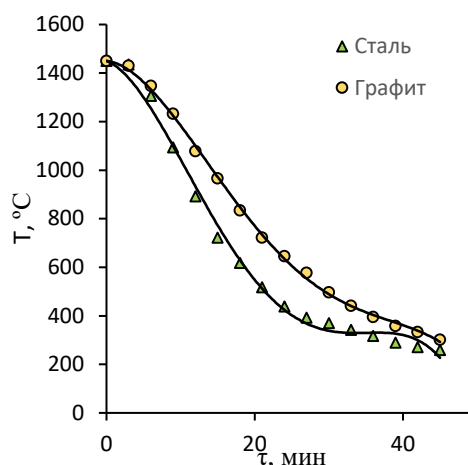


Рисунок 45 – Зависимости температуры охлаждения от времени по оси цилиндра сплава ХТН-61-СВС-Ц в различных изложницах.

Проводя анализ температуры в области кристаллизации расплава и формирования структуры (1400 – 1430 °C) скорость охлаждения в обеих исследуемых изложницах оказалась равной и составляла: $V_{\text{охл-хтн-переплав (1)}} = 25 \pm 2$ °C/мин. Полученная цифра незначительно (3 ± 2 °C) отличается от скорости

охлаждения СВС-заготовок $V_{\text{охл-ХТН-СВС}}$. Влияние полученной разницы на структуру в сформировавшихся слитках представляло интерес исследовать уже проводя экспериментальные выплавки массивных слитков и проводить их изучение.

Полученные расчетные значения могут свидетельствовать о том, что воспроизводимость структуры СВС сплава при ВИП в указанных параметрах весьма высока, что является одной из задач проводимых исследований при получении промышленно-используемых литых прутковых заготовок (ЛПЗ) из сплава ХТН-61.

4.4.2 Апробация ВИ-переплава и получение ЛПЗ из сплава ХТН-61 (СВС-Ц).

Используя всю проведенную экспериментальную и расчетную работу, на малотоннажной ВИ-печи Leybold Heraeus был проведен переплав синтезированных СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц). Внешний вид полученных ЛПЗ после ВИП представлен на рисунке 46. Параметры переплава соблюдались согласно заключению из предыдущего раздела.



(а)



(б)

Рисунок 46 – Внешний вид слитка ХТН-61 (СВС-Ц) (а) после проведения одностадийного ВИП и наработанной партии ЛПЗ (б).

Слитки представляли собой усеченный конус диаметром $d_1 = 86$ мм и $d_2 = 82$ мм (по форме изложницы). Прибыльная часть составляет 18 – 20 % от

массы слитка [32, 33]. Форма и расположение прибыли обеспечивает локализацию усадочной раковины слитка при его затвердевании. Таким образом, удаляя ее после проведения переплава, получается готовый слиток к дальнейшей механической обработке поверхностей от окалины и проведению исследований. Прибыльная часть также может быть использована в закладке следующей партии СВС-заготовок для переплава.

4.3.3 Ультразвуковой контроль дефектов ЛПЗ после ВИП.

После успешного проведения работ по переплаву СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и получения цельного литого слитка была проведена его механическая обработка (шлифование) (раздел 2.9.3) с целью устранения окалины с поверхности слитка, а также придания цилиндрической формы литой прутковой заготовки. Внешний вид изучаемой заготовки представлен на рисунке 47.

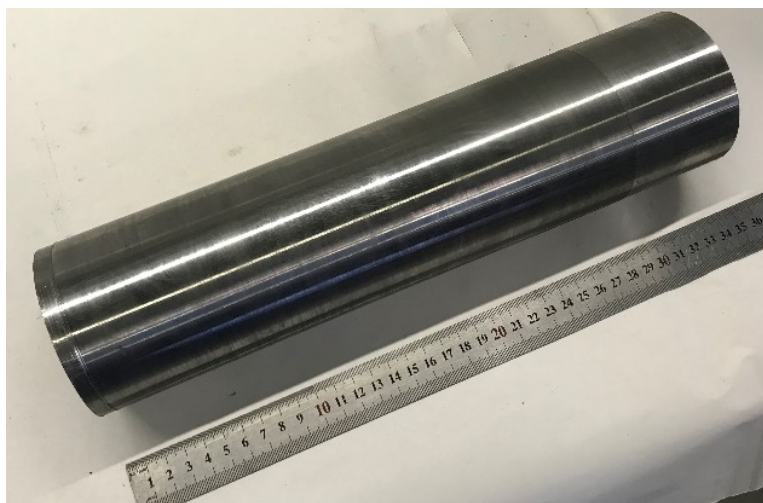


Рисунок 47 – Внешний вид ЛПЗ из сплава ХНТ61 (СВС-Ц) после механической обработки (шлифование).

Диаметр – 80мм, длина – 350мм

Обязательным условием производства литых прутковых заготовок (ЛПЗ) для большинства жаропрочных сплавов является отсутствие трещин и раковин (пор, неметаллических включений и т.п.) как на поверхности, так и внутри слитка. Визуальный анализ обработанного слитка (рисунки 46 и 47) показал

отсутствие шлаковых неметаллических включений и наплывов. Для выявления наличия дефектов литья в полученном слитке был проведен УЗ-контроль согласно методике, описанной в главе 2, раздел 2.10.4. На рисунке 48 представлена развертка с внешней поверхности литой прутковой заготовки ЛПЗ.

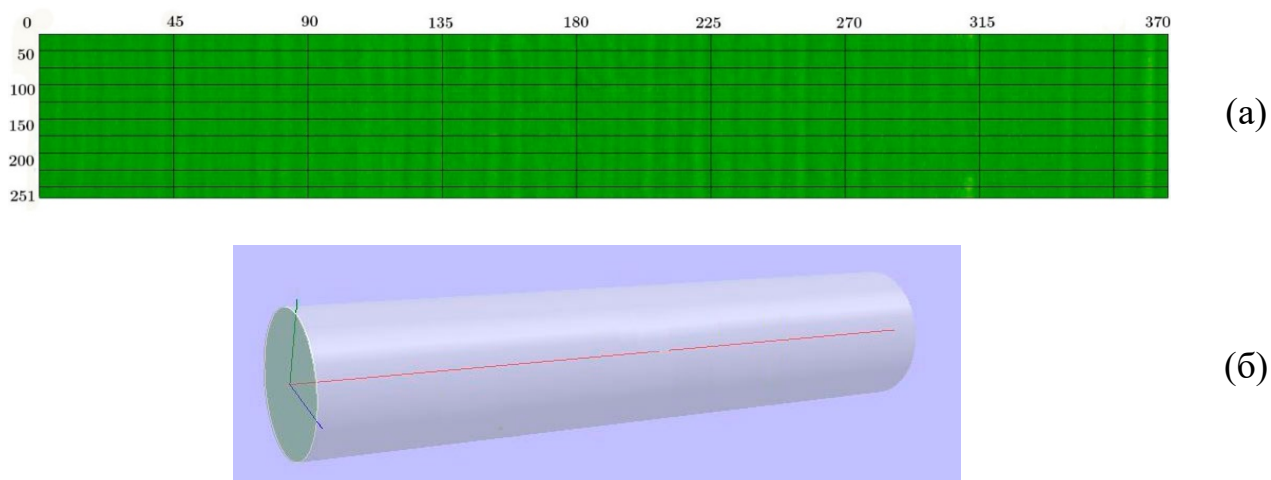


Рисунок 48 – Результаты анализа УЗК на наличие внутренних дефектов (трещин) и неметаллических включений:

(а) – развертка с поверхности внутренней части прутка; (б) – 3D визуализация отсутствия дефектов в слитке.

Данный дефектоскоп (УСД-60) позволяет настраивать высокую точность приема информации (обратного сигнала) и таким образом устанавливать минимальный размер дефекта – 50 – 100 мкм. При наличии ликвации либо местной коагуляции карбидной фазы $\text{Nb}(\text{Mo})\text{C}$ на схеме (развертке) УЗК анализа наблюдались бы выделения в виде области желтого или красного цвета. Таким образом, анализируя результаты, представленные на рисунке 48, можно сказать, что внутренних дефектов не обнаружено, равномерность распределения структурных составляющих так же присутствует.

4.3.4 Фазовый состав и микроструктура переплавленного ХТН-61 (СВС-Ц).

Информация, полученная на УЗ-контроле, о равномерности распределения структурных компонентов упрочняющей фазы и отсутствия дефектов в

перспективе позволит проводить оперативный контроль заготовок. Однако на данном этапе необходимо получить подтверждение полученных данных на УЗ-контроле. Для этого из полученных ЛПЗ были вырезаны опытные образцы для проведения структурных исследований методами электронной микроскопии. Внешний вид исследуемых образцов представлен на рисунке 49.

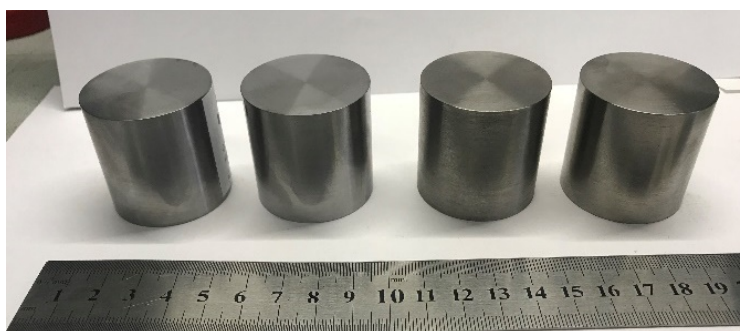


Рисунок 49 – Внешний вид исследуемых образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП.

Результаты анализа фазового состава отлитого сплава ХТН-61-Ц представлены на рисунке 50.

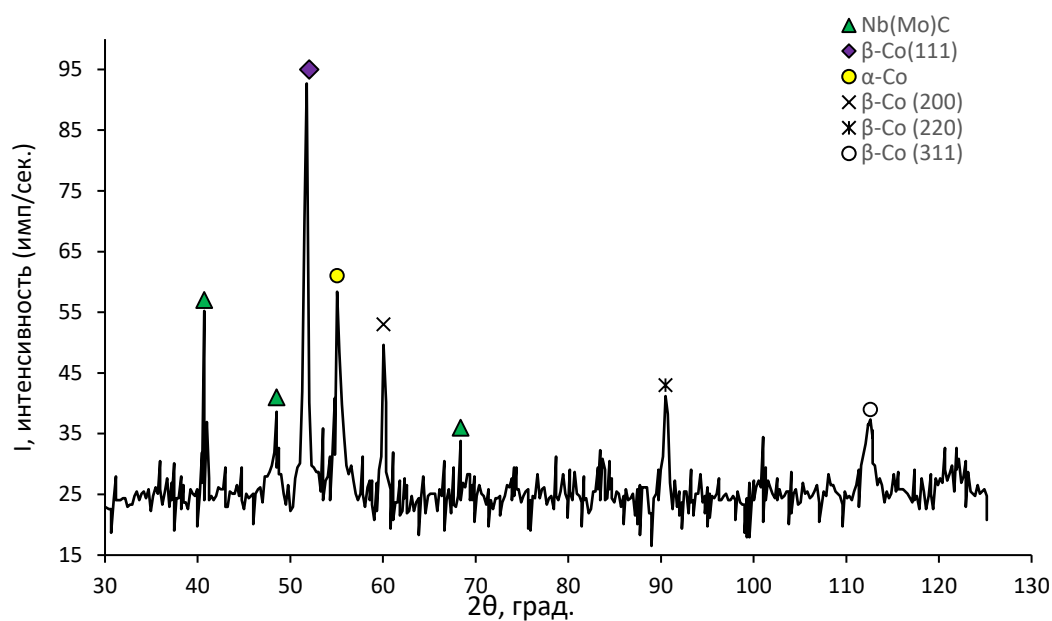


Рисунок 50 – Типичная дифрактограмма исследуемых образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП.

Видно, что сплав является гетерофазным и состоит из твёрдого раствора на основе β -Co с ГЦК решеткой и α -Co с ГПУ решеткой. Вторую фазу формирует карбиды – Nb(Mo)C.

Типичная микроструктура образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц), после ВИП представлена на рисунке 51. Видно, что структура полученных ЛПЗ очень близка к исходным структурам СВС-сплава.

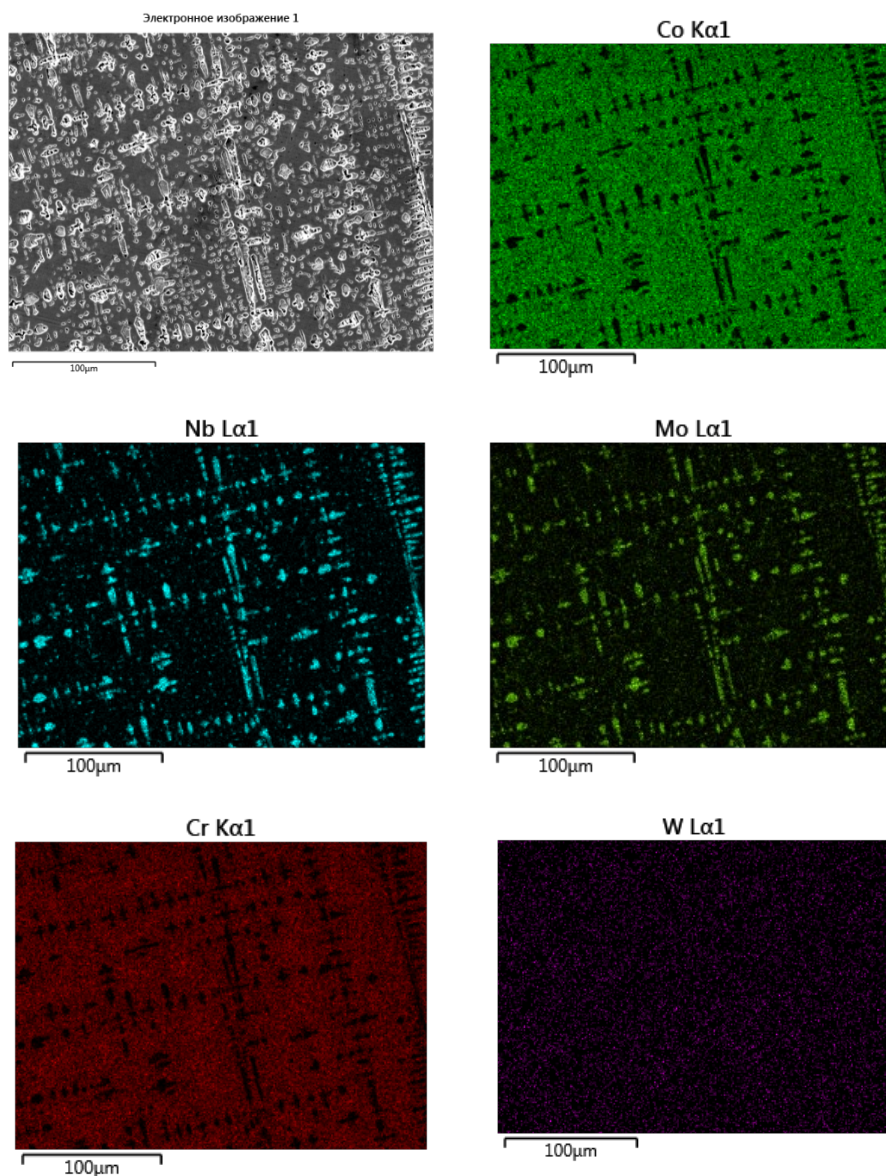


Рисунок 51 – Характерная микроструктура и карта распределения структурных составляющих образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП.

Таким образом, можно сделать заключение, что выявленные ранее в исследовании параметры ВИ-переплава позволяют сохранить исходную структуру СВС - сплава и при этом позволяет решать важные практические задачи по получению отливок и изделий заданной формы, востребованных при получении ответственных изделий.

Для идентификации структурных составляющих в отлитом сплаве использовали метод МРСА, при котором была построена карта распределения элементов, представленная на рисунке 51. Следует учитывать, что метод МРСА не позволяет с высокой точностью определять как легкие элементы, так и углерод.

Полный химический анализ образцов ЛПЗ был проведен с помощью оптико-эмиссионного спектрометра (раздел 2.10.2) для основных компонентов сплава, анализатора CS-230 IN для определения количественного содержания углерода и анализатора ТС 436 для содержания газовых примесей. Усредненный химический состав образцов (по 4 образцам) представлен в таблице 9 и вполне соответствует всем требованиям ТУ [154], при этом отличается пониженным (до 3-го знака) содержанием газовых примесей, что может положительно сказаться на эксплуатационных характеристиках изделий, изготовленных из полученного сплава.

Таблица 9 – химический анализ слитка ХТН61-Ц.

ХТН-61-Ц (слиток)	Co	Cr	Nb	W	Mo	Al	C	O	N
масс. %	56,685	19,541	15,422	3,110	2,083	1,076	2,083	0,0024	0,0017

4.4 Проведение ВИ-переплава сплава ХТН-61Ц и получение длинномерных электродов малого диаметра.

Проведя литературный анализ (Глава 1) выяснилось, что для жаростойких сплавов на Со-основе применяются разные технологии для нанесения покрытий на бандажные полки лопаток ГТД [155 – 156]. Одной из наиболее часто

применяемых является аргонодуговой способ наплавки. Для реализации такого способа нанесения защитных покрытий необходимы расходимые электроды диаметром 1,8 – 4 мм, отливаемые в сложные многоканальные формы. Технология плохо воспроизводимая и поэтому не технологична. Заготовками для прецизионного литья являются промышленные ЛПЗ, изучаемые в предыдущем разделе.

Успешно проведенная исследовательская и апробационная работа в разделе 4.4 по выбору оптимальных режимов перепада и разлива в цельнометаллический слиток послужила основой для реализации и получения конечного продукта в виде длинномерных прутков малого диаметра (3 мм) непосредственно из сплава при ВИП.

Для реализации данного технологического этапа использовался инновационный метод вакуумного вытягивания металла [30] непосредственно из ванны с расплавом, подробно описанный в главе 2 и также апробированный в главе 3.

Предварительно был проведен расчет скорости охлаждения кристаллизующего в кварцевой трубке (формообразующий элемент при вытягивании расплава) стержня-электрода. Значения параметров аналогичны представленным в таблице 7 за исключением коэффициента теплопроводности для кварца, равным $(\kappa) = 1,08 \text{ Дж/мКсек.}$, коэффициента теплопередачи $(\alpha) = 170 \text{ Дж/м}^2\text{Ксек.}$, начальной температуры $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и радиуса $r = 1,5 \text{ мм}$. По проведенным расчетам критерий Био $= 8,408 \times 10^{-3}$ и коэффициент температуропроводности $= 6,569 \times 10^{-5}$. Первые шесть значений μ , вычисленные по уравнению (15) равны:

$$\mu_1 = 0,121; \quad \mu_2 = 3,834; \quad \mu_3 = 7,017; \quad \mu_4 = 10,174; \quad \mu_5 = 13,324; \quad \mu_6 = 16,471.$$

Значения μ практически не изменились относительно изучаемых CuFe стержней в главе 3. В разрезе (рисунок 52(а)) на 2, 5, 20 секундах наблюдается отсутствие градиента температуры по образцу и его постепенное плавное охлаждение. В связи с чем, температурное поле для каждого момента времени равномерное (температура не зависит от координаты $\langle x \rangle$).

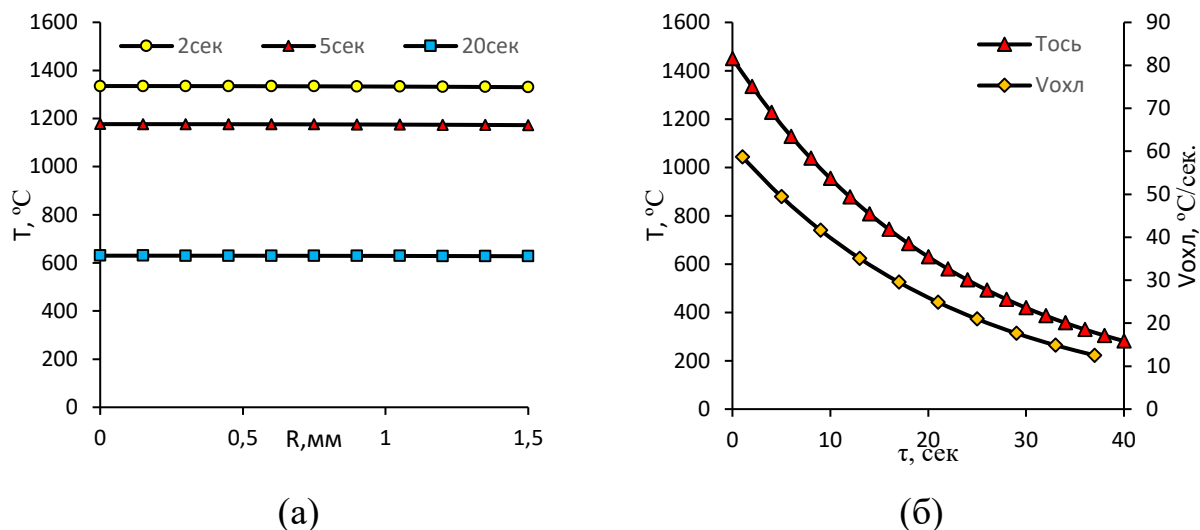


Рисунок 52 – Профили температуры стержня-электрода из сплава ХТН-61Ц (а): при $\tau = 2$ сек., при $\tau = 5,0$ сек. и при $\tau = 20,0$ сек.; температура и скорость охлаждения по оси остывающего стержня $^\circ\text{C}/\text{сек.}$ (б)

Оценки показывают, что скорость охлаждения в кварцевой трубке (рисунок 52(б)) в момент кристаллизации составляет 50 – 55 $^\circ\text{C}/\text{сек.}$ Технически на установке В-ЛПЗ (раздел 2.7) можно было бы решить задачу понижения скорости охлаждения за счет теплоизоляции кварцевой трубки. Однако, представляло интерес исследовать микроструктуру электродов при реальной – более быстрой (в 2 раза) скорости охлаждения сплава относительно изучаемых ранее в разделе 4.4.

Таким образом, была получена экспериментальная партия длинномерных электродов малого диаметра, внешний вид которых представлен на рисунке 53.

Внешний визуальный анализ показал отсутствие трещин, пор, неметаллических включений, дефектов литья (рыхлоты и усадочной пористости). Электроды представляли собой стержни (прутки) диаметром 3 мм. с гладкой, безовальной, серебристой (без цветов побежалости) поверхностью. Общая длина, электродов, составляла 500 ± 30 мм без учета обрезанных краев (5 – 20 мм).

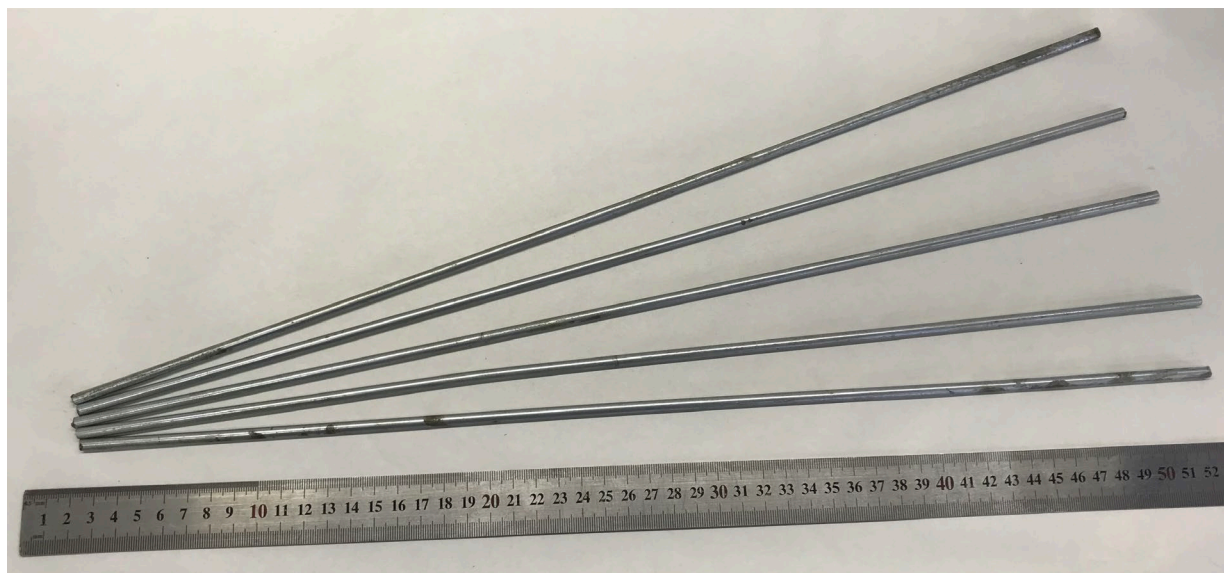


Рисунок 53 – Внешний вид вытянутых электродов ХТН-61Ц, $\varnothing 3$ мм.

Представляло интерес провести микроструктурные исследования вытянутых электродов из сплава ХТН-61 (СВС-Ц). На рисунке 54 представлены фотографии микро и макроструктуры исследуемого сплава.

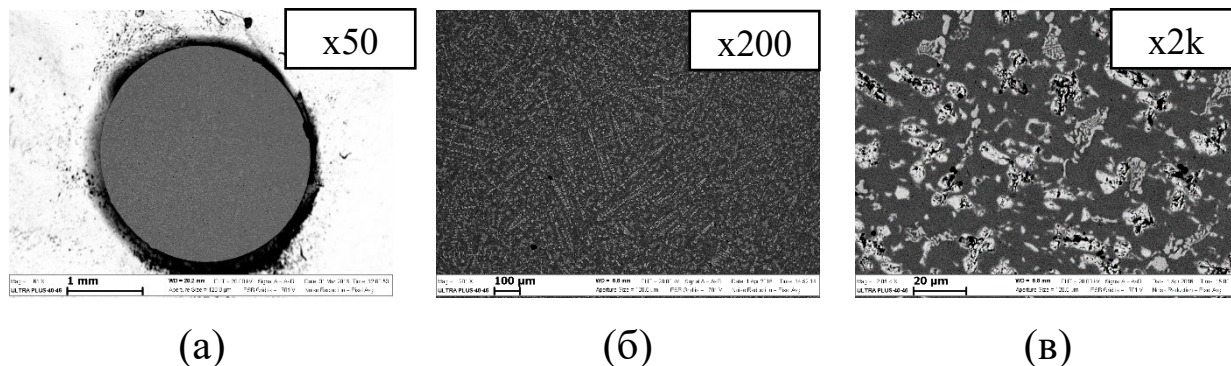


Рисунок 54 – Характерная макроструктура электрода малого диаметра на поперечном сечении (а), и микроструктура при разных увеличениях (б, в).

На рисунке 54(а) хорошо видно равномерное распределение всех структурных составляющих. Ликвации по объему не наблюдается. При бóльшем увеличении на рисунке 54(б,в) явно заметен общий прослеживаемый в данной работе принцип формирования структурных составляющих. Наблюдается наследственность СВС-сплава, что в очередной раз подтверждает правильность выбранных температурно-временных режимов в разделе 4.3. Заметно также, что

комплексные карбиды ($\text{Nb}(\text{Mo})\text{C}$) формируются меньшим размером: 20 – 25 мкм, что практически в два раза меньше, чем в структурах, изучаемых ЛПЗ ХТН 61-Ц (рисунок 50). Данный факт можно связать с более быстрой (на 15 – 20 °С/мин) скоростью охлаждения электродов в момент кристаллизации расплава. Как известно, [32, 139] скорость охлаждения всегда способствует уменьшению размера зерна в сплавах, однако, при наличии градиента, может приводить к появлению пор и трещин [32, 35]. Для малых диаметров, как показали приближенные расчеты (рисунок 52) и проведенные эксперименты, этот фактор не оказал ключевого воздействия.

Представляло интерес провести анализ на наличие градиентов по химическому составу по длине всего исследуемого электрода. На рисунке 55 подробно указана схема выборки и внешний вид частей электрода для последующего анализа на оптико-эмиссионном спектрометре (раздел 2.10.2) основных компонентов и углерода (C) на анализаторе CS-230 IN (раздел 2.10.3).

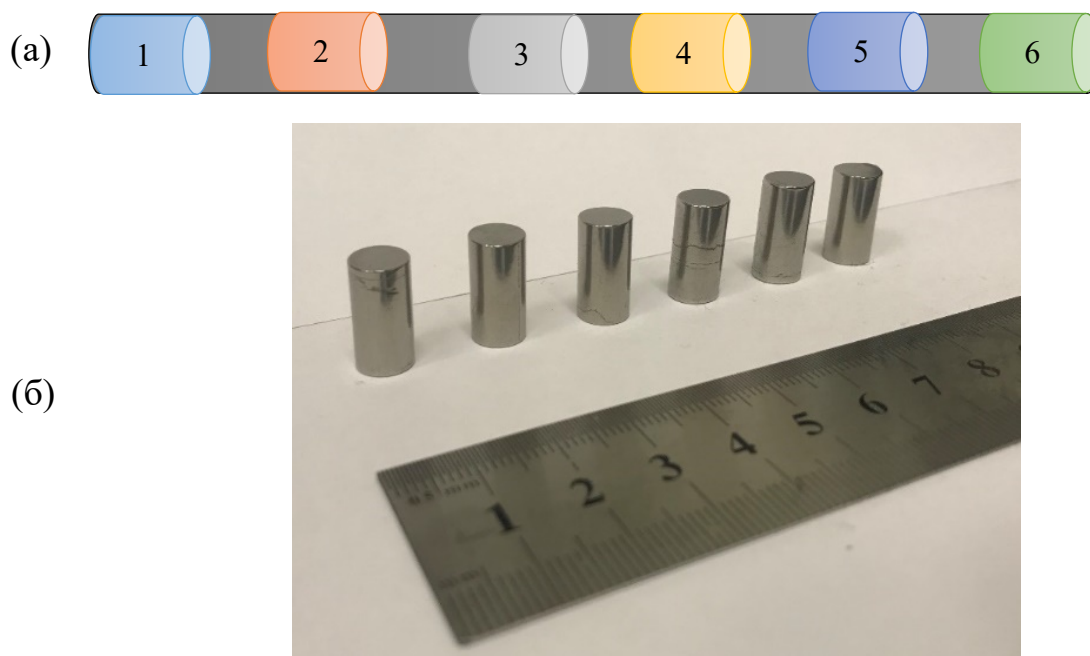


Рисунок 55 – Схема выреза (а) фрагментов прутка, вытянутого из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) для проведения исследований на равномерность химического состава сплава по высоте электрода и (б) – их внешний вид

Проведенный анализ образцов показал отсутствие заметной разности в химическом составе по длине всего образца, что говорит о его равномерном химическом составе. На рисунке 56 представлена гистограмма значений концентрации компонентов сплава ХТН-61 (СВС-Ц) по образцам, вырезанным из различных участков по длине электрода. Содержание газовых примесей в исследуемых электродах составляло 0,0027 для O_2 и 0,0017 для N_2 , что соответствует значениям, полученным ранее в данной главе для ЛПЗ большего диаметра.

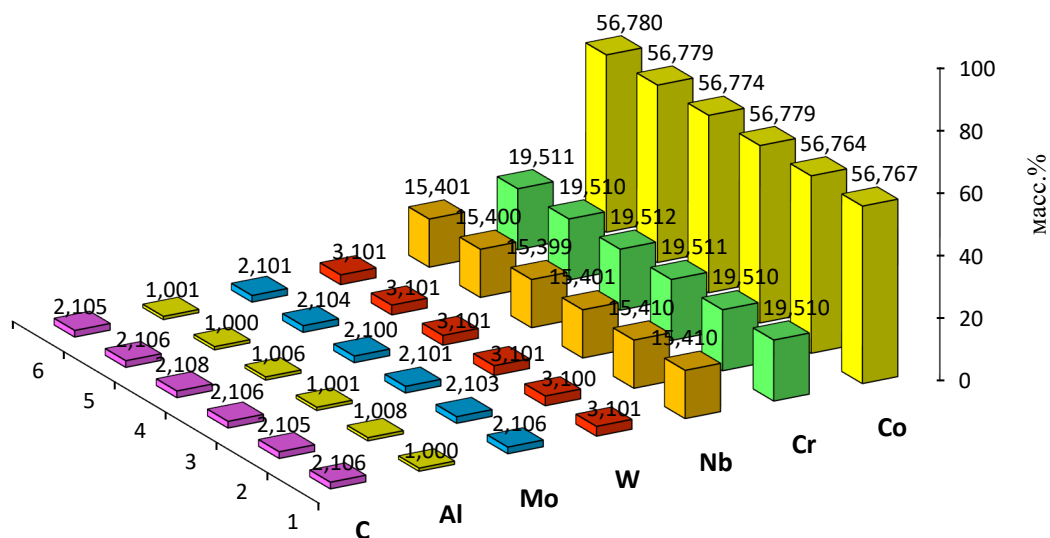


Рисунок 56 – Результаты оптико-эмиссионного анализа образцов, вырезанных из прутков малого диаметра из различных частей электрода.

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность получения не только промышленно используемых ЛПЗ малого диаметра из сплава ХТН-61, но и, при соблюдении рассчитанных и экспериментально апробированных параметров проведения металлургического передела, существует возможность получения сразу конечных изделий, готовых к применению в качестве

электродов для наплавки на бандажные полки лопаток ГТД, упрочнения и восстановления пресс-форм и др.

4.5 Сравнительный анализ механических свойств ЛПЗ из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) с промышленным аналогом.

Представляло интерес провести механические испытания сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при деформационной осадке при разных температурах и сравнить полученные данные с имеющимися в литературных источниках значений для промышленного сплава ХТН-61 [170, 171].

На рисунок 57 представлены результаты механических испытаний. Видно, что отлитый сплав имеет высокие прочностные характеристики и может быть рекомендован для длительной работы при температурах 1050 °С.

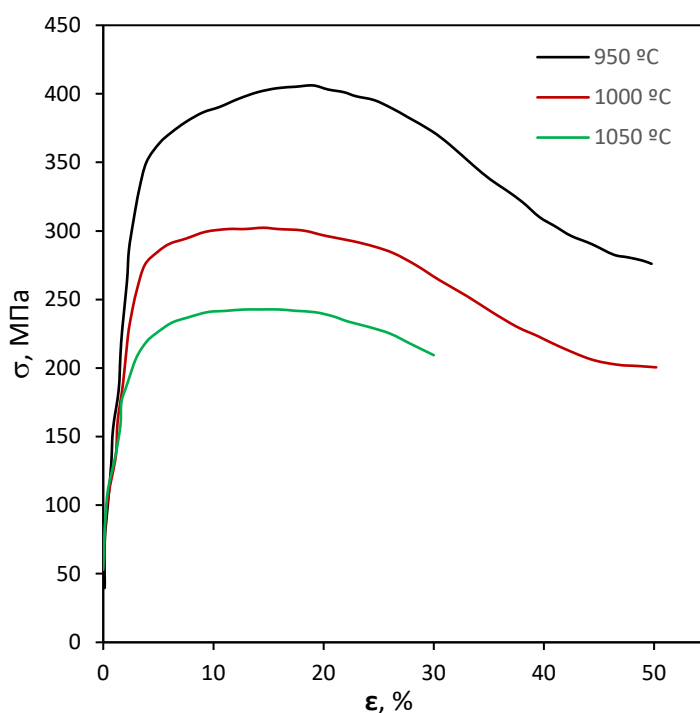


Рисунок 57 – Деформационное поведение сплава ХТН-61 (СВС-Ц) при деформации осадкой.

В таблице 10 приведены сводные данные по результатам механических испытаний образцов.

Таблица 10 – Данные по результатам механических испытаний опытных образцов, изготовленных из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП.

№	T, °C	Предел прочности, σ , МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, ϵ , %	Объемная доля карбидов, % $\pm 0,2$	Твердость HRC
1	950	407,4	338,4	50	19,6	68
2	1000	304,6	254,8	50	18,3	55
3	1050	247,2	187,1	30	16,4	43

Сравнительный анализ [146 – 150, 156, 170] механических свойств полученного по предлагаемой технологической цепочке сплава ХТН-61 (СВС-Ц): СВС => ВИП => Продукт) показывает, что такие изделия (ЛПЗ) не только соответствуют существующим, но и превосходят по механическим показателям аналогичный промышленный сплав ХТН-61. Связано это с равномерным распределением мелкодисперсных комплексных карбидов по всему объему сплава и отсутствием локационных областей. Однако, это стало возможным только благодаря выполненному научно-обоснованному выбору параметров ВИП СВС заготовок (слитков), позволяющему максимально сохранить мелкозернистую структуру СВС-сплава и при этом существенно понизить содержание газовых примесей.

4.7 Выводы по Главе 4.

1. Разработаны и экспериментально апробированы технологические приемы получения ЛПЗ и длинномерных электродов малого диаметра ($\varnothing$ – 3мм и длиной 500 $\pm$ 30мм.) из сплава ХТН-61 (СВС-Ц). Предложенная технологическая последовательность включала в себя: синтез литых заготовок сплава заданного химического состава методами центробежной СВС-металлургии, далее последующий одностадийный рафинирующий вакуумно-

индукционный переплав (ВИП) с вытягиванием длинномерных стержней непосредственно из расплава или разливкой в цилиндрический кристаллизатор.

2. Для оптимизации температурно-временных режимов одностадийного ВИП проведены исследования расплава до и после температуры плавления методом крутильных колебаний. Для выполнения данных исследований проведена глубокая модернизация высокотемпературного исследовательского комплекса вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) с полной компьютерной регистрацией всех технологических параметров. Получена характерная политерма вязкости расплава в режиме нагрева и охлаждения. В жидком состоянии обнаружено явление гистерезиса. Установлено, что гистерезис политермы вязкости связан с устранением наследственного влияния на расплав структуры исходного СВС-образца и переходом системы в равновесное состояние при температурах более $T_r = 1500 \pm 5^\circ\text{C}$.

Весь исследуемый интервал полученных значений декремента затухания можно разделить на три области: (I) – область нагрева образца до температуры солидус ($T_s = 1310^\circ\text{C}$); (II) – интервал температур $T = 1320 - 1330^\circ\text{C}$, где наблюдается двух фазная область (твердое – жидкое) в которой происходит постепенное растворение карбидов $\text{Nb}(\text{Mo})\text{C}$; (III) – область стабилизации значений декремента и последующее их постепенное уменьшение. Исследования показали, что температура плавления (ликвидус) изучаемого сплава ХТН-61-Ц составила $T_L = 1340^\circ\text{C}$.

3. Исследование образцов после ВИП показало существенное снижение газовых примесей в сплаве ХТН-61(СВС-Ц) по сравнению с СВС образцами. Фотографии микроструктур образцов сплава, сформированных в интервале температур $1450 - 1600^\circ\text{C}$, показали наличие структурной наследственности с СВС-микроструктурой. При температурах разливки расплава $T_1 = 1450 \pm 5^\circ\text{C}$ в слитке наблюдается незначительное укрупнение структурных составляющих и формируется равномерная композиционная структура, в которой металлическая основа армирована дисперсными дендритными выделениями карбидной фазы - $\text{Nb}(\text{Mo})\text{C}$ с толщиной ветвей $5 - 8$ мкм. При температуре перехода в равновесное

состояние ($T_r = T_2 = 1500 \pm 5$ °C) еще заметна схожесть в принципе формирования карбидов по объему с СВС-микроструктурой, однако их размер увеличивается (коагулируются) и нет равномерности распределения по объему. При $T_3 = 1600 \pm 5$ °C виден совершенно другой принцип формирования эвтектических составляющих. Nb(Mo)C формируется в виде объемных дендритов с ветвями толщиной до 300 мкм.

Полученные результаты позволили сделать заключение о том, что рекомендуемым режимом одностадийного переплава СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) является постепенный нагрев и выдержка 5 – 7 мин на $0.5 - 0.7T_{пл}$. Далее расплавление, проведения одной стадий временной кристаллизации («заморозки») расплава, с целью дегазации расплава, далее нагрев, не превышая $T_r = 1500 \pm 5$ °C и последующая разливка в изложницу-кристаллизатор.

4. В рамках исследований проведен приближенный расчет скорости охлаждения слитка при формировании ЛПЗ из сплава ХТН-61Ц. Сравнительный анализ расчетных температур охлаждения при СВС и формировании ЛПЗ при ВИП показал, что значения скорости охлаждения при формировании ЛПЗ составляли $V_{охл-хтн-переплав} = - 25 \pm 2$ °C/мин. Полученные значения незначительно отличается от скорости охлаждения СВС-заготовок $V_{охл-хтн-свс} = - 20 \pm 3$ °C/мин. Полученные расчетные значения могут свидетельствовать о том, что воспроизводимость структуры СВС сплава при ВИП, в указанных температурных параметрах, весьма высока, что является одной из задач проводимого исследования при получении промышленноиспользуемых ЛПЗ из сплава ХТН-61.

5. Впервые получены экспериментальные партии образцов ЛПЗ и расходоуемых длинномерных электродов малого диаметра из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) по разработанной технологической цепочке. Выполненный УЗК ЛПЗ не выявил наличие дефектов литья (трещин, раковин, пор, неметаллических включений и др.). Показано, что при соблюдении рассчитанных и экспериментально апробированных параметров проведения металлургического

передела, существует возможность получения сразу конечных изделий, готовых к применению в качестве расходных электродов для нанесения защитных покрытий на бандажные полки лопаток ГТД, упрочнения и восстановления пресс-форм и др.

Сравнительный анализ механических свойств образцов сплава ХТН-61 (СВС-Ц), полученного по предлагаемой технологической цепочке (СВС => ВИП => Продукт), показывает, что сплав не только соответствует существующим, но и превосходит по механическим показателям аналогичный промышленный сплав ХТН-61.

ГЛАВА 5. ОТРАБОТКА ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОГРАНУЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NiAl-Fe ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ СОВМЕЩЕНИЕМ СТАДИЙ СВС, ВИП И ЦЕНТРОБЕЖНОЙ АТОМИЗАЦИИ

Введение

Существующие проблемы по получению ответственных изделий сложной формы, работающих при повышенных температурах и механических нагрузках, вызывают необходимость дальнейшего совершенствования технологий их получения и разработки новых материалов с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик. Такие изделия востребованы в первую очередь на производстве силовых установок турбинного типа в ракетно-космической технике. Одним из эффективных направлений в решении указанных проблем является гранульная металлургия [125 – 129, 172 – 175], которая является перспективным направлением порошковой металлургии [56 – 59]. Получение конструкционных металлических материалов (гранулируемых сплавов) включает в себя основные технологические процессы: приготовление расплава; распыление жидкого сплава или его диспергирование; получение и обработка гранул, включающая сепарацию и очистку от металлических и неметаллических включений, а также дегазацию; компактирование гранул в заготовки, которое может дополняться прессованием, ковкой или штамповкой.

Для получения гранул в основном используются методы центробежного распыления заготовок, оплавляемых плазменной дугой [127, 172], и распыление расплава сжатыми инертными газами (газовая атомизация) [176]. Гранулы получают при затвердевании капель металлического расплава при быстром охлаждении, скорость которого составляет от 100 тысяч до 1 млн °C в секунду. Благодаря высокой скорости охлаждения гранулы имеют дисперсную структуру с равномерным распределением легирующих элементов.

Компактирование гранул в заготовки осуществляется методами горячего изостатического прессования в специальных аппаратах – газостатах или высокотемпературных гидростатах [172]. Гранульная металлургия позволяет получить металлические детали с равномерным распределением механических характеристик благодаря минимизации дендритной и зональной ликвации, улучшить деформируемость материалов, обеспечивая возможность получения сложных по форме узлов.

Логическим продолжением технических решений, заложенных в основе гранульной металлургии, является одно из самых быстро развивающихся современных технологий – аддитивные 3D технологии (АТ) [127 – 129, 172]. Общим признаком этих технологий является использование гранул заданного химического состава и морфологии, а отличительными признаками являются разные подходы к формированию конечных изделий из гранульных композиций.

Согласно проведенному анализу литературных данных (глава 1), наибольшее распространение для «выращивания» (изготовления) изделий методами АТ получили технические решения, основанные на использовании лазерных установок, обеспечивающих послойное спекание (SLS - селективное лазерное спекание) или сплавление (SLM- селективное лазерное сплавление) засыпки из металлических гранул. Иногда вместо лазера используют электронный луч (EBM- электронное-лучевое сплавление), имеющий большее пятно сканирования для увеличения области одномоментного спекания [177 – 180].

На сегодняшний день в организациях Российской Федерации, занимающимися производством изделий методами АТ, закуплены SLS и SLM - установки от ведущих мировых производителей (3D Systems, EOS GmbH, Phenix Systems и др.). Для реализации производства сложнопрофильных изделий с использованием АТ необходимы исходные порошки (микрогранулы) правильной сферической формы и регламентированной зернистости с узким диапазоном размера частиц. В следствии этого Российские организации попадают в зависимость от зарубежного поставщика и вынуждены закупать

импортные порошковые материалы. При этом в силу разных ограничительных мер поставляются гранулы не сложных составов и не прошедших сертификацию в РФ для использования при производстве ответственных изделий, применяемых в ракетно-космической техники и авиастроении.

Таким образом, существует острая необходимость разработки новых, экономически эффективных технологий получения микрогранульных и порошковых композиций из сплавов, получаемых на территории РФ и на основе сырьевой базы РФ.

Одной из ведущих организаций в РФ в области получения сферических микрогранульных композиций и получения изделий методами АТ является АО «Композит» – ведущее материаловедческое предприятие Госкорпорации «Роскосмос». В организации ведутся исследовательские работы по получению сферических микрогранул по технологии PREP (плазменного центробежного распыления (ПЦР) [127, 135], которые характеризуются низким содержанием газов, отсутствием «сателлитов», большей насыпной массой, лучшей текучестью, отсутствием внутригранульной пористости. Это обеспечивает высокое качество изделий, изготавливаемых из гранул [127, 172].

Анализ литературных данных (глава 1) показал, что интерметаллид NiAl является перспективной основой для создания высокотемпературных конструкционных материалов с низким удельным весом, востребованных в авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности. Однако, для повышения низкотемпературной прочности и пластичности, увеличения жаропрочности при температурах свыше 800°C его необходимо легировать.

Начало прикладных научных исследований, направленных на отработку новых технологических решений по получению литого расходуемого электрода для ПЦР на основе NiAl, полученного из полуфабриката (слитков) с использованием методов центробежного СВС-литья, было выполнено в рамках Федеральной целевой программы [181]. В состав исследовательской группы входили представители НИТУ «МИСиС», ИСМАН и АО «Композит».

По результатам проведенных исследований были синтезированы сплавы различных составов на основе NiAl, впервые получены литые цилиндрические электроды при ВИП из слитков СВС-полуфабриката, в том числе с участием автора данной диссертационной работы [134]. Полученные результаты в рамках всего цикла исследований опубликованы в работах [65, 169, 182 – 185].

Из анализа литературных данных (глава 1, раздел 1.6.2) известно, что при ПЦР существует прямая зависимость скорости вращения литого расходуемого цилиндрического электрода и размера фракций, получаемых сферических микрогранул. В работах [135] наблюдалась сложность в получении сферических микрогранул целевой мелкоразмерной фракции (40 – 80 мкм). Причиной этого была невозможность увеличения количества оборотов свыше 15000 об/мин, так как материал электрода имел низкую пластичность и повышение оборотов вызывало его разрушение. Распыление полученного электрода на основе NiAl при малых оборотах приводило к заметному снижению доли целевой фракции сферических микро-гранул (до 50 мкм). Массовая доля такой фракции составляла 20 – 30% от массы распыляемого электрода, что для разработки комплексной промышленновостребованной технологии является недопустимым.

Также в рамках работ по ФЦП [134, 182, 184], сделанных автором диссертационной работы, при металлургическом переделе исследуемого интерметаллидного СВС сплава зачастую не получалось выплавить цельнометаллический, длинномерный слиток-электрод ($l \geq 700$ мм), необходимый для дальнейшего передела. После разливки в графитовую изложницу происходило быстрое ($V_{\text{ср}} = 5$ м/сек) охлаждение с «столкновением» фронтов кристаллизации в центре слитка и образованием трещин ($\delta = 0,1 - 0,4$ мм). Проблема была решена за счет установки специального нагревателя по длине изложницы, в которую происходила разливка [184]. Однако, данный режим также имел свою отрицательную сторону. При меньшей скорости охлаждения слитка (от $T_{0\text{-изл}} = 500$ °С) наблюдался рост структурных составляющих и образование крупных дендритов NiAl. Данный факт в

последствии и приводил к разрушению слитка-электрода при ПЦР при больших оборотах ($\geq 15\,000$ об./мин).

Таким образом, настоящий раздел исследований был направлен на разработку совершенно нового подхода к решению данной проблемы. Было предложено проводить ВИП СВС-сплава и производить разливку в специально подготовленный цилиндрический, металлический кристаллизатор (трубу) с целью формирования пластичной внешней оболочки, механически сопряженной с литым электродом. Это обеспечит возможность более точной подготовки поверхности (центровки) электрода, являющейся очень важным параметром для увеличения числа оборотов при распылении, а также даст возможность получать композиционные интерметаллидные гранулы, состоящие из материала расходного электрода (сплав на основе NiAl) и материала оболочки (Fe, Ni и др.).

Общая схема исследований в рамках настоящего раздела диссертационной работы включала в себя несколько последовательно выстроенных, технологических этапов:

- Синтез методом центробежной СВС-металлургии СВС-заготовок сплава $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$ для последующего металлургического передела методами ВИП;
- Исследование зависимости высокотемпературной вязкости в двухфазной области сплава $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$, определение $T_{\text{пл}}$ сплава, исследование микроструктуры образцов сплава, сформированных при различных температурах, а также выбор и оптимизация температурно-временных режимов одностадийного ВИП;
- Приближенный теплофизический анализ скорости охлаждения сплава $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$ в цилиндрическом металлическом кристаллизаторе и экспериментальная отработка технических решений по разливке расплава в специально подготовленный стальной кристаллизатор с различной толщиной стенки;
- Механическая обработка внешней поверхности электрода, выбор и оптимизация режимов плазменного центробежного распыления полученного

слоевого электрода, для получения композиционных (CompoNiAl / Сталь) сферических микрогранул.

- Анализ структуры и состава полученных сферических композиционных микрогранул.

5.1 Синтез литого, легированного сплава на основе алюминида никеля (NiAl) методом СВС-металлургии.

Объектом исследования был выбран перспективный интерметаллидный сплав на основе высшего интерметаллида NiAl. Ранее в ходе работ по ФЦП [181] были исследованы разные системы легирования таких сплавов и был найден наиболее перспективный состав [135], обладающий наибольшими значениями жаростойкости и пластичности при нормальных температурах. Сплав получил название CompoNiAl. Состав сплава приведен в таблице 11.

Таблица 11 – Химический состав исследуемого сплава CompoNiAl.

	Ni	Al	Cr	Co	Hf
Допустимый интервал значений концентрации	масс.%				
	Осн.	22,8 – 23,9	11,0 – 12,0	6,0 – 7,0	0,8 – 1,0

Важным аспектом при получении данного сплава является повышенное содержание хрома, которое не должно быть менее 11,2 масс.%, а взаимное соотношение Cr / Co не должно быть менее 1,6.

Проведение исследований по отработке и оптимизации температурно-временных параметров ВИП СВС заготовок (слитков сплава CompoNiAl) требует наличие значительного запаса исследуемого материала. В связи с необходимостью наработки значительного количества СВС заготовок (более 150 кг) на первом этапе была проведена модернизация оснастки центробежной установки. Была модернизирована поворотная крепежная площадка на роторе центробежной установки (глава 2, рисунок 4). Это позволило увеличить объём

(по высоте) размещаемой тугоплавкой формы и, как следствие, увеличить массу сжигаемой экзотермической смеси с 1,5 кг до 1,9 кг. Из работ [12 – 16, 132] известно, что изменение массы сжигаемой смеси может повлиять на концентрацию компонентов в составе синтезируемого сплава. Для этого на первом этапе исследований была проведена серия экспериментов по оптимизации условий синтеза интерметаллидного сплава и исследованию влияния условий синтеза на формирование его состава.

Анализ процесса горения и продуктов синтеза для исследуемого состава показал, что исследуемый экзотермический состав способен к горению, при этом продукты синтеза всегда имели литой вид. Это согласуется с результатами термодинамического анализа, выполненного по программе ТЕРМО, который показал, что адиабатическая температура горения таких составов превышает температуру плавления конечных продуктов ($\geq 2500^\circ\text{C}$). Анализ процесса горения (рисунок 58) и образцов синтезированных при различных значениях перегрузки g (1 – 300g) показал, что слитки сплава, синтезированные при 50 – 150(± 5 g), обладали массой близкой к расчетной (~ 98 масс.%), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 масс.%. Интенсивный рост скорости горения (U) (более чем в 20 раз) наблюдался в интервале от 1 до 150 g.

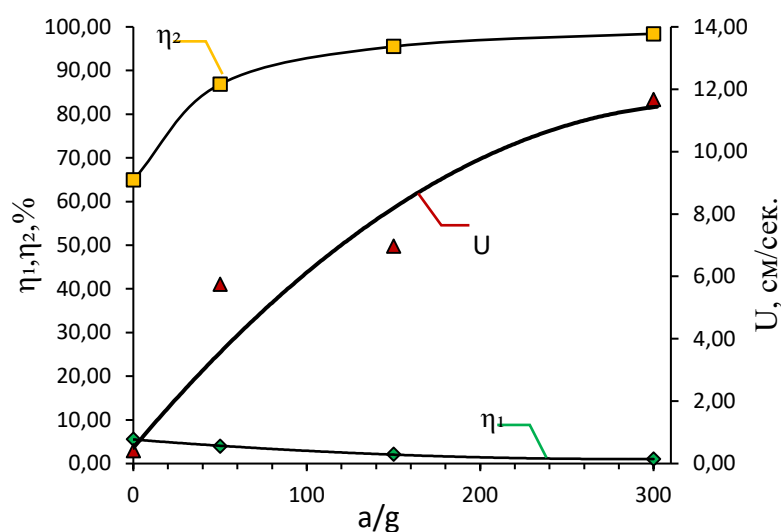


Рисунок 58 – Влияние перегрузки (a/g) на скорость горения (U), разброс смеси (η_1) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2)

Внешний вид исследовательских слитков, полученных при различных значениях перегрузки (1 – 300g), представлен на рисунке 59. Анализируя полученный результат, можно сказать, что при перегрузке 1g из-за неполного фазоразделения в процессе синтеза образцы имеют высокую пористость и значительное количество неметаллических оксидных включений (Al_2O_3) размером 0,2 – 1,5 мм. С ростом перегрузки до 50g в синтезированных слитках наблюдалось четкое фазоразделение, однако, в верхней части слитка присутствовала крупная усадочная раковина характерная для литых материалов. Слитки, синтезированные в интервале перегрузок 70 – 300g, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости. Все образцы, полученные при заданной перегрузке, имели литой вид, и наблюдалось четкое разделение на 2 слоя – целевой сплав и оксидный слой (Al_2O_3)

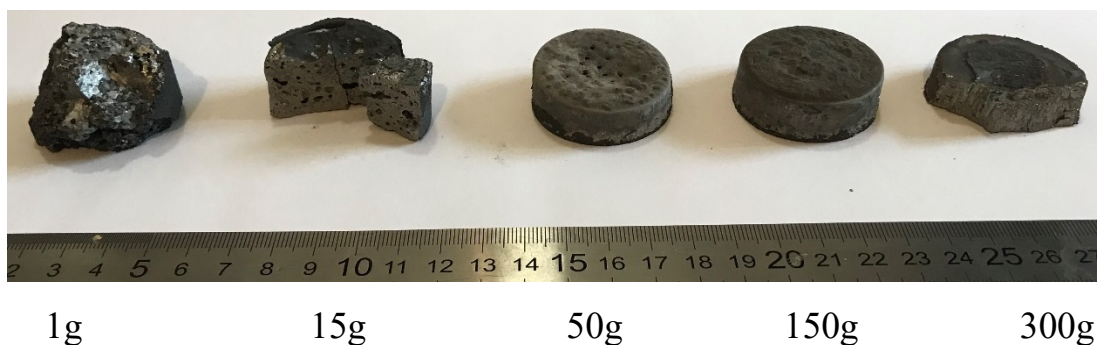


Рисунок 59 – Внешний вид образцов, полученных при различных перегрузках (g)

Воздействие высокой гравитации, создаваемой в центробежных установках, подавляет разброс продуктов горения в процессе синтеза, интенсифицирует фазоразделение металлической (сплав) и оксидной (корунд) фаз и способствует выравниванию (гомогенизации) состава сплава и формированию более мелкозернистой структуры формируемых продуктов.

Химический элементный анализ образцов сплава, синтезированных при малых значениях перегрузки (до 15g), выявил заметное отклонение от

расчетного состава и не укладывался в рамки допустимых значений. Заниженные значения концентраций были отмечены для хрома и алюминия. С повышением перегрузки их концентрация несколько возрастала. Образцы, полученные в условиях воздействия перегрузки свыше 50g не имели значительных различий по составу, а их отклонение укладывалось в погрешность проводимых измерений на установке Q8 MAGELLAN (раздел 2.10.2). Оптимальным значением перегрузки был выбран интервал $70 \pm 5g$. Для последующих исследований все эксперименты по синтезу сплава $Co_{mpo}NiAl$ проводили именно в этом интервале значений перегрузки. Полученные СВС образцы сплава были подвергнуты детальному анализу структурных составляющих. Анализ данных, представленный на рисунке 60 – 61 выявил наличие трехуровневой структуры синтезированных сплавов.

Первый уровень структуры формирует «крупные» зерна из твердого раствора на основе интерметаллида – $NiAl$ (темносерые области), разделенные тонкими (1 – 2 мкм) перегородками, состоящими из твердого раствора на основе Cr . Также в данных междוזеренных прослойках наблюдаются дисперсионные выделения гафния (светлосерые точечные выделения). По-видимому, Hf в процессе кристаллизации «вытягивает» примесный кислород, обеспечивая рафинирование сплава и дисперсионное упрочнение вдоль границ зерен.

Второй уровень структуры формирует «мелкие» кластерные выделения внутри зерен (серые области), равномерно распределенные по объему зерен.

Третий уровень формирует нанодисперсные выделения округлой формы со средним размером ≤ 20 нм. Областью выделения данных наноразмерных частиц является пространство между кластерными выделениями второго уровня. Следует отметить, что все вышеуказанные выделения имеют схожий состав и состоят из твердого раствора на основе Cr с растворенными в нем Co и частично Ni . Выявленная 3х уровневая структура характерна для исследуемого состава с относительно высоким содержанием Cr .

Исходя из анализа полученных микроструктурных исследований, можно сделать заключение, что многоуровневая структура полученных ЛШМ методом

центробежной СВС-металлургии, может способствовать в дальнейшем повышению физико-механических свойств исследуемого сплава.

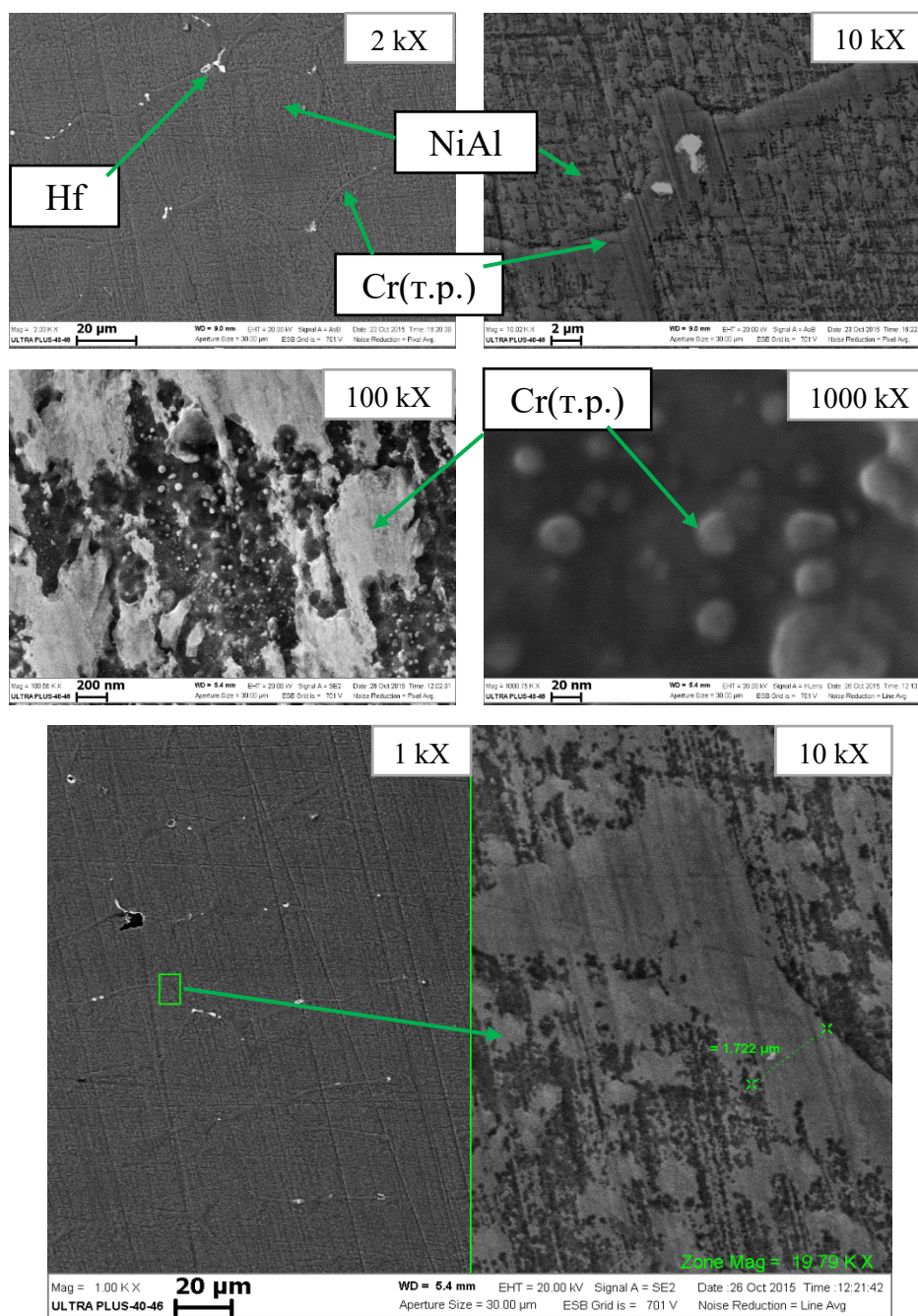


Рисунок 60 – Микроструктура синтезированного интерметаллидного СВС-сплава.

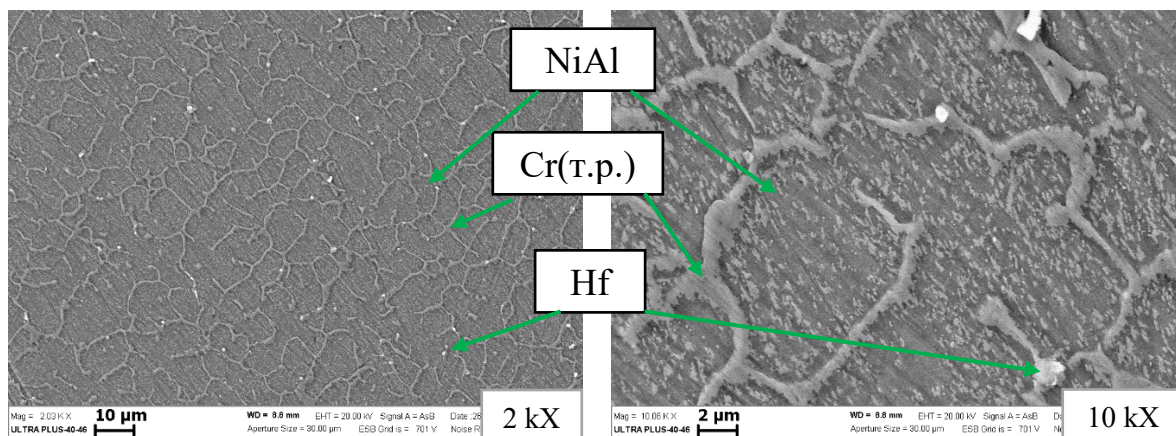


Рисунок 61 – Микроструктура сплава ComproNiAl после травления

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) продуктов синтеза, полученных ЛШМ методом центробежной СВС-металлургии представлены на рисунке 62. Видно, что основной состав синтезированного СВС-сплава формируется на основе интерметаллидной фазы NiAl. При этом полученные образцы имели пики, принадлежащие твердому раствору на основе Cr. Последующий анализ микроструктур образцов показал, что Cr находится как по границам зерен, так и входит в состав интерметаллида образуя твердый раствор замещения Ni(Cr)Al.

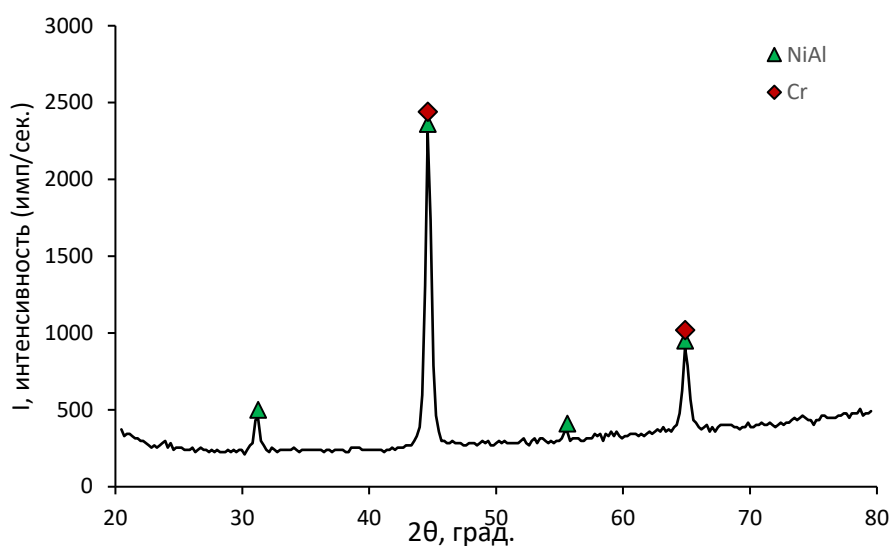


Рисунок 62 – Результаты РФА анализа сплава SBC-ComproNiAl

В завершении данного этапа исследований был проведен синтез и наработка опытной партии сплава SBC-ComproNiAl для дальнейшего

металлургического передела методами ВИП. Внешний вид полученных образцов (рисунок 63) после извлечения из формы свидетельствует, что целевые продукты формируются в литом состоянии. Модернизация оснастки центробежной СВС-установки позволила увеличить массу получаемых слитков с 0,7 кг до 1 кг.

Каждая партия синтезированных образцов была получена из единоприготовленной смеси в оптимальных экспериментальных условиях (70 ± 5 g), поэтому фактор различия в химическом составе заготовок отсутствует. Сравнительный анализ отклонений по составу сплава для различных партий (наработано 10 партий по 15 кг) также не выявил значительных различий. Слитки сплава СВС-CompoNiAl имели размер 80 мм с высотой до 40 мм.



Рисунок 63 – Внешний вид партии полученных образцов (слитки СВС сплава CompoNiAl) после модернизации крепежной оснастки на роторе центробежной СВС которая позволила увеличить массу получаемых слитков с 0,7 кг до 1 кг.

Следует отметить, что масса и размер синтезируемых слитков методом центробежной СВС металлургии ограничивается возможностями существующей центробежной установки, имеющейся в ИСМАН. Для выхода на уровень малосерийного и тем более многотоннажного производства потребуется

проектирование и изготовление новых, более производительных центробежных СВС-установок, а также закупка автоматизированных аппаратов дозирования и смешения компонентов, которые промышленно выпускаются российскими компаниями.

5.2 Исследование температурно-временных параметров на структуру СВС сплава CompoNiAl .

В предыдущих главах работы (№3, 4) была описана высокая чувствительность СВС сплавов к температурно-временным параметрам при ВИП. Важной задачей при проведении пеперплава СВС сплавов является поиск оптимальных параметров для максимально близкого воспроизведения (наследственности) полученной мелкозернистой структуры и сохранение равномерности распределения компонентов сплава и структурных составляющих по всему объему слитка. Для этого необходимо предварительно получить информацию о влиянии температурно-временных параметров при ВИП на структуру СВС сплава. Результаты таких исследований представлены ниже.

5.2.1 Определение $T_{пл}$ и исследование двухфазной области сплава CompoNiAl .

Как показали исследования на установке ВИК-ВМР, описанные в предыдущих главах, высокая чувствительность используемого метода измерения декремента затухания (логарифм отношения амплитуды предыдущего колебания к амплитуде последующего) позволяет активно применять его при изучении фазовых переходов, построения различных зависимостей, анализировать влияние режимов нагрева и продолжительности выдержек на процессы коагуляции и растворения упрочняющих фаз. Поэтому, на данной стадии исследовательской работы, была определена температура плавления, а также детально изучалась двухфазная область сплава CompoNiAl вблизи температуры плавления. Экспериментальные исследования на установке

ВИК-ВМР проводили при скорости нагрева образца $V_{\text{нагрева}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 64 представлены результаты исследований, где (а) – общая термограмма нагрева образца ($T, ^{\circ}\text{C}$ от $t, \text{мин}$), а также зависимость логарифмического декремента затухания колебаний системы подвеса с исследуемым материалом, и (б) – детализированная термограмма нагрева образца и зависимость логарифмического декремента затухания колебаний в области температуры плавления.

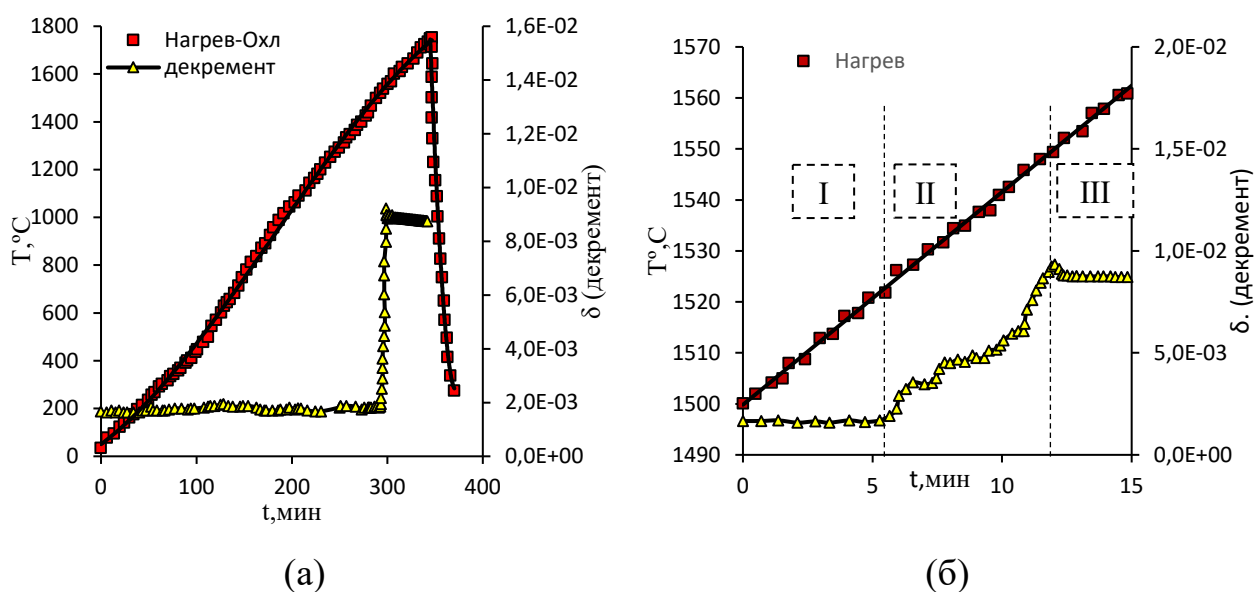


Рисунок 64 – Результаты исследований двухфазной области сплава CompoNiAl: (а) – общая термограмма нагрева образца (T от t) и зависимость логарифмического декремента затухания колебаний системы подвеса с исследуемым материалом, (б) – детализированная термограмма нагрева образца и зависимость логарифмического декремента затухания колебаний в области температуры плавления.

На рисунке 64(б) подробно представлена часть исследования двухфазной области сплава CompoNiAl. Из анализа материалов видно, что температура начала плавления наиболее легкоплавкой фазы сплава составляет $T_s = 1520 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (окончание Зоны I), так называемой квазибинарной эвтектики NiAl-Cr, далее отмечается существование двухфазной области (Зона II). В этой температурной области происходит постепенное растворение остаточных

наиболее тугоплавких частиц фазы NiAl, что соответственно отражено графиком в виде постепенного увеличения декремента затухания. При $T_L = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Зона III) происходит полное расплавление исследуемого образца.



(a)



(б)

Рисунок 65 – Внешний вид исследуемого образца сплава ComproNiAl до (a) и после плавления (б) на установке ВИК-ВМР

На рисунке 65 представлен внешний вид полученного образца сплава ComproNiAl до (a) и после плавления (б) на установке ВИК-ВМР. Визуально видно, что образец в процессе термической обработки на установке ВИК-ВМР претерпевает полное плавление и принимает форму изложницы.

В процессе исследований была получена зависимость кинематической вязкости расплава от температуры в режиме нагрева и охлаждения (рисунке 66). Отмечается заметное снижение высокотемпературной вязкости расплава, что является положительным результатом для последующего процесса разливки и формирования отливок сложной конфигурации.

При проведении экспериментов выяснилось, что политермы вязкости, нагрева и охлаждения характеризуется наличием гистерезиса. Нагреваемый от плавления до температуры начала гистерезиса T_g расплав не находится в равновесии. Нагрев повышает энергию хаотического движения атомов, ускоряет диффузию и другие процессы перестройки структуры [140, 164]. Обратная ветвь, полученная в ходе

измерений кинематической вязкости (ν) при охлаждении системы, соответствует ее равновесному состоянию.

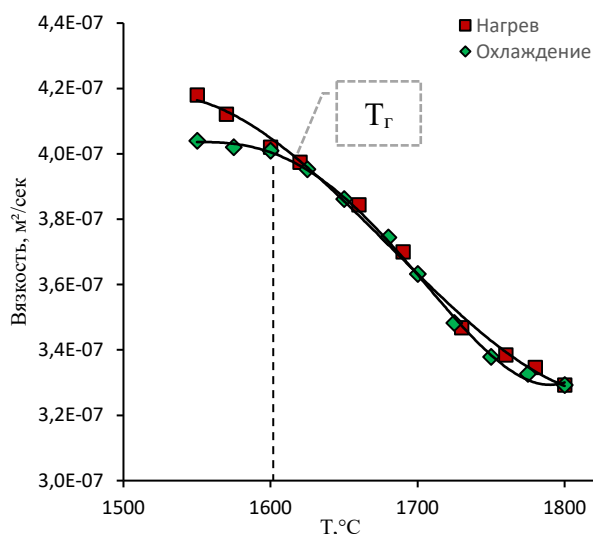


Рисунок 66 – Зависимость кинематической вязкости расплава (ν , $\text{м}^2/\text{сек}$) исследуемого сплава от температуры $T, ^\circ\text{C}$.

Такой гистерезис часто наблюдается в гетерогенных системах [186], в данном случае, скорее всего, он связан с дорастворением или всплыванием на поверхность оставшейся в малом количестве интерметаллидной фазы NiAl, имеющей $T_L = 1638 ^\circ\text{C}$, согласно диаграмме состояния. Согласно анализу литературных данных [165 – 168], именно такие оставшиеся твердофазные включения могут быть инициаторами (центрами кристаллизации) при кристаллизации после разливки и обеспечивать наследственность воспроизведения микроструктуры переплавляемого сплава. Анализируя полученные данные, можно сделать промежуточный вывод, что при перегреве сплава CompoNiAl не выше $T_g \sim 1600 ^\circ\text{C}$ (рисунок 66) существует вероятность максимально близкой воспроизводимости микроструктуры переплавляемого СВС сплава.

5.2.2 Влияние температуры перегрева сплава относительно $T_{пл}$ на структурные особенности после кристаллизации СВС сплава.

После проведения экспериментальной работы по изучению $T_{пл}$ (T_S и T_L), а также температуры начала гистерезиса T_g , после которой происходят необратимые процессы перестройки структуры, появилась необходимость провести исследования доводя расплав до определенной температуры и охлаждая, имитируя при этом процесс переплава и разливки СВС заготовок сплава $Co_{90}Ni_{10}Al$ при различных температурах выше T_L .

Экспериментальные работы проводились также на универсальной установке ВИК-ВМР, но с большим количеством исследуемого материала (100 – 150 грамм). На данной установке существует очень большой выбор диапазона режимов нагрева, охлаждения и выдержки в защитной контролируемой атмосфере (вакуума или инертного газа), что в свою очередь дает большой задел для отработки всех температурно-временных характеристик, изучения режимов разливки при различных значениях давления газа (P , Па) с целью избежания возникновения пор в конечном слитке и для выбора оптимальной технологии и воспроизведения ее уже на промышленной ВИП.

В экспериментах изучали влияние температуры переплава СВС заготовок при различных значениях выше температуры плавления: $T_1 = 1600$ °С, $T_2 = 1700$ °С, $T_3 = 1800$ °С и проводили сравнительный анализ структурных составляющих с исходным СВС-сплавом. Полученные результаты представлены на рисунке 67.

Видно, что исходная структура сплава (после СВС) имеет равноосную структуру, состоящую из выделений зерен $NiAl$ и находящихся между ними тонких выделений в виде слоевой пограничной прослойки на основе твердого раствора хрома. Сравнительный анализ микроструктуры и карт распределения элементов после переплава (рисунок 67) выявил, что увеличение температуры «перегрева» расплава приводит к незначительному, но все же заметному увеличению размера структурных составляющих сплава.

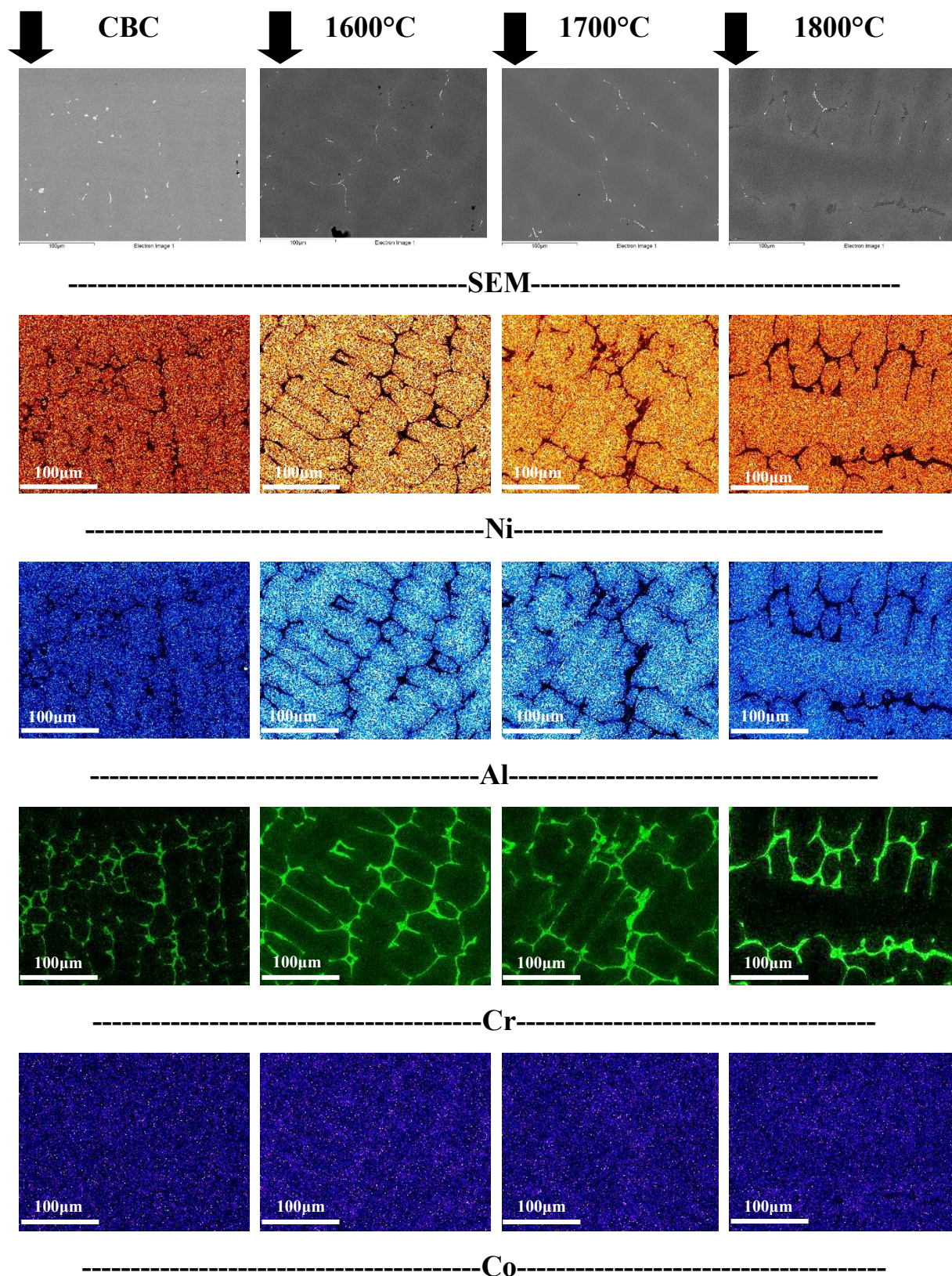


Рисунок 67 – Карты распределения составных элементов СВС сплава CoCrNiAl и образцов сплава, подвергнутых последующему переплаву при различных температурах ($T_1 = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Наблюдается изменение морфологии зерен NiAl и укрупнение их размера. Толщина выделяемых межзеренных прослоек также увеличивается. По-видимому, увеличение температуры «перегрева» приводят к миграции растворенного хрома в NiAl фазе (зерне) в сторону межзеренных прослоек, в котором он преимущественно сосредотачивается после переплава в таких высокотемпературных режимах. В дальнейшем это может способствовать понижению физико-механических свойств данного сплава. Традиционно для многих материалов после литья используют режимы термообработки, что позволяет избежать снижения механических характеристик после литья. Первые результаты таких исследований для сплава ComproNiAl были недавно представлены в работах [183 – 184].

Анализ полученных микроструктур свидетельствует о существовании наследственности микроструктуры при незначительном перегреве СВС-сплава ComproNiAl. Полученный результат при исследовании кинематической вязкости (рисунок 66) и режимов металлургического передела (рисунок 67) подтверждается. Проведенная исследовательская работа дала нам рекомендации по температурно-временным режимам выплавки исследуемого интерметаллидного сплава ComproNiAl, где основным критерием является незначительный перегрев относительно $T_{пл}$ данного сплава и разливки при $T \sim 1580 - 1600$ °С.

5.3 Одностадийный ВПД сплава ComproNiAl и разливка в специально подготовленный стальной кристаллизатор с различной толщиной стенки для получения слоевого электрода.

Для получения слоевого (литой стержень из ComproNiAl / стальная оболочка) литого расходуемого электрода, используемого при ПЦР, предстояло решить задачу в проведении разливки высокотемпературного расплава ComproNiAl в цилиндрический кристаллизатор, зафиксированный внутри вакуумной камеры. Для исследований был выбран стальной кристаллизатор (далее – трубчатая оболочка), который представлял из себя трубу из стали Ст.20

[187] заданного диаметра, но с различной толщиной стенки. Масса одной плавки составляла 12 – 15 кг. Экспериментальные работы проводились на промышленной ВИПИ-5-18 (рисунок 10), подробно описанной в главе 2.

С точки зрения металлургии разливка высокотемпературных расплавов в металлический кристаллизатор — это достаточно прецизионная задача и требует точного соблюдения температурно-временных параметров плавки с учетом теплофизических данных материалов кристаллизатора и расплава.

Анализируя основы металлургического производства [32 – 38], при охлаждении разлитого сплава в массивную изложницу ($\delta \geq 10\text{ мм}$) наблюдаются значительные градиенты температур. Следует отметить, что у сплава на основе NiAl достаточно большой коэффициент термического расширения ($11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), а наличие значительного градиента в момент кристаллизации приводит к растрескиванию слитка [184] внутри цилиндра из интерметаллидного, хрупкого сплава.

В связи этим, перед выполнением экспериментального цикла работ, был проведен оценочный теплофизический анализ в системе высокотемпературных расплавов – трубчатая оболочка с различной толщиной стенки.

5.3.1 Приближенный теплофизический анализ охлаждения сплава CoCrNiAl и разогрева трубчатой оболочки.

В данном разделе работы был проведен приближенный теплофизический анализ процесса разлива в кристаллизатор с целью последующего выбора расчетного (рекомендуемого) диаметра и толщины стенки оболочки (δ , мм) согласно уравнениям, представленным в главе 2.

Исходя из габаритных ограничений используемой вакуумной печи, для эксперимента и в настоящих расчетах были выбраны следующие размеры объектов исследований: отношение длины к диаметру $L/D=11,6$ ($L = 700$ мм, $D = 60$ мм). Это дает возможность рассматривать задачу, как охлаждение бесконечного цилиндра в контакте с бесконечным полым цилиндром [136].

Общая формулировка задачи заключается в следующем: в начальный момент времени ($t = 0$) в трубчатую оболочку, имеющую температуру среды T_c , происходит разливка расплава с температурой T_p ($T_p > T_c$). При $t > 0$ расплав сначала кристаллизуется, далее твердый цилиндр охлаждается. Оболочка при $t > 0$ сначала нагревается до некой промежуточной температуры T_{np} и далее вся система оболочка – цилиндр охлаждается до температуры среды T_c . Задача состоит в определении распределения температуры в системе цилиндр – оболочка в любой момент времени ($T = f(r, t)$).

Примем, что обмен теплом на границах цилиндр – оболочка и оболочка – окружающая среда происходит по закону Ньютона с коэффициентами теплопередачи $\alpha_1=10000$, $\alpha_2=100$ соответственно. Все исходные данные, взятые для расчета, приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения исходных параметров, взятых для расчета.

	Наименование	Размерность	CompoNiAl	Сталь20
C_v	Объемная теплоемкость	Дж/м ³ °C	4,7*10 ⁶	5,9*10 ⁶
λ	Коэффициент теплопроводности	Дж/м °C сек	48	36
α_1	Коэффициент теплопередачи Расплав-оболочка(кристаллизатор)	Дж/м ² °C сек	10000	
α_2	Коэффициент теплопередачи Оболочка-окружающая среда	Дж/м ² °C сек	100	
σ	Постоянная Стефана – Больцмана	Дж/м ² °C ⁻⁴	5,67x10 ⁻⁸	
T_p	Температура расплава	С°	1580	1500
T_s	Температура окружающей среды	С°	25	25
τ	Время	сек (мин)		
B_i	Критерий Био	-	6,383	-
a	Коэффициент температуропроводности (2)	м ² /сек	1 x10 ⁻⁵	-
R_1	Радиус цилиндра расплава	мм	30	
R_1	Радиус оболочки-кристаллизатор (внутренний)	мм	30	
R_2	Радиус оболочки-кристаллизатор (внешний)	мм	30 – 100	
δ	Толщина стенки кристаллизатора	мм	-	0 – 100
x	Относительный радиус R/R_0	-		

На первом этапе рассмотрим задачу при малых значениях толщин трубчатой оболочки (разница $R_2 - R_1$ бесконечно малая величина). Тогда в начале охлаждения расплава, оболочка практически мгновенно разогреется до температуры цилиндра, и далее система цилиндр – оболочка будет охлаждаться как единое целое в среде с температурой T_c . Учитывая сказанное, можно воспользоваться решением уравнения теплопроводности (2) с начальными и граничными условиями (8.1 – 8.3). При этом $\alpha_2 = 100$, $R_1 = 30$ мм. Результаты расчетов показаны на рисунке 68.

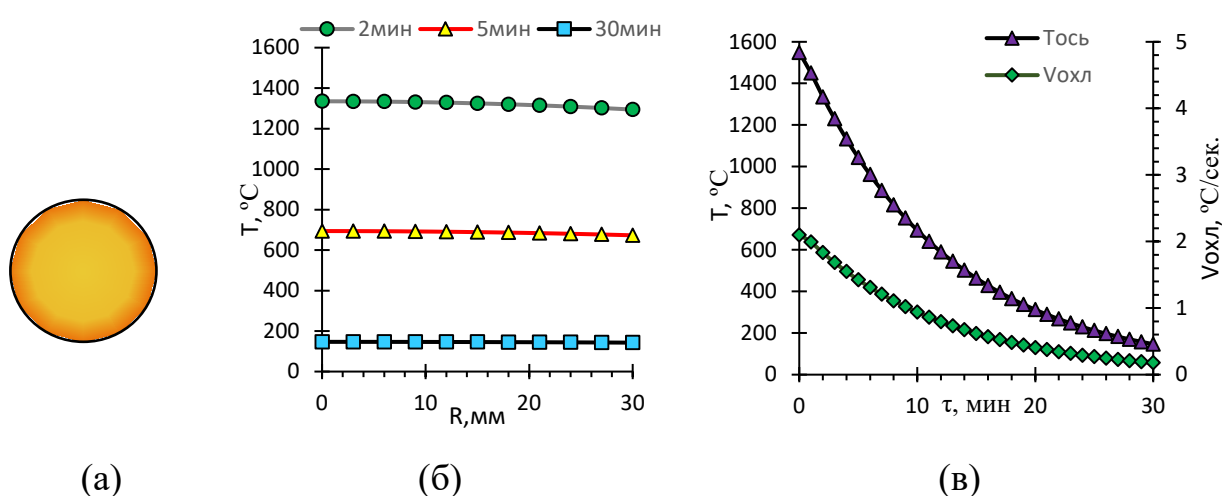


Рисунок 68 – Графическое изображение полученных результатов расчетов при малых значениях толщин трубчатой оболочки.

(а) – схематическое распределение температуры при охлаждении цилиндра (вид сверху); (б) – распределение температуры по радиусу образца при охлаждении расплава ($\alpha_2 = 100$) NiAl при $\tau = 2$ мин, при $\tau = 5$ мин и при $\tau = 30$ мин; (в) – зависимость температуры и скорости охлаждения расплава от времени вдоль оси остывающего стержня $^\circ\text{C/сек.}$

Для сравнения рассмотрим задачу охлаждения цилиндра в массивной изложнице при больших значениях толщин трубчатой оболочки. Снова воспользуемся решением (2), но при $\alpha_1 = 10000$. Действительно теплопередача на границе цилиндр – оболочка в первые моменты времени будет определяться принятым выше коэффициентом теплопередачи ($\alpha_2 = 10000$). Когда температуры

поверхности цилиндра и внутренней поверхности оболочки сближаются, принятая интенсивность теплопередачи (эквивалентная $\alpha = 10000$) будет определяться соотношением:

$$\kappa_{об} \frac{\partial T_0(R_1, t)}{\partial r} = \kappa_{ц} \frac{\partial T_{ц}(R_1, t)}{\partial r} \quad (17)$$

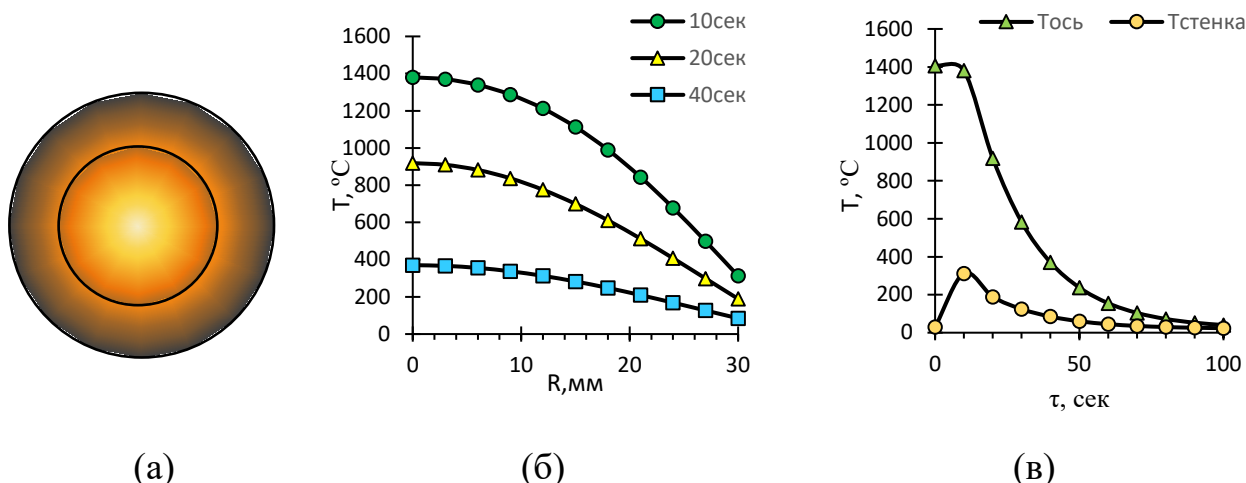


Рисунок 69 – Графическое изображение полученных результатов расчетов при малых значениях толщин трубчатой оболочки.

(а) – схематическое распределение температуры при охлаждении цилиндра в массивной изложнице (вид сверху); (б) – распределение температуры по радиусу образца при охлаждении цилиндра ($\alpha_2 = 10000$) NiAl с радиусом $R_1=30$ мм при $\tau = 10$ сек., $\tau = 20$ сек. и при $\tau = 40$ сек.; (в) – зависимость температуры и скорости охлаждения расплава от времени вдоль оси остывающего стержня ($T_{ось}$) и внешней стенки изложницы ($T_{стенка}$).

При этом градиент температуры на поверхности оболочки (левая часть уравнения 17 будет достаточно велик (рисунок 69(б)), так как прогреваться будет только узкий слой, прилегающий к внутренней поверхности оболочки. Результаты расчета показаны на рисунке 69.

Для более полного анализа общей задачи рассмотрим нагрев полого цилиндра (в нашем случае – оболочки-кристаллизатора). Применим решение уравнения (2) при условии $\alpha_1 = 10000$ и $\alpha_2 = 0$. Результаты расчетов показаны на рисунке 70.

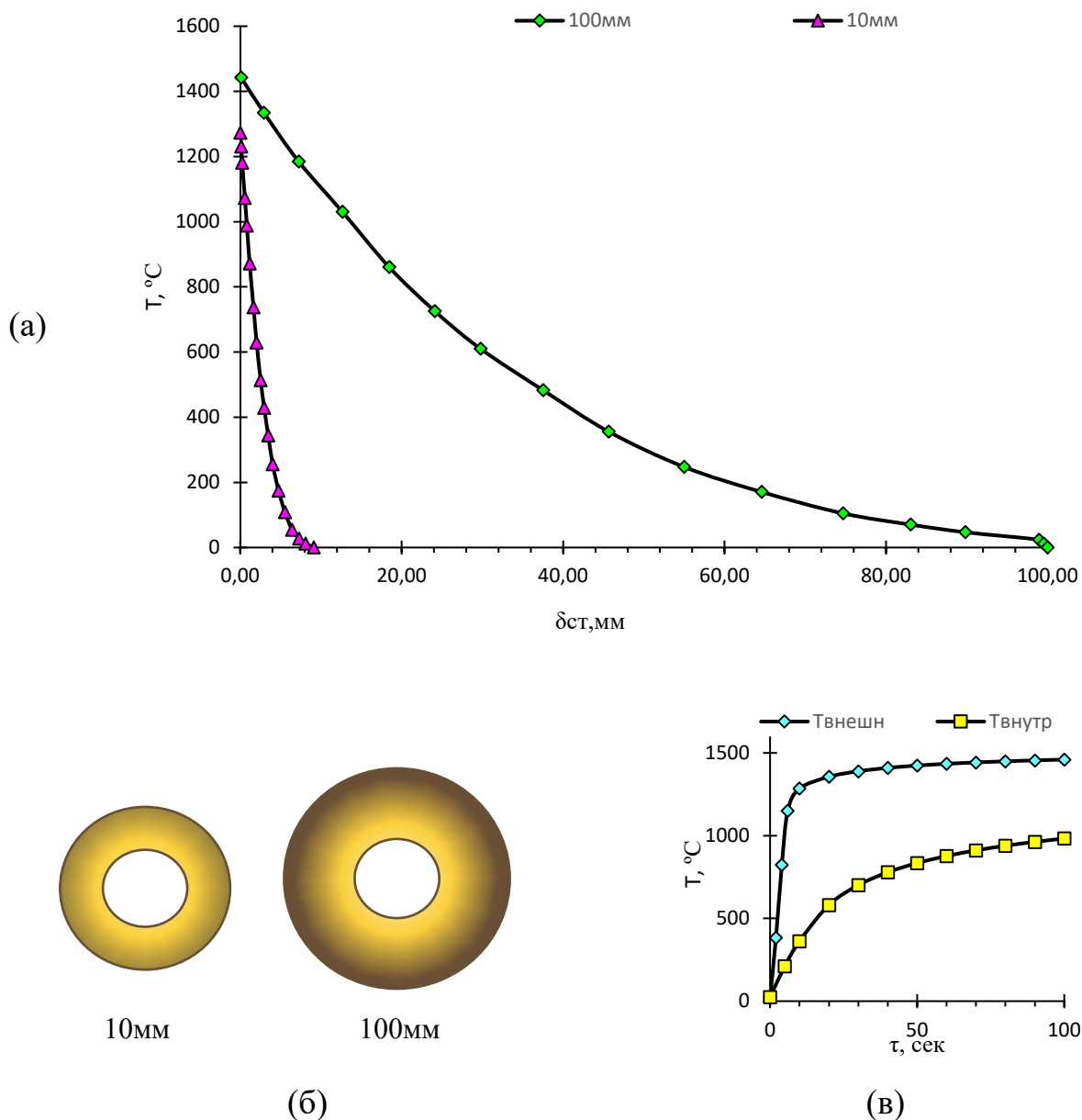
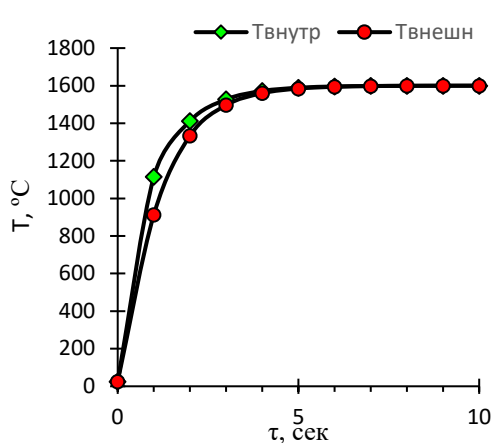


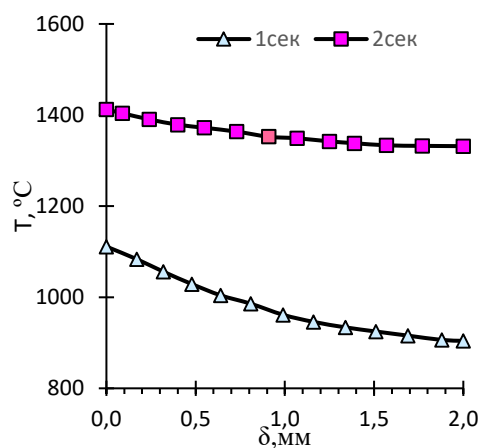
Рисунок 70 – Графическое изображение полученных результатов расчетов при нагреве полого цилиндра.

- (а) – профиль температуры при нагреве оболочки (сталь20) ($\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = 10000$) с толщиной стенки 10 мм и 100 мм при $\tau = 10$ сек.;
- (б) – схематическое изображение разности градиента при охлаждении полого цилиндра 10 мм и 100 мм (вид сверху); (в) – зависимость температуры нагрева от времени для внешней и внутренней стенки оболочки-кристаллизатора с толщиной 10 мм.

Предположение, что решение задачи об охлаждении цилиндра с $\alpha_1 = 10000$ (рисунок 69(в)) имитирует охлаждение в массивной изложнице, верно. Из результатов по нагреву оболочки толщиной 100 мм (аналог массивной изложницы) (рисунок 69(б)) следует, что прогревается только прилегающий к внутренней поверхности слой. Это, в свою очередь, приводит к возникновению значительных градиентов, что обеспечивает интенсивный теплоотвод от цилиндра-расплава (уравнение 17). Дополнительным подтверждением этому является сравнение результатов теплообмена на внутренней и внешней поверхности оболочки-кристаллизатора (рисунок 70(в)) и для толстой и тонкой (рисунок 71а) оболочки-кристаллизатора с толщиной стенки 10 и 2 мм соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 71 – Термограмма нагрева (а) для внешней и внутренней стенки оболочки-кристаллизатора толщиной 2мм; (б) – профиль температуры при нагреве оболочки (сталь20) ($\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = 10000$) с толщиной стенки 2мм при $\tau = 1$ сек и 2 сек.

Предположение, что решение задачи об охлаждении цилиндра с $\alpha_2 = 100$ (рисунок 67) имитирует охлаждение системы непосредственно в среде, также верно. Данные расчета показывают (рисунок 70(в)), что температура оболочки с толщиной стенки 10 мм достигает значения в ~ 1200 °C за 5 секунд.

Сравнение данных по охлаждению цилиндра CompoNiAl в тонкостенной оболочке ($\alpha = 100$, рисунок 68) и в массивной изложнице ($\alpha = 10000$, рисунок 69) показывает, что предпочтительнее первый вариант. При охлаждении в массивной изложнице будут наблюдаться значительные градиенты температуры $\partial T / \partial r$ (рисунок 70), что в свою очередь не наблюдается для тонкостенной оболочки (рисунок 71). Как отмечалось ранее, сплав CompoNiAl имеет достаточно большой КТР $\sim 11,9 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ и присутствие значительного градиента в момент кристаллизации будет приводить к появлению трещин в хрупком сплаве [135, 182] в процессе охлаждения. Согласно проведенным расчетным работам, можно сделать промежуточный вывод, что чем тоньше стенка оболочки-кристаллизатора, тем лучше с точки зрения минимизации возникаемых градиентов температуры в цилиндре. Однако, с технологической точки зрения это может быть крайне опасно так как температура ликвидус для стали Ст.20 меньше таковой для сплавов на основе интерметаллида NiAl и, естественно, меньше температуры разливки. В связи с этим, при слишком тонкостенных оболочках, сразу после разливки возможен своеобразный тепловой удар, который может привести к местному подплавлению оболочки вплоть до возникновения сквозных отверстий и повреждению стенки оболочки. Это крайне негативный технологический эффект при работе с вакуумным оборудованием. По этой причине следует определить минимально возможную толщину оболочки, чтобы нивелировать негативный технологический эффект. Поэтому, представляло интерес первым делом рассчитать до каких температур нагревается оболочка с различной толщиной стенки за малые времена контакта расплава и оболочки. Результаты расчетов представлены на рисунке 72(а).

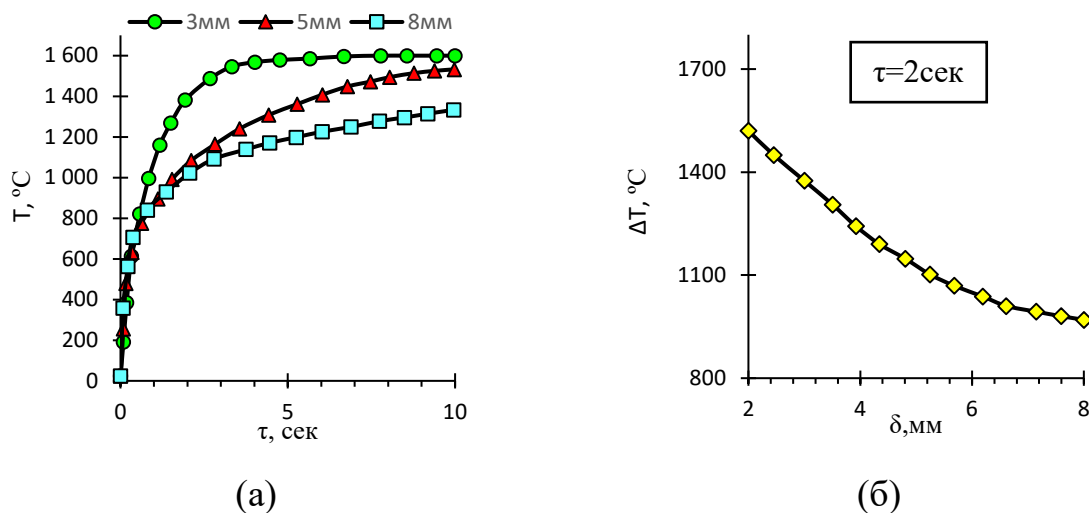


Рисунок 72 – Зависимость температуры нагрева оболочки (а) из стали 20 с различной толщиной стенки: 3 мм, 5 мм и 8 мм от времени τ ; (б) – функция зависимости температуры нагрева оболочки за первые 2 секунды от величины толщины стенки кристаллизатора.

Согласно справочным данным [187] температура плавления стали марки Ст.20 составляет $T_{\text{пл-steel}} = 1480 - 1500$ °C, что соответствует $\theta \sim 0,93$ от температуры разливки сплава ($T_{\text{разливNiAl}}$). Из анализа полученных расчетных значений следует, что цилиндрический кристаллизатор с толщиной стенки 8 мм явно не достигает T_L , с толщиной 5 мм – на грани, с толщиной 3 мм с высокой вероятностью будет подплавляться.

Также, существует еще один подход к решению данной задачи. Вычислим среднюю температуру оболочки, на которую она нагреется с момента $t_1 = 0$ до $t_2 = 2$ (за 2 секунды с момента заливки расплава в оболочку) и построим зависимость этой величины от толщины оболочки. Соответствующее уравнение будет иметь вид:

$$T_{\text{об}}(R_2) = \frac{2R_1 \alpha \int_0^2 (T(R_1, \tau) - T_s) d\tau}{c_v (R_2^2 - R_1^2)} \quad (18)$$

Результаты выполненных расчетов, представленные на рисунке 72(б) показывают, что вывод, сделанный ранее о минимально возможной толщине оболочки в 3 – 4 мм, подтверждается. Таким образом, проведя оценочные расчеты появилось понимание для выбора оптимальной толщины стенки

кристаллизатора в экспериментальных исследованиях. Следующим этапом предстояла экспериментальная апробация расчетных данных.

5.3.2 Проведение ВИП СВС сплава $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$ и разливка в стальные кристаллизаторы с различной толщиной стенки.

Важным этапом в данной исследовательской работе был вакуумно индукционный переплав (ВИП) СВС-заготовок (слитков) сплава $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$ и последующая разливка в стальные трубчатые оболочки с различными толщинами стенок, с учетом выше представленных экспериментальных данных и теоретических расчетов.

Технология проведения одностадийного ВИП подробно описана в главе 2 (раздел 2.7). Учитывая проведенные теоретические расчеты, для экспериментальных исследований были выбраны три типовых размера трубчатых оболочки – кристаллизаторов с неизменной высотой – 700 мм и диаметром – 60 мм. При этом толщина стенки варьировалась $\delta = 3, 5$ и 6 мм соответственно. В разделе 2.7 на рисунке рисунок 11 подробно представлен схематический вид размещения трубчатой оболочки кристаллизатора внутри камеры вакуумно-индукционной печи.

В первой серии экспериментов были проведены плавки, где трубчатая оболочка имела толщину стенки $\delta = 3$ мм. В результате проведенного переплава и разливки при $T = 1600 \pm 5$ °С в трубе было зафиксировано сильное размытие в нескольких местах исследуемой оболочки. Внешний вид одного из образцов после разливки с сквозными отверстиями представлен на рисунке 73(б). Очевидно, что дальнейшее изучение таких высоко-дефектных литых образцов не представляло интереса, а режим разливки в «тонкую» трубчатую оболочку признан недопустимым, так как высока вероятность повреждения донной части вакуумной камеры.



Рисунок 73 – Внешний вид: (а) трубчатой оболочки – кристаллизатора ($\delta = 3\text{ мм}$) до разливки и после разливки; (б) с размытой и оплавленной частью оболочки.

На следующей стадии экспериментальной работы была исследована трубчатая оболочка толщиной $\delta = 5\text{ мм}$. Параметры проведения переплава были идентичны первой серии по разливке. Визуальный анализ отлитых образцов не выявил наличие внешних дефектов оболочки. Были получены цельные слоевые электроды (без сквозных проплавлений). Для выявления внутренних (скрытых) дефектов внешняя поверхность полученных литых образцов была подвергнута механической обработке, и затем проведен ультразвуковой контроль (УЗК) по описанной в главе 2 (пункт 2.10.4) методике. На рисунке 74 представлен внешний вид (а, б), развертка (в), зафиксированная в ходе УЗК внешней поверхности стенки полученного электрода и программная 3D визуализация (г, д) дефектов в слитке. Анализ полученных данных показал наличие внутренних дефектов в центральной части отлитого электрода (области желтого или красного цвета). По-видимому, в этой части трубчатая оболочка имеет частичное локальное сплавление с расплавом сплава CompoNiAl . Для проверки этих предположений отлитый образец электрода был разрезан вдоль оси и затем была извлечена внутренняя часть отлитого электрода. Осмотр внутренней части оболочки образца подтвердил предположение и выявил в обнаруженных дефектных областях наличие пригарного слоя (рисунок 74(б)). В центральной части образца видно место сплавления внутренней части стенки трубчатой оболочки и закристаллизовавшегося расплава. Данный факт является безусловно негативным по нескольким причинам:

- после локальной размывки внутренней части стенки нарушена геометрическая целостность оболочки электрода, что может привести к негативным последствиям при высокоскоростном вращении электрода на установке ПЦР;

- произошла ликвация по составу электрода, железо входящее в состав оболочки электрода частично вошло в состав закристаллизовавшегося электрода из сплава CoCrNiAl , что негативно повлияет на равномерность по составу гранул, получаемых на установке ПЦР из отлитого расходного электрода.

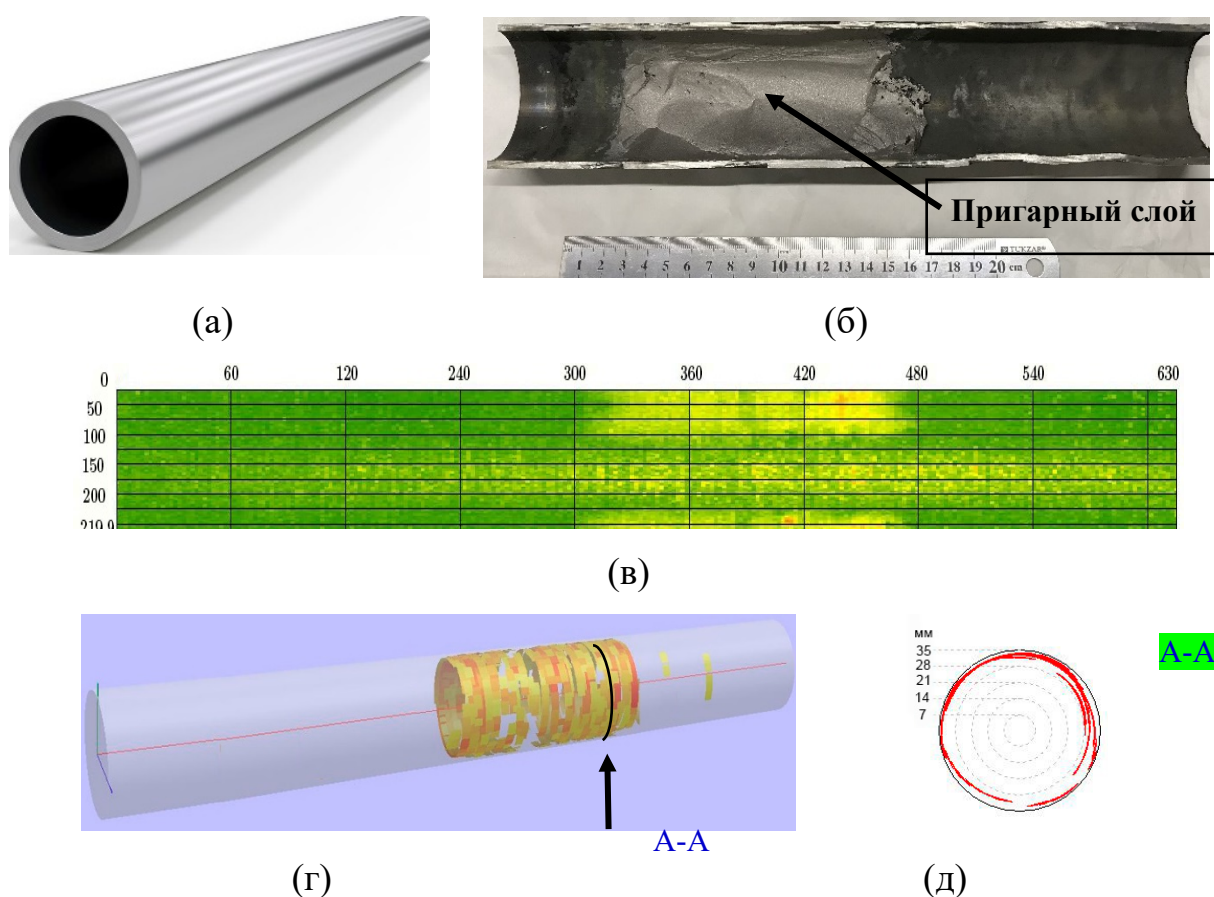


Рисунок 74 – Внешний вид: (а) – трубчатая оболочка - кристаллизатор ($\delta = 5$ мм) до разливки, (б) – после поперечной разрезки и извлечения внутреннего стержня (вид с внутренней поверхности трубчатого кристаллизатора); (в) – развертка УЗК с внешней поверхности выплавленного электрода; (г) – программная 3D визуализация сканированного образца и поперечного среза (д).

Полученный внешне подходящий по параметрам электрод, оказался также негодным для последующего передела в сферические микрогранулы методами ПЦР.

В связи с этим, было принято решение о небольшом (на 1мм) увеличении толщины стенки исследуемого электрода. Для чистоты эксперимента, все режимы ВИП были так же строго соблюдены и воспроизведены для данной плавки. Разливка проходила в кристаллизатор с толщиной стенки $\delta = 6\text{мм}$. Суммарный диаметр полученной заготовки равен 72мм.

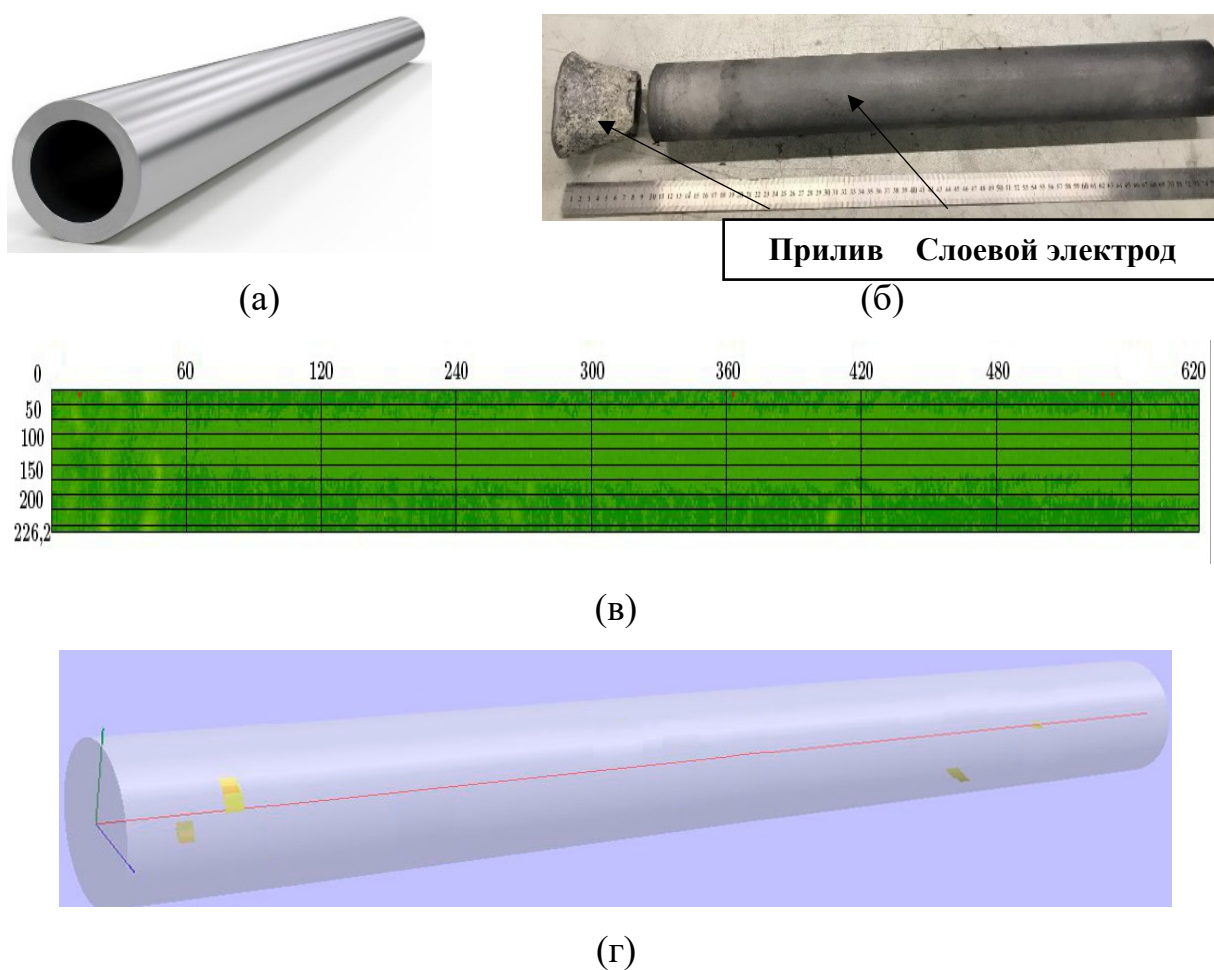


Рисунок 75 – Внешний вид: (а) – трубчатой оболочки - кристаллизатора ($\delta = 6\text{мм}$) до разливки, (б) – отлитого слоевого электрода; (в) – развертка УЗК с внешней поверхности выплавленного электрода; (г) – программная 3D визуализация сканированного образца.

На рисунке 75(б) представлен внешний вид, полученного слоистого электрода (CompoNiAl / Сталь). Визуально полученный электрод не имел внешних видимых дефектов. После механической обработки внешней поверхности полученный литой электрод также был подвергнут ультразвуковому контролю (УЗК). На рисунке 75(в) представлена характерная развертка УЗК внешней поверхности стенки полученного электрода. Анализ разверстки (в) и программная 3D визуализация (г) данных развертки не выявили внутренних дефектов ни в центральной части, ни в краевых областях.

Таким образом, можно сделать заключение, что увеличение толщины стенки кристаллизатора до 6 мм дает возможность получения бездефектного, целостного слоистого электрода из интерметаллидного сплава в стальной оболочке без химического взаимодействия и «размывки» внутренней части стенки. Полученный экспериментальный результат хорошо согласуется с проведенными ранее оценочными теоретическими расчетами.

Анализ поверхности раздела между внутренним стержневым материалом (сплав CompoNiAl) и стальной трубчатой оболочки не выявил химического взаимодействия и следов сплавления на границе раздела.

В отсутствии сплавления на границе раздела отливка / трубчатая оболочка важным фактором является обеспечение достаточного механического сопряжения, так как при больших оборотах вращения отлитого электрода при ПЦР фактор «сцепки» между двумя разнородными материалами является важным параметром.

В главе 2 (рисунок 11) была описана методика подготовки кристаллизатора для разливки. Оригинальной особенностью, используемой для разливки трубчатой оболочки – кристаллизатора, было нанесение на внутреннюю часть стальной трубы сплошной винтовой насечки (рисунок 76) глубиной 0,5 мм и шагом 2 мм. Таким образом, при оптимальных параметрах разливки расплав принимал форму внутренней полости трубчатой оболочки и формировалась отливка с четким геометрическим сопряжением поверхности отливки и внутренней поверхности стальной оболочки. Именно геометрическое

сопряжение обеспечивало четкую фиксацию слитка интерметаллидного сплава внутри материала оболочки.



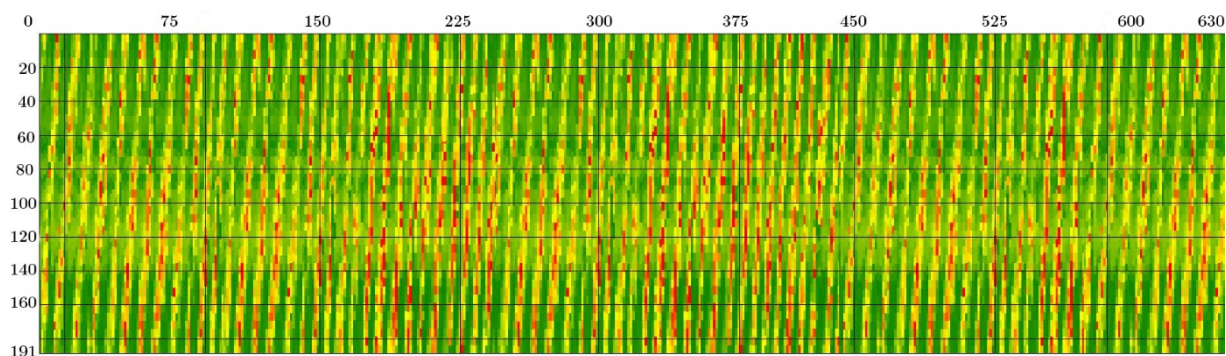
(a)



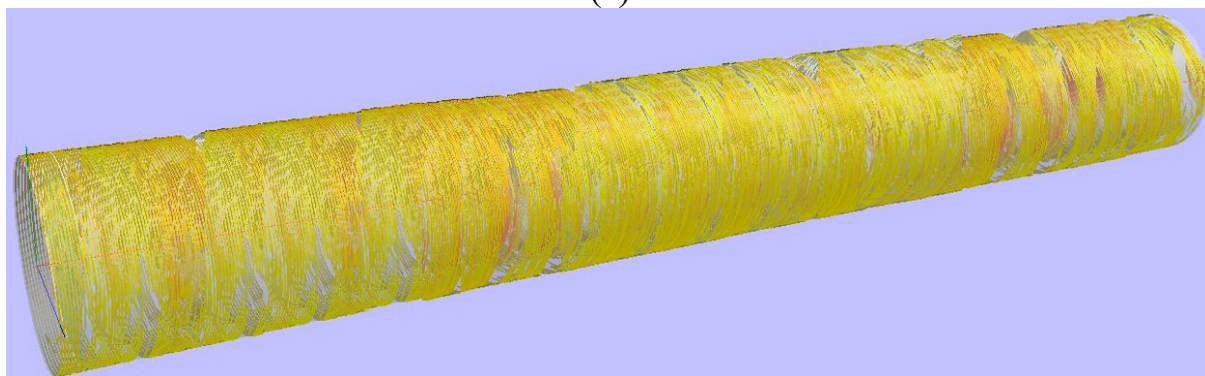
(б)

Рисунок 76 – Вид внутренней поверхности трубчатой оболочки-кристаллизатора после нанесения сплошной винтовой насечки (а);
(б) – вид с торца при большем приближении.

Следует отметить, что установка УЗК имеет очень широкий спектр настраиваемых параметров сканирования. Выбор определенного диапазона приема обратного сигнала дает нам возможность проводить исследования различного рода. В частности, на рисунке 77 представлены результаты сканирования зоны в пограничной области ($\pm 0,5$ мм) раздела CompoNiAl / стальная оболочка. Анализ данных позволяет сделать заключение, что интерметаллидный сплав CompoNiAl равномерно растекается во время разливки в кристаллизатор и заполняет все пустоты ранее нанесенных «насечек» на внутренней стенке, образуя при этом «жесткую» сцепку, необходимую для фиксации сплава в оболочке.



(a)



(б)

Рисунок 77 – Развертка УЗК с внешней поверхности выплавленного электрода (а) и программная 3D визуализация сканированного образца (б) в пограничной области ($\pm 0,5$ мм) раздела сплав / оболочка.

Общим заключением выполненной на данном этапе экспериментальной работы является то, что отработаны и апробированы основные технологические принципы получения литых слоевых электродов, состоящих из перспективного интерметаллидного сплава CompoNiAl и стальной трубчатой оболочки. Сочетание механических свойств пластичной стальной оболочки и высокотемпературного интерметаллидного сплава с низкой пластичностью представляется хорошей комбинацией для получения расходуемых слоевых электродов, применяемых в технологии ПЦР. Стальная оболочка будет обеспечивать необходимые прочностные свойства при высокоскоростном вращении электрода.

Безусловно, в будущем представляет интерес проводить исследования по уже отработанной методике для разлива в трубчатые кристаллизаторы,

состоящие из других металлов и сплавов на их основе, среди которых Ni, Mo, Nb, Ti и другие.

Следует отметить, что все выше представленные экспериментальные исследования по переплаву (ВИП) СВС сплава CompoNiAl были проведены с отклонением от методов традиционного проведения разливки жидкого металла в кристаллизатор – изложницу [32, 35]. При литье в тонкую цилиндрическую изложницу рекомендуется устанавливать «воронку» из футеровочных материалов с целью непопадания струи металла на стенки кристаллизатора.

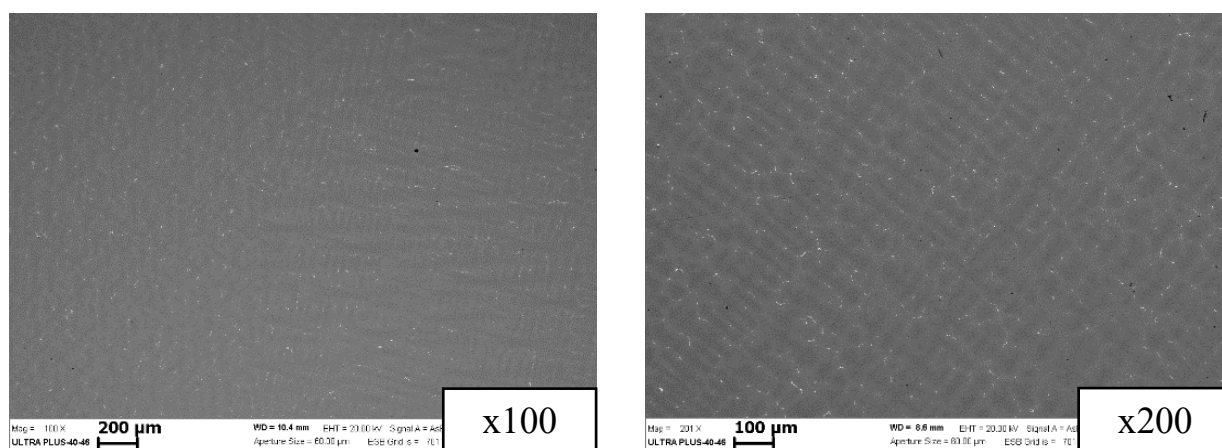
С учетом этого первоначально были экспериментально опробованы разливки с использованием различных футеровочных воронок (с разным отверстием и конусом). В нашем случае расплав всегда подготавливался, основываясь на полученных ранее экспериментальных данных (раздел 5.2.1) об оптимальной величине перегрева расплава перед разливкой ($T_{\text{перегрева}}$ не более $+70 T_{\text{пл}}$ °C) для сохранения мелкозернистой структуры СВС сплава. Однако, «небольшая» температура перегрева приводила к тому, что вследствие интенсивных тепло потерь в футеровочной воронке всегда наблюдалась частичная кристаллизация сплава даже с использованием системы подогрева этой «воронки». То есть образовывались так называемые неслитины [31, 32]. (неспаи), представляющие из себя щель или углубление в теле электрода, образованные не слившимися потоками преждевременно застывшего металла [32, 34]. Поэтому при проведении исследовательских переплавов, разливку проводили непосредственно в кристаллизатор с четким контролем непопадания струи жидкого металла на внутренние стенки трубы с помощью системы видеонаблюдения, имеющейся на ВИПИ-5-18 (раздел 2.7). Поэтому, полученные результаты на рисунках 73 – 76 не связаны с попаданием на стенку струи жидкого металла.

В завершении данного раздела работ были выплавлены и получены несколько (более 7) слоевых электродов для их апробации на установке ПЦР, два из которых были разрезаны и подвергнуты всестороннему анализу. Данные анализа представлены в следующем разделе данной главы.

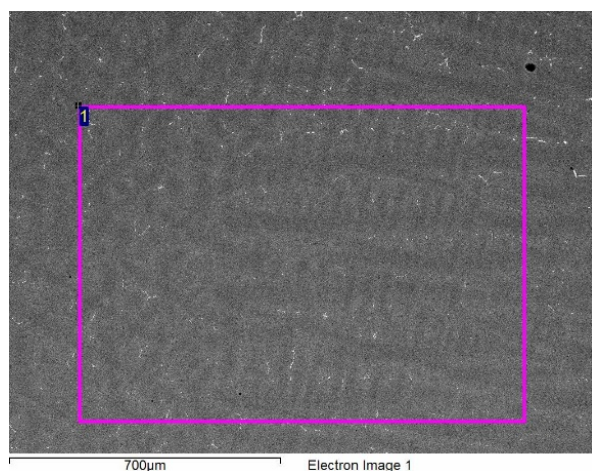
5.3.3 Исследование химического состава и микроструктуры отлитого слоистого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка.

В данном разделе экспериментальной работы предстояло исследовать полученные (отлитые) длинномерные слоевые электроды на воспроизводимость микроструктуры в сплаве CompoNiAl, а также равномерность распределения элементов по всему слитку, то есть однородность интерметаллидного сплава в стальной оболочке по всей длине электрода.

На рисунках 78 и 79 представлены микрофотографии структуры внутреннего слоя электрода (литого сплава CompoNiAl), карты распределения элементов в структурных составляющих и микроанализ (EDS) исследуемого образца сплава.



(a)



Спек.	Al	Cr	Co	Ni	Hf	Сум.
1	23,01	11,02	6,20	58,84	0,93	100

(б)

Рисунок 78 – Микроструктура (а) и микроанализ (б) (EDS) внутреннего слоя электрода (литого сплава CompoNiAl).

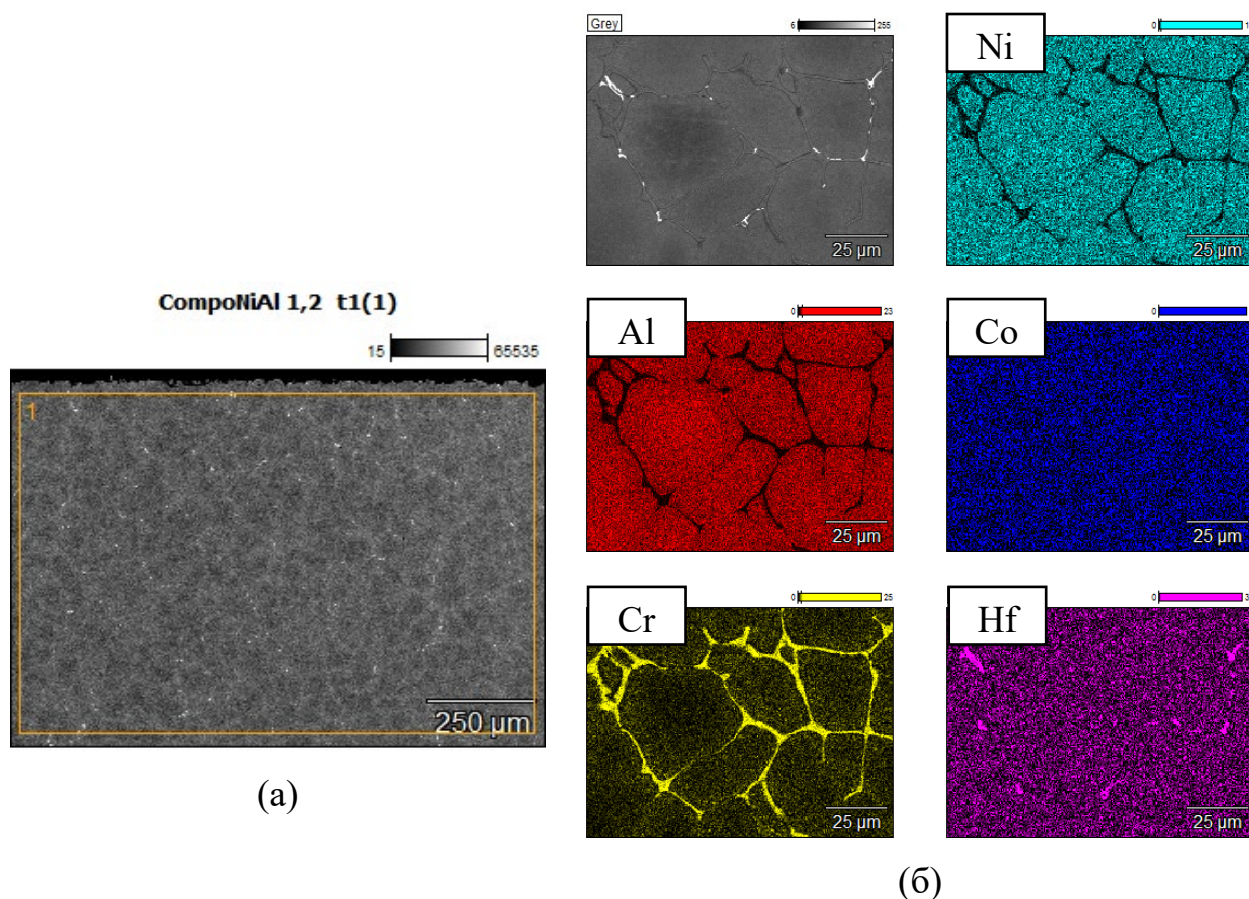


Рисунок 79 – Микрофотография структуры (а), при малом увеличении отлитого в трубу - оболочку сплава CompoNiAl и (б) – карта распределения элементов в сплаве (шлиф).

Анализируя полученные данные микроструктурных исследований и сопоставляя их с аналогичными анализами СВС-сплава (рисунки 60 – 61) и сплавов из серии оптимизации выбора технологических режимов переплава (рисунок 67), видно, что автору удалось воспроизвести структуру СВС сплава с достаточно близкими размерными и морфологическими характеристиками. Видно, что основные структурные элементы сплава в целом схожи.

Подтверждаются проведенные в разделе 5.2.1 исследования. В отлитом массивном слитке наблюдается незначительная миграция Cr к границам зерен NiAl. Hf и Co равномерно распределены по всему объему исследуемой области. На рисунке 79(а) при малом увеличении исследуемой области также можно наблюдать равномерное распределение всех структурных составляющих, что

является очень важным для последующего использования в методе ПЦР и получение одинаковых по химическому составу микрогранул. Именно этот фактор является ключевым и труднодостижимым в получении аналогичных составов методами традиционной металлургии [33, 108].

В таблице 19 представлены данные химического анализа по содержанию газовых примесей (O_2 , N_2) в исследуемом переплавленном сплаве. Заметено явное снижение кислорода и азота в сплаве после проведения одностадийного ВИП и разливки в стальной трубчатый кристаллизатор. Это, безусловно, является положительным фактором для производства сплавов на основе NiAl. Пониженное содержание газовых примесей способствует увеличению жаропрочности [32, 33, 103, 107].

Таблица 19 – анализ на содержание кислорода и азота.

CompoNiAl	O_2 , % масс	N_2 , % масс
СВС	0,0530	0,0044
СВС+ВИП	0,0096	0,0002

Для литых материалов важным являются исследования ликвационной неоднородности по химическому составу в объеме слитка [39, 33, 108]. Результаты таких исследований представлены на рисунке 80 и 81. Исследуемые образцы были вырезаны из литого электрода согласно схеме, представленной на рисунке 80(а,б). По три образца вырезалось как по длине электрода, так и по направлению от оси к оболочке (в).

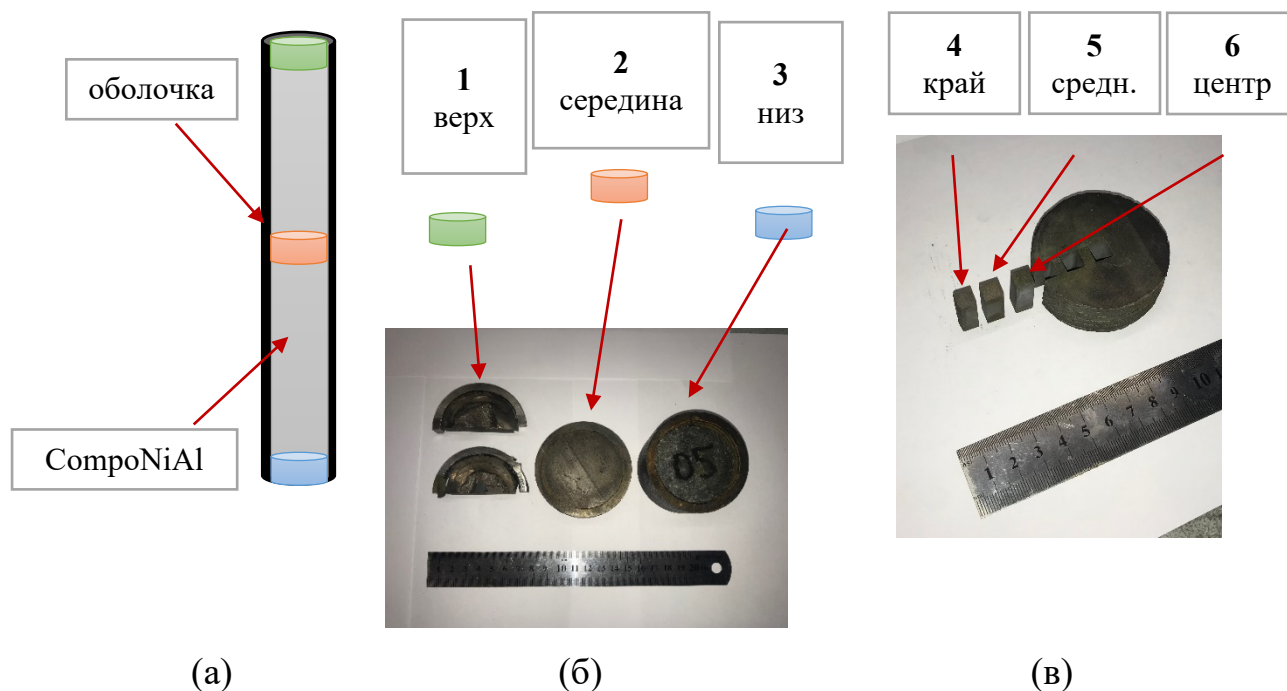


Рисунок 80 – Схема подготовки образцов для проведения исследований ликвационной неоднородности по химическому составу в объёме слитка.

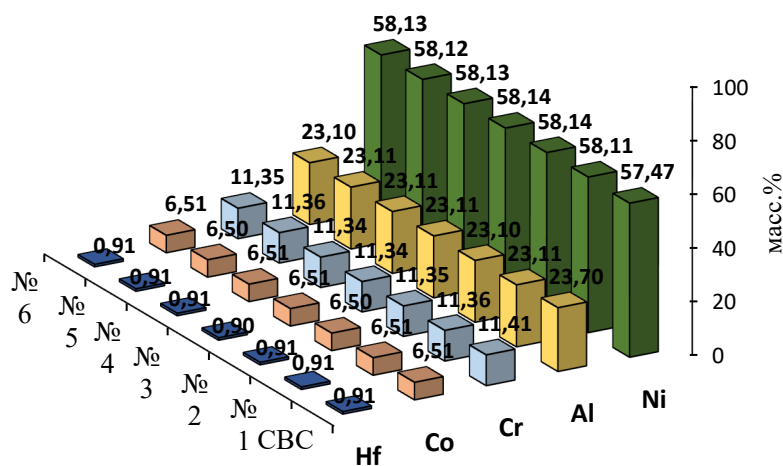


Рисунок 81 – Результаты МРСА Сплава CompoNiAl с поверхности шлифов из различных частей электрода.

Представленные результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) исследуемых образцов, вырезанных с разных частей выплавленного электрода показывают, что литой электрод не имеет локационных неоднородностей так как сравнение химического состава с

исходным синтезированным сплавом CompoNiAl (CBC) не выявило заметной разницы концентраций компонентов в исследуемых образцах за исключением незначительного снижения ($\sim 0,5\%$) концентрации Al. Данный факт связан, скорее всего, с особенностями ВИП. Алюминий, как и многие другие легкие элементы, при низком вакууме ($\leq 10^{-3}$ Па) «улетучивается» [32]. Зная об этой особенности, можно либо закладывать в расчеты CBC смеси заведомо большее значение Al, либо проводить дошихтовку во время ВИП. Автором был выбран именно первый вариант, как наиболее простое решение. Дошихтовка компонентами во время проведения плавки возможна на любом этапе ВИП, но существенно увеличивает время проведения плавки, что может вызвать появление ликвационных неоднородностей.

Следует особо отметить, что проведенный анализ МРСА не показал наличия Fe в отлитой части электрода из сплава CompoNiAl, что подтверждает тот факт (рисунок 77), что химического взаимодействия с материалом оболочки при разливке не происходит.

5.4 Центробежное распыление отлитого слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка и получение композиционных сферических микрогранул.

Полученные ранее литые слоевые электроды CompoNiAl / Стальная оболочка были переданы в АО «Композит» для проведения плазменного центробежного распыления на установке УЦР-6К. Методика проведения ПЦР подробно изложена в главе 2 (раздел 2.8). Представляло интерес провести апробацию полученных электродов в качестве исходного расходного электрода для ПЦР, получить и исследовать конечный продукт в виде композиционных сферических микрогранул.

5.4.1 Подготовка выплавленного слоевого электрода CompoNiAl /Стальная оболочка для ПЦР.

Немаловажным фактором в проведении качественных экспериментальных работ для ПЦР является подготовка и осевая центровка расходуемого электрода [135, 189].

Также отличительной чертой и очень важным параметром на данном этапе работы является фактор управления долей второго компонента (в данном случае Fe) в конечных микрогранулах за счет проведения ряда простейших механических обработок поверхности и контролируемого регулирования толщины стальной стенки электрода до заданного значения.

На начальном этапе данных исследований был выполнен расчет взаимного содержания долей компонентов в предполагаемой грануле при ПЦР, исходя из регулирования толщины стальной стенки слоевого электрода. Расчетные данные представлены на рисунке 82.

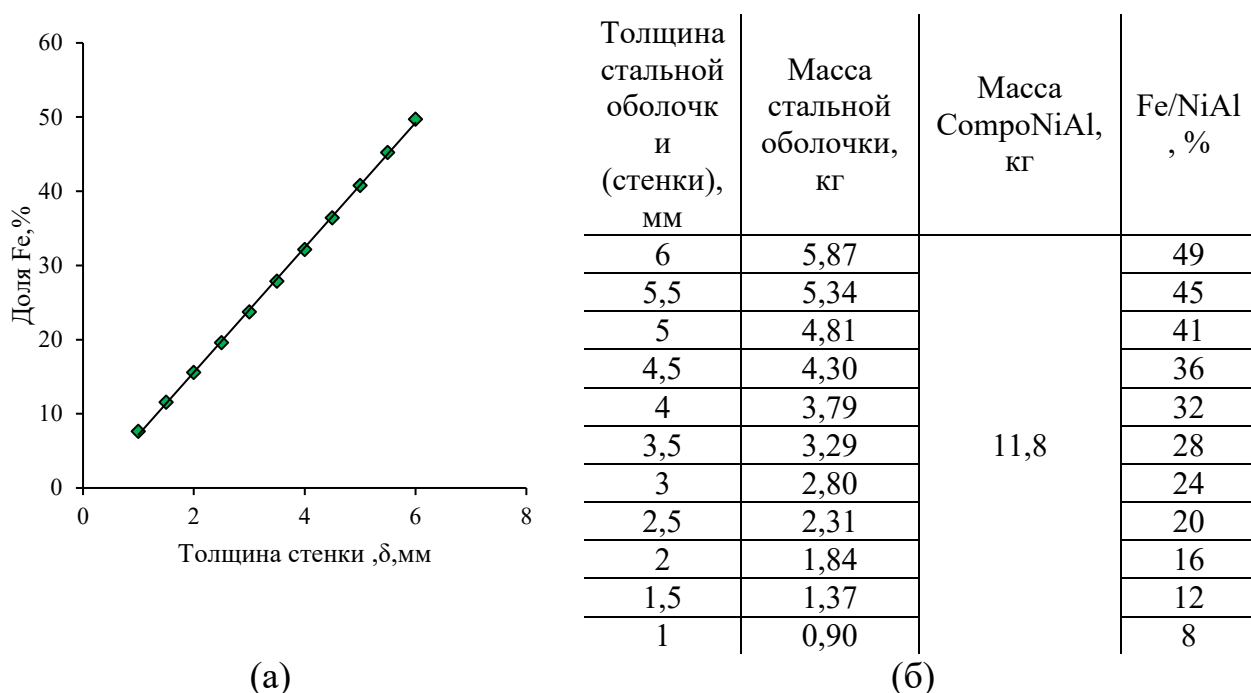


Рисунок 82 – Графическое изображение зависимости (а) и расчётные значения (б) массовой доли железа (материала оболочки) в композиционных микрогранулах в зависимости от толщины стенки оболочки.

В практическом интересе представляло провести апробацию ПЦР при различных толщинах стенки с целью определения исследования механизмов взаимодействия расплавов железа и сплава CompoNiAl . Однако, в рамках данной работы такие исследования проведены не были в силу того, что используемая установка ПЦР является действующей производственной установкой и ее эксплуатация для исследовательских целей ограничена.

Поэтому, далее экспериментальную работу по ПЦР слоевых электродов проводили для среднего значения толщины стальной стенки электрода – 3 мм.

5.4.2 Плазменно - центробежное распыление слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка и получение композиционных сферических микрогранул.

Механизмы образования капли, теплотехнические и гидродинамические расчеты в процессе ПЦР подробно описаны в работах [127, 129]. На торце электрода, под воздействием теплового потока (плазмы), при формировании так называемого венца происходит накопление массы расплава, удерживаемой на заготовке силами поверхностного натяжения. По мере перетекания расплава к поверхности электрода увеличивается ее масса, а, следовательно, и центробежная сила, стремящаяся оторвать сформировавшуюся каплю. Когда центробежная сила достигает критического значения, происходит отрыв головки и формирование капли.

Используемая в данной главе методика (раздел 2.8.1) полностью соответствует основам процесса ПЦР [127]. Однако, имеет одно интересное усовершенствование за счет использования пластичной стальной оболочки, в которую был разлит интерметаллидный сплав CompoNiAl . Данное новшество при ПЦР позволяет получать композиционные микрогранулы. Общая схема процесса ПЦР представлена на рисунке 83.

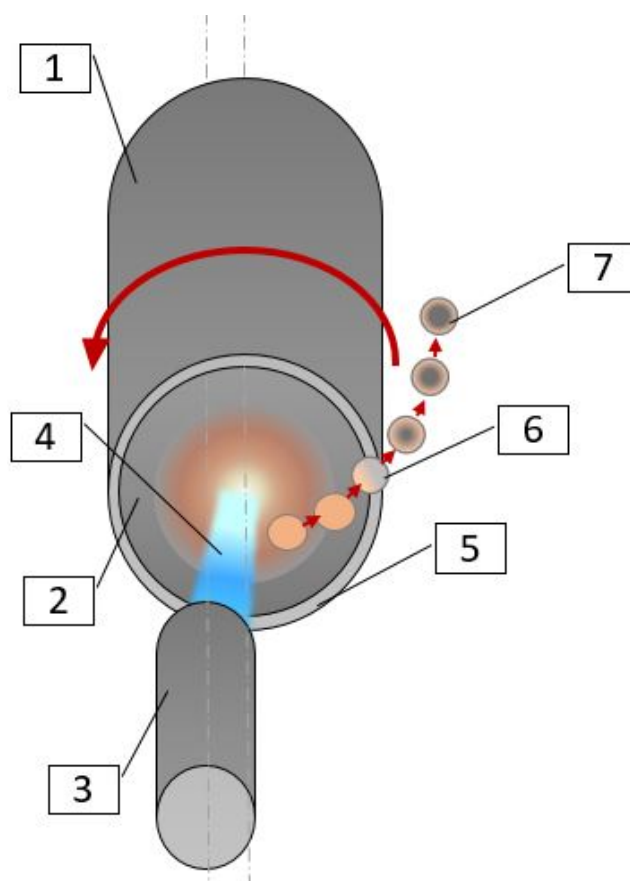
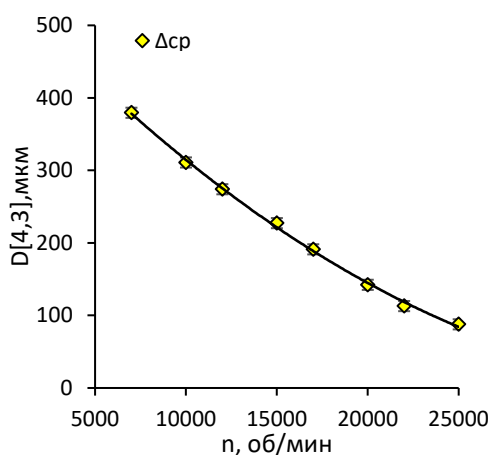


Рисунок 83 – Общая схема процесса ПЦР для получения композиционных сферических микрогранул, состоящих из подготовленного электрода в металлической оболочке. (1) – металлическая оболочка, (2) – интерметаллидный сплав; (3) – плазмотрон; (4) – направленная плазменная дуга; (5) – стенка оболочки электрода; (6,7) – формируемые сферические микрогранулы.

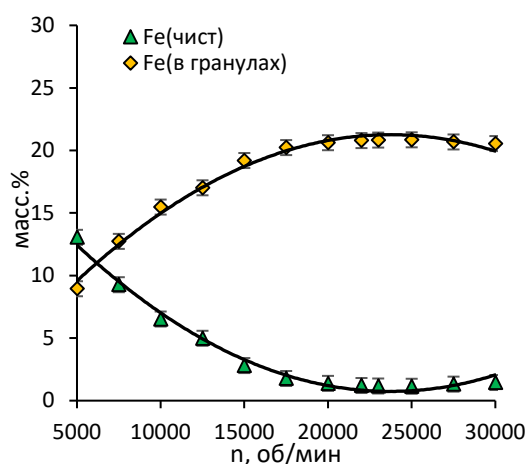
Под действием центробежных сил расплав в тонкой пленке движется от центра к периферии в торцевой части электрода. Центральная часть электрода проплавляется быстрее, поэтому профиль торцевой части электрода имеет вогнутую форму. Поэтому движение капель на начальном этапе имеет не линейную траекторию. Это обстоятельство обеспечивает обязательный контакт образуемых капель расплава интерметаллидного сплава с оболочкой электрода. Длительность контакта зависит от скорости вращения электрода и мощности плазмы. Таким образом, на кромке электрода при вращении происходит смешивание составов и образование композиционного сплава.

В ранее проведенных работах по распылению отлитых сплавов CompoNiAl [133] были экспериментально подобраны оптимальные параметры проведения ПЦР для диапазона значения оборотов 7000 – 15000 об/мин до разрушения электрода. Поэтому, для распыления в данной работе был выбран, рекомендуемый ток дуги на плазматроне $I = 1300\text{A}$, а также проведен ряд экспериментальных работ с целью изучения зависимости среднего размера гранул от величины оборотов, исследуемых ранее. Результаты представлены на рисунке 84(а).

Представляло безусловный интерес провести исследования зависимости массового содержания железа (масс. %) в получаемых микрогранулах от скорости вращения (количества оборотов) слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка с толщиной обточенной стенки $\delta = 3\text{мм}$.



(а)



(б)

Рисунок 84 – Зависимость среднего размера сферических микрогранул от количества оборотов n (об/мин) распыляемого электрода (а); и массовой доли железа в составе микрогранул ($\delta=3\text{мм}$) (б).

Анализируя полученные и представленные на рисунке 84(б) результаты, можно сделать следующие заключения:

1) При малых оборотах (5000 – 15000 об/мин) происходит практически равное распределение между долями железа, которое в одном случае чувствует

в процессе перемешивания с интерметаллидным сплавом, где происходит образование композиционной сферической микрогранулы, а во втором – происходит свободное оплавление тепловым потоком (плазмы) и образование сферических частиц чистого железа (сталь20) в конечной массе микрогранул. Далее, по мере увеличения числа оборотов, уже при 17000 – 25000 об/мин наблюдается практически полное участие всей массы оболочки железа в процессе образования микрогранул (рисунок 84(б));

2) Интересной особенностью является факт последующего незначительного уменьшения участвующего железа в образовании микрогранул при дальнейшем увеличении оборотов (>25000 об/мин). Основным определением данного факта является увеличение центробежной силы и, как следствие, уменьшение времени на стадии перемешивания разнородных составов при формировании композиционного материала;

3) При всех исследуемых режимах наблюдалась доля наличия чистых (некомпозиционных) железных микрогранул. Даже при оптимальных режимах ПЦР ($20 - 25 \times 10^3$ об/мин) наличие их составляло 1 – 1,2%. Данная проблема имела простое решение: с помощью магнитной сепарации (глава 2 раздел 8.4) данная часть гранул была отсеяна.

В итоге, как показал эксперимент, предлагаемый способ регулировки оборотов также показал возможность управления количественным содержанием железа в конечном продукте (микрогранулах). Однако, не стоит забывать об одном из главных условий проведения ПЦР [127, 129, 135], заключающееся в том, что существует прямая зависимость от величины количества оборотов к размеру получаемых сферических микрогранул. Таким образом, были экспериментально установлены оптимальные количественные значения по величине оборотов ПЦР для слоевого электрода из интерметаллидного сплава CoCrNiAl / Стальная оболочка и проведена серия наработок гранульного материала в виде сферических микрогранул для дальнейшего изучения.

Фотографии микрогранул, полученных из слоевого электрода CoCrNiAl / Стальная оболочка, представлены на рисунке 85.

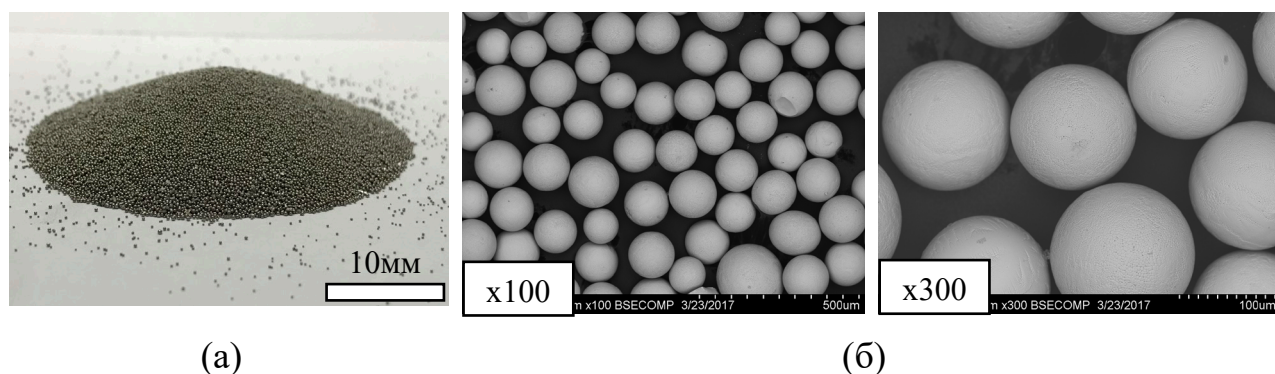


Рисунок 85 – Внешний вид отсеянной фракции микрогранул (а) и микрофотографии гранул (SEM) при разном увеличении (б).

Как видно из фотографий, большинство микрогранул обладает сферической формой. На поверхности гранул не наблюдается сателлитных частиц, что является одним из преимуществ ПЦР. Также микрогранулы не имеют дефектов кристаллизации в виде углублений (пор).

5.4.3 Анализ полученных композиционных микрогранул.

Далее полученный объем материала (микрогранул) был исследован на установке измерения гранулометрического состава (глава 2 раздел 2.8.3). Результаты анализа фракционного состава представлены на рисунке 86.

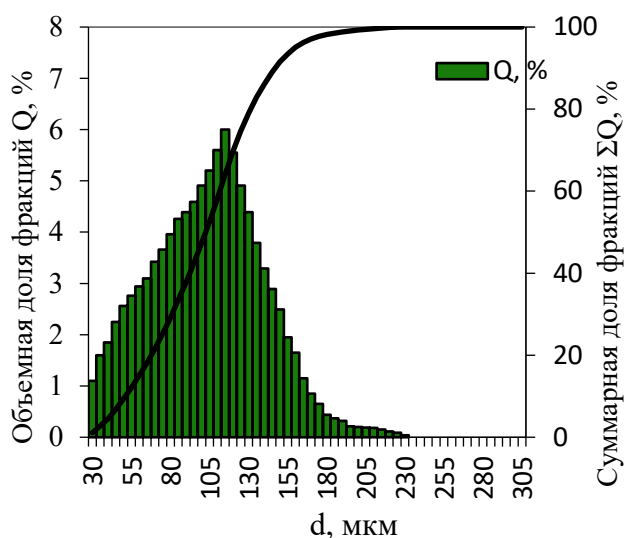
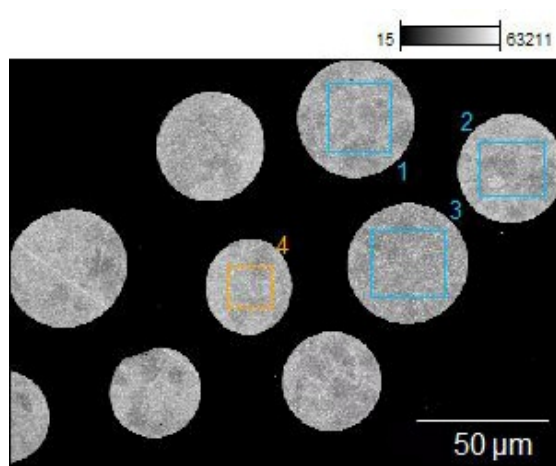


Рисунок 86 – Фракционный состав композиционных микрогранул;

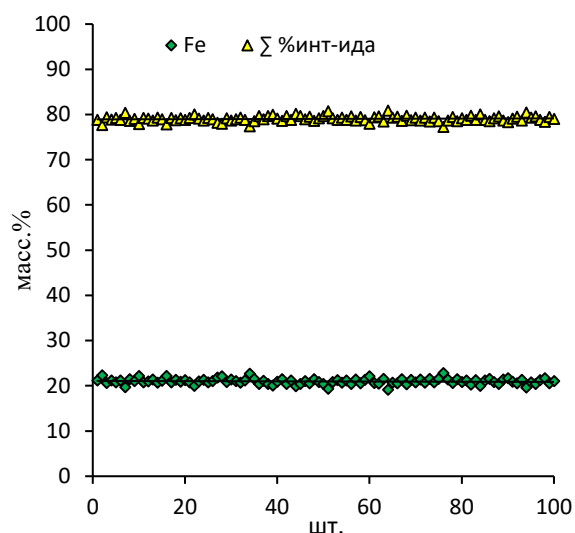
Описанным способом удалось получить микрогранулы различной фракции. Видно, что основная часть полученных композиционных микрогранул находится в изначально планируемом диапазоне размеров частиц для АТ (50 – 150мкм) [129].

Основываясь на результатах исследования содержания железа (рисунок 84(б)), можно смело сказать, что, на всех исследуемых этапах, расплав сплава CompoNiAl взаимодействовал с железной оболочкой.



№ (шт.)	Ni	Al	Fe	Cr	Co	Hf
1	40,7	16,0	25,9	10,7	6,0	0,7
2	43,9	16,8	19,9	12	6,5	0,9
3	46,8	14,6	22,3	10,1	5,5	0,7
4	37,8	19,7	20,1	13,9	7,8	0,7

(а)



(б)

Рисунок 87 – Результаты микроанализа шлифованных гранул различной дисперсности (а) (пример для 4-х измерений) и концентрационные профили железа и интерметаллидного сплава по сечению полученных микрогранул (для 100 измерений) (б).

Поэтому, перед проведением детального анализа полученных микрогранул, представляло интерес провести исследование равномерного распределения долей сплава CompoNiAl/Fe во всем объеме полученных

микрогранул. Методически данная задача была решена с помощью изучения химического состава (МРСА) микрогранул, отдельно взятых из общей полученной массы материала ($\Sigma_m \sim 15.00$ кг). Пример проведения экспериментальной работы для четырех микрогранул разной дисперсности представлен на рисунке 87(а).

Таким образом, данный анализ показал, что при оптимальных, экспериментально выбранных режимах ПЦР происходит равномерное распределение между двумя основными составляющими композиционного сплава.

На рисунке 87(б) основная составляющая композиционных микрогранул (интерметаллид CoCrNiAl) представлена в суммарном виде. Однако, представляло интерес провести детальный анализ распределения структурных составляющих интерметаллида, а также изучить возможные изменения химического состава получаемых композиционных микрогранул. На рисунке 88 представлена микроструктура исследуемых композиционных микрогранул. Анализируя полученные фотографии, можно сказать, что в целом наблюдается схожесть (воспроизводимость) микроструктуры с синтезируемым (рисунки 60 – 61) и переплавляемым сплавом CoCrNiAl (рисунки 78 – 79), однако заметно существенное измельчение всех структурных составляющих.

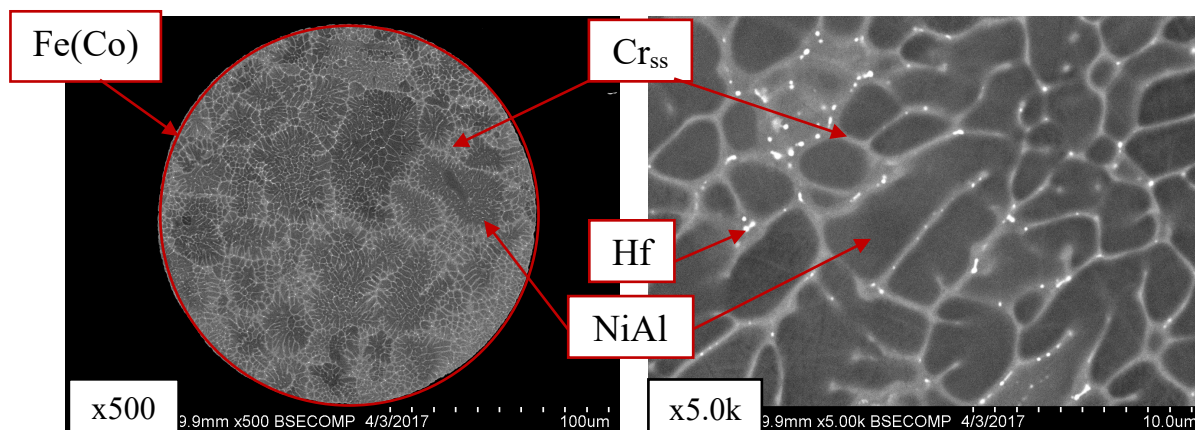


Рисунок 88 – Характерная микроструктура композиционных гранул при разном увеличении.

Анализируя рисунок 88 можно сказать, что гранулы включают в себя четыре структурных составляющих. Основной являются дендритные зерна NiAl, распределенные по всей области исследуемой микрогранулы с средним размером дендритных ветвей 2 – 15 мкм. В междендритном пространстве кристаллизуется твердый раствор на основе хрома (светло-серая область). Характерная толщина прослоек твердого раствора на основе хрома 0,5 – 2 мкм. Со равномерно распределяется по всему объему микрогранул. Cr и Fe имеют схожую зонную локализацию, что подтверждается и картой распределения структурных составляющих на рисунке 89.

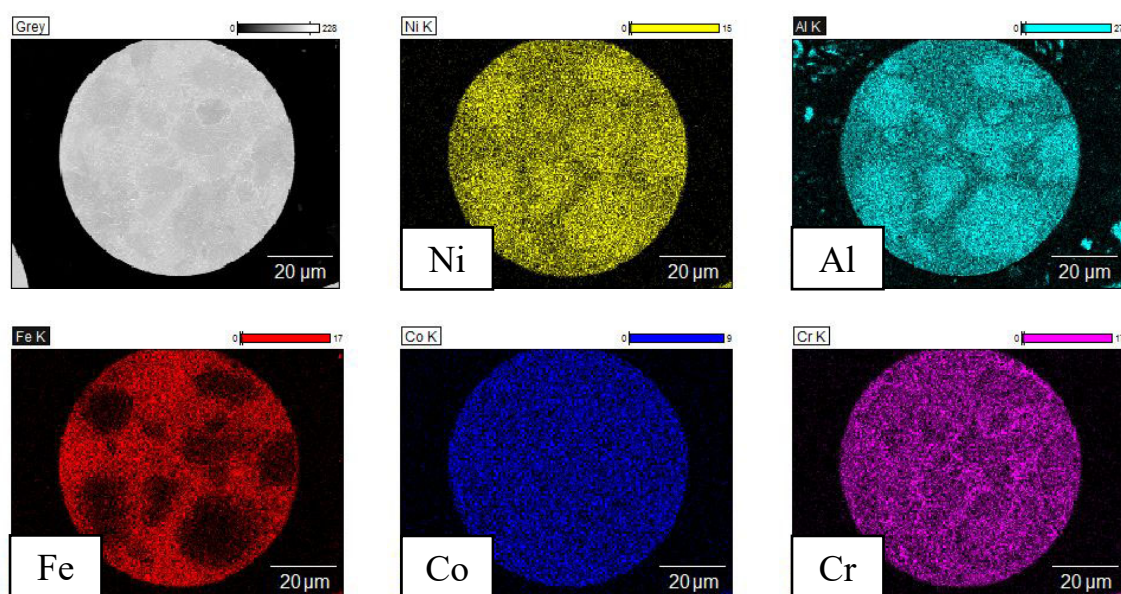


Рисунок 89 – Карта распределения структурных составляющих в композиционной микрогрануле.

На заключительной стадии было проанализировано содержание газовых примесей в полученных микрогранулах и проведен сравнительный анализ на всех этапах предлагаемой технологической цепочки получения композиционных микрогранул. График представлен на рисунке 90.

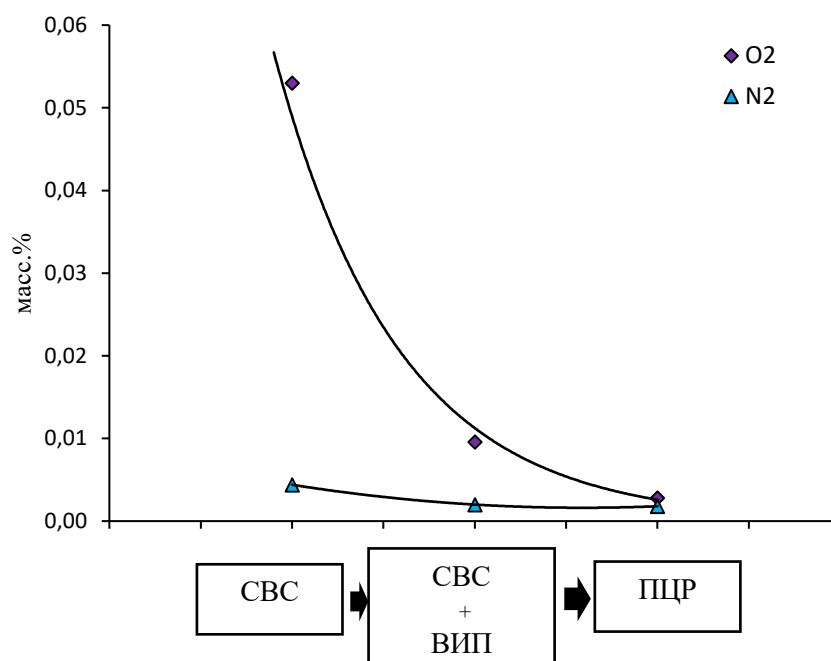


Рисунок 90 – Сравнительный анализ содержания газовых примесей на каждом этапе получения микрогранул.

Как уже описывалось ранее в главе 1, основными требованиями [126 – 128], предъявляемыми к порошкам, используемым в АТ, являются их сферичность и низкое содержание газовых примесей. Получение значения кислорода и азота в композиционных микрогранулах (рисунок 90) являются достаточно низкими и могут быть использованы в дальнейшем переделе и получении готовых изделий методом АТ.

Выводы по главе №5

1. Впервые исследована и экспериментально апробирована полная технологическая цепочка получения композиционных микрогранул сплава CompoNiAl / Сталь для АТ, которая включает три основных этапа: 1) синтез методом центробежной СВС-металлургии (одного из самых энергоэффективных методов получения тугоплавких материалов) и получение литых шихтовых заготовок (СВС-ЛШЗ) из перспективного интерметаллидного сплава (CompoNiAl) на основе алюминида никеля (NiAl), 2) одностадийный рафинирующий вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и последующая

разливка высокотемпературного расплава CoCrNiAl в цилиндрическую стальную оболочку – кристаллизатор для получения слоевого электрода, 3) плазменно центробежное распыление (ПЦР) слоевого электрода CoCrNiAl / Стальная оболочка и получение композиционных сферических микрогранул.

2. Модернизация крепежной оснастки на роторе центробежной СВС установки позволила увеличить объем размещаемой тугоплавкой формы и, как следствие, увеличить массу получаемых слитков с 0,7 кг до 1 кг. Полученные слитки СВС сплава CoCrNiAl в условиях воздействия перегрузки в интервале $70 \pm 5 \text{ g}$ не имели значительных различий по концентрации основных целевых компонентов, а их отклонение укладывалось в погрешность аналитических измерений. Это дает возможность для дальнейшего увеличения производительности центробежной СВС установки за счет недорогостоящих модернизаций или изготовления новых, сменных крепежных элементов ротора.

3. Впервые проведены исследования температурно-временных параметров на структуру СВС сплава CoCrNiAl . Сравнительный анализ структурных составляющих полученных образцов СВС сплава CoCrNiAl при различных температурах переплава ($T_1 = 1600^\circ\text{C}$, $T_2 = 1700^\circ\text{C}$, $T_3 = 1800^\circ\text{C}$) выявил, что при незначительных температурных перегревах при ВВП и последующей кристаллизации сплава CoCrNiAl наблюдается структурная наследственность СВС сплава. По результатам исследований дана технологическая рекомендация по температурно-временным режимам выплавки исследуемого интерметаллидного сплава CoCrNiAl , где основным критерием является незначительный перегрев относительно $T_{\text{пл}}$ данного сплава и разливки при $T \sim 1580 - 1600^\circ\text{C}$.

4. Выполненный анализ теплообмена расплав / оболочка для получения слоевого литого расходуемого электрода (литой стержень из CoCrNiAl / Стальная оболочка), используемого при ПЦР, установлено, что минимально возможная толщина стальной трубчатой оболочки может составлять 3 – 4 мм. Экспериментально было выявлено, что при соблюдении

рекомендаций по температурно-временным режимам ВВП сплава CompoNiAl наиболее оптимальным значением толщины стенки оболочки является значения $\delta = 6\text{ мм}$. Это позволяет получать бездефектные литые слоевые электроды. Анализ данных микроструктурных исследований полученных слоевых электродов показал, что при соблюдении рекомендаций по температурно-временным режимам ВВП удастся воспроизводить структуру СВС сплава с достаточно близкими размерными и морфологическими характеристиками. Анализ развертки УЗК внешней поверхности стенки и программная 3D визуализация данных разверстки полученных электродов не выявила внутренних дефектов по всей длине образцов. Нанесение непрерывной винтовой насечки на внутреннюю поверхность трубчатой оболочки кристаллизатора позволило сформировать четкое геометрическое сопряжение поверхности отливки из сплава CompoNiAl и внутренней поверхности стальной оболочки, что обеспечивало необходимые прочностные свойства при высокоскоростном вращении электрода на установке ПЦР.

5. Полученные литые слоевые электроды CompoNiAl / Стальная оболочка были переданы в АО «Композит» для проведения плазменного центробежного распыления на установке. Исследования по ПЦР проводились в интервале значений вращения электрода от 5000 до 30000 об/мин. Показано, что наличие стальной оболочки позволяет заметно повысить диапазон значений оборотов до разрушения электрода по сравнению с однослойным литым электродом. Исследованы оптимальные режимы получения сферических композиционных микрогранул из слоевого электрода (CompoNiAl / Сталь). Выявлено, что на кромке электрода при вращении происходит смешивание составов и образование гранул композиционного состава. Выявлен не монотонный характер зависимости массового содержания железа в получаемых микрогранулах от скорости вращения слоевого электрода CompoNiAl / Стальная оболочка.

6. Гранулометрический анализ наработанных композиционных гранул показал полное соответствие стандартам, применяемым при использовании данного класса материалов для АТ (размер, сферичность, отсутствие пор и т.п.).

Микроструктурный анализ по сечению гранул показал, что структурные составляющие равномерно распределены по объему микрогранул. Низкие значения по газовым примесям (кислорода и азота) в полученных композиционных микрогранулах являются положительным фактором для их применения в гранульной металлургии и получении готовых изделий методом АТ. Полученные результаты могут стать научно-технологической основой для развития экономически и технологически эффективного метода получения микрогранул для АТ с заданным взаимным соотношением пластичной матрицы, формируемой из материала оболочки (сталь, сплавы на основе Ni, Mo, Nb, Ti и др.) и высокотемпературного интерметаллидного сплава, отлитого во внутреннюю полость трубчатой оболочки.

Общие выводы

1. Впервые на примере сплава $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ с несмешивающимися компонентами экспериментально апробирована технологическая последовательность получения материалов, включающая стадию синтеза сплава методами центробежной СВС-металлургии, последующего ВИП и получения литых прутковых заготовок непосредственно из расплава. Выявлено, что СВС-сплав имеет иерархическую структуру.

2. Разработаны и экспериментально апробированы технологические приемы получения литых прутковых заготовок (ЛПЗ) диаметром 80 мм и длиной 350 мм из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и длинномерных электродов малого диаметра ($\varnothing$ 3 мм и длиной 500 ± 30 мм). Исследуемая технологическая последовательность включала синтез литых заготовок сплава заданного химического состава методами центробежной СВС-металлургии и последующий одностадийный, рафинирующий ВИП с разливкой в цилиндрический кристаллизатор (для ЛПЗ) или вытягиванием длинномерных стержней непосредственно из расплава при ВИП. Сравнительный анализ высокотемпературной прочности образцов ЛПЗ показал превосходство показателей по сравнению с промышленным аналогом сплава ХТН-61.

3. Проведена глубокая модернизация высокотемпературного комплекса измерения вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) с компьютерной регистрацией параметров. Впервые выполнены исследования высокотемпературной вязкости сплава ХТН-61 (СВС-Ц). Установлено, что температура плавления (ликвидус) сплава составила $T_L = 1340$ °С, а температура солидус (T_S) составляет 1310 °С. В жидком состоянии обнаружено явление гистерезиса, в интервале температур 1320–1330 °С наблюдается двухфазная область (твердое — жидкое), в которой происходит постепенное растворение карбидов $\text{Nb}(\text{Mo})\text{C}$. Микроструктурные исследования образцов сплава ХТН-61 (СВС-Ц), полученных при ВИП, в интервале температур 1450–1600 °С выявили структурную наследственность СВС-сплава. Показано, что повышение

температуры перегрева и времени выдержки приводит к укрупнению структурных составляющих сплава.

4. Экспериментально было выявлено, что для получения бездефектного литого слоевого электрода из сплава CompoNiAl (диаметром 80 мм) оптимальным значением толщины стальной стенки оболочки-кристаллизатора является значение $\delta = 6$ мм. Установлено, что при разливке следует сохранять узкий температурный интервал расплава ($\sim 1580\text{--}1600$ °C) с незначительным перегревом относительно $T_{\text{пл}}$ данного сплава.

5. Впервые апробирована интегральная технологическая цепочка получения композиционных сферических микрогранул (на примере сплава CompoNiAl /сталь) для аддитивных технологий, включающая: (i) — синтез литого интерметаллидного сплава CompoNiAl (центробежная СВС-металлургия) (ii) — одностадийный рафинирующий вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и последующая разливка высокотемпературного расплава CompoNiAl в цилиндрическую стальную оболочку-кристаллизатор для получения слоевого электрода, (iii) — плазменное центробежное распыление (ПЦР) отлитого электрода CompoNiAl /стальная оболочка. На промышленной установке при высокоскоростном вращении электрода показано, что наличие стальной оболочки позволяет заметно повысить диапазон значений оборотов до разрушения электрода по сравнению с однослойным литым электродом. Выявлено, что на кромке электрода при вращении происходит смешивание составов и образование гранул композиционного состава. Найдены оптимальные режимы получения композиционных (CompoNiAl / Сталь) микрогранул, имеющих сферическую форму частиц с коэффициентом неравномерности 0,99%.

6. Микроструктурный анализ по сечению гранул показал, что структурные составляющие равномерно распределены по объему микрогранул. Низкие значения по газовым примесям (кислорода и азота) в полученных композиционных микрогранулах являются положительным фактором для их

применения в гранульной металлургии и получения готовых изделий методами аддитивных технологий.

7. На предприятии АО «Композит» были проведены испытания полученных композиционных гранул (CompoNiAl/сталь). Гранулометрический анализ наработанных композиционных гранул показал полное соответствие требованиям, применяемым при использовании данного класса материалов для аддитивных технологий (размер, сферичность, отсутствие пор). Показано, что полученные композиционные микрогранулы могут быть использованы для изготовления изделий сложной формы методами селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного нанесения материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов [и др.]. – М.: Бином, 1999. – 176 с.
2. Мержанов, А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
3. Алдошин, С.М. Технологическое горение. Коллективная монография / С.М. Алдошин, М.И. Алымов. – ООО «КПК», 2018. – 611 с.
4. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Изд. ИСМАН, 1998. – 512 с.
5. Левашов, Е.А. Новые СВС – материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков / Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, М.Г. Потапов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 67-73.
6. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М.: Торус Пресс, 2007. – 336 с.
7. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов; под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007.
8. Rahul, M. Intermetallic Matrix Composites Elsevier Ltd. / M. Rahul. – Woodhead Publishing, India, 2017. – 486 p.
9. Filonov, M. P. Industrial application of SHS heat-resistant materials / M. P. Filonov [et al.] // Int. J. SHS. – 2000. – Vol. 9, № 1. – P. 115-122.
10. Hou, X. Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings / X. Hou, J. Yu // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, № 7. – P. 8012-8017.
11. Levashov, E. A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: kinetics and mechanism of combustion and structure

formation / E A. Levashov [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, № 5. – P. 6541-6552.

12. Юхвид, В.И. Получение новых керамических и композиционных материалов методами СВС-металлургии. Коллективная монография / В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин // *Технологическое горение* / Под общей редакцией академика С.М. Алдошина. – Москва, 2018. – 612 с. – С. 350-371.

13. Yuxhvid, V.I. Modifications of SHS processes / V. I. Yuxhvid // *Pure and Applied Chemistry*. – 1992. – Vol. 64, № 7. – P. 977-988.

14. Yuxhvid, V.I. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Metallurgy. History, Theory, Technology, and Products / V. I. Yuxhvid. – 1st edition. – Elsevier Science, 2017. – 466 p. – P 198-199.

15. Yuxhvid, V.I. Centrifugal SHS-metallurgy of nitrogen steels / V. I. Yuxhvid [et al.] // *Letters on materials*. – 2018. – Vol. 8, № 4. – P. 499-503.

16. Gorshkov, V.A. Compact aluminum oxynitride based ceramic obtained by the SHS-metallurgy method / V.A. Gorshkov [et al.] // *Glass and Ceramics*. – 2017. – Vol. 74, № 5-6. – P. 199-203.

17. Sanin, V.V. Cast Intermetallic Alloys by SHS Under High Gravity / V.V. Sanin [et al.] // *Journal Acta physica polonica A*. – 2011. – Vol. 120, № 2. – P. 331-335.

18. Yuxhvid, V.I. SHS metallurgy of NiAl-based alloy / V. I. Yuxhvid [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 684. – P. 353-358.

19. Санин, В.Н. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминидов никеля / В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев [и др.] // *Известия вузов: «Порошковая металлургия и функциональные покрытия»*. – 2013. – № 3. – С. 35-42.

20. Юхвид, В.И. Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии / В.И. Юхвид, М.И. Алымов, В.Н. Санин [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51, № 12. – С. 1347.

21. Yuxhvid, V.I. Centrifugal SHS of cast Ti–Al–Nb–Cr alloys / V. I. Yuxhvid [et al.] // *Int. J. of SHS*. – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 177-181.

22. Yuxhvid, V.I. SHS-surfacing technology, structure and properties / V. I. Yuxhvid // In proceeding of the second East-West Symposium on Materials and Processes. – Helsinki, 1991. – 212 p.
23. Sanin, V.N. Complex boride metal-matrix composites by SHS under high gravity / V.N. Sanin [et al.] // Int. J. of SHS. – 2014. – Vol. 23, № 3. – P. 151-160.
24. Yuxhvid, V.I. The effect of gravity on Self-propagating high-temperature synthesis / V.I. Yuxhvid // Proc. 1st Russia-Japanese Workshop on SHS. – Karlovy Vary, 1998. – Vol. 1. – P. 57-64.
25. Андреев, Д.Е. Исследование процессов горения высококалорийной термитной смеси на поверхности титановой основы / Д.Е. Андреев, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53, № 5. – С. 93-98.
26. Sanin, V. Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting – SHS Process / V. Sanin [et al.] // Open Journal of Metal. – 2013. – Vol. 3, № 2B. – P. 12-24.
27. Yuxhvid, V.I. High Temperature Liquid-Phase SHS Process: New Directions and Challenges / V.I. Yuxhvid // J. Non-Ferrous Metallurgy. – 2006. – № 5. – P. 62-78.
28. Милосердов, П.А. Исследование процесса горения и закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики Al_2O_3 - Cr_2O_3 х ZrO_2 / П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид // Современная химическая физика: XXVI симпозиум. – г. Туапсе, 2014.
29. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // ДАН. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 120-124.
30. Устройство для получения прутковой заготовки из расплава металлов: Патент на полезную модель №152719 / М.А. Михайлов, А.Е. Семин, А.М. Михайлов.
31. Syngellakis, S. Advanced Methods and Technologies in Metallurgy in Russia / S. Syngellakis, J. Connor. – Springer, 2018. – 196 p.

32. Линчевский, Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1970. – 258 с.
33. Логунов, А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А.В. Логунов. – М.: ИД «Газотурбинные технологии», 2017. – 854 с.
34. Ефимов, В.А. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов / В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов. – М.: Металлургия, 1995. – 272 с.
35. Борисенко, К.Г. Вакуумные технологии в современной промышленности / К.Г. Борисенко, И.С. Попов // Сборник научных трудов 5-й Международной молодежной научной конференции. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2018. – С. 216-221.
36. Виноградова, Н.В. Влияние качества металла и применения вакуумной металлургии на структуру и свойства аустенитных твердорастворноупрочняемых сталей / Н.В. Виноградова, А.М. Паршин, А.П. Петкова // Вопросы материаловедения. – 2005. – № 2(42). – С. 110-119.
37. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
38. Merton, C.F. Solidification Processing / C. F. Merton. – McGraw-Hill, 1974. – 364 p.
39. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
40. Каблов, Е.Н. Обеспечение ультравысокой чистоты металла – гарантия качества литейных жаропрочных сплавов / Е.Н. Каблов, А.В. Логунов, В.В. Сидорова // Металлы. – 2000. – № 6. – С. 40-46.
41. Каблов, Д.Е. Влияние поверхностно-активных примесей и добавки лантана на структуру и свойства монокристаллического жаропрочного никелевого сплава ЖС36 / Д.Е. Каблов, В.В. Сидоров, П.Г. Мин [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 4(52). – С. 14-23.

42. Хорев, А.И. Фундаментальные исследования легирования титановых сплавов редкоземельными элементами: дис. ... доктора технических наук / А.И. Хорев. – М.: ВИАМ, 2011.
43. Windsheimer, H. Inductive melting in cold wall crucible technology and applications / H. Windsheimer, R. Waitz, P. Wubben // *Induction technology and Heat Processing*. – 2015. – № 3. – P. 11-15.
44. Логунов, А.В. Получение отливок из жаропрочных сплавов с использованием вакуумной-индукционной плавки в холодном тигле с донным сливом / А.В. Логунов, Б.Ф. Тесликов, С.И. Яцык [и др.] // *ТЛС*. – 1992. – № 6. – С. 21-22.
45. Алексеев, Е.Б. Деформируемый интерметаллидный титановый ортосплав, легированный иттрием / Е.Б. Алексеев, Н.А. Ночовная, А.В. Новак [и др.] // *Труды ВИАМ*. – 2019. – № 6. – С. 12-21.
46. Sankar, M. Effect of vacuum arc remelting and processing parameters on structure and properties of high purity niobium / M. Sankar [et al.] // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 50. – P. 120-125.
47. Risacher, A. Electric current partition during vacuum arc remelting of steel: An experimental study / A. Risacher [et al.] // *J. of Materials Processing Technology*. – 2013. – Vol. 213, № 2. – P. 291-299.
48. Mitchell, A. Solidification in remelting processes / A. Mitchell // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 413. – P. 10-18.
49. Патон, Б.Е. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокореакционных металлов / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин. – Киев: Наук. думка, 2008. – 312 с.
50. You, X. Preparation of Inconel 740 superalloy by electron beam smelting / X. You [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 676. – P. 202-208.
51. You, Q. Evaporation behavior of Ni, Cr and Fe in Inconel 718 superalloy during electron beam smelting / Q. You [et al.] // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 135. – P. 135-141.

52. Крылов, С.А. Новая электрошлаковая печь под давлением ДЭШП-0,1: освоение и перспективы развития / С.А. Крылов, А.Г. Евгенов, А.И. Щербаков [и др.] // Труды ВИАМ. – 2016. – № 5(41). – С. 28-35.
53. Liu, Yu. Role of vacuum on cleanliness improvement of steel during electroslag remelting / Yu. Liu [et al.] // Vacuum. – 2018. – Vol. 154. – P. 351-358.
54. Герасимов, В.В. Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава / В.В. Герасимов, Н.В. Петрушин, Е.М. Висик // Труды ВИАМ. – 2015. – № 3. – С. 3-13.
55. Roger, C. The Superalloys: Fundamentals and Applications / C. Roger. – Cambridge University Press, 2008. – 398 p.
56. Akhtar, S. Recent Advancements in Powder Metallurgy: A Review / S. Akhtar [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5, № 9. – P. 18649-18655.
57. Герман, Р.М. Порошковая металлургия от А до Я / Р.М. Герман. – Долгопрудный: Изд. «Интеллект», 2009. – 335 с.
58. Azevedo, J. Energy and material efficiency of steel powder metallurgy / J. Azevedo, A. Cabrera, J. Allwood // Powder Technology. – 2018. – Vol. 328. – P. 329-336.
59. Волкогон, Г.М. Порошковая металлургия – основа развития нанотехнологических процессов / Г.М. Волкогон, Д.А. Ледовской // Нанотехнологии: наука и производство. – 2018. – № 1. – С. 19-36.
60. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нано-кристаллических материалов / М.И. Алымов. – М.: Наука. 2007. – 250 с.
61. Ziatdinov, M. SHS technology of composite alloys/ M. Ziatdinov // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations: 14th International Symposium / Edited by M.I. Alymov, O.A. Golosova. – Moscow, 2018. – P. 307-310.
62. Seplyarskii, B.S. The influence of gas flow on the manifestation of the percolation phase transition in granular mixtures Ti + C / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // Explosive Production of New Materials: Science, Technology,

Business, and Innovations: 14th International Symposium / Edited by M.I. Alymov, O.A. Golosova. – Moscow, 2018. – P. 236-238.

63. Кришеник. П.М. Теоретическое и экспериментальное исследование неоднородных волновых структур при горении пористых сред / П.М. Кришеник, С.В. Костин, Н.И. Озерковская [и др.] // Синтез и консолидация порошковых материалов. Сборник тезисов Международной конференции. – Черногловка, 2018. – С. 415-419.

64. Sanin, V.N. SHS-produced cast refractory Ni and Ti aluminides and Nb compounds for reprocessing into micro granules used in 3d additive technologies / V.N. Sanin [et al.] // Nonisothermal Phenomena and Processes: From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics. – 2016. – P. 36-37.

65. Pogozhev, Yu.S. NiAl-Based electrodes by Combined use of centrifugal SHS and induction remelting / Yu.S. Pogozhev [et al.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Vol. 25, № 3. – P. 186-199.

66. Швидковский, Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Е.Г. Швидковский. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. – 206 с.

67. Вертман, А.А. Методы исследования свойств металлических расплавов / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – М.: Наука, 1969. – 197 с.

68. Арсентьев, П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников [и др.]. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.

69. Стародубцев, Ю.Н. Подобие гистерезисных величин / Ю.Н. Стародубцев, В.С. Цепелев // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119, № 8. – С. 776-781.

70. Тягунов, Г.В. Разработка технологий термовременной обработки расплава на основе изучения физико-химических свойств их расплавов / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев // Физико-химические основы металлургических процессов. Сборник материалов. ИМЕТ РАН. – Москва, 2017. – С. 113.

71. Способ экспресс-диагностики однородности высокотемпературных металлических расплавов: Патент №2498267 / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин; заявка №2212117032/28 26.04.2012; опубликовано 10.11.2013, бюл. №31.
72. Zhu, P. An oscillating cup viscometer based on Shvidkovskiy algorithm for molten metals / P. Zhu [et al.] // Measurement. – 2018. – Vol. 122. – P. 149-154.
73. Сомов, С.А. Экспериментальное определение величин поверхностного натяжения и кинематической вязкости расплавов трубных марок стали в условиях АО «Выксунский металлургический завод» / С.А. Сомов, В.С. Цепелев, В.В. Конашков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 5-17.
74. Yakymovych, A. Viscosity of liquid Cu-In-Sn alloys / A. Yakymovych, V. Vus, S. Mudry // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 219. – P. 845-850.
75. Тягунов, А.Г. Систематизация политем физических свойств металлических расплавов / А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев, Г.В. Тягунов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60, № 4. – С. 310-317.
76. Beltyukov, A. The viscosity of liquid Co-Si-B alloys / A. Beltyukov, N. Olyanina, V. Ladyanov // J. of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 281, №1. – P. 204-215.
77. Terzieff, P. The viscosity of liquid alloys / P. Terzieff // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 453, № 3. – P. 233-240.
78. Санин, В.В. Исследование влияния температуры переплава на структурную наследственность сплавов, полученных методом центробежной СВС-металлургии / В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 1. – С. 63-71.
79. Филонов, М.Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки / М.Р. Филонов, Ю.А. Аникин, Ю.Б. Левин. – М.: МИСиС, 2006. – 327 с.
80. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 1995. – 248 с.

81. Никитин, В.И. Состояние и перспективы литейной промышленности – основной заготовительной базы машиностроения / В.И. Никитин // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – № 2. – С. 2-5.
82. Ye, S. Remelting treatment and heredity phenomenon in the formation of Fe₇₈Si₉B₁₃ amorphous alloy / S. Ye [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 562. – P. 143-149.
83. Li, Y. Microstructural heredity of the LaMgNi based electrode alloys during annealing / Y. Li [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – № 2. – P. 46-50.
84. Guobing, W. Structure Heredity Effect of Mg-10Y Master Alloy in AZ31 Magnesium Alloy / W. Guobing [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – Vol. 42, № 10. – P. 2009-2013.
85. Soares, C. Gas Turbines A Handbook of Air, Land and Sea Applications / C. Soares. – 2nd edition. – Elsevier, 2014. – 750 p.
86. Erickson, J.S. High Temperature Materials for Gas Turbines / J.S. Erickson, C.P. Sullivan, F.L. Versnyder; eds. P. Sahm, A. Speidel. – Elsevier, Amsterdam, 1974. – P. 315-343.
87. Schafrik, R. Challenges for high temperature materials in the new millennium / R. Schafrik, S. Walston, R.C. Reed // *11th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2008)*. – Champion, PA, 2008. – P. 14-18.
88. Reed, R.S. The superalloys. Fundamentals and Applications / R.S. Reed. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
89. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технология, покрытия / Коллект. авт.; под ред. чл.-корр. РАН, проф. Е.Н. Каблова. – М.: Наука, 2006. – 633 с.
90. Arai, M. Research and Development of Gas Turbine for Next-Generation Marine Propulsion System (Super Marine Gas Turbine) / M. Arai [et al.] // *Proceeding of the International Gas Turbine Congress*. – Tokyo, 2003. – P. 7.

91. Дейнега, В.Г. Анализ современного потенциала российского авиационного двигателестроения / В. Г. Дейнега, В. Г. Тамазян // Двигатель. – 2009. – № 1(61). – С. 10-12.
92. Каблов, Е.Н. Конструирование литейных жаропрочных никелевых сплавов с поликристаллической структурой / Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, П.И. Парфенович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. – № 2(752). – С. 47-55.
93. Каблов, Е.Н. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения / Е. Н. Каблов, Н. В. Петрушин, И. Л. Светлов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 36-52.
94. Pelleg, J. Basic Compounds for Superalloys: Mechanical Properties / J. Pelleg. – Elsevier, 2018. – 608 p.
95. Фадеев, А.В. Опыт изготовления в России крупногабаритных отливок из титановых сплавов / А.В. Фадеев, В.Д. Белов // Литейщик России. – 2016. – № 7. – С. 28-31.
96. Bazhenov, V.E. Effect of iron and magnesium on alloy Al9M structure and properties / V.E. Bazhenov, A.V. Koltygin, V.D. Belov // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Vol. 59, № 5-6. – P. 346-351.
97. Kaplanskii, Yu.Yu. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures / Yu.Yu. Kaplanskii [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 717. – P. 48-59.
98. Walter. J.L. Structures and properties of cobalt base-TaC eutectic alloys / J.L. Walter, H.E. Cline // Met. Transactions. – 1973. – Vol. 4, № 8. – P. 1775-1784.
99. Дмитриева, Г.П. Структура и свойства износостойкого сплава на основе кобальта с карбидом ниобия / Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова, Т.А. Косорукова [и др.] // Металлофизика новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 7. – С. 973-986.
100. Gui, W. Melting of primary carbides in a cobalt-base superalloy / W. Gui [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 787. – P. 152-157.

101. Пейчев, Г.И. Исследование легкоплавких эвтектик в микроструктуре износостойкого сплава ХТН-61 / Г.И. Пейчев, А.Б. Милосердов, Н.В. Андрейченко // Вестник двигателестроения. – 2012. – №1. – С. 211-214.
102. Фарафонов, Д.П. Сплавы для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток ГТД / Д.П. Фарафонов, О.А. Базылева, А.М. Рогалев // Труды ВИАМ. – 2016. – № 9(45). – С. 53-60.
103. Hiroshi, H. High Temperature Materials Researches for Gas Turbines and Aeroengines at NIMS / Hiroshi H., Yuefeng G. // High Temperature Materials Unit, NIMS, WMRIF, IMR, Shenyang. – Japan, 2008. – P. 1-23.
104. Lacombe, A. Ceramic matrix composites to make breakthroughs in aircraft engine performance / A. Lacombe [et al.] // Conf, on Structures, Structural Dynamics and Materials, 4-7 May 2009 / Ed. by A. Lacombe. – Palm Springs, CA., 2009. – P. 119-121.
105. Beyer, S. Advanced Composite Materials for Current and Future Propulsion and Industrial Applications / S. Beyer [et al.] // Adv. Sci. Tech. – 2006. – Vol. 50, № 3. – P. 174-181.
106. Kozlov, A.A. Development liquid rocket engine of small thrust with combustion chamber from carbon-ceramic composite material / A.A. Kozlov [et al.] // Nanocomposites with unique properties and application in medicine and industry / Ed. by J. Cuppoletti. – Publ. In Tech in print, 2011. – P. 283-292.
107. Каблов, Е.Н. Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида NiAl / Е.Н. Каблов, В.П. Бунтушкин, К.Б. Поварова [и др.] // Металлы. – 1999. – № 1. – С. 58-65.
108. Каблов, Е.Н. Литейные конструкционные сплавы на основе алюминидов никеля / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева // Двигатель. – 2010. – № 4. – С. 24-25.
109. Drawin, S. The European ULTIMAT Project: Properties of New Mo- and Nb-Silicide Based Materials / S. Drawin // MRS Online Proceedings Library Archive. – 2008. – Vol. 1128.

110. Светлов, И.Л. Высокотемпературные Nb-Si композиты – замена монокристаллическим никелевым жаропрочным сплавам / И.Л. Светлов // Двигатель. – 2010. – № 5. – С. 36.
111. Каблов, Е.Н. Высокотемпературные Nb-Si композиты / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, И.Ю. Ефимочкин // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Серия: Машиностроение. – 2011. – № SP2. – С. 164-173.
112. Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
113. Тебякин, А.В. Многофункциональные медные сплавы / А.В. Тебякин, А.Н. Фоканов, В.Ф. Подуражная // Труды ВИАМ. – 2016. – № 12(48). – С. 37-44.
114. Wang, H.S. Application of laser remelting process on the Zr-Cu based alloy composite / H. S. Wang [et al.] // Intermetallics. – 2018. – Vol. 95. – P. 11-18.
115. Сорокин, В.С. Материалы и элементы электронной техники: в 2 т. Т. 2 / В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, Н.П. Лазарева. – М.: Академия, 2006. – 384 с.
116. Zhao, Z. Co effects on Cu-Ni-Si alloys microstructure and physical properties / Z. Zhao [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 797. – P. 1327-1337.
117. Авраамов, Ю.С. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии / Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. – М.: Интерконтакт Наука, 2002. – 371 с.
118. Dublon, G. Permanent magnet properties of in situ formed multifilamentary composites / G. Dublon, F. Habbal, J.L. Bell // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53, № 11. – P. 8333-8337.
119. Xiaohong, Y. Preparation and characterization of CuFe alloy ribbons / Y. Xiaohong [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. – 2015. – Vol. 44. – № 12. – P. 2949-2953.
120. Nozar, P. On some magnetic properties of CuFe alloys / P. Nozar, L. Jirman, V. Sechovsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83, № 1-3. – P. 463-464.

121. Williams, J.M. An investigation of electrodeposited granular CuFe alloyed films / J. M. Williams, H. J. Blythe, V. M. Fedosyuk // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – Vol. 155, № 1-3. – P. 355-357.
122. Fu, Y. Study of ultrahigh-purity copper billets refined by vacuum melting and directional solidification / Y. Fu [et al.] // Rare Metals. – 2011. – Vol. 30, № 3. – P. 304-309.
123. Korn, D. Magnetic properties of Cu-Fe solid solutions / D. Korn, G. Zibold // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 1980. – Vol. 15-18. – P. 145-146.
124. Fu, L. Combustion synthesis immiscible nanostructured Fe–Cu alloy / L. Fu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 482, № 1-2. – P. L22-L24.
125. Аддитивные технологии – индикатор развития государства [Электронный ресурс] // Редкие земли. – 2016. – Режим доступа: <http://rareearth.ru/ru/pub/20160920/02905.html>.
126. Gibson, I. Additive Manufacturing Technologies / I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker. – Second Edition. – New York: Springer-Verlag, 2015. – 498 p.
127. Тимофеев, А.Н. От металлургии гранул к аддитивным технологиям / А.Н. Тимофеев, А.И. Логачева // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2018. – № 3. – С. 84-94.
128. Mahamood, M. Functionally Graded Materials / M. Mahamood, E. Akinlabi. – Springer International Publishing AG, 2017. – 118 p.
129. Логунов, А.В. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники / А.В. Логунов, А.Г. Берсенева, А.И. Логачева // Двигатель. – 2008. – № 2(56). – С. 8-11.
130. Narra, S. Additive Manufacturing in Total Joint Arthroplasty / S. P. Narra [et al.] // Orthopedic Clinics of North America. – 2019. – Vol. 50, № 1. – P. 13-20
131. Российские 3d-принтеры и аддитивные установки по металлу: характеристики и цены [Электронный ресурс] // 3dpulse. – 2018. – Режим доступа: <http://www.3dpulse.ru/news/3d-obzory>.
132. Санин, В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий: дис. ... доктора технических наук:

01.04.17 / В.Н. Санин; [Место защиты: Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения РАН]. – Черноголовка, 2007. – 329 с.

133. Shiryaev, A.A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach / A.A. Shiryaev // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 1995. – Vol. 2, № 4. – P. 351-362.

134. Способ получения электродов из сплавов на основе алюминиды никеля: Патент № 2644702 / Е.А. Левашов, А.А. Зайцев, В.В. Санин, Ю.С. Погожев, Ю.Ю. Капланский, В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Ж.А. Сентюрина; заявка №2017114188 (024802) от 25.04.2017; опубликовано 13.02.2018, Бюл. № 5.

135. Сентюрина, Ж.А. Получение сферических порошков из сплавов на основе алюминиды никеля NiAl для аддитивных технологий: дис. ... кандидата технических наук: 05.16.06 / Ж.А. Сентюрина; [Место защиты: Нац. исслед. технол. ун-т]. – Москва, 2016. – 168 с.

136. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

137. Санин, В.В. Оптимизация технологии разлива высоколегированных никелевых сплавов на основе измерения их вязкости: дипломная работа / В.В. Санин. – НИТУ МИСиС, 2014.

138. Константинова, Н.Ю. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь-алюминий / Н.Ю. Константинова, П.С. Попель, Д.А. Ягодин // *ТВТ.* – 2009. № 3. – С. 354-359.

139. Sanin, V.V. Structural heredity of alloys produced by centrifugal SHS: Influence of remelting temperature / V. V. Sanin [et al.] // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 211-215.

140. Zhu, P. An oscillating cup viscometer based on Shvidkovskiy algorithm for molten metals / P. Zhu [et al.] // *Measurement.* – 2018. – Vol. 122. – P. 149-154.

141. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 12 с.

142. ГОСТ 20899-98. Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла). – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 5 с.
143. ГОСТ 9013-59. Металлы. Метод измерения по Роквеллу. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 11 с.
144. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 2. – 992 с.
145. Николаев, А.К. Исследование влияния низкотемпературнойковки на комплекс свойств бериллиевой бронзы / А.К. Николаев, Г.В. Ашихмин, Н.И. Ревина // Цветные металлы. – 2012. – № 12. – С. 78-81.
146. ТУ 88.061.007-98. Прутки литые из сплавов ХТН-37 и ХТН-61. – Москва, 1998. – 11 с.
147. ТУ 1-92-177-91. Заготовка шихтовая мерная литейных жаропрочных сплавов вакуумной выплавки. – Москва, 1991.
148. Пейчев, Г.И. Разработка аналога износостойкого сплава ХТН-61 повышенной жаростойкости для газотурбинных двигателей / Г.И. Пейчев, В.Е. Замкова, Н.В. Андрейченко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2007. – № 8(44). – С. 11-13.
149. Чатынян, Л.А. Новые жаропрочные сплавы для узла трения / Л.А. Чатынян // Теория трения, износа и проблем стандартизации: сб. статей. – Брянск, 1978. – С. 37-41.
150. Сплав на основе кобальта: Патент Украины UA 8240A. C22C 19/07 / Л.И. Ивченко, Н.В. Андрейченко, А.К. Шурин, Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова; опубл. 29 март 1996; Бюл. № 1
151. Ospennikova, O. Solution of aviation engine production tasks by SHS metallurgy / O. Ospennikova [et al.] // Abstract of VIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2005). – Sardinia, Italy, 2005. – P. 132.
152. Санин В.Н. Центробежная СВС- технология получения авиационного сплава на Со основе / В.Н. Санин, В.И. Юхвид, В.В. Деев [и др.] // Тезисы докладов

международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». – ФГУП «ВИАМ», 2007.

153. Способ получения литого сплава в режиме горения: Патент РФ RU2270877 / В.Н. Санин, В.В. Деев, Ю.С. Елисеев, А.Г. Мержанов, О.Г. Оспенникова, В.А. Поклад, В.И. Юхвид, ИСМАН, ФГУП ММПП «Салют», 2006.

154. ТУ 1798-323-04860509-2005. Сплав марки ХТН-61 (СВС-Ц). – Москва, 2005.

155. Петрик, И. Дальнейшее развитие технологии упрочнения бандажных полок лопаток турбины их жаропрочных сплавов / И. Петрик, И. Перемиловский // Двигатель. – 2001. – № 3(15). – С. 32-33.

156. Фарафонов, Д.П. Сплавы для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток ГТД / Д. П. Фарафонов, О. А. Базылева, А. М. Рогалев // Труды ВИАМ. – 2016. – № 9(45). – С. 53-60.

157. ТУ 1-92-177-91. Литая прутковая заготовка жаропрочных сплавов. – Москва, 1991.

158. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Б.С. Ломберг // Автоматическая сварка. – 2013. – № 10. – С. 23-32.

159. Левашов, Е.А. Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61-СВС-Ц / Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, Е.И. Замулаева [и др.] // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 2. – С. 33-38.

160. Дмитриева, Г.П. Структура и свойства износостойкого сплава на основе кобальта с карбидом ниобия / Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова, Т.А. Косорукова [и др.] // Металлофизика, новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 7. – С. 973-986.

161. Конашков, В.В. Вязкость аморфизирующихся расплавов на основе кобальта / В.В. Конашков, В.С. Цепелев, Г.В. Тягунов [и др.] // Расплавы. – 2004. – № 5. – С. 78.
162. Бельтюков, А.Л. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов / А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 2. – С.155-161.
163. Li, Y. Microstructural heredity of the LaMgNi based electrode alloys during annealing / Y. Li [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – № 6.
164. Никитин, В.И. Исследование применения наследственности структуры шихты для повышения качества отливок / В.И. Никитин // Литейное производство. – 1985. – № 6. – С. 20-21.
165. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – изд. 2-е. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
166. Аникеев, В.В. Наследственное влияние состава шихтовых материалов на структуру и свойства отливок из стали и чугуна / В.В. Аникеев, В.И. Никитин, Н.Н. Зонненберг // Литейные процессы. – 2016. – № 15. – С. 28-36.
167. Никитин, В.И. Из истории проблемы наследственности / В.И. Никитин // Металлургия машиностроения. – 2009. – № 2. – С.11-17.
168. Nikitin, V.I. Heredity and genetic engineering technology in cast alloys / V.I. Nikitin // LLC Foundry Production. – 2002. – № 2. – P. 8-10.
169. Pogozhev, Y. S. NiAl-based electrodes by combined use of centrifugal SHS and induction remelting / Y. S. Pogozhev [et al.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Vol. 25, № 3. – P. 186-199.
170. Пейчев, Г.И. Сравнительные характеристики износостойких сплавов для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток / Г.И. Пейчев, В.Е. Замковой, Н.В. Андрейченко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2010. – № 9(76). – С. 102-104.
171. Ивченко, Л.И. Износостойкость сплава ХТН-61 при отрицательных температурах и сложном динамическом нагружении / Л.И. Ивченко, В.В. Цыганов,

А.Я. Качан // Конструкционные материалы. Вестник двигателестроения. – 2013. – № 1. – С. 95-103.

172. Логачева, А.И. Технологии порошковой металлургии для производства изделий из конструкционных и функциональных сплавов для авиакосмической техники / А.И. Логачева // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 4(140). – С. 15-25.

173. Бутрим, В.Н. Металлургия гранул титановых сплавов в ОАО «Композит» / Бутрим В.Н., Логачева А.И. // Технология легких сплавов. – 2010. – №1. -С.187-190.

174. Murr, L.E. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies / L.E. Murr // J. of Materials Science & Technology. – 2012. – Vol. 28, № 1. – P. 1-14.

175. Rojas, J.G.M. Plasma transferred arc additive manufacturing of Nickel metal matrix composites / J. G. M. Rojas [et al.] // Manufacturing letters. – 2018. – Vol. 18. – P. 31-34.

176. Ding, P. Preparation, characterization and properties of multicomponent AlCoCrFeNi_{2.1} powder by gas atomization method / P. Ding [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 721. – P. 609-614.

177. Wohlers, T. Additive manufacturing and 3D printing state of the industry: annual worldwide progress report / T. Wohlers, T. Caffrey. – Wohlers Associates Inc., Colorado, 2011. – 286 p.

178. Shahzad, K. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing / K. Shahzad [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – Vol. 213, № 9. – P. 1484-1494.

179. Евгенов, А.Г. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке [Электронный ресурс] / А.Г. Евгенов, С.В. Неруш, С.А. Василенко // Труды ВИАМ. – 2014. – № 5. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/poluchenie-i-oprobovanie-melkodispersnogo->

metallicheskogo-poroshka-vysokohromistogo-splava-na-nikelevoy-osnove-primenitelno-k.

180. Неруш, С.В. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД [Электронный ресурс] / С.В. Неруш, А.Г. Евгенов // Труды ВИАМ. – 2014. – № 3. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-melkodispersnogo-metallicheskogo-poroshka-zharoprochnogo-splava-marki-ep648-vi-primenitelno-k-lazernoy-lmd-naplavke-a>.

181. Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по лоту шифр «2014-14-576-0016» (мероприятие 1.3) по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.578.21.0040 от «22» июля 2014 года по теме «Разработка нового поколения жаропрочных материалов, в том числе наномодифицированных, на основе интерметаллидов, для аддитивных 3d-технологий».

182. Zaitsev, A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 – Room temperature investigations / A.A. Zaitsev [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 690. – P. 463-472.

183. Zaitsev, A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2 – Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature / A.A. Zaitsev [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 690. – P. 473-481.

184. Санин, В.В. Получение литых шихтовых заготовок из сплава на основе алюминиды никеля с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и методов электрометаллургии / В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид [и др.] // Перспективные материалы. – 2016. – № 8. – С. 74-83.

185. Levashov, E.A. Hierarchical Cr-containing high strength NiAl alloy produced by centrifugal SHS casting and vacuum induction remelting / E.A. Levashov // XV International Conference on Intergranular Interphase Boundaries In Materials. – Moscow, Russia, 2016. – P. 47-48.

186. Филонов М. Р. Исследование двухфазного состояния расплавов системы Fe-Cu при их охлаждении в вискозиметре / Санин В. В., Аникин Ю. А., Костицина Е. В., [и др.] // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Metallургия. – 2019. – №11. – С. 852-859.

187. Yakymovych, A.V. Viscosity of liquid Cu-In-Sn alloys / A. Yakymovych, V. Vus, S. Mudry // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 219, № 3. – P. 846-850.

188. Филонов М. Р. Исследование микроструктуры сплава Fe₃₀Cu₇₀ полученного по разным технологиям / Филонов М. Р., Санин В. В., Дзидзигури Э. [и др.] // Сталь. – 2019. – № 10. – С. 60-65.

189. Сталь 20 – конструкционная углеродистая качественная. Свойства и полезная информация [Электронный ресурс] // Металлический портал. – Режим доступа: http://metallischekiy-portal.ru/marki_metallov/stk/20.

190. Санин В.В. Получение сплава 70%Cu–30%Fe методами СВС-металлургии и электрометаллургии. Сравнительный анализ микроструктур / Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., [и др.] // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2019. – № 2. – С. 33–41.

191. ТУ 14-131-1239-2018. Электроды для центробежного плазменного распыления. – Москва, 2018.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

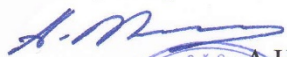
СВС	– Самораспространяющийся Высокотемпературный Синтез
ВИ	– Вакуумно-индукционный (печь, плавление и.т.д.);
ВИП	– Вакуумно-индукционный переплав
АТ	– Аддитивные технологии
АМ	– Additive Manufacturing
ПМ	– Порошковая металлургия
SEM (СЭМ)	– Сканирующая электронная микроскопия
МТО	– Механо-термическая обработка
ЛЗ	– Литая заготовка
ЛШЗ	– Литая шихтовая заготовка
ЛШМ	– Литые шихтовые материалы
РЗМ	– Редкоземельные металлы
ЛПЗ	– Литая прутковая заготовка
ВИК-ВМР	– Высокотемпературный измерительный комплекс вязкости металлических расплавов
ПЦР	– Плазменное центробежное распыление
НК	– несмешивающиеся компоненты

—;

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора АО «Композит»


А.Н. Тимофеев
« 18 » января 2019 г.



Акт о проведении испытаний

от 18.01.2019 № 0111-19

Объект испытаний: композиционные гранулы CompoNiAl/Fe, полученные методом плазменного центробежного распыления.

Цель испытаний: комплексная оценка свойств объекта исследования.

Методика испытаний

В ходе испытаний определены следующие характеристики объекта испытаний:

- химический состав гранул на содержание основных компонентов методом энергодисперсионной спектроскопии, содержание газовых примесей методом восстановительного плавления;
- гранулометрический состав согласно Методике определения размеров частиц (гранул) 932.0102.126 – 2015 и в соответствии со стандартом ISO 13320;
- сферичность по ГОСТ 25849-83 «Порошки металлические. Метод определения формы частиц»;
- относительная пористость с помощью комплекса программно-аппаратного анализа Thixomet (ТУ 4400-001-72417059);
- относительная насыпная плотность по ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки»;
- текучесть по ГОСТ 20899-98 «Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла)».

Результаты испытаний приведены в протоколах № 0111-376 от 10.01.2019, № 0111-377 от 11.01.2019, № 0111-378 от 14.01.2019, № 0111-379 от 15.01.2019, №№ 0111-380, 0111-381 от 16.01.2019.

В ходе испытаний получены следующие результаты:

- определен химический состав гранул (таблица 1);

Таблица 1 – Химический состав композиционных гранул CompoNiAl/Fe

Содержание элемента, % масс							
Ni	Al	Fe	Cr	Co	Hf	O	N
основа	16,78	22,05	11,67	6,45	0,75	0,0028	0,0018

- определен фракционный состав гранул (таблица 2);

Таблица 2 – Фракционный состав композиционных гранул CompoNiAl/Fe

Выход фракции, %					
< 30 мкм	30-60 мкм	60-90 мкм	90-120 мкм	120-150 мкм	> 150 мкм
5	15	23	32	20	5

- выявлено, что гранулы имеют сферичную форму частиц с коэффициентом неравноосности 0,99 %;

- установлено, что относительная пористость гранул не превышает 0,1 %;

- установлено, что относительная насыпная плотность гранул составляет 60 %;

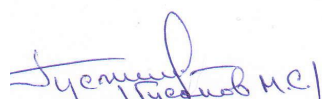
- показатель текучести гранул составляет 17 секунд.

Закключение: Объект испытаний полностью удовлетворяет требованиям технологий аддитивного производства и может быть использован для изготовления изделий сложной формы методами селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного нанесения материала.

Начальник отделения ММиМТ



А.И. Логачева




345 (Сентюриппе Ж.А.)

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 644 702** (13) **C1**(51) МПК
B22F 3/23 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B22F 3/23 (2006.01); *C22C 1/04* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017114188, 25.04.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2017Дата регистрации:
13.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2017

(45) Опубликовано: 13.02.2018 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, НИТУ "МИСиС", отдел защиты
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Левашов Евгений Александрович (RU),
Зайцев Александр Анатольевич (RU),
Санин Виталий Владимирович (RU),
Погожев Юрий Сергеевич (RU),
Капланский Юрий Юрьевич (RU),
Санин Владимир Николаевич (RU),
Юхвид Владимир Исаакович (RU),
Сентюрина Жанна Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2607857 C1, 20.01.2017. RU
2534325 C1, 27.11.2014. CN 100497700 C,
10.06.2009. WO 2004/028726 A1, 08.04.2004.

(54) Способ получения электродов из сплавов на основе алюминидов никеля

(57) Реферат:

Изобретение относится к области специальной металлургии, в частности к получению электродов из высоколегированных сплавов на основе алюминидов никеля. Способ включает получение полуфабриката методом центробежного СВС-лития с использованием реакционной смеси, содержащей оксид никеля, алюминий, легирующие и функциональные добавки, и последующий двухстадийный переплав полуфабриката с получением на первой стадии рафинированного дегазированного слитка, а на второй стадии - электрода. На второй стадии в расплав вводят прессованную смесь алюминия с модифицирующим нанопорошком и кускового

алюминия. Разливку осуществляют в графитовый тигель и охлаждением до комнатной температуры. Электрод формируют с внешней цилиндрической оболочкой, которая выполнена из магнитного материала с внешним диаметром 50-100 мм и толщиной стенки 3-5 мм. Изобретение используют для центробежной атомизации материала электродов и получения гранул для применения в аддитивных 3d-технологиях с целью получения сложнопрофильных изделий из жаропрочных металлических материалов. 2 ил., 7 табл.

Приложение В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

**Технологический цикл изготовления литых
шихтовых заготовок (ЛШЗ) из
высоколегированных сплавов включающий
синтез литых полуфабрикатов методами СВС-
металлургии и последующий переплав
методами ВИП**

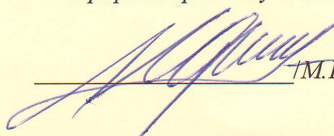
Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Санин Виталий Владимирович,
Филонов Михаил Рудольфович,
Аникин Юрий Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 46-367-2015 ОИС от “ 23 ” ноября 2015 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/