На правах рукописи.

Бутрим Виктор Николаевич

РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И МОДЕРНИЗАЦИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СЕРИЙНЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Специальность: 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Работа выполнена в Открытом акционерном обществе «КОМПОЗИТ»

Научный консультант: Бурханов Геннадий Сергеевич

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: - Абраимов Николай Васильевич

доктор технических наук, профессор, начальник отдела АО «НПЦ газотурбостроения «Салют»

Колобов Юрий Романович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой НИУ «БелГУ»

Кудря Александр Викторович

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие

центральный научно-исследовательский институт

черной металлургии им. И.П. Бардина (ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина")

Защита диссертации состоится <u>«1» ноября 2018 года в 14 ч 00 мин</u> на заседании диссертационного совета Д. 002.060.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН http://www.imet.ac.ru и на сайте ВАК http://wak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан « » 2018 год

Ученый секретарь диссертационного совета доктор технических наук, профессор

Bu

Блинов В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Создание нового поколения ракетных двигателей и энергетических двигательных установок космических аппаратов требует разработки материалов для длительной эксплуатации в условиях воздействия температуры свыше 1250°С, продуктов разложения топлива (азот, кислород) и факторов космического пространства (вакуум). Отсутствие необходимых высокотемпературных материалов является наиболее серьезным препятствием для развития такого рода силовых установок. Термокаталитические двигатели (ТКД) должны обеспечить коррекцию орбиты, стабилизацию и ориентацию космических аппаратов (КА) в течение срока эксплуатации от 60 до 130 тысяч часов, в течение которого должно быть осуществлено несколько сотен тысяч включений двигателя с высокой точностью длительности импульса.

Традиционно используемые в авиационных и ракетных двигателях жаропрочные стали и сплавы на основе никеля не работоспособны в заданных условиях эксплуатации в связи с ограничением рабочей температуры до 1000°С в течение до 100 часов. Одним из перспективных подходов решения проблемы является применение сплавов на основе хрома, обладающих в отличие от сплавов других тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo и W) жаростойкостью на воздухе до температур (1200-1300)°С и стойкостью в агрессивных средах.

Изучение хрома, как основы конструкционного материала, разработка сплавов на основе хрома и технологии изготовления из них полуфабрикатов для применения в авиационной и космической технике активно проводились в период 1950-80-х годов XX века и отражены в работах Е.М. Савицкого, Г.С. Бурханова, Г.М. Воронина, И.О. Панасюка, В.И. Трефилова, А.Н. Ракитского, Г.В. Карсанова, Ю.Н. Пономарева, А.Н. Sully, J.H. Bechtold, Е.Р. Abrahamson, N.J. Grant и др. Работы современных исследователей -М.Р. Brady, Р.F. Tortorelli, L.R. Walker, J.H. Zhu, С.Т. Liu, Ono N. и др. направлены на изучение возможности повышения рабочей температуры сплавов на основе хрома до (1300-1800) С за счет легирования тугоплавкими металлами, карбидами, нитридами и окислами тугоплавких металлов.

Хромоникелевый сплав Cr–(31-35)Ni-(1-3)W-(0,1-0,4)V-(0,05-0,3)Ti, мас.% (ВХ4) был выбран для изготовления сопел ТКД на основании опыта его применения в элементах диффузоров форсажной камеры авиационных

двигателей. В отличие от никелевых сплавов, жаропрочность которых обеспечивается стабильной гетерофазной структурой, где интерметаллидная γ' фаза упрочняет у-матрицу, в двухфазной структуре хромоникелевого сплава уфаза служит не для упрочнения, а для повышения пластичности α-фазы. Структура хромоникелевого сплава делает его привлекательным исследования фундаментальной проблемы влияния легирующих элементов на эксплуатационные характеристики сплава через формирование свойств обеих α- и у-фаз. Возможным эффективным способом упрочнения α-матрицы хромоникелевого сплава является легирование элементами, способствующими образованию интерметаллидов хрома Cr_2M (фаза Лавеса), где M = Nb, Ta, Zr, Hf и другие тугоплавкие и переходные металлы.

При использовании прутков хромоникелевого сплава ВХ4, поставляемых металлургической промышленностью, для изготовления ответственных деталей ТКД более 30% деталей отбраковывалось на этапе контроля после механической обработки и более 20 контрольных стендовых испытаний ТКД в год завершались аварией вследствие прогара сопла из-за наличия в структуре металла крупных (до 500 мкм) неметаллических включений, регламентированных техническими условиями. Поставленная изготовителем ТКД задача по снижению размера и количества неметаллических включений в сплаве потребовало совершенствования технологии и организации производства металлопродукции повышенного качества.

Опытно-конструкторская работа по разработке технологии и организации малотоннажного производства полуфабрикатов, модернизации и разработке новых хромоникелевых сплавов выполнена в рамках Федеральной космической программы России на 2006-2015 годы по государственным контрактам с Федеральным космическим агентством от 19.04.2010 №836-Т491/10 «Разработка технологических процессов получения материалов для элементов конструкций термокаталитических (ТКД) двигателей...»; от 04.04.2011 №836-Т510/11 «Разработка новых специальных конструкционных материалов и технологий получения из них полуфабрикатов, деталей, элементов конструкций для перспективных изделий космической техники...» и от 04.05.2012 №836-0510/12 «Исследования для обеспечения создания опережающего научно-технического задела по разработке материалов и покрытий для перспективных изделий КТ» и ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических

дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии на 2009-2011 годы и на период 2015 года» по Государственному контракту от 26.06.2009г № 836-M102/09 «Разработка технологических процессов прессованных прутков из сплава BX4...» обеспечение изготовления государственной программы развертывания глобальной навигационной ГЛОНАСС спутниковой системы И создания перспективных космической техники, что обуславливает ее актуальность и практическое значение.

Цель и задачи работы

Цель работы — разработка научно-обоснованных материаловедческих и технических решений и создание комплексной технологии производства полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов, организация малотоннажного производства металлопродукции для ответственных деталей двигателей серийных космических аппаратов, развитие научных основ разработки новых сплавов на основе хрома с улучшенными характеристиками для перспективных изделий космической техники.

Для достижения указанной цели поставлены следующие основные задачи:

- Анализ исследований В области разработки применения конструкционных сплавов на основе хрома на соответствие требованиям эксплуатации составе ответственных деталей космической приемов управления процессами выплавки, деформации современных термической обработки В обеспечение требований металлургического производства металлопродукции высокого качества.
- 2. Усовершенствовать технологию изготовления слитков из хромоникелевых сплавов, определить рациональные приемы и режимы выплавки сплавов, отвечающих требованиям по химическому составу, содержанию примесей, размеру и содержанию неметаллических включений.
- 3. Установить закономерности поведения хромоникелевого сплава при горячей деформации на основе сравнительных исследований влияния температуры, скорости и степени деформации на механизм пластического деформирования. Определить рациональные режимы обработки давлением и разработать технологический процесс изготовления прутков из хромоникелевых сплавов.

- 4. Установить взаимосвязь между структурой, механическими свойствами и характером разрушения, в зависимости от режима термической обработки и температуры испытаний, исследовать влияние исходной структуры сплава на механизм и интенсивность высокотемпературного окисления хромоникелевого сплава.
- 5. Определить рациональные режимы обработки резанием деталей из хромоникелевых сплавов по критериям производительности, минимизации интенсивности изнашивания режущего инструмента до величины h_3 =(0,45-0,5)мм, и стружкообразования, обеспечивающих требуемое качество поверхности детали после механической обработки.
- 6. Подтвердить работоспособность ответственных деталей ТКД в течение срока эксплуатации в условиях воздействия температуры до 1300° С, продуктов разложения топлива (азот) и факторов космического пространства (вакуум) стендовыми ресурсными испытаниями в составе термокаталитического двигателя.
- 7. Создать малотоннажное производство полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов требуемого качества в обеспечение комплектации ТКД космических аппаратов для реализации государственной программы формирования спутниковой системы и выполнения международных обязательств.
- 8. Оценить эффективность разработанных решений для повышения качества металлопродукции из высокохромистого сплава на основе никеля XH50BMTЮБ и хромоникелевых сталей XH77TЮР и XH43БМТЮ.
- 9. Развить научно обоснованный подход к созданию нового жаропрочного сплава, работоспособного в условиях длительного до 100000 часов воздействия температуры до 1250° C.

Научная новизна результатов работы

1. Научное обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности новых способов выплавки слитков, горячей деформации и термической обработки хромоникелевого сплава модернизированного состава позволили разработать комплексную технологию изготовления прессованных прутков с высокой однородностью химического состава и структуры сплава, минимальным содержанием в металле газовых примесей, количеством и размером

неметаллических включений, реализовать изготовление из них деталей с требуемой точностью геометрических параметров и шероховатости поверхности и, в конечном итоге, обеспечить надежную работоспособность термокаталитических двигателей в течение более 7 лет эксплуатации в условиях космического пространства.

- 2. Установлены закономерности поведения двухфазного хромоникелевого сплава Х65НВФТ в условиях горячей деформации в интервале температур $(950-1250)^{0}$ С и скоростях деформации $(0,001, 0,01, 0,1 \text{ и } 1)c^{-1}$. С математической использованием методов статистики аппроксимированы экспериментальные данные параметров горячей деформации хромоникелевого сплава и получены уравнения регрессии, из которых выведены аналитические выражения для пиковых и установившихся напряжений деформирования, как функции гиперболического синуса от параметра Зинера-Холломона.
- 3. Выявлены особенности изменения химического, фазового состава и структуры хромоникелевого сплава в условиях, имитирующих работу ТКД в космическом пространстве. При взаимодействии с азотом в продуктах разложения топлива на границе основного металла и поверхностного слоя образуется прослойка $\gamma(Ni)$ -фазы толщиной 2-5 мкм, обедненная хромом, которая способствует замедлению процесса диффузии хрома и его испарения в рабочее пространство ТКД, а в поверхностном слое толщиной до 30 мкм, обогащенном азотом (до 8% мас.), образуются кристаллы фазы $\epsilon(Cr)$ с повышенным содержанием хрома, предотвращающие эрозию металла в процессе эксплуатации.
- 4. Предложены теоретически обоснованные подходы создания нового сплава: увеличение прочностных свойств сплава за счет увеличения содержания вольфрама до (5-10 мас.%) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr_2 Та при замене никеля на тантал, улучшение пластических характеристик сплава за счет малого легирования гафнием и цирконием.

Новизна технических решений защищена 10 патентами РФ.

Научная значимость работы состоит в установлении закономерностей формирования структуры и изменения свойств хромоникелевых сплавов в

зависимости от состава и содержания легирующих элементов, разработке технологических основ формирования структуры И управления процессами выплавки, деформации термической термодинамическими И определении рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки слитков, электрошлакового переплава, пластического деформирования, термической и механической обработки, обеспечивающих химическую структурную однородность, высокий уровень и стабильность технологических и функциональных свойств, высокие чистоту и качество материала.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Новая комплексная технология изготовления полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов, включающая технологические процессы вакуумно-индукционной выплавки слитка, рафинирующего электрошлакового переплава, горячего прессования прутка, термической и механической обработки и создание на ее основе малотоннажного производства металлопродукции высокого качества.
- 2. Технологические решения вакуумно-индукционной выплавки слитка из шихтовых материалов особой чистоты с последующим рафинирующим электрошлаковым переплавом, обеспечившие увеличение пластичности хромоникелевого сплава уточненного состава в 2 раза при комнатной температуре в 1,8 раза и в диапазоне температур (1050-1150)⁰С в 1,8 раза, за счет повышения однородности химического состава и уменьшения размеров и количества неметаллических включений в структуре сплава.
- впервые экспериментальные Полученные данные, определяющие деформационного зависимость напряжения скорости разупрочнения хромоникелевого сплава от температуры в диапазоне (950–1250)⁰C и скорости деформации в диапазоне в диапазоне $(0.001-1)c^{-1}$. Обоснование деформационного поведения и механизма разрушения сплава особенностью изменения структуры сплава при температуре испытаний. Новый способ изготовления прутков пластическим деформированием, заключающийся в помещении слитка в капсулу из малоуглеродистой стали для формирования напряженно-деформированного состояния материала в очаге деформации и защиты материала от окисления при нагреве под прессование, дегазации при температуре (1100-1150)⁰С в вакууме со степенью разрежения (0,1-1,0)Па, герметизации капсулы сваркой в вакууме и прессовании при температуре (1100-1220) С со скоростью деформации менее

- 0,1c⁻¹ и степенью деформации более 60%. Достоверные аналитические выражения для пиковых и установившихся напряжений, как функция гиперболического синуса от параметра Зинера Холломона.
- 4. Новые данные по формированию структуры в зависимости от режима термической обработки. Обоснование взаимосвязи уровня механических свойств, эволюции разрушения и жаростойкости с особенностями структуры, сформированной в результате термической обработки хромоникелевого сплава. Способы термической обработки для повышения ресурса работы сплава в составе ТКД и снижения трудоемкости механической обработки.
 - 5. Состав нового твердого сплава для обработки резанием.
- 6. Новые данные по формированию структуры хромоникелевого сплава в условиях воздействия температуры, факторов космического пространства (вакуум) и продуктов разложения топлива (азот), заключающиеся в образовании барьерного подслоя γ -Ni, замедляющего диффузию и испарение хрома, формировании дендритов $\epsilon(Cr,N)$, упрочняющих подслой γ -Ni, предотвращая эрозию металла в потоке продуктов разложения топлива.
- 7. Теоретически обоснованные подходы создания нового сплава: увеличение прочностных свойств сплава за счет увеличения содержания вольфрама до (5-10 мас.%) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr_2 Та при замене никеля на тантал, улучшение пластических характеристик сплава за счет малого легирования гафнием и цирконием.

Практическая значимость работы

Комплексная полуфабрикатов технология изготовления ИЗ хромоникелевых сплавов, включающая вакуумно-индукционную слитка, рафинирующий электрошлаковый переплав, горячее прессование в капсуле, механическую и термическую обработку освоена на модернизированном OAO «Композит». металлургическом производстве Малотоннажное организованное в настоящей работы, производство, рамках обеспечило выполнение государственного заказа комплектации ТКД космических аппаратов системы «ГЛОНАСС», геостационарных телекоммуникационных спутников «Экспресс», «Луч», «Sesat», спутников гидрометеорологического обеспечения «Электро» и др

- 2. Разработанные способы и режимы выплавки слитков и прессования прутков обеспечили повышение выхода годной продукции с 30% до 70% на этапе производства полуфабриката и с 70% до практически 100% на этапе изготовления деталей ТКД.
- 3. Оптимизированные режимы резания, новый материал режущего инструмента для механической обработки (патент РФ №2521747) и режим термической обработки (патент РФ № 2514899) обеспечивают высокое качество поверхности (Ra<3,2) после механической обработки и снижение трудоемкости изготовления деталей ТКД на 20%.
- 4. Развитые в работе технологические принципы и подходы реализованы при разработке технологии и организации малотоннажного производства трубных заготовок для изготовления бесшовных капиллярных трубок малого диаметра (Øвн=0,18-0,975мм) из высокохромистого никелевого сплава ХН50ВМТЮБ для трубопроводов подачи топлива ТКД, труб Ø16х2мм, Ø38х3мм из сплава ХН43БМТЮ и Ø80х5мм из жаропрочного сплава ХН77ТЮР для трубопроводов горячего тракта ракетных двигателей РД171 и РД191.

Методология: методы производства, исследования и испытаний материалов

Методология работы базируется на научных положениях теорий сплавообразования, упругого и пластического деформирования, ползучести металлов, передовых достижений в области металлургии, термической обработки, обработки давлением и резанием, представленных в диссертации в ссылках на публикации и патенты отечественных и зарубежных исследователей.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечена использованием современных методов исследования: определение, химического состава сплавов методами рентгеноспектрального анализа (Cr, Ni, W, V, Ti, Fe, Si, Al, Mn), инфракрасной спектроскопии (C, S), восстановительного плавления (N, O); оптической, сканирующей и электронной микроскопии; рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, дифференциально термического анализа, физического моделирования деформационного поведения на установке «Gleeble 3800», механических испытаний на разрывных машинах

«Instron» и «Schenck». Интерпретация результатов исследования базируется на современных представлениях о структуре, свойствах и механизмов деформации гетерофазных материалов.

Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов, и подтверждены успешной реализацией разработанной технологии в производстве металлопродукции для изделий космической техники.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследований, разработке конкретных технических решений по разработке новых составов способов хромоникелевых сплавов, режимов И выплавки, деформации, термической обработки и обработки резанием хромоникелевых сплавов, научном исследования руководстве комплексного структуры, механических, технологических И эксплуатационных свойств, анализе результатов изучения деформационного особенностей экспериментального поведения, деформации и изменения структуры сплавов в зависимости от термической обработки и условий эксплуатации сплава, освоении технологии изготовления и малотоннажного производства полуфабрикатов Х65НВФТ и ХН50ВМТЮБ на производственном участке OAO «Композит»

Публикации

По теме диссертации опубликовано 57 печатных работ, в том числе 20 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 10 патентов РФ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XIX Международная конференция «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы», г. Суздаль, 2007г; 3-е российское научно-практическое совещание «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства», г. Самара, 2010г.; 9-я международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Минск, Беларусь, 2010г; THERMEC'2011. International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2011, Quebec City, Canada; научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии для атомного, энергетического и

тяжелого машиностроения», ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Москва 2011г.; III-VI Международные конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль.2010г; 2012г; 2014г; 2016г; VII Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2014, МИСИС, Москва, 2014; научный семинар, посвященный 100-летию В.И. Добаткина, ОАО ВИЛС. Москва, 2015г.; ІІ международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство», г. Рыбинск, 2015г.; The 4th International Conference on Manufacturing Engineering and Process., Paris, France, **ICMEP** 2015; международная научно-практическая конференция "Электроракетные двигатели. Прошлое. Настоящее. Будущее", г. Калининград, ОКБ "Факел", 2015г.; всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI века», Москва, ЦИАМ, 2015 г.; ТНЕРМЕС'2016 -International Conference on Processing & Manufacturing of advanced Materials, 2016 Austria, Международные научные чтения «Механические свойства современных конструкционных материалов», 2016 г. ИМЕТ РАН; EUROMAT-2017, Thessaloniki, Greece; Международная промышленная выставка МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2009 - Серебряная медаль лауреата; МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2011 - диплом лауреата, XIX МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2013 - Золотая медаль лауреата; МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2014 - Золотая медаль лауреата.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов и списка литературы, включающего 225 наименований. Материал диссертации изложен на 312 страницах машинописного текста, содержит 128 рисунков, 63 таблицы и приложения на 33 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, отмечена новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, дана общая характеристика работы.

В первой главе представлен анализ эксплуатационных свойств материалов, определяющих ИХ работоспособность В составе ракетного двигателя, состояния работ области разработки современного В И применения

хромоникелевых сплавов и сплавов на основе хрома в изделиях космической, авиационной и других отраслей промышленности, технологических приемов изготовления из них полуфабрикатов.

Критериями работоспособности ответственных деталей ракетных двигателей являются следующие эксплуатационные свойства: жаропрочность (сопротивление ползучести и длительная прочность) при воздействии высоких температур и термоциклировании, стойкость к окислению в промышленной атмосфере при металлургическом переделе и газовой коррозии в продуктах разложения или сгорания топлива.

Сплавы на основе хрома относятся к числу тугоплавких, жаропрочных и жаростойких сплавов. Основа всех сплавов хрома - твердый раствор легирующих элементов (Мо, W, Ta, Ni, Ti, V, Y, Nb, Zr и др.) в хроме. Сплавы имеют температуру плавления от 1350°С до 1900°С, сравнительно невысокую плотность (7,2-8.0г/см³), высокую кратковременную и длительную (в течение 100ч) прочность при 1000-1100°С (240-250МПа и 100-120МПа, соответственно). В отличие от сплавов на основе других тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W) хромоникелевые сплавы практически не окисляются на воздухе и в продуктах сгорания топлива в интервале температур 1200-1350°С и по коррозионной стойкости в агрессивных средах превосходят сплавы никеля.

Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показал две основные тенденции совершенствования жаропрочных сплавов на основе хрома: твердорастворное и дисперсное упрочнение. Легирование железом и никелем способствует повышению пластичности и, как следствие, повышению технологичности при обработке давлением, однако, приводит к понижению рабочей температуры сплава. Повышение жаропрочности сплавов на основе хрома обеспечивают легированием тугоплавкими металлами (W,Ta,Mo,Nb,Hf,Re, Zr,V). Отмечено, что добавки Zr, Ti, Nb, Ta в малых количествах существенно увеличивает температуру рекристаллизации хромового сплава, тогда как вклад других элементов (Мо, W, Fe, В и др.) невелик; легирование сплава Ti, Zr, V, Hf, РЗМ снижают температуру хладноломкости и повышают низкотемпературную пластичность за счет рафинирующей очистки хрома от примесей внедрения. Дисперсное упрочнение фазами Лавеса Сr₂М приводит одновременно к повышению низкотемпературной пластичности и снижению температуры хладноломкости сплавов. Интерметаллидные фазы Cr₂М, и в частности, Cr₂Ta,

являются своеобразным накопителем азота - наиболее вредной для хрома примеси, что представляется оригинальным и эффективным решением ключевого вопроса защиты хрома и его сплавов от охрупчивания при создании этого класса материала.

Двухфазный хромоникелевый сплав ВХ-4 (содержание хрома более 60%, никеля 31-35%) надежно обеспечил ресурс работы форсажного узла авиационных двигателей при многократных циклических нагрузках в интервале температур примерно (600-1500) С, используется в качестве конструкционного материала для различного типа форсунок, завихрителей горячей смеси; критических сечений ракет малой тяги и др. Двухфазный хромоникелевый сплав имеет уникальную структуру естественного композиционного материала. В области составов, соответствующих максимальной растворимости никеля в хроме, образуется смесь жаростойкой и жаропрочной а-фазы твердого раствора никеля в хроме с ОЦК решеткой и пластичной богатой хромом никелевой у -фазы с ГЦК решеткой. В равновесном состоянии количества обеих фаз примерно равны. Большая растворимость хрома в никеле позволяет существенно поднять жаростойкость и прочность γ –фазы, а выделения пластичной γ -фазы в зернах α – фазы повышают ее пластичность. Наличие высокопрочной α - фазы и пластичной у -фазы обеспечивает оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств, но только при выполнении основного условия - достаточно большой дисперсности обеих фаз - α и γ. По диаграмме состояния Ni-Cr максимальная 1300^{0} C рабочая не превышает температура хромоникелевых сплавов кратковременно, из-за образования жидкой фазы при температуре 1345^{0} C.

Пономаревым Ю.Н. для выплавки слитков из сплавов ВХ4 рекомендована технология, включающая дегазацию шихты в вакууме (5-6) Па при нагреве до температуры (1100-1200) С, приготовление сплава в атмосфере аргона при давлении (48-100) Па и разливку сплава при температуре (1560-1620) С. Для повышения качества слитков рекомендовано применение вакуумно-дугового (ВДП) и электронно-лучевого (ЭЛП) переплава электродов, выплавленных вакуумно-индукционной плавкой (ВИП).

Промышленная технология АО МЗ "Электросталь" предусматривает выплавку слитков в вакуумно-индукционной печи емкостью 2,5 тонны с использованием в завалке нерафинированного электролитического хрома, электролитического никеля, металлического вольфрама, молибдена, ниобий-

алюминиевой вторичного металла лигатуры, выплавляемого сплава раскислителя, состоящего из 50% флюса АНФ-1 и 50% никель-магниевой лигатуры с содержанием магния 16%. Плавку проводят при остаточном разрежении в камере печи (6-10) Па. Выплавка слитков в вакуумных индукционных печах осуществляется в тиглях с керамической футеровкой с использованием огнеупоров на основе Al₂O₃, MgO, BeO и Y₂O₃. Использование пониженной материалов шихтовых чистоты, вторичного металла металла в взаимодействие расплава процессе выплавки и разливки огнеупорными материалами, шлаком и атмосферой являются основными источниками загрязнения слитков неметаллическими включениями и газовыми примесями. Применение вакуумно-дугового (ВДП), электронно-лучевого (ЭЛП) и плазменно-дугового (ПДП) способов переплава электрода, полученного методом вакуумно-индукционной плавки, позволяют снизить содержание примесей в слитке, но не позволяют очистить металл от включений и других вредных примесей.

Наиболее простому решению задачи управления направлением и скоростью кристаллизации слитка в сочетании с рафинированием металла шлаком способствует электрошлаковый переплав (ЭШП). Использование оборудования ЭШП с источником питания пониженной частоты тока 0,1-10Гц обеспечивает возможность управления первичной литой структурой слитков и процессами рафинирования при ЭШП опирается на возможности технологии, связанные с управлением теплофизическими параметрами процесса (скоростью плавления, формой и глубиной металлической ванны), увеличению градиента температуры в двухфазной области на фронте кристаллизации.

Технологические процессы пластического деформирования в области повышенных температур характеризуются множественностью механизмов пластической деформации. Представлены две основные гипотезы механизма деформации двухфазного хромоникелевого сплава: дислокационный и по аналогии с поведением композитного материала при нагружении, когда одна из фаз начинает деформироваться пластически, a более другая прочная деформируется упруго, затем возможна совместная пластическая деформация обеих фаз до разрушения одной из компонент. Рекомендовано обработку давлением хромоникелевых сплавов осуществлять при температуре (1100-1250)°С и со степенью деформации не менее 50% за один переход, после термомеханической обработки при температуре (1300-1400)°С для перевода сплава в однофазное состояние, при степени деформации менее 50% создать противодавление для уменьшения растягивающих напряжений. Рекомендации по скорости деформации отсутствуют. Для повышения пластических характеристик прессованного полуфабриката рекомендован отжиг при температуре (900-1000)°С и времени выдержки (10-16) час.

На основании изложенных выше результатов обзора научно-технической информации для достижения поставленной цели выбраны: **объект исследования** – хромоникелевый сплав Cr-(31,0-35,0)%Ni-(1,0-3,0)%W-(0,05-0,3)Ti-(0,1-0,4)%V; **базовые технологии** – дуплекс процесс вакуумно-индукционной выплавки слитков с последующим рафинирующим электрошлаковым переплавом и горячее прессование; сформулированы направления и задачи исследований.

Во второй главе обоснованы рациональные технологические решения вакуумно-индукционной выплавки слитков, электрошлакового переплава и обработки давлением хромоникелевых сплавов, обеспечивающие требуемую чистоту металла по газовым примесям и неметаллическим включениям.

Выплавку слитков производили на вакуумно-индукционной установке ИСВ-0.16 в тигле емкостью 160кг. В результате экспериментальной оценки влияния температуры металла, атмосферы в камере печи и перед разливкой на качество слитка определены режимы и разработан технологический процесс вакуумно-индукционной выплавки слитков, включающий предварительную дегазацию шихты при остаточном давлении 0,133Па в течение 10-15 минут, присадку хрома порциями в жидкую ванну никеля, ведение плавки в среде аргона повышенной чистоты при температуре 1600...1620°C, модифицирование и раскисление сплава РЗМ и бором, разливку металла в изложницы в диапазоне 1550-1570°C, обеспечивающий получение слитков с плотной температур однородной структурой, (зерно 1 балл) требуемого химического состава сплава: Cr-(31,5-32,9)% Ni-(1,7-2,0)% W-(0,3-0,4)% V-(0,35-0,5)% Ti, снижение содержания азота до менее 0,01%, максимального размера неметаллических включений до 30 мкм. Содержание кислорода составляет 0,04-0,06% и обусловлено в основном наличием неметаллических включений, представляющие собой комплексный оксид титана, хрома, алюминия и кремния.

Разработанный технологический процесс электрошлакового переплава ВИП электродов на установке ЭШП-0,5У в кристаллизаторе диаметром 110мм

или 160мм на «твердом старте» обеспечивает снижение содержания кислорода в слитке до уровня менее 0.03% масс. За счет введения во флюс $CaF_2 + 25\%$ Al_2O_3 дополнительно 5% $TiO_2 + 5\%$ La_2O_3 . Понижение частоты тока до 2-5 Γ ц позволяет повысить дисперсность и однородность структуры слитка (уменьшение расстояний между осями дендритов), тем самым обеспечить высокую чистоту металла по неметаллическим включениям: доля включений с размером менее 1 мкм составляет более 60%, а максимальный размер единичных включений не превышает 20 мкм (рисунок 1)

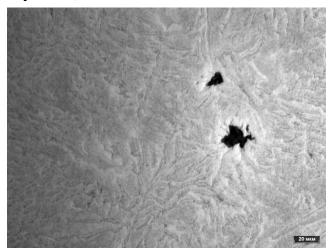


Рисунок 1 - структура слитка ЭШП.

Физико-химическим анализом структуры и свойств хромоникелевого сплава в пределах интервала легирования хрома 30-35 масс.% никеля установлено, что при ограничении содержания никеля в сплаве в диапазоне 31-33% мас. в сплаве образуется минимальное количество эвтектики, что в совокупности с технологическими приемами, обеспечивающими снижение размера и количества неметаллических включений в сплаве, способствовало повышению значений относительного удлинения δ при комнатной температуре с 12 до 24 %, а при температуре 1150°C с 90 до 160% (рисунок 2). Уточненный состав и способ его выплавки защищены патентом РФ (№ 2557438).

Понимание механизма деформации и разрушения материалов является ключом для совершенствования конкретных металлургических технологий.

С использованием комплекса физического моделирования «Gleeble 3800» получены экспериментальные кривые текучести в условиях горячей деформации при одноосном сжатии в диапазоне температур (950-1250)⁰С и скоростей деформации (0,001-1)с⁻¹, включающие участки динамического упрочнения, динамического возврата и динамической кристаллизации (рисунок 3).

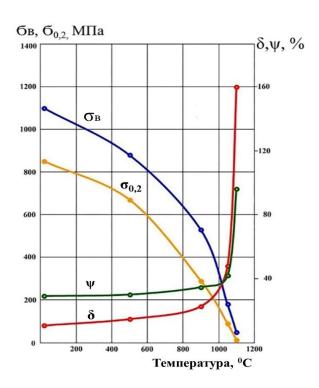


Рисунок 2 — механические свойства сплава X65HBФТ в зависимости от температуры испытаний: предел прочности бв; условный предел текучести $\sigma_{0,2}$; относительное удлинение $\sigma_{0,2}$; относительное удлинение $\sigma_{0,2}$;

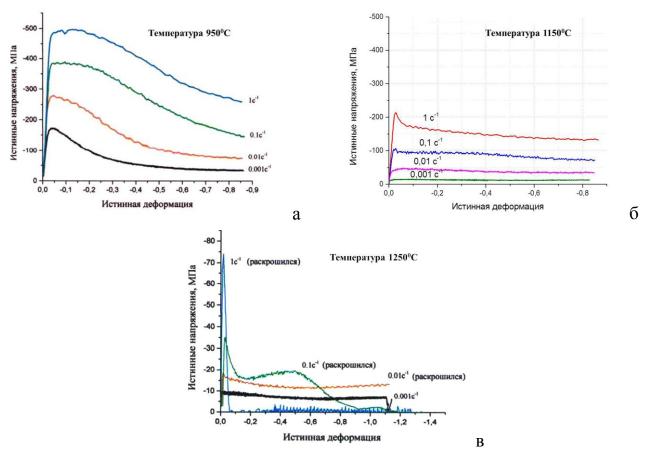


Рисунок 3 - экспериментальные диаграммы деформации сплава $\rm X65HB\Phi T$ в интервале температур испытаний 950-1125 0 C (а), 1150-1200 0 C (б) и 1250 0 C (в)

Истинные значения деформации ε и напряжения $\sigma = F/S$ рассчитывали при условии неизменности объема образца и сохранения им цилиндрической формы в процессе испытания:

$$\varepsilon = \int_{h_0}^{h} \frac{dh}{h} = \ln\left(\frac{h}{h_0}\right) (1); \qquad \sigma = \frac{F}{\pi d^2 / 4} = \frac{F}{\left(\frac{\pi}{4} \frac{h_0}{h} d_0^2\right)},$$

где h_0 и h — начальная и текущая высота образца, d_0 и d — начальный и текущий диаметр образца. Истинные напряжения σ связаны с условными напряжениями $\sigma_v = F/S_0$ соотношением $\sigma_v = \sigma/(1+\delta)$).

При температурах деформации (950–1125)°С (рисунок 3а) имеет место быстрый рост значений истинного напряжения деформирования до максимальных (пиковых) значений σ_p при малых деформациях (ε <0,06), затем в силу процессов деформационного разупрочнения они монотонно уменьшаются до некоторых установившихся значений при больших деформациях. На поверхности образцов, деформированных до величины ε =1, трещин и других следов разрушения не наблюдали, что свидетельствует о высокой пластичности сплава в условиях одноосного сжатия. В диапазоне температур (1150–1200)°С напряжения деформирования практически сразу (при деформациях ε <0,05) выходят на постоянный или почти постоянный уровень (рисунок 3б). При температуре 1250°С и скоростях деформации более 0,01с-1 уже на ранних стадиях деформирования начинается растрескивание и разрушение образцов (рисунок 3в).

В диапазоне температур (900-1250)°С процессы возврата и рекристаллизации протекают совместно с диффузионным перераспределением соотношения фаз α/γ от 50/50 до 100/1. Зависимость пиковых напряжений от температуры и скорости деформации имеет немонотонный характер, наблюдается перегиб в области температур (1100—1150)°С (рисунок 4), обусловленный повышением интенсивности растворения никеля в α -фазе и уменьшением доли γ -фазы. Рост объемной доли α - фазы в сплаве приводит к увеличению пиковых и установившихся напряжений, снижая скорость деформационного разупрочнения.

Данная особенность деформационного поведения сплава обусловлена изменениями структуры сплава и характера разрушения с увеличением температуры. При нагреве: до температуры 1000^{0} С наблюдается утонение зерен γ -фазы, что свидетельствует о начале растворения γ -фазы. В результате различия пластичности γ - и α -фаз на межфазной границе возникают микротрещины,

развивающиеся при деформации и приводящие к хрупкому излому по границе зерен.

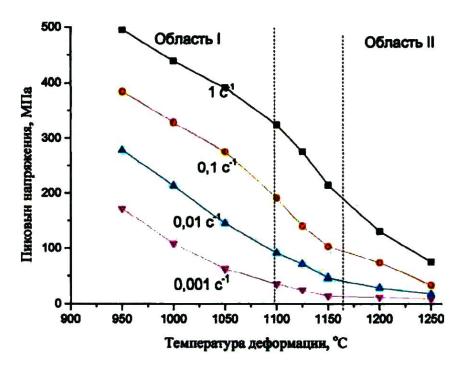


Рисунок 4 - зависимость пиковых напряжений от температурно-скоростных режимов деформации.

С ростом температуры до 1150° С интенсивность растворения γ -фазы увеличивается, прослойка γ -фазы утоняется, что приводит к вязко-хрупкому характеру разрушения. Разрушение начинается с образования микропор на межфазных границах. Дальнейшая пластическая деформация приводит к коагуляции пор, образованию обширной пористости, приводящей к ослаблению материала в зоне разрушения. При температуре около 1200° С деформационное поведение сплава близко к сверхпластичному, разрушение вязкое от микропор, зарождающихся на границе зерна. При температуре 1250° С пластические свойства сплава снижаются в результате полного растворения γ -фазы в α -фазе и образования однофазного сплава α твердого раствора никеля в хроме.

С использованием методов математической статистики аппроксимированы экспериментальные данные параметров горячей деформации хромоникелевого сплава и получены уравнения регрессии, из которых выведены аналитические выражения для пиковых и установившихся напряжений деформирования, как функции гиперболического синуса от параметра Зинера-Холломона:

 $S(A,n,\alpha,Q) = \sum_{n} \left[\left(\sigma_{p}^{\text{экс}} \right)_{n} - \left(\sigma_{p}(A,n,\alpha,Q) \right)_{n} \right]^{2}, \quad \text{где } \left(\sigma_{p}^{\text{экc}} \right)_{n} - \text{экспериментальное}$ значение напряжений σ_{p} для n-го температурно-скоростного режима деформации, $a \left(\sigma_{p}(A,n,\alpha,Q) \right)_{n} - \text{соответствующее значение регрессионной функции.}$

Определены значения искомых параметров:

- в области температур $1000-1100^{\circ}$ C: $\alpha = 0,0096 \,\mathrm{M\Pi a^{-1}};$ n = 1,993; $A = 0,66 \cdot 10^{12} \,\mathrm{c^{-1}};$ $Q = 364,5 \,\mathrm{KДж/моль}$ для пиковых и $\alpha = 0,0096 \,\mathrm{M\Pi a^{-1}};$ $A = 1,8805 \cdot 10^{12} \,\mathrm{c^{-1}};$ n = 3,127; $Q = 319,5 \,\mathrm{KДж/моль};$
- в области температур 1150—1200°С: $\alpha = 0{,}0052$ МПа⁻¹; $A = 1{,}578 \cdot 10^{16}$ с⁻¹; $n = 2{,}826$; $Q = 449{,}6$ КДж/моль для пиковых и $\alpha = 0{,}0095$ МПа⁻¹; $A = 4{,}214 \cdot 10^{15}$ с⁻¹; $n = 3{,}033$; $Q = 442{,}4$ КДж/моль для установившихся напряжений.

Аналитические выражения для пиковых (\mathfrak{S}_p) , установившихся напряжений (\mathfrak{S}_{ss}) и параметра Зинера - Холломона (Z) имеют вид:

- в области температур 1000 – 1100°C

$$\sigma_p = 104,31 \operatorname{arsh} \left(1,176 \cdot 10^{-6} Z^{0,502} \right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp \left(\frac{364500}{RT} \right),$$

$$\sigma_{ss} = 104,17 \operatorname{arsh} \left(1,188 \cdot 10^{-4} Z^{0,320} \right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp \left(\frac{319480}{RT} \right).$$

- в области температур 1150-1200°C:

$$\sigma_p = 190,5 \operatorname{arsh} \left(1,859 \cdot 10^{-6} Z^{0,354} \right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp \left(\frac{449600}{RT} \right),$$

$$\sigma_{ss} = 104,67 \operatorname{arsh} \left(7,117 \cdot 10^{-6} Z^{0,329} \right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp \left(\frac{442400}{RT} \right).$$

На основании полученных закономерностей определены рациональные параметры обработки давлением хромоникелевого сплава X65HBФТ: температура $(1100\text{-}1220)^0$ C; скорость деформации $\dot{\epsilon}$ <0,1c⁻¹, предпочтительнее $\dot{\epsilon}$ <0,001c⁻¹, при которой материал приобретает свойства близкие к сверхпластичности: пиковое напряжение σ_p <40МПа; установившееся напряжение σ_{ss} <10МПа; показатель скоростной зависимости m>0,4.

При прямом горячем прессовании на поверхности прутка образуются окалина, трещины и надрывы (рисунок 5а). Для защиты сплава от окисления при нагреве заготовок и улучшения напряженно-деформированного состояния в очаге деформации применена технологическая схема прессования с использованием специальной капсулы из конструкционной стали (рисунок 5б). Геометрические

капсулы определены обеспечения параметры материал ИЗ условия формирования бездефектного выходного конца прутка, минимизации утяжины и формирования плакирующего слоя толщиной менее 1мм на поверхности прутка, предотвращающего образование поверхностных дефектов (рисунок Прессование в два перехода: с Ø100мм на Ø60мм (степень деформации ε=64%, коэффициент вытяжки $\lambda=2.78$), и с Ø60мм на Ø18-28мм ($\epsilon=91-78\%$, $\lambda=11.1-5.0$, соответственно).







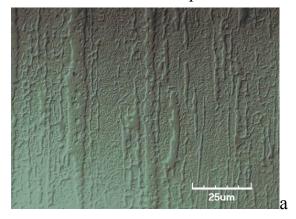
Рисунок 5 -внешний вид выходного конца прутка при прямом прессовании (а), капсулы (б) и прутка, изготовленного прессованием в капсуле (б).

В третьей главе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и свойства хромоникелевого сплава X65HBФТ.

Режим термической обработки, состоящий в закалке на прессе с $(1175-1220)^{0}$ C температуры прессования c последующим ОТЖИГОМ 900^{0} C в течение 12-16ч. обеспечивает температуре требуемый эксплуатационных характеристик сплава для работы в составе ТКД, сохраняя слоистую структуру двухфазного сплава, состоящей из зерен а- фазы – твердого раствора никеля в хроме с ОЦК-решеткой (период a=2.90Å) и у-фазы — ГЦК решетка (период a=3,60Å), и текстуру прессованного полуфабриката. (рисунок ба). В поперечном направлении структура сплава имеет мелкопластинчатое, перлитообразное строение, (рисунок 6б), характерное для ячеистого распада. Твёрдость α- и γ-фаз существенно различается и составляет, соответственно, 578HV 0,01 и 434HV 0,01. Порог хладноломкости сплава X65HBФТ по данным испытаний ударной вязкости находится в интервале (500-1110)°C.

Закалка с температуры до 1100° С не изменяет структуру сплава. При закалке в интервале температур (1100-1200) $^{\circ}$ С исчезает пластинчатое строение, наблюдается рост зерна α -фазы, уменьшается количество γ -фазы. После закалки с температуры 1250° С сплав имеет однофазную крупнозернистую структуру

пересыщенного α-твердого раствора никеля в хроме с концентрацией никеля более чем на ~28% больше равновесной.



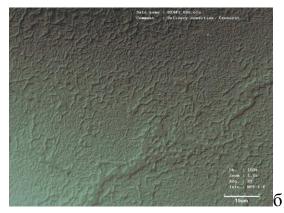


Рисунок 6 - структура сплава X65HBФТ в деформированном состоянии поставки: продольное (а) и поперечное (б) направление.

Зерна имеют полигонизованную форму с высокоугловой границей 120° и условным диаметром 500...700 мкм (рисунок 7). Твердость сплава повышается до 870 HV 0,01, но существенно снижаются прочностные и пластические свойства сплава. При старении (отпуске) в интервале температур $800-900^{\circ}$ С происходит распад пересыщенного твердого раствора с выделением γ -фазы в виде тонких прослоек как на границе зерен, так и по кристаллографическим плоскостям субзерен α -фазы. Такое изменение структуры приводит к снижению твердости и повышению прочностных и пластических свойств сплава (рисунок 7).

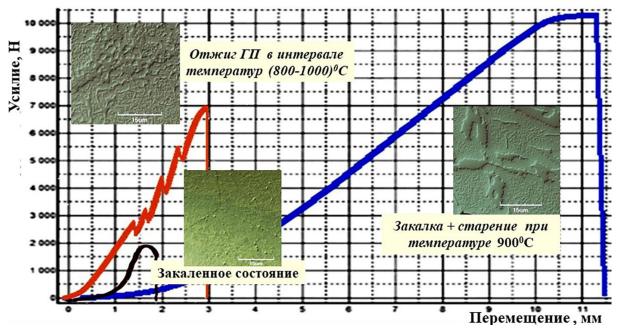


Рисунок 7 — изменение структуры и свойств сплава X65HBФT в зависимости от термической обработки.

Режим термической обработки - закалка с температуры 1250° С в масло + старение 800-900 в течение 1-8ч. С обеспечил повышение прочности сплава на 30-40% при температуре испытаний 1000° С по сравнению с режимом отжига 900° С,16ч. Медленное охлаждение со скоростью 30- 50° С в час при охлаждении после изотермической выдержки 900° С,16ч. до температуры 550- 650° С приводит к коагуляции γ -фазы на границе зерна, обеспечивая стабильный уровень твердости, требуемый для повышения стойкости инструмента при обработке резанием.

Исследованиями кинетики окисления при нагреве хромоникелевого сплава Х65НВФТ показано, что рост интенсивности окисления начинается при достижении температуры 1200°C. При изотермической выдержке 1400°C прирост массы изменяется по параболическому закону (рисунок 8). Аппроксимацией экспериментальных данных определена константа параболической скорости окисления $k''=3\cdot10^{-5}$ $\kappa \Gamma^2/M^4c^{-1}$ и получено выражение зависимости изменения d(M/S)T: массы площади ОТ времени окисления единицы d(M/S)=0,00003T+0,0179,позволяющее оценить жаростойкость сплава cдостоверностью более 0,99.

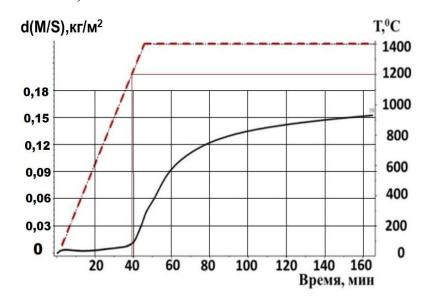


Рисунок 8 – кинетика окисления сплава Х65НВФТ

При взаимодействии с кислородом на поверхности образца формируется пористый слой окалины Cr_2O_3 переходящий в пористый слой двухфазной структуры, содержание пор по глубине которой уменьшается вплоть до слоя γ -фазы обедненной хромом, препятствующей дальнейшему окислению сплава.

Скорость окисления определяется взаимной диффузией хрома через подслой γ -фазы и кислорода через окалину к подслою γ -фазы. При этом происходит изменение химического состава α -фазы и объёмного соотношения α -и γ -фаз вплоть до образования структуры, состоящей из 100% γ -фазы. Таким образом, чем быстрее в оксидном слое сплава под окалиной сформируется сплошной подслой γ -фазы, тем меньше будет величина привеса массы. Минимальную величину окалины образует сплав с мелкозернистой структурой после термической обработки по режимам закалка 1250° C + старение 900° C, 16 ч и отжиг 900° C, 16 ч. Привес массы составил 11,9г/м² за 36 часов при температуре 1100° C.

Установлено принципиальное отличие механизма окисления закаленного сплава с однофазной структурой, от сплавов с двухфазной структурой. В закалённом образце при нагреве одновременно с окислением сплава происходит распад пересыщенного α -твёрдого раствора с образованием дисперсной γ -фазы (размер частиц менее 2 мкм), что определяет самое быстрое формирование сплошного подслоя (привес минимален - 8,0 г/м²). В закалённом образце подслой, наряду с основной γ -фазой, содержит небольшое количество (до 10% об.) интерметаллида Cr_3Ni_2 , имеющего тетрагональную решётку.

В четвертой главе изложены результаты оптимизации параметров обработки резанием хромоникелевого сплава. Обрабатываемость резанием при механической обработке оценивали по следующим критериям: скорость резания V_{τ} (м/мин), при которой износ инструмента по задней поверхности за время резания τ достигнет заданной величины - h_3 ; относительным критерием производительности $K_v = V_{\tau i}/V_{\tau 3 \tau}$, где $V_{\tau i}$ и $V_{\tau 3 \tau}$ – скорость резания исследуемого и эталонного материалов (сталей, сплавов), соответственно; шероховатость обработанной поверхности, вид стружки, силы резания.

Изнашивание инструмента при обработке сплава $X65HB\Phi T$ развивается по классическому механизму - после приработки наступает стабилизация изнашивания контактной площадки задней поверхности. Соотношение сил резания для сплава $X65HB\Phi T$ при скорости 30 м/мин, подаче S=0,15 мм/об и глубине резания t=1,0 мм составила: P_z : P_y : $P_x=3000:2800:1000$ Н. Отношение тангенциальной (главной) и радиальной силы резания при скоростях резания (20-40) м/мин составляют 1:(0,9...1,3).

Обработка резанием сплава $X65HB\Phi T$ по режиму: скорость резания V=30...40 м/мин, глубина резания t до1,0 мм, подача S до 0,15 мм/об., обеспечивает износостойкость режущего инструмента до величины $h_3=(0,45-0,5)$ мм, образование элементной стружки, хорошо удаляемой из зоны резания, что обеспечивает меньшую шероховатость обработанной поверхности.

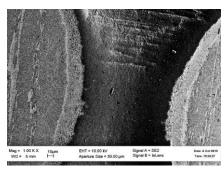
Сравнительный анализ интенсивности (Ји) изнашивания инструментальных материалов до регламентируемого износа $h_3=0.5$ мм при точении сплава Х65НВФТ в интервале скоростей резания (20-40) м/мин показал, что вольфрам-кобальтовые твердые сплавы ВК6-ОМ и ВК8 применимы только при скорости резания 20 м/мин, при повышении скорости резания значительно увеличивается интенсивность изнашивания (при скорости резания 30 м/мин Ји сплава ВК6-ОМ составила 594 мкм/мин, стойкость - 0,84 мин.; сплава ВК8 – Ји =1250 мкм/мин, стойкость - 0,4 мин.); вольфрам-кобальтовый твердый сплав ВК10-ХОМ показал работоспособность при скоростях резания до 30 м/мин, при которой Ји=60 мкм/мин, стойкость - 8,3 мин.; лучшую стойкость показал сплав BPK15 (9% Re, 6% Co, 85%) – 19,2 мин при скорости резания 30 м/мин (Ju =26 мкм/мин) и 11,36 мин при скорости резания 40 м/мин (Ји = 44 мкм/мин).

На основании анализа диаграммы состояния «Со - Re» разработан принцип выбора состава связки твердого сплава, заключающийся в том, что в интервале концентраций рения примерно до 52...53% масс температура начала разупрочнения регламентируется $\varepsilon \to \alpha$ полиморфным превращением. При большем содержании рения сплавы системы «Со - Re» не претерпевают полиморфного превращения, температура разупрочнения (жаропрочность) связки твердых сплавов, содержащей более 52% рения, определяется температурой начала плавления — линией солидуса, она тем выше, чем больше в сплаве рения.

твердый сплав на основе карбида Разработан вольфрама (7% Re,6% Co,87% WC), в котором содержание рения в рений-кобальтовой связке снижен с 60-62% Re (ВРК15) до 52-54% (ВР7К6). Сплав характеризуется твердостью 17,2 HRA; прочностью на изгиб $G_{\text{изг}}$ =1720 МПа; стойкостью 22,3 мин при скорости резания 30 м/мин (J_{μ} =22,4 мкм/мин) и 13 мин при скорости резания 40м/мин, превышающую стойкость сплава BPK15 на 10 и 30% ($J_{\rm H}$ =38,5 мкм/мин), обеспечивает снижение шероховатости обработанной соответственно, поверхности с 4,35 до 1,93 мкм.

пятой главе представлены результаты стендовых испытаний термически нагруженных элементов термокаталитического двигателя хромоникелевого сплава Х65НВФТ (рисунок 8а) при воздействии вакуума и продуктов разложения топлива, имитирующих эксплуатацию сплава в условиях космического пространства. Принцип действия ТКД основан на термическом разложении рабочего тела в присутствии катализатора на аммиак и азот с выделением тепла, при этом часть аммиака, в свою очередь, разлагается на азот и водород. Полное разложение топлива происходит при температуре (360-380) С, однако, выделяющегося при этом тепла достаточно для нагревания продуктов разложения топлива до (927-1327) Сплав Х65НВФТ уточненного состава выдержал контрольные испытания в составе ТКД, дефектов материала и отклонений в работе двигателей не выявлено.





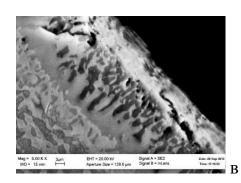


Рисунок 8 – элементы ТКД в сборе (a), изменения в структуре поверхностного слоя в области критического сечения сопла (б,в)

Исследованы изменения структуры и химического состава сплава в области критического сечения сопла ТКД после отжига в вакууме $1,33\ 10^{-2}$ Па при температуре 1200^{0} С в течение 1ч и ресурсных стендовых испытаний в составе ТКД при разрежении в камере стенда 1,33 Па, количество включений до 180000 циклов.

Микроренттеноспектральным анализом распределения элементов при сканировании от внешней поверхности на глубину 90мкм установлено, что при нагреве образца в вакууме концентрации хрома, никеля и вольфрама в составе γфазы остаются практически неизменными по всей линии сканирования. В то же время соотношение содержаний хрома и никеля в α-фазе изменяется по глубине анализа: в приповерхностном слое содержание хрома снижается с (62-65)% масс. до (40-45)% масс. при увеличении содержания никеля ~55% масс. и некотором повышении содержания вольфрама, далее концентрация хрома возрастает с

соответствующим снижением концентраций никеля и вольфрама, достигая средних значений содержания в сплаве на глубине около 50 мкм.

При воздействии температуры ~ 1300°C и продуктов разложения топлива со стороны внутренней поверхности продольного сечения сопла (рисунок 8б) формируется специфический поверхностный слой толщиной 10-20 обогащенный азотом (6,06% масс.), никелем (до 37,7% масс.) и обедненный хромом. Толщина слоя, обогащенного никелем, азотом и углеродом в области за критическим сечением сопла уменьшается до 10мкм. В зоне наибольшего обогащения поверхностного слоя азотом (5-8) мкм присутствуют поры размером 100-200нм. Структура поверхностного слоя, близка к структуре сплава, отожженного при температуре 1350°C. Между поверхностным слоем, и основным металлом присутствует прослойка толщиной 2-5 мкм, обогащенная никелем и обедненная хромом. Со стороны наружной поверхности сопла структура материала практически не изменилась и соответствует структуре сплава в отожженном состоянии при температуре 1250°C, в приповерхностном слое на глубине 1-2 мкм имеет место повышенная пористость.

С увеличением длительности испытаний в поверхностном слое толщиной до 30 мкм, обогащенном азотом (8% масс.), образуются кристаллы с повышенным содержанием хрома, главная ось которых перпендикулярна поверхности детали (рисунок 8в). Согласно диаграмме изотермического сечения при температуре 1200°С тройной системы хром-никель-азот эти кристаллы являются фазой є(Ст). Образование прослойки, обогащенной никелем, и кристаллов є(Ст) способствует замедлению процесса диффузии хрома и его испарению в рабочее пространство ТКД. Эрозия поверхностного слоя сопла за время испытания ТКД составила менее 1мкм, форма и размеры критического сечения сопла сохранились в пределах допуска, что обеспечило стабильную работу термокаталитического двигателя.

Шестая глава посвящена практическому освоению производства прутков из хромоникелевого сплава X65HBФТ в опытно-промышленном производстве ОАО «Композит» и использованию разработанных технологических решений и приемов для повышения качества труб из жаропрочных сплавов XH50BMTЮБ, XH77TЮР-ВД и XH43БМТЮ-ВД(ИД).

В ОАО «Композит» осуществлена модернизация металлургического производства и прессового оборудования. Организовано малотоннажное производство и осуществляются регулярные поставки ФГУП «ОКБ «Факел» прутков Ø 18-28мм из сплава X65НВФТ в обеспечение государственной программы производства ТКД.

Развитые в работе технологические принципы и подходы реализованы при разработке технологии и организации в рамках межотраслевой кооперации импортозамещающего малотоннажного производства бесшовных капиллярных трубок малого (Ø0,5-1,43мм х Øвн 0,18-0,975мм) диаметра из высокохромистого никелевого сплава ХН50ВМТЮБ (ОАО «Композит», ООО «ЭЛЕМАШ-СПЕЦТРУБПРОКАТ») и труб повышенного качества Ø 16х2 мм, Ø 38х3 мм из сплава ХН43БМТЮ и Ø 80х5 мм из сплава ХН77ТЮР (ОАО «Композит», ООО «КОММЕТПРОМ», и ОАО «Металлургический завод «Электросталь»).

Продукция успешно выдержала контрольные испытания и рекомендована ФГУП «ОКБ «Факел» к использованию в системе подачи топлива ТКД (капиллярные трубки из сплава ХН50ВМТЮБ) и ОАО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. Академика В.П. Глушко для изготовления деталей горячего тракта двигателей РД171 и РД191(трубы из сплавов ХН77ТЮР-ВД и ХН43БМТЮ). Внедрение новой технологии изготовления трубопроводов сложной геометрии гибкой взамен сварных конструкций позволило исключить большое количество сварных швов, тем самым повысить технологичность и снизить трудоемкость изготовления трубопроводов горячего тракта.

В седьмой главе представлены результаты теоретического обоснования и экспериментального подтверждения нового подхода к совершенствованию хромоникелевых сплавов и разработке сплавов на основе хрома для перспективных изделий космической техники, работоспособных в условиях длительной (до 10 лет) эксплуатации при воздействии температуры свыше 1250° C.

На основе расчетов из первых принципов теории функционала электронной плотности параметров энергии когезии и когезивной прочности границ зерен в ОЦК-решетке хрома при легировании сплава на основе хрома элементами переходных и тугоплавких металлов 4d и 5d групп таблицы Д.И. Менделеева установлено, что W, Ta, Nb, Mo, V, Si, B, Hf, Ti и Re упрочняют силы

связи в объеме сплава; Zr, Ge, Ni и Fe практически нейтральны, а Ce, Y и La ослабляют силы связи и разупрочняют матрицу сплавов на основе хрома. Наиболее эффективными легирующими элементами с точки зрения усиления межатомных связей в матрице сплавов на основе хрома являются W, Ta, Nb и Mo. Преобладающее влияние W на укрепление сил связи вместе с высокой растворимостью в хроме делают вольфрам одним из наиболее привлекательных элементов в системе легирования нового поколения жаропрочных сплавов на основе хрома. Это дает основание увеличить содержание W в опытных сплавах по сравнению с известным хромоникелевым сплавом ВХ4 (Х65НВФТ), определяя его оптимальное содержание опытным путем. Поскольку в сплавах на основе хрома главной проблемой является склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре для повышения пластичности хромовых сплавов предложено использовать легирующие элементы (переходные металла), которые не увеличивают, а, наоборот, ослабляют силы связи атомов на границах раздела (Nb, Hf, Zr). Исходя из результатов проведенных расчетов, проведена оценка влияния на механические свойства сплава X65HBФT (сплав Cr-32,7Ni-1,92W-0,3Ti-0,3V) увеличения содержания вольфрама до 10% мас (сплав Cr-33Ni-10W-0,2Ti-0,29V) и пакета малолегирующих добавок Ta, Nb, Hf, Zr (сплав Cr-32,8Ni-1,9W-0,37Ti-0,32V-0,2Ta, 0,2Nb,0,05Hf, 0,05Zr).

Установлено, что увеличение содержания вольфрама до (5-10)% масс в сплаве приводит к повышению прочностных свойств сплава на (15-20)% при сохранении достаточно высоких значений относительного удлинения – (12-16)%. Легирование сплава X65HBФТ малыми добавками Ta, Nb, Hf, Zr при незначительном повышении предела прочности $\sigma_{\rm B}$ (\approx на 30 МПа) приводит к подавлению сверхпластичности при температуре свыше 1100°C (снижение значения δ с 140 до 20 %) (рисунок 9а) и увеличению длительной прочности при температуре 800 °C с 13 до 28 ч при напряжении 140 МПа и с 419 до 1565 ч при напряжении 60 МПа (рисунок 9б), кривая ползучести сплава Х65НВФТ (рисунок 9в) при температуре 800 °C и напряжении 140 МПа практически не имеет участка установившейся ползучести и первая стадия ползучести практически сразу переходит в третью стадию ускоренной ползучести, а при более низкой нагрузке (100 МПа) кривая ползучести имеет классический вид и сохраняет все три стадии, причем стадия установившейся ползучести (2-я стадия) продолжается после первого часа нагружения (1-я стадия) до 23 ч нагружения (начало 3-й стадии).

Составы модернизированных сплавов защищены патентами РФ (№ 2570608 и № 2620405)

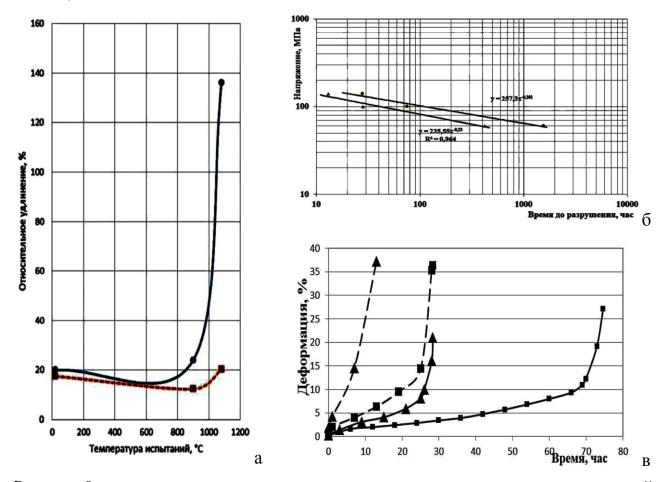


Рисунок 9 — зависимость относительного удлинения от температуры испытаний (а), длительная прочность сплавов X65HBФТ (\blacktriangle), X65HBФТ+(Ta,Hf,Nb,Zr) (\bullet) при температуре 800°C (б), кривая ползучести сплавов X65HBФТ (---), X65HBФТ+ (Ta, Hf,Nb,Zr) (--) при температуре 800°C и напряжении 140 МПа(\blacktriangle) и 100 МПа (\blacksquare) (в).

Дальнейшее совершенствование сплавов на основе хрома с целью повышения жаростойкости, жаропрочности и длительной прочности при температуре эксплуатации возможно за счет замены никеля в сплаве $X65HB\Phi T$ на более тугоплавкий легирующий элемент. Согласно диаграммам состояния Cr-W и Cr-Ta рабочая температура сплава на основе хрома при легировании вольфрамом и танталом может быть повышена до $1400~^{\circ}C$ (0,75 $T_{пл}$). Выбор матричного состава сплава Cr-Ta-W связан не только с эффективностью W и Ta для упрочнения сплава, но и способностью фазы Лавеса Cr_2Ta к поглощению азота, обнаруженной M.P. Brady на сплаве Cr-9.5Ta.

Сплав Cr-20Ta-4W (0,067 моль Ta, 0,011моль W) состоит из двух фаз: твердого раствора тантала и вольфрама в хроме (75 %) и фазы Лавеса TaCr₂ (тип C15) – 25 %, что полностью соответствует тройной диаграмме состояния Cr-Ta-W. Испытаниями на жаростойкость зафиксирована потеря 0,055% массы образца из сплава Cr-20Ta-4W после нагревов 1300°C, 1ч+1400°C, 1 ч+1500°C, 1ч, тогда как образец сплава Cr-32Ni-10W полностью расплавился. Таким образом, экспериментально подтверждена гипотеза возможности повышения жаростойкости по крайней мере до температуры 1500°C и жаропрочности в сплавах системы Cr-Ta-W по сравнению с хромоникелевыми сплавами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

- 1. Решена проблема, научно-техническая имеющая важное хозяйственное значение: научно обоснованы технические и технологические решения, разработана комплексная технология и создано малотоннажное производство полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов, обеспечившие выполнение государственной программы производства термокаталитических создания группировки космических двигателей аппаратов «ГЛОНАСС», геостационарных телекоммуникационных спутников «Экспресс», спутников «Луч», гидрометеорологического обеспечения международных обязательств по оснащению зарубежных спутников «Sesat» и др.
- Определены рациональные режимы и разработаны технологические процессы выплавки слитков в вакуумно-индукционной печи, включающие использование максимально чистых шихтовых материалов, дегазацию шихты в вакууме при остаточном давлении 0,133 Па в течение 10-15 минут, приготовление сплава в среде аргона повышенной чистоты при температуре 1600...1620°C, раскисление и разливку металла в кокильные изложницы при температуре 1550-1570°C с последующим электрошлаковым переплавом при величине тока 3,5-4,8 кА промышленной (50 Гц) и пониженной (2 Гц) частоты, обеспечивающие соответствие слитков требованиям качества по химическому составу, количеству размеру неметаллических включений. Электрошлаковый переплав использованием пониженной частоты тока позволяет повысить дисперсность и однородность структуры слитка, тем самым повысить чистоту металла по неметаллическим включениям: доля включений размером менее 1 мкм составляет

более 60%, а максимальный размер включений не превышает 20 мкм.

- использованием методов математической статистики аппроксимированы экспериментальные данные параметров горячей деформации хромоникелевого сплава и получены уравнения регрессии, из которых выведены аналитические выражения для пиковых и установившихся деформирования, как функции гиперболического синуса от параметра Зинера-Холломона. Ha основании полученных закономерностей определены обработки давлением рациональные параметры хромоникелевого сплава $X65HB\Phi T$: температура $1100-1220^{0}C$; скорость деформации менее $0.1c^{-1}$.
- 4. Определены режимы обработки давлением И реализована технологическая схема в два перехода, включающая механическую обработку слитка ВИ+ЭШП; изготовление капсулы с обеспечением допуска на соответствие размеров слитка и капсулы $\pm 0,1$ мм; отжиг и дегазацию слитка в капсуле в вакууме при степени разрежения 0,133Па и температуре 1100...1150°C, выдержка 2.5 часа, охлаждение с печью; герметизацию капсулы без контакта с атмосферой; горячее прессование слитка на промежуточную заготовку - пруток диаметром 60 мм при температуре 1150...1175°C со скоростью прессования менее 0,1 с⁻¹; повторный цикл подготовки к прессованию и горячее прессование на пруток диаметром (18обеспечивает Использование капсулы благоприятные деформирования и плакировку прутка, предотвращая образование трещин на его поверхности. Прессование в два перехода обеспечивает проработку структуры материала и, как следствие, повышение уровня пластичности при комнатной температуры с 6...10% до 18...23%.
- 5. Разработаны новые способы термической обработки сплава $X65HB\Phi T$: закалка с температуры $1250-1320^{0}C$ + старение при температуре $800-900^{0}C$, 8-16ч. обеспечивающая повышение жаростойкости сплава, и отжиг при температуре $900^{0}C$, с изотермической выдержкой в течение 16 ч. и последующим медленным ($30-50^{0}C$ /час) охлаждением до температуры $650-550^{0}C$ для получения твердости, требуемой для механической обработки.
- 6. Разработан рациональный режим обработки сплава X65HBФТ резанием: скорость резания 30...40 м/мин, глубина резания t до1,0 мм, подача S до 0,15 мм/об., при этом соотношение сил резания при скорости 30 м/мин составляет: P_z : P_y : P_x = 3000:2800:1000 H, а отношение тангенциальной и радиальной силы резания при скоростях резания 20-40 м/мин составляют 1:

- (0,9...1,3). Разработан состав нового твердого сплава на основе карбида вольфрама ВР7К6, содержание рения в связке которого составляет 52...54% мас.. Применение сплава позволяет увеличить скорость резания до 40 м/мин и обеспечить шероховатость обрабатываемой поверхности R_a =1,93 мкм.
- 7. Ресурсными стендовыми испытаниями в составе ТКД малой тяги подтверждена эффективность применения термически нагруженных элементов из сплава Х65НВФТ в течение срока эксплуатации 10 лет и более. Установлены особенности изменения состава и структуры сплава Х65НВФТ при взаимодействии с азотом: в поверхностном слое толщиной до 30 мкм, образуется прослойка обогащенная никелем, в которой формируются кристаллы фазы є(Cr), с повышенным содержанием хрома и азота, что способствует замедлению процесса диффузии хрома и его испарения в рабочее пространство ТКД.
- 8. На металлургическом участке ОАО «Композит» осуществлена модернизация оборудования и организовано малотоннажное производство прутков Ø18-28мм из сплава X65НВФТ, обеспечивающее регулярные поставки продукции в соответствии с государственной программой производства ТКД.
- 9. Основные технологические принципы и подходы использованы при разработке организации малотоннажного технологии И производства капиллярных трубок \emptyset 1,43х \emptyset вн.0,975 мм, \emptyset 1,2х \emptyset вн.0,8 мм, \emptyset 1,0х \emptyset вн.0,6мм и Ø0,5xØ вн.0,18мм из высокохромистого никелевого сплава XH50BMTЮБ, а также импортозамещающего производства труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД (Ø80х5мм) и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) (Ø38х3мм и Ø16х2мм) повышенного качества в рамках межотраслевой кооперации. Капиллярные трубки из сплава XH50BMTЮБ использованы ФГУП «ОКБ «Факел» в составе ТКД. Из труб сплавов ХН77ТЮР-ВД и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) АО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. акад. В.П. Глушко изготавливают детали горячего тракта двигателей РД171 и РД191.
- 10. Предложены теоретически обоснованные подходы создания нового сплава: увеличение прочностных свойств сплава за счет увеличения содержания вольфрама до (5-10 мас.%) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr_2 Та при замене никеля на тантал, улучшение пластических характеристик сплава за счет малого легирования гафнием и цирконием. Разработаны составы новых сплавов на основе хрома: модернизированного $X65HB\Phi T$ с уточненным

содержанием никеля до 31 - 33% (патент №2557438); повышенным содержанием вольфрама (патент № 2570608) и дополнительно легированного добавками Та, Zr, Hf, Nb (патент № 2620405).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах: Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

- 1. Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для космической техники/ В.Н. Бутрим // Конструкции из композиционных материалов. -2017. №2. —c.26-38.
- 2. Бутрим В.Н. Технологические решения в металлургическом производстве полуфабрикатов из двухфазного хромоникелевого сплава / В.Н. Бутрим // Проблемы черной металлургии и материаловедения. -2017. №2. —с. 1-15.
- 3. Бутрим В.Н. Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах / В.Н. Бутрим, В.И. Разумовский, Ю.Ч. Векилов [и др.] // Физика твердого тела. -2011. т.53. вып.11. —с. 2081-2085.
- 4. Бутрим В.Н. Исследование влияния химического состава на свойства жаропрочных никелевых сплавов методами электронной теории / В.И. Разумовский, В.Н. Бутрим [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. -2011. №4. –с. 71-76.
- 5. Бутрим В.Н. Литейно-металлургические технологии ОАО «Композит/ В.Н. Бутрим // Литейщик России. -2010. №7. —с. 27-30.
- 6. Бутрим В.Н. Проблемы и опыт производства прутков из высокохромистого сплава ВХ4Ш/ В.Н. Бутрим [и др.] // Перспективные материалы. -2008. вып.6, ч.2. –с. 271-275.
- 7. Бутрим В.Н. Технологические аспекты повышения свойств и качества полуфабрикатов из сплавов на основе хрома для изделий космической техники / В.Н. Бутрим // Технология легких сплавов. -2015. №2. —с. 95-104.
- 8. Бутрим В.Н. Влияние структуры и температуры испытаний на виды изломов жаропрочного сплава / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин [и др.] // Вестник МГТУ «Станкин», -2016. №4 (39), с. 57-62.

- 9. Бутрим В.Н. Характер разрушения жаропрочного сплава X65HBФТ на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев, И.Ю. Сапронов// Металловедение и термическая обработка. -2013. №8. –с. 12-17.
- 10.Бутрим В.Н. Кривые деформационного упрочнения и механические свойства жаропрочного сплава на основе хрома в зависимости от термической обработки и температуры испытаний/ А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.С. Кубаткин, И.Ю. Сапронов // Металловедение и термическая обработка. -2015. №10. —с. 50-56.
- 11.Бутрим В.Н. Влияние режима термической обработки на жаростойкость сплава на основе хрома при высокотемпературном окислении на воздухе / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.С. Кубаткин, И.Ю. Сапронов // Вопросы материаловедения, 2016, №4 (88), с. 18-29.
- 12.Бутрим В.Н. Определение константы Холломона для жаропрочного сплава хрома с целью прогнозирования его свойств / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, Л.С. Кремнев, В.С. Кубаткин, И.Ю. Сапронов // Металловедение и термическая обработка. -2015. №10. —с. 34-38.
- 13.Бутрим В.Н. Исследование обрабатываемости резанием жаропрочных сплавов на никелевой и хромовой основах / А.К. Кириллов, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев [и др.]// Вестник машиностроения. -2013. №7. —с. 70-73.
- 14.Бутрим В.Н. Обрабатываемость резанием жаропрочного сплава X65НВФТ на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим [и др.]// СТИН. -2013. №7. –с. 36-40.
- 15.Бутрим В.Н. Выбор инструментального материала для обработки жаропрочного сплава X65НВФТ / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев, К.В. Крючков// СТИН. -2013. №12. –с. 31-35.
- 16.Бутрим В.Н. Исследование интенсивности изнашивания режущего инструмента при обработке жаропрочного сплава на основе хрома в зависимости от свойств инструментального материала и скорости резания / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим// Трение и износ. -2014. т.35. №5. –с. 407-413.
- 17. Бутрим В.Н. Влияние модуля упругости обрабатываемого материала на соотношение составляющих силы резания при точении / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, А.С. Верещака, А.К. Кириллов// СТИН. -2014. №6. –с. 36-39.
- 18.Бутрим В.Н. Влияние скорости резания на стружкообразование при точении жаропрочных сплавов на основе хрома и никеля / А.М. Адаскин, В.Н.

Бутрим, А.А. Верещака, А.С. Верещака, В.В. Каширцев // СТИН. -2014. — №10. —c. 23-27.

19.Бутрим В.Н. Влияние свойств твердого сплава на износостойкость твердосплавного инструмента с покрытием при обработке жаропрочного сплава на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, А.С. Верещака // СТИН. -2016. − №3. -с. 20-24.

20.Бутрим В.Н. Технология изготовления капиллярных трубок из высокохромистого никелевого сплава / В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев, М.В. Егоров, А.В. Митрошенков // Заготовительные производства в машиностроении. 2017. Т. 15. № 2. С. 78-83.

21.Бутрим В.Н. Влияние структуры на жаростойкость жаропрочного сплава на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, И.Ю. Сапронов, В.С. Кубаткин // Вестник МГТУ «Станкин». -2014. – №4 (31). –с. 80-84.

Патенты:

22.Патент № RU 2515145. Способ термической обработки жаропрочного и жаростойкого сплава X65НВФТ / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, В.В. Каширцев, В.Н.Каширцев, И.Ю Сапронов, В.С. Кубаткин- Заявлено 30.05.2013. - Опубл. 10.05.2014. - Бюл. №13

23.Патент № RU 2514899. Способ термической обработки жаропрочного и жаростойкого сплава X65НВФТ / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, В.В. Каширцев, В.Н.Каширцев, И.Ю Сапронов.- Заявлено 30.05.2013. - Опубл. 10.05.2014. - Бюл. №13

24.Патент № RU 2522994. Сплав на основе хрома/ В.Н. Бутрим, В.Н.Каширцев, В.Н. Мироненко, В.В. Васенев и др.. -Заявлено 09.07.2013. - Опубл. 20.07.2014. - Бюл. №20

25.Патент № RU 2521747. Твердый сплав на основе карбида вольфрама для обработки резанием труднообрабатываемых материалов/ В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, А.А. Верещака, В.В. Каширцев и др.- Заявлено 12.12.2012. - Опубл. 10.07.2014. - Бюл. №19

26.Патент № RU 2557839. Способ изготовления холоднодеформированных бесшовных труб (варианты) и жаропрочная бесшовная труба, изготовленная этим способом / В.Н. Бутрим, С.Б. Вилкин, В.Г. Кравцов [и др.].- заявлено 24.01.2014. - Опубл. 27.07.2015. - Бюл. №21

- 27.Патент № RU 2563566. Способ изготовления холоднодеформированных бесшовных труб и жаропрочная бесшовная труба, изготовленная этим способом/ В.Н. Бутрим, С.Б. Вилкин, В.Г. Кравцов, Д.В. Лобанов и др. -Заявлено 20.12.2013. Опубл. 20.09.2015. Бюл. №26
- 28.Патент № RU 2557438. Жаропрочный сплав на основе хрома и способ выплавки сплава на основе хрома / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин [и др. заявлено 04.07.2014. Опубл. 20.07.2015. Бюл. №20
- 29.Патент № RU 2570608 C1. Жаропрочный и жаростойкий сплав на основе хрома/ В.Н. Бутрим В.Н., А.Г.Береснев [и др.],-заявлено 04.07.2014.-Опубл. 10.12.2015.- Бюл.№34
- 30.Патент № RU 2620405 C1. Сплав на основе хрома и способ выплавки сплава / В.Н. Бутрим В.Н., В.Н.Каширцев [и др.],-заявлено 24.03.2016.- Опубл. 25.05.2017.- Бюл.№15
- 31.Патент № RU 2625361 C1. Способ изготовления прутков из труднодеформируемого сплава на основе хрома/ В.Н. Бутрим В.Н., В.Н.Каширцев [и др.]. заявлено 27.07.2017.- Опубл. 13.07.2017г.- Бюл.№20.

Другие статьи:

- 32.Butrim V.N. The effect of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminium alloys: An ab initio study / V.I. Razumovskiy, V.N. Butrim, A.V. Ruban [etc.].- Scripta Materiale.- 2011.- v.65.- p.926-929.
- 33.Butrim V.N. Effect of Alloying Elements and Impurities on Interface Properties in Aluminium Alloys / V.I. Razumovskiy, Yu.Kh. Vekilov, V.N. Butrim, [etc.].- Physics of the Solid State.- 2011.- v.53.- №11.- p. 2189-2193
- 34.Butrim V.N. The influence of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminum alloys: ab initio study / V.I. Razumovskiy, V.N. Butrim , I.M. Razumovskii, A.V. Ruban ,Yu.Kh. Vekilov.- Advanced Materials Research.- 2012.- v.409.- p. 417-422.
- 35.Butrim V.N. Machinability of high-temperature nickel and chromium alloys / A.K. Kirillov, V.N. Butrim, [etc.].- Russian Engineering Research.- 2013.- v.33.-№10.- p. 580-582.
- 36.Butrim V.N. Fracture Bechavior of Refractory Chromium-Base Alloy Kh65NVFT / A.M. Adaskin, V.N. Butrim [etc.]- Metal Science and Heat Treatment.-2013.- v.55.-№7-8.- p. 409-414.

- 37.Бутрим В.Н. Фазовые превращения, структура и свойства сплава X65НВФТ на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, И.Ю. Сапронов// Металлофизика и новейшие технологии. -2013. т.35. №11. –с. 1001-1012.
- 38.Butrim V.N. Study of Wear Rate of Cutting Tools Made from Cr-Based High Temperature Alloy during Operation Depending on the Material Properties of the Cutting Tool and the Rate of Cutting / V.N. Butrim [etc.].- Journal of Friction and Wear.- 2014.- v.35.-№5.- p. 407-413.
- 39.Butrim V.N. Influence of the Blank's Elastic Modulus on the Cutting Forces in Turning / A.M. Adaskin, V.N. Butrim [etc.].- Russian Engineering Research.- 2014.- v.34.-№12.- p. 829-831.
- 40.Butrim V.N. Influence of the Cutting Speed on Chip Formation in Turning High-Temperature Chromium and Nickel Alloys / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, A.A. Vereshchaka, A.S. Vereshchaka, V.V. Kashirtsev. Russian Engineering Research.-2015.- v.35.-№4.- p. 298-301.
- 41.Butrim V.N. Effect of alloying elements and impurity (N) on bulk and grain boundary cohesion in Cr-base alloys / V.N. Butrim, I.M. Razumovskii, A.G. Beresnev, A. Kartsev, V.I. Razumovskiy, A.S. Trushnikova.- Advanced Materials Research.-2015.- v.1119.- p. 569-574.
- 42.Butrim V.N. Strain Hardening Curves and Mechanical Properties of a Chromium-Base Refractory Alloy as a Function of Heat Treatment and Test Temperature / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, V.S. Kubatkin, I.Yu. Sapronov.- Metal Science and Heat Treatment.- 2016.- v.57.- p. 625-631.
- 43.Butrim V.N. Determination of the Hollomon Parameter for a Chromium–Base Refractory Alloy with the Aim of Predicting its Properties / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, L.S. Kremnev, V.S. Kubatkin, I.Yu. Sapronov.- Metal Science and Heat Treatment.- 2016.- v.57.- p. 610-615.
- 44.Butrim V.N. Wear Resistance of a Coated Hard-Alloy Tool in the Machining of High-Temperature Chromium Alloys/ A. M. Adaskin, V. N. Butrim, A. S. Vereshchaka // Russian Engineering Research, 2016.- Vol. 36.- No. 10.- pp. 867–871.