

**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КОМПОЗИТ»**

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
БУРХАНОВ Геннадий Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

г.о. Королев Московской области
2017 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
	ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1	ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА, СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА.....	35
	1.1 Эксплуатационные свойства, определяющие работоспособность сплава в составе ракетного двигателя.....	36
	1.1.1 Жаропрочность при высоких температурах.....	36
	1.1.2 Работоспособность в условиях термоциклирования.....	41
	1.1.3 Жаростойкость.....	43
	1.2 Анализ современного состояния в области разработки и применения хромоникелевых сплавов и сплавов на основе хрома.....	45
	1.2.1 Конструкционные сплавы на основе хрома.....	49
	1.2.2 Компьютерная разработка сплавов.....	66
	1.3 Современные технологические решения изготовления полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов.....	68
	1.3.1 Выплавка слитков из хромоникелевых сплавов.....	68
	1.3.2 Обработка давлением хромоникелевых сплавов.....	78
	1.4 Выводы.....	82
Глава 2	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.....	88
	2.1 Исследование качества хромоникелевого сплава промышленного производства и разработка рациональных технологических решений.....	88
	2.1.1 Обоснование рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки слитков.....	91
	2.1.2 Обоснование выбора рациональных режимов электрошлакового переплава хромоникелевых сплавов.....	97
	2.2 Обоснование выбора рациональных режимов обработки давлением хромоникелевого сплава.....	106

	2.2.1 Деформационное поведение хромоникелевого сплава	107
	2.2.2 Анализ напряжений пластического течения при горячей деформации.....	122
	2.2.3 Механические свойства и характер разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ.....	133
	2.3 Выводы.....	142
Глава 3	ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА Х65НВФТ.....	146
	3.1 Влияние термической обработки на характер разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ.....	157
	3.2 Влияние термической обработки на жаростойкость сплава Х65НВФТ.....	163
	3.3 Прогнозирование свойств сплава Х65НВФТ.....	174
	3.4 Выводы.....	178
Глава 4	ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬ РЕЗАНИЕМ ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА Х65НВФТ.....	180
	4.1 Критерии обрабатываемости	180
	4.2 Исследование обрабатываемости сплава Х65НВФТ.....	183
	4.2.1 Кинетика изнашивания инструмента при обработке сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР.....	183
	4.2.2 Шероховатость поверхности.....	190
	4.2.3 Силы резания при обработке резанием.....	190
	4.2.4 Стружкообразование при обработке резанием.....	191
	4.3 Разработка инструментального материала для обработки резанием сплава Х65НВФТ.....	193
	4.3.1 Сравнительная стойкость инструментальных материалов при обработке резанием сплава Х65НВФТ.....	193
	4.3.2 Обоснование состава твердого сплава.....	198
	4.4 Выводы.....	200
Глава 5	СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХРОМОНИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ Х65НВФТ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВАКУУМА И ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ТОПЛИВА.....	201
	5.1 Изменение структуры и химического состава хромоникелевого сплава Х65НВФТ при нагреве в вакууме.....	202
	5.2 Изменение структуры и химического состава хромоникелевого сплава Х65НВФТ после испытаний в составе ТКД.....	204
	5.3 Выводы.....	210

Глава 6	ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ, РЕШЕНИЙ И ПОДХОДОВ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.....	212
	6.1 Технология изготовления капиллярных трубок из высокохромистого сплава ХН50ВМТЮБ.....	215
	6.2 Технология изготовления труб Ø38х3мм, Ø16х2мм из сплава ХН43БМТЮ-ВД(ИД) и Ø80х5мм из сплава ХН77ТЮР-ВД.....	222
	6.3 Выводы.....	225
Глава 7	АКТУАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И СОЗДАНИЮ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА.....	227
	7.1 Расчеты из первых принципов: методология и результаты..	227
	7.2 Совершенствования состава хромоникелевого сплава типа Х65НВФТ.....	236
	7.3 Разработка нового класса жаростойких материалов на основе хрома для длительной эксплуатации в условиях космического пространства при температуре свыше 1250 ⁰ С.....	242
	7.4 Выводы.....	250
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	251
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	252
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	256
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	280
	Приложение А Акты опробования и внедрения.....	280
	Приложение Б Патенты.....	286
	Приложение В Технологические процессы и технические условия.....	299
	Приложение Г Дипломы и сертификаты	308

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО	акционерное общество
ВДП	вакуумный дуговой переплав
ВИАМ	Всероссийский институт авиационных материалов
ВИЛС	Всероссийский институт легких сплавов
ВИП	вакуумно-индукционная плавка
ВНИИНМ	Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
ГНЦ	государственный научный центр
ГПУ	гексагональная плотная упаковка
ГЦК	гранецентрированная кубическая
ЖРД	жидкостной ракетный двигатель
ИМЕТ	институт металлургии
ИПМ	институт проблем материаловедения
КА	космический аппарат
КПД	коэффициент полезного действия
МЗ	металлургический завод
МИСИС	Московский институт стали и сплавов
НПО	научно-производственное объединение
ОАО	открытое акционерное общество
ОКБ	опытное конструкторское бюро
ОЦК	объемно центрированная кубическая
ПДП	плазменно-дуговой переплав
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РАН	Российская академия наук
РД	ракетный двигатель
РЗМ	редкоземельные металлы

РФ	Российская Федерация
РФА	рентгенофазовый анализ
СПЭ	система преобразования энергии
СТИН	Станки и инструменты
СЧ ОКР	составная часть опытно конструкторской работы
США	Соединенные штаты Америки
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТКД	термокаталитический двигатель
ТЭМ	транспортный энергетический модуль
УССР	Украинская Советская Социалистическая Республика
ФГБОУ	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
ФГУП	федеральное государственное унитарное предприятие
ЦНИИТМАШ	центральный научно-исследовательский институт тяжелого машиностроения
ЭБ	энергетический блок
ЭЛП	электронно-лучевой переплав
ЭРХ	электролитический рафинированный хром
ЭШП	электрошлаковый переплав
ЮУрГУ	Южно-уральский государственный университет
ЯЭДУ	ядерная энергетическая двигательная установка

ВВЕДЕНИЕ

Решение масштабных задач по созданию новых космических аппаратов и эффективных двигательных установок для осуществления Федеральных космических программ возможно только на базе научно-технических достижений в области создания новых конструкционных материалов и технологий, которые будут использоваться в 20-30-летней перспективе в обеспечение конкурентоспособности российской техники на международном рынке и технологического суверенитета космической промышленности Российской Федерации. Применение современных отечественных материалов в серийных и перспективных изделиях космической техники является необходимым условием достижения требуемых их тактико-технических и эксплуатационных характеристик. Экстремальные условия эксплуатации изделий вынуждают ужесточить требования к уровню и стабильности свойств разрабатываемых материалов [1,2].

Создание нового поколения ракетных двигателей и энергетических установок космических аппаратов требует разработки материалов, работоспособных в условиях воздействия температуры свыше 1250°C , продуктов разложения топлива (азот, кислород) и факторов космического пространства (вакуум от 10^{-6} до 10^{-12} Па). В частности, термokatалитические 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 более ста тысяч включений двигателя с высокой точностью длительности импульса. Поэтому не допускается изменение критического сечения сопла ТКД, имеющего диаметр менее 1 мм, вследствие эрозии материала в условиях эксплуатации. В то же время от материала требуется иметь хорошие технологические свойства для снижения трудоемкости изготовления деталей обработкой давлением и резанием и предупреждения

внезапного разрушения при сборке конструкции и во время эксплуатации. Чтобы установить, какие из характеристик наиболее важны и какое сочетание свойств являются наиболее благоприятными требуется проведение стендовых и эксплуатационных испытаний деталей, узлов и целых конструкций.

Отсутствие необходимых высокотемпературных материалов является наиболее серьезным препятствием для развития такого рода силовых установок [1-5]. Решение научно-технических задач на современном этапе требует комбинированного подхода – конструкторского, технологического и материаловедческого: например, создание материала под конкретное изделие, формирование структуры в материале готового изделия или в процессе его изготовления [4]. Разработка новых сплавов, особенно многокомпонентных, требует проведения большого числа экспериментов по изучению влияния каждого компонента и комбинации легирующих компонентов на структуру, механические, технологические, коррозионные и эксплуатационные свойства сплава, а также отработку режимов выплавки слитков и изготовления полуфабрикатов для каждого варианта сплавов. Основным методом металловедения является физико-химический анализ, устанавливающий на основе теории образования сплавов и эксперимента функциональную зависимость между факторами равновесного состояния химической системы (концентрация, давление и температура) и физическими свойствами сплава [6]. Использование при разработке нового сплава теоретических методов сплавообразования позволяет существенно сократить время и стоимость исследовательских работ.

Актуальность темы

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°C в течение до 100 часов.

Применение сплавов на основе хрома является одним из перспективных подходов решения проблемы. Сплавы на основе хрома относятся к числу тугоплавких, жаропрочных и жаростойких. Основными легирующими элементами в них являются молибден, вольфрам, тантал, никель, титан, ванадий, иттрий, ниобий. Сплавы имеют температуру плавления от 1350°C до 1900°C (температура плавления хрома составляет ~ 1875°C), сравнительно невысокую плотность (7,2-8.0 г/см³), низкий коэффициент линейного расширения - $9,6 \times 10^{-6}$ 1/°C (в интервале температур 20-1000°C), модуль упругости - 286 ГПа, теплопроводность - 84 Вт/м°C (при температуре 100°C), высокую кратковременную и длительную (в течение 100 ч) прочность в интервале температур 1000-1100°C (соответственно 240-250 МПа и 100-120 МПа). В отличие от сплавов на основе тугоплавких металлов (ниобий, тантал, молибден и вольфрам), сплавы на основе хрома обладают стойкостью к окислению на воздухе и коррозионной стойкостью в продуктах сгорания топлива до температур 1200-1350°C [7-11]. При нагревании на воздухе и в кислороде хром начинает интенсивно окисляться с температуры 400-450°C с образованием плотного оксида Cr₂O₃, имеющего хорошую адгезию с металлом основы [8]. При этом зависимость скорости окисления хрома от температуры (в г/м²ч) составляет: 0,007 (600°C), 0,014 (700°C), 0,02 (800°C), 0,06 (900°C), 0,1 (1000°C), 1 (1100°C), 1,15 (1200°C). Начиная с температуры 600-650°C, хром химически взаимодействует с газообразным азотом, с повышением температуры скорость азотизации хрома и глубина диффузионного слоя увеличиваются. Растворимость азота в хrome при высоких температурах почти в 100 раз выше растворимости кислорода, что дает возможность нитридным частицам более

интенсивно выделяться во время охлаждения. Нитриды образуют межзеренные игольчатые выделения на кристаллографических плоскостях определенной ориентации, которые значительно понижают пластичность по сравнению с межзеренными или глобулярными выделениями карбидов и окислов [9]. Однако, при температуре выше 1500°C нитриды хрома диссоциируют и азотизация прекращается. В процессе нагрева на воздухе при температуре 1200°C толщина азотированного слоя в среднем увеличивается со скоростью $0,002\text{мм/ч}$. Примеси, образующие твердые растворы внедрения (С, N и O), ухудшают технологические свойства сплавов на основе хрома, повышая температуру вязко-хрупкого перехода при загрязнении кислородом и особенно азотом с $130\text{-}350^{\circ}\text{C}$ до $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$ [5]. В зависимости от легирования характер взаимодействия хрома с активными газами изменяется: в высоколегированных сплавах хрома диффузии азота вглубь металла не происходит. По коррозионной стойкости в окислительной атмосфере хром уступает только хромоникелевым сплавам.

Интенсивные целенаправленные работы по разработке и исследованию сплавов на основе хрома были осуществлены в 1950-80-х годах XX века в связи с необходимостью изыскания новых материалов с более высокими эксплуатационными температурами для повышения коэффициента полезного действия авиационных и ракетных двигателей. Изучение хрома, как основы конструкционного материала, разработка сплавов на основе хрома и технологии изготовления из них полуфабрикатов отражены в работах отечественных и зарубежных ученых и исследователей: 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. Салли, У.Д. Клоппа, Ч.Т. Симса и др. [3,7-19]. В настоящее время М.Р. Brady, P.F. Tortorelli, С.Т. Liu, Ono N. Б.И. Леоновичем, К.С. Гусинской и другими исследователями ведутся работы по оценке возможности создания высокожаропрочных и жаростойких сплавов на основе хрома, легированного тугоплавкими металлами (W,Ta,Nb,Mo), интерметаллидами, карбидами, нитридами и окислами тугоплавких металлов, а также изучению вредного

воздействия азота на хром и его сплавы с целью повышения рабочих температур конструкционных материалов до 1300-1800⁰С [20-24].

Основными недостатками современных сплавов на основе хрома являются низкая пластичность, склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре и пониженные значения длительной прочности и сопротивления ползучести при температурах выше 800⁰С. Детали из сплавов хрома успешно работают в условиях стационарного теплового режима, отсутствия ударных нагрузок и в агрессивных средах - детали и узлы химических установок, газотурбинных двигателей, нагревательных печей, внутренние каналы установок для нефтеперерабатывающей промышленности.

В ряду конструкционных и функциональных сплавов на основе хрома особое место занимает хромоникелевый сплав Cr-(31-35) Ni-(1-3) W-(0.1-0.4) V-(0.05-0.3) Ti, масс. % (ВХ4), используемый для изготовления диффузоров форсажной камеры авиационных двигателей и его модификация – высокохромистый сплав ВХ4А (ХН50ВМТЮБ, ЭП648-ВИ), в котором содержание хрома составляет (32-35) % масс., а никеля более 50,0% масс., применяемый для изготовления элементов горячего тракта авиационных и ракетных двигателей [12].

Двухфазный хромоникелевый сплав имеет уникальную структуру естественного композиционного материала. В области составов, соответствующих максимальной растворимости никеля в хrome, образуется смесь жаростойкой и жаропрочной α -фазы твердого раствора никеля в хrome с ОЦК решеткой с пластичной богатой хромом никелевой γ -фазой с ГЦК решеткой и в равновесном состоянии количества обеих фаз примерно равны. В структуре хромоникелевого сплава γ -фаза присутствует в виде мелких выделений внутри зерен α -матрицы и крупных прослоек по границам зерна α -фазы и определяет деформационное поведение двухфазного ($\alpha+\gamma$) сплава. Большая растворимость хрома в никеле позволяет существенно поднять прочность γ -фазы, а выделения пластичной γ -фазы в зернах α -фазы повышают ее жаростойкость и пластичность [25].

В отличие от никелевых сплавов, жаропрочность которых обеспечивается стабильной гетерофазной структурой, где интерметаллидная γ' -фаза упрочняет γ -матрицу [17,26], двухфазная структура хромоникелевого сплава делает его привлекательным для исследования фундаментальной проблемы влияния легирующих элементов на эксплуатационные характеристики сплава через формирование высокотемпературных свойств обеих α и γ фаз.

Поскольку γ -фаза в хромоникелевом сплаве играет ключевую роль в процессе пластической деформации, в том числе при высокотемпературной ползучести, представляет интерес упрочнение этой фазы для повышения сопротивления ползучести при высоких температурах за счет легирования переходными металлами по аналогии с жаропрочными никелевыми сплавами, которые обогащают границы зерен в γ - матрице и увеличивают когезивную прочность как матрицы, так и границ [27-29]. С точки зрения сопротивления ползучести и склонности к охрупчиванию наиболее «слабыми» элементами структуры в поликристаллических сплавах являются границы зерен (ГЗ). Известно, что свойства ГЗ зависят от их химического состава, который отличается от усредненного химического состава сплава из-за явления сегрегации [27,29,30]. Для улучшения эксплуатационных характеристик двухфазного ($\alpha+\gamma$) Cr-Ni-сплава необходимо найти легирующие элементы, которые обогащают ГЗ, увеличивая когезивную прочность границ обеих α и γ -фаз. В соответствии с подходом Райса-Томсона-Вонга [30] когезивная прочность ГЗ определяется работой разделения W_{sep} . Одним из самых эффективных инструментов для исследования влияния примесей на W_{sep} является расчет из первых принципов на основе теории функционала плотности [31].

Возможным эффективным способом упрочнения гетерофазных сплавов на основе хрома является их легирование элементами, способствующими образованию в α -матрице интерметаллидов хрома Cr_2M (фаза Лавеса), где $M = Nb, Ta, Zr, Hf$ и другие переходные металлы. Интерметаллидные фазы Cr_2M , и в частности, Cr_2Ta , 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.

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, что потребовало разработки технологии, обеспечивающей повышение качества металлопродукции.

В этой связи модернизация и разработка новых хромоникелевых сплавов на основе теоретического и экспериментального обоснования легирования сплавов на основе хрома с целью повышения их жаропрочности, жаростойкости и пластичности; оптимизация технологических решений и разработка рациональных режимов выплавки, деформации и термической обработки в обеспечение создания малотоннажного производства полуфабрикатов повышенного качества для изделий космической техники нового поколения имеет большое научное и практическое значение что обуславливает актуальность темы исследования

Работа 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 термokatалитических (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...»; от 04.05.2012 №836-0510/12 «Исследования для обеспечения создания опережающего научно-технического задела по разработке материалов и покрытий для перспективных изделий КТ», Федеральной целевой программы «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-М102/09 «Разработка технологических процессов изготовления прессованных прутков из сплава ВХ4...»; специальной программы «Реализация проектов Комиссии при Президенте Российской Федерации по модернизации и технологическому развитию экономики России» по распоряжению президента России от 22 июня 2010 г., № 419-рп - СЧ ОКР «ТЭМ-ЭБ-СПЭ-Композит» в обеспечение государственной программы развертывания глобальной навигационной спутниковой системы ГЛОНАСС и создания перспективных изделий космической техники.

Цель работы

Цель работы – разработка научно-обоснованных материаловедческих и технических решений и создание комплексной технологии производства полуфабрикатов и деталей 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.

Области исследований

По паспорту специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов):

1. Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов.
2. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных

внешних воздействиях.

3. Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов.

4. Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химико-термической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим воздействием, а также специализированного оборудования.

5. Изучение взаимодействия металлов и сплавов с внешними средами в условиях работы различных технических устройств, оценка и прогнозирование на этой основе работоспособности металлов и сплавов.

6. Разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях.

Объекты исследования

Объекты 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 вакуумно-индукционной выплавки слитков с последующим рафинирующим электрошлаковым переплавом, горячее прессование, термическая обработка, обработка резанием; камеры разложения топлива и капиллярные трубки систем подачи топлива термokatалитических двигателей космических аппаратов.

Предмет исследования

Предметом исследования являются определение рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки и электрошлакового переплава слитков, обработки давлением, термической обработки и обработки резанием хромоникелевых сплавов для формирования требуемой структуры и обеспечения производства полуфабрикатов повышенного качества для серийных и

перспективных изделий космической техники, в частности, ответственных деталей термokatалитических двигателей коррекции орбиты, ориентации и стабилизации космических аппаратов, совершенствование и создание новых сплавов с заданным уровнем физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств.

Методы исследования

Экспериментальные исследования выполнены с использованием современных средств химического анализа, подготовки проб, оптической металлографии рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, универсальных испытательных машин и специализированного оборудования. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с применением статистических методов обработки.

Определение химического состава сплавов по ГОСТ 11739-82 и методами рентгеноспектрального анализа (Cr, Ni, W, V, Ti, Fe, Si, Al, Mn), инфракрасной спектроскопии (C, S), восстановительного плавления (N, O).

Шлифы для анализа микроструктуры изготавливали на оборудовании фирмы «Struers» (Дания): отрезку образца на станке Accutom-5 с использованием отрезного диска из кубического нитрида бора (CBN), запрессовку образца на прессе ProntoPress-20 в композитный материал на основе эпоксидной смолы с отвердителем, соответствующих требованиям поставленной задачи, при температуре до 180⁰С, в течение до 6 минут, шлифовку и последующим полированием на комплексе TegraPol с помощью алмазных паст с размером частиц от 9 до 1 мкм.

Анализ структуры методами оптической микроскопии проводили на микроскопе Olympus «GX-51» (Япония) с обработкой изображений с помощью программного обеспечения «analySIS» OLYMPUS Soft Imaging Solutions GmbH., сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Hitachi-TM1000, SUPRA 50VP и JEOL JSM-6610LV в различных режимах; определение локального

химического состава методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью системы OXFORD Ins. локальностью 5 мкм; просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM 100CX11. Количественный анализ выполняли на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе «OLYMPUS LEXT 3100» (Япония) с использованием метода дифференциального интерференционного контраста Номарского.

Электронно-микроскопические фольги для ПЭМ в геометрии на просвет изготавливали методом ионного утонения с помощью прибора VERSA 3D HighVac. Для металлографических исследований каждого сплава подбирались соответствующие составы, способы травления и увеличение

Рентгенофазовый анализ (РФА), определение параметра кристаллической решетки выполняли на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с использованием Cu K_α излучения. При обработке спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов.

Калориметрический анализ проводили на калориметре DSC-111. Скорость нагрева образцов составляла 5 градусов в минуту.

Твердость по Роквеллу (HRC) определяли на твердомере «Wilson Hardness 574» («Instron», США), как среднее арифметическое 5 измерений, погрешность измерений ± 1 HRC. Микротвердость определяли по методу Виккерса на микротвердомере «Duramin Shimadzu» (Япония).

Испытания механических свойств на растяжение проводили на установках «Instron» 3382 и «RMC100» Schenck Trebel при комнатной температуре (ГОСТ 1497-84) и при повышенных температурах (ГОСТ 9651-84) на стандартных образцах, вырезанных в продольном направлении по отношению к волокну или направлению деформирования.

Влияние режимов термической обработки на структуру изучали методом оптической и сканирующей электронной микроскопии на образцах $\text{Ø}25 \times 15$ мм. Испытания на жаростойкость проводили на приборе синхронного термического

анализа NETZSCH STA 449F3 с непрерывной регистрацией изменения массы при нагреве и изотермической выдержке при температуре 1400⁰С (термогравиметрия) и по ГОСТ 6370-71 при нагреве в печи сопротивления в промышленной атмосфере при температуре 1100⁰С в течение 36 часов. Диаметр и высоту образца для вычисления площади его поверхности измеряли штангенциркулем с точностью 0,1 мм. Взвешивание образцов выполняли через каждые 12 часов после охлаждения с печью на аналитических весах «Vibra HRT-80CE» («Shinko Denshi», Япония) с погрешностью $\pm 0,1$ мг. После очередного взвешивания образец помещали в печь для последующей изотермической выдержки. Относительная ошибка расчёта удельной величины привеса не превышала 1%.

Деформационные характеристики определяли при одноосной осадке в интервале температур 750-1250⁰С и скоростях деформации 0,001, 0,01, 0,1 и 1 с⁻¹ на модуле «Hydrawedge» комплекса «Gleeble-3800». Образцы нагревали до температуры деформации прямым пропусканием электрического тока в условиях низкого вакуума, температуру образца измеряли, контролировали и регулировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. Температурный градиент по длине образца не превышал 3⁰С. Усилие деформации измеряли тензометрическим датчиком, деформацию по изменению высоты образца - датчиком продольной деформации.

Теоретические исследования влияния легирующих элементов на механические свойства выполнены на основе расчетов из первых принципов энергии когезии объема и границ зерен γ -фазы хромоникелевого сплава с использованием суперкомпьютера «МВС-100К» Межведомственного Суперкомпьютерного Центра Российской Академии Наук и программного пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Рассчитаны значения парциальных молярных энергий когезии для легирующих элементов (W, Ta, Nb, Mo, V, Si, B, Hf, Ti, Zr, Ge, Ni, Fe, Ce, La), энергия когезии сплава (E_{coh}), энергия релаксации (E_{relax}), энергия растворения сплава (E_{sol}), энергии сегрегации элементов (E_{segr}) на открытую поверхность и границы зерен в хроме.

Методология работы базируется на научных положениях теорий сплавов, 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. Использование частных методов исследования, методик, оборудования и образцов представлены в соответствующих главах работы.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечена использованием современных методов исследования, статистическими методами обработки результатов экспериментов, практическим использованием разработанных способов и технологических процессов в опытно-промышленном производстве полуфабрикатов, результатами стендовых испытаний материала в составе термokatалитического двигателя. Интерпретация результатов исследования базируется на современных представлениях о структуре, свойствах и механизмах 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.

Научная новизна диссертационной работы состоит в развитии научных основ и разработке рациональных технологических решений металлургического производства полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов:

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)⁰С и скоростях деформации (0,001, 0,01, 0,1 и 1) с⁻¹. 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.

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 $\gamma(\text{Ni})$ -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% масс.), образуются кристаллы фазы $\epsilon(\text{Cr})$ 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 масс. %) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr_2Ta 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 термодинамическими процессами выплавки, деформации и термической обработки, определении рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки слитков, электрошлакового переплава, пластического деформирования, термической и механической обработки, обеспечивающих химическую и структурную однородность, высокий уровень и стабильность технологических и функциональных свойств, высокие чистоту и качество материала.

Практическая значимость работы

1. Комплексная технология изготовления полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов, включающая вакуумно-индукционную выплавку слитка, рафинирующий электрошлаковый переплав, горячее прессование в капсуле, механическую и термическую обработку освоена на модернизированном металлургическом производстве ОАО «Композит». Малотоннажное производство, организованное в рамках настоящей работы, 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 ($\varnothing_{вн}=0,18-0,975\text{мм}$) из высокохромистого никелевого сплава ХН50ВМТЮБ для трубопроводов подачи топлива ТКД, труб $\varnothing 16 \times 2\text{мм}$, $\varnothing 38 \times 3\text{мм}$ из сплава ХН43БМТЮ и $\varnothing 80 \times 5\text{мм}$ из жаропрочного сплава ХН77ТЮР для трубопроводов горячего тракта ракетных двигателей РД171 и РД191.

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 $(1050-1150)^{\circ}\text{C}$ в 1,8 раза, за счет повышения однородности химического состава и уменьшения размеров и количества неметаллических включений в структуре сплава.

3. Полученные впервые экспериментальные данные, определяющие зависимость напряжения и скорости деформационного разупрочнения хромоникелевого сплава от температуры в диапазоне $950-1250^{\circ}\text{C}$ и скорости деформации в диапазоне в диапазоне $0,001-1\text{с}^{-1}$. 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 $(1100-1150)^{\circ}\text{C}$ в вакууме со степенью разрежения $(0,1-1,0)\text{Па}$, герметизации капсулы сваркой в вакууме и прессовании при температуре $(1100-1220)^{\circ}\text{C}$ со скоростью деформации менее $0,1\text{c}^{-1}$ 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 $\gamma\text{-Ni}$, замедляющего диффузию и испарение хрома, формировании дендритов ϵ (Cr, N), упрочняющих подслоем $\gamma\text{-Ni}$, 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 масс. %) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr_2Ta при замене никеля на тантал, улучшение пластических характеристик сплава за счет малого легирования гафнием и цирконием.

Личный вклад автора

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

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, 2007 г; 3-е российское научно-практическое совещание «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства», г. Самара, 2010; 9-я международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», Минск, Беларусь, 29-30 сентября 2010г; Thermec'2011. International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials. August 1-5, 2011, Quebec City, Canada; научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии для атомного, энергетического и тяжелого машиностроения», ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Москва 15-16 декабря 2011г.; III Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества».

Суздаль.2010г; IV Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2012г; V Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2014г; VI Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 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.; II международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство», г. Рыбинск, Ярославская область, 2015г.; - The 4th International Conference on Manufacturing Engineering and Process. April 13-14, 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 имени П.И. Баранова, 2015 г.; EUROMAT-2017, Thessaloniki, Greece; XV Международная промышленная выставка МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2009. Серебряная медаль лауреата за разработку и освоение технологии производства ответственных деталей двигателей коррекции орбиты космических аппаратов из высокохромистого сплава ВХ4Ш; XVII Международная промышленная выставка МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2011. Диплом лауреата за разработку и внедрение в производство комплексной технологии малотоннажного металлургического производства прутков из сплава на основе хрома для ответственных деталей ракетной техники; XIX Международная промышленная выставка МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2013. Золотая медаль лауреата за разработку и внедрение в производство комплексной технологии металлургического производства капиллярных трубок из высокохромистого сплава для ответственных деталей термokatалитических двигателей космической техники; XX Международная промышленная выставка МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2014. Золотая медаль лауреата за разработку технологии и внедрение в производство

труб их жаропрочных сплавов ХН43БМТЮ-ВД(ИД) и ХН77ТЮР-ВД для элементов трубопроводов горячего тракта ЖРД.

По теме диссертации опубликовано 58 печатных работ, в том числе 20 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 10 патентов РФ.

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. – С.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, А.Г. Береснев, В.Н. Бутрим, И.М. Разумовский, А.И. Логачева // 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. Бурханов Г.С. Физико-химический анализ в металловедении/ Г.С. Бурханов // Журнал неорганической химии. - 2010. -т.5. -№11. - С. 1803-1815.

7. Бутрим В.Н. Проблемы и опыт производства прутков из высокохромистого сплава ВХ4Ш/ В.Н. Бутрим, В.В. Гаврилюк, А.М. Дембицкий [и др.] // Перспективные материалы. -2008. – вып.6, ч.2. – С. 271-275.

8. 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.

9. Бутрим В.Н. Влияние структуры и температуры испытаний на виды изломов жаропрочного сплава / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, В.С. Кубаткин, И.Ю. Сапронов // Вестник МГТУ «Станкин», -2016. – №4 (39). - С. 57-62.

10. Бутрим В.Н. Характер разрушения жаропрочного сплава Х65НВФТ на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев, И.Ю. Сапронов// Металловедение и термическая обработка. -2013. – №8. – С. 12-17.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Бутрим В.Н. Обрабатываемость резанием жаропрочного сплава Х65НВФТ на основе хрома / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, А.С. Верещака, В.В. Каширцев// СТИН. -2013. – №7. – С. 36-40.

16. Бутрим В.Н. Выбор инструментального материала для обработки жаропрочного сплава Х65НВФТ / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев, К.В. Крючков // СТИН. -2013. – №12. – С. 31-35.

17. 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.

18. 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.

19. 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. –С. 23-27.

20. 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.

21. 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.

22. 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:

23. Патент № RU 2515145. Способ термической обработки жаропрочного и жаростойкого сплава Х65НВФТ / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, В.В. Каширцев,

В.Н.Каширцев, И.Ю Сапронов, В.С. Кубаткин- Заявлено 30.05.2013. - Оpubл. 10.05.2014. - Бюл. №13

24. Патент № RU 2514899. Способ термической обработки жаропрочного и жаростойкого сплава Х65НВФТ / В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, В.В. Каширцев, В.Н. Каширцев, И.Ю Сапронов. - Заявлено 30.05.2013. - Оpubл. 10.05.2014. - Бюл. №13

25. 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. - Оpubл. 20.07.2014. - Бюл. №20

26. 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. - Оpubл. 10.07.2014. - Бюл. №19

27. 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, Д.В. Лобанов и др. -Заявлено 24.01.2014. - Оpubл. 27.07.2015. - Бюл. №21

28. 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. - Оpubл. 20.09.2015. - Бюл. №26

29. Патент № RU 2557438. Жаропрочный сплав на основе хрома и способ выплавки сплава на основе хрома / В.Н. Бутрим, А.Г.Береснев, В.Н.Каширцев, А.М. Адаскин. -Заявлено 04.07.2014. - Оpubл. 20.07.2015. - Бюл. №20

30. Патент № RU 2570608 С1. Жаропрочный и жаростойкий сплав на основе хрома/ В.Н. Бутрим, А.Г.Береснев, В.Н.Каширцев, И.М. Разумовский [и др.]. - Заявлено 04.07.2014. - Оpubл. 10.12.2015. - Бюл. №34

31. Патент № RU 2620405 С1. Сплав на основе хрома и способ выплавки сплава / В.Н. Бутрим, И.М Разумовский., В.Н. Каширцев [и др.]. - Заявлено 24.03.2016. - Оpubл. 25.05.2017, Бюл. №15

32. Патент № RU 2625361 С1. 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 и материалы конференций:

33. 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.

34. 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

35. 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.

36. Butrim V.N. Machinability of high-temperature nickel and chromium alloys / A.K. Kirillov, V.N. Butrim, V.V. Kashirtsev [etc.] // Russian Engineering Research. - 2013.- v.33.-№10.- p. 580-582.

37. Butrim V.N. Fracture Behavior of Refractory Chromium-Base Alloy Kh65NVFT / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, V.V. Kashirtsev, I.Yu. Sapronov // Metal Science and Heat Treatment. - 2013. - v.55. -№7-8.- p. 409-414.

38. Бутрим В.Н. Фазовые превращения, структура и свойства сплава Х65НВФТ на основе хрома / А.М. Адашкин, В.Н. Бутрим, И.Ю. Сапронов // Металлофизика и новейшие технологии. -2013. – т.35. - №11. –с. 1001-1012.

39. 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 / A.M. Adaskin, V.N. Butrim // Journal of Friction and Wear. - 2014.- v.35.-№5.- p. 407-413.

40. Butrim V.N. Influence of the Blank's Elastic Modulus on the Cutting Forces in Turning / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, A.S. Vereshchaka, A.K. Kirillov // Russian Engineering Research. - 2014.- v.34.-№12.- p. 829-831.

41. 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.

42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. 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.

46. Butrim V.N. Influence of Carbide Substrate Properties on Wear Resistance of Tool with Multilayer Coating in Machining of Chromium-Based Heat-Resistant Alloy/ A. D.L. Batako, A. M. Adaskin, V. N. Butrim, A. A. Vereschaka, A. S. Vereschaka // Materials Science Forum, 2016.- Vol. 876.- pp. 59-68.

47. Butrim V.N. Effect of a number transition metals on the cohesion properties of Cr-base alloys / V. Butrim, V. Razumovskiy, A. Beresnev, A. Trushnikova, I. Razumovskii // Materials Science Forum, 2016. - Vol. 879.- pp. 1998-2002.

48. Бутрим В.Н. Новые аспекты легирования гранулированных жаропрочных сплавов/ А.Г. Береснев, В.Н. Бутрим, А.И. Логачева, Ю.Х. Векилов, И.М. Разумовский // Материалы 9 Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». - Беларусь. - Минск. - 2010 г. - с. 34-35.

49. Бутрим В.Н. Комплексная технология малотоннажного металлургического производства прутков из сплава на основе хрома для ответственных деталей ракетной техники / Л.И. Берман, Ю.Н. Кригер, Л.Я. Левков, В.Н. Бутрим [и др.] // Научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии для атомного, энергетического и тяжелого машиностроения», ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». - Москва. - 2011г. - с. 18.

50. Бутрим В.Н. Разработка и внедрение комплексной технологии производства капиллярных трубок из высокохромистого сплава ХН50МВТЮБ / В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев, Л.Я. Левков, М.В. Егоров, В.М. Мурашко, А.М. Дембицкий // Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль. - 2014г.- с.90-91.

51. Бутрим В.Н. Освоение производства прутков и труб из высоко-температурных сталей и сплавов для изделий космической техники / А.Г. Береснев, В.Н. Бутрим, А.И. Логачева, Ю.Х. Векилов, И.М. Разумовский // Тезисы второго международного технологического форума «Инновации. Технологии. Производство», г. Рыбинск, Ярославская область. - 2015 г. - с. 34-35.

52. Бутрим В.Н. Изменение состава и структуры поверхностного слоя деталей ТКД из высокохромистого сплава при взаимодействии с вакуумом и продуктами сгорания топлива / В.Н. Бутрим, А.С. Трушникова, В.Н. Мироненко, А.С. Аронин // Тезисы международной научно-практической конференции "Электроракетные двигатели. Прошлое. Настоящее. Будущее". - г. Калининград. - 2015. - с. 35.

53. Бутрим В.Н. Технологические аспекты повышения качества капиллярных трубок из высокохромистого сплава ХН50МВТЮБ для систем подачи топлива ТКД. / В.Н. Бутрим, М.В. Егоров, В.Н. Каширцев, А.В. Митрошенков // Тезисы международной научно-практической конференции "Электроракетные двигатели. Прошлое. Настоящее. Будущее". - г. Калининград. - 2015. - с. 38.

54. Бутрим В.Н. Проблемы создания сверхжаропрочных сплавов для двигателей космических аппаратов: сплавы на основе хрома / В.Н. Бутрим, А.Г. Береснев, И.М. Разумовский // Тезисы Всероссийской научно-технической конференция «Авиадвигатели XXI века». - Москва. - ЦИАМ имени П.И. Баранова. - 2015 г.-с.613-615.

55. Бутрим В.Н. Особенности разрушения двухфазного хромоникелевого сплава/ В.С. Кубаткин, В.Н. Бутрим, А.М. Адаскин, И.Ю. Сапронов // Международные научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» 6-7 сентября 2016 г. ИМЕТ РАН /Сборник материалов. –М: ИМЕТ РАН, 2016,371 с.- с.75-76.

56. Бутрим В.Н. Направления создания высокотемпературных сплавов для новых двигателей космической техники / В.Н. Бутрим // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 03-07 октября 2016г. /Сборник материалов. - М.: ИМЕТ РАН, 2016, с.75-76.

57. Бутрим В.Н. Влияние режимов термической обработки на жаростойкость двухфазного хромоникелевого сплава / В.Н. Бутрим, В.С. Кубаткин, А.М. Адаскин, И.Ю. Сапронов // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 03-07 октября 2016г./Сборник материалов. - М.: ИМЕТ РАН, 2016, с.77-78.

58. Бутрим В.Н. Изучение влияния «малолегированных» добавок тугоплавких металлов на микроструктуру и механические свойства хромоникелевого сплава /




В.Н. Бутрим, И.М. Разумовский, А.С. Трушникова, С.Б. Варламова, В.Н. Симонов, К.О. Базалеева // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 03-07 октября 2016г./ Сборник материалов. - М.: ИМЕТ РАН, 2016, с.79-80.

Автор выражает благодарность соавторам разработок и научных работ Бересневу А.Г., Разумовскому И.М., Разумовскому В.И., Каширцеву В.Н., Каширцеву В.В., Мироненко В.Н., Адаскину А.А., Кубаткину В.С., Сапронову И.Ю., Рущицу С.В., Аронину А.С., Трушниковой А.С, коллегам из ФГБОУ ВПО СТАНКИН, ИМЕТ РАН, ЮУрГУ, ИФТТ РАН, ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», ОАО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», ООО"ЭЛЕМАШ-СПЕКТРУБПРОКАТ", ФГУП ОКБ «Факел», сотрудникам ОАО «Композит» за помощь и ценные научные консультации при проведении настоящей работы.

Глава 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА, СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА

Термокаталитические двигатели малой тяги производства ФГУП «ОКБ «Факел» (таблица 1.1), применяют для осуществления коррекции орбиты, стабилизации и ориентации космических аппаратов (КА) в полете в течение срока активного существования [32].

Таблица 1.1 - Характеристики термокаталитических двигателей [32]

Внешний вид и марка ТКД				
	K10	K50-10.1		TK500M
Рабочее тело	гидразин	гидразин		гидразин
Ресурс по количеству:	20	20	50	не менее 200
- топлива				
- включений	70 000	130000		60000...70000
Масса, кг	Не более 0,2	0,46		0,44

Двигательными установками, состоящими из 12 двигателей стабилизации и ориентации K50-10.1 с диапазоном изменения тяги от 0,6 до 0,1 Н и 2 двигателей коррекции ТК500М с тягой от 6 до 1Н оснащены космические аппараты «Глонасс», «Экспресс», «Луч», «Электро» и другие спутники телекоммуникации, навигации, зондирования Земли и изучения космического пространства [32-35]. Термокаталитический двигатель K50-10.1 успешно эксплуатируется в космических аппаратах серий «Sesat» и «Экспресс-АМ». Вероятность безотказной работы двигателя K10 составляет 0,999 при доверительной вероятности 0,9 [36].

1.1 Эксплуатационные свойства, определяющие работоспособность сплава в составе ракетного двигателя

Ответственные детали из хромоникелевых сплавов в составе серийных термokatалитических и перспективных высокоэнергетических ракетных двигателей в течение длительной эксплуатации от 7 до 15 лет подвергаются воздействию высоких температур (1250-1800)⁰С, продуктов разложения топлива (азот, кислород) и факторов космического пространства (вакуум). Для обеспечения работоспособности деталей в этих условиях сплав должен обладать жаропрочностью при воздействии высоких температур и термоциклировании, стойкостью к окислению в условиях воздействия высоких температур в промышленной атмосфере при металлургическом переделе и стойкостью к газовой коррозии при эксплуатации в составе ракетного двигателя.

1.1.1 Жаропрочность при высоких температурах

Жаропрочность – это способность материала работать под заданной нагрузкой с допустимыми деформациями и без разрушения в условиях воздействия высоких температур. Повышение жаропрочности сплавов с непрерывными твердыми растворами обеспечивается за счет механизма растворного упрочнения химической связи. Жаропрочность систем с ограниченной растворимостью компонентов обеспечивается образованием термически стабильных металлических соединений. Максимальные значения жаропрочности достигаются одновременным действием растворного и дисперсионного механизма упрочнения сплавов [37]. Критериями жаропрочности являются предельные значения кратковременной прочности, ползучести и длительной прочности при температуре эксплуатации [38-46].

Ползучесть – это деформация материала во времени под действием постоянного напряжения ниже значений условного предела текучести сплава.

Деформация ползучести обусловлена изменениями структуры и снижением механических свойств сплава с увеличением рабочей температуры. Ползучесть металлов и сплавов возможна при всех температурах вплоть до температуры плавления [38]. В зависимости от отношения температуры испытаний к температуре плавления ($T/T_{пл}$) и отношения приложенного напряжения сдвига к модулю сдвига (τ/G) ползучесть подразделяется на обратимую, логарифмическую (низкотемпературную), высокотемпературную и диффузионную (рисунок 1.1) [43-47].

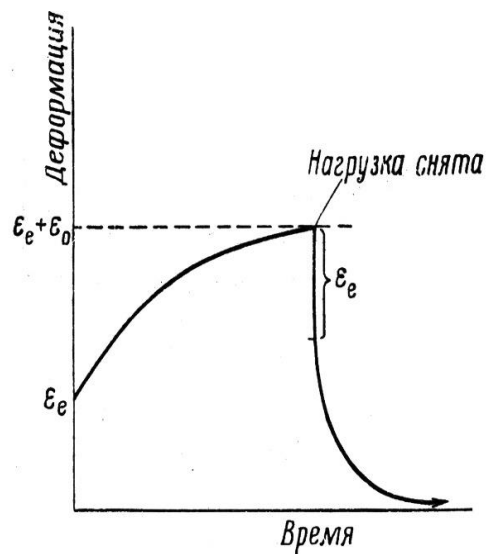
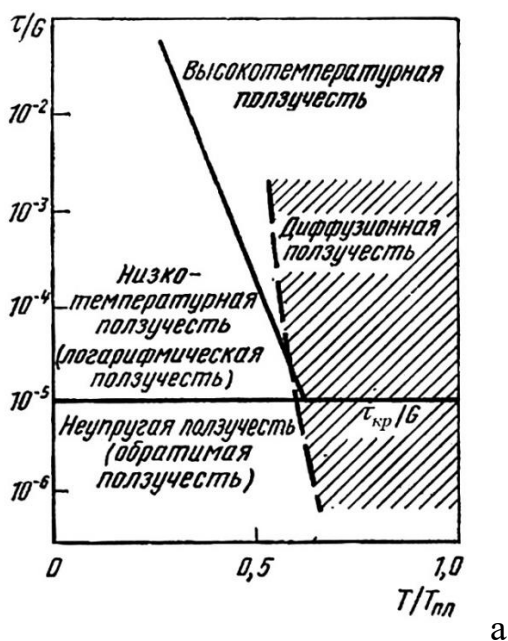


Рисунок 1.1 - Диаграмма ползучести (а) [43,44], кривая обратимой ползучести (б) [43]: ϵ_e – упругая деформация, возникающая при приложении нагрузки; ϵ_0 - деформация ползучести

В процессе длительной эксплуатации надежность материала определяет длительная прочность - способность материала противостоять разрушению под нагрузкой при длительном воздействии температуры, характеризуется напряжением, под действием которого материал при заданной температуре разрушается через заданный промежуток времени. Длительная прочность зависит от химического состава сплава, микроструктуры (размера зерна, количества и характера распределения упрочняющих фаз), шероховатости поверхности и

стойкости к воздействию среды эксплуатации. Чем больше величина зерна и меньше протяженность границ, тем меньше межзеренное проскальзывание и, соответственно, медленнее развивается процесс ползучести [47].

Вклад различных видов ползучести в общую деформацию в зависимости от температуры T и напряжения σ для конкретных материалов наглядно иллюстрируется картами механизмов деформации, содержащие кривые, соответствующие постоянным скоростям ползучести (рисунок 1.2) [48].

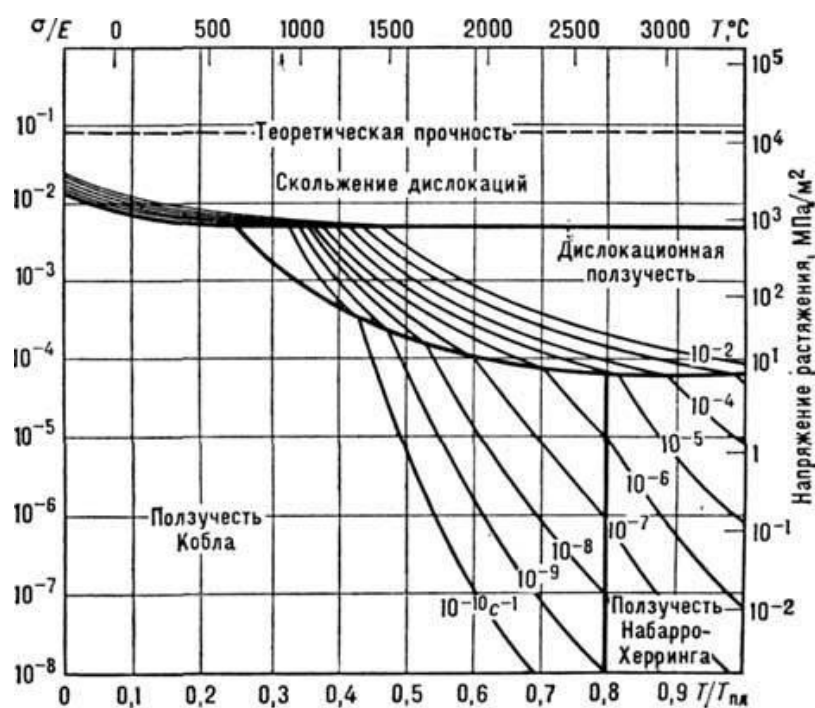


Рисунок 1.2- Карта механизмов деформации при ползучести вольфрама (средняя величина зёрен 10 мкм) [48]

При температурах ($T/T_{пл} < 0,2$), когда диффузионные процессы подавлены, одним из механизмов может быть преодоление сопротивления движению дислокаций со стороны внутренних напряжений кристаллической решетки ($S_{вн}$ Пайерлса – Набарро). В области температур (0,2-0,5) $T/T_{пл}$ деформация определяется тем, что скольжение дислокаций тормозится другими дислокациями, которые пронизывают плоскости скольжения. Переход расщеплённых дислокаций с одной плоскости на другую в результате поперечного скольжения требует термической активации [48].

В соответствии с диаграммой ползучести (см. рисунок 1.1а) эти условия соответствуют областям обратимой ползучести, при которой после снятия напряжения деформация с течением времени исчезает (см. рисунок 1.1б), и логарифмической ползучести, реализуемой за счет перемещения дислокаций при температурах ниже температуры возврата, и для большинства металлов и сплавов описываемой уравнением:

$$\varepsilon = a \ln t + b \quad (1),$$

где a и b – константы материала [41,42]. Обратимая и низкотемпературная (логарифмическая) ползучесть не опасны для реальных конструкций, так как существенной деформации не происходит даже при длительных сроках эксплуатации ввиду малых значений величины деформации и быстрой их стабилизации во времени [44].

В области высокотемпературной ползучести имеет место снижение механических свойств из-за изменения структуры сплава вследствие протекания механизмов возврата и рекристаллизации. Скорость высокотемпературной ползучести описывается уравнениями [44]:

$$v_{п.} = d\varepsilon/dt = At^{-n} \quad (2),$$

где $v_{п.}$ – скорость ползучести; ε – деформация; t – время; A – константа материала; значение n близко к $2/3$ для стадии неустановившейся деформации;

$$v_{п. \text{ уст.}} = K_0 \exp(-Q/kT) \quad (3),$$

где K_0 – константа, зависящая от напряжения; Q – энергия активации ползучести; k – постоянная Больцмана; T – температура, K для стадии установившейся деформации при постоянной температуре (см. рисунок 1.3а);

$$v_{п. \text{ уст.}} = A\sigma^n \quad (4),$$

где A – константа, σ – приложенные напряжения; n – лежит в пределах $1...4$ для стадии установившейся деформации при постоянном напряжении (рисунок 1.3б).

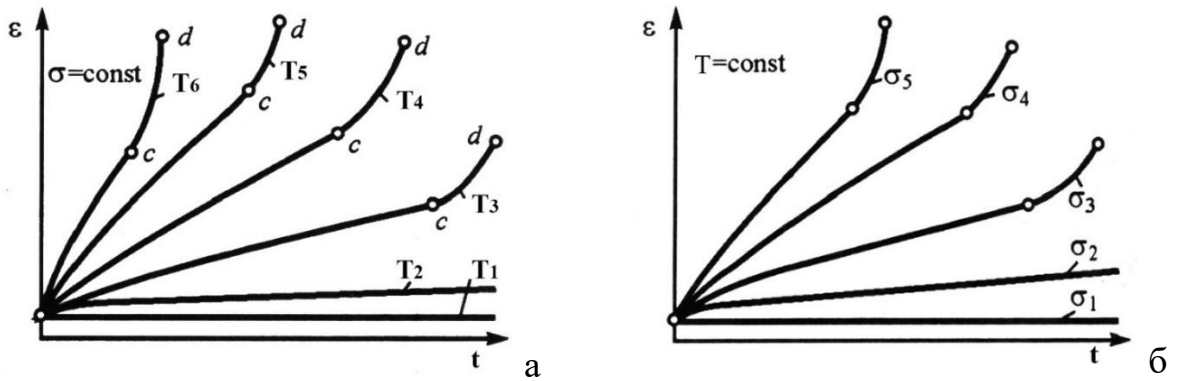


Рисунок 1.3 - Зависимость ползучести от температуры $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$ (а) и напряжения $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3 < \sigma_4 < \sigma_5$ (б) [47]

При $T/T_{пл} > 0,5$ ползучесть материала зависит также от диффузионных процессов возврата. Диффузионная ползучесть, называемая ползучестью Кобла, определяется диффузией по границам зерен. В области температур $(0,8-0,9) T/T_{пл}$ ползучесть определяется направленным диффузионным переносом атомов к поперечным границам и встречному потоку вакансий к продольным границам зерна, что приводит к удлинению зерна в продольном и сокращению в поперечном направлении. Форма зерен изменяется в результате самосогласованной диффузионно-вязкой деформации по границам зерен, обеспечивая тем самым сохранение сплошности материала [44,48].

Основными факторами, определяющими сопротивление высокотемпературной ползучести, являются силы межатомной связи, энергия активации (Q) и коэффициент диффузии (D) основного металла:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (5),$$

где, D_0 – множитель, зависящий от сил связи между атомами кристаллической решетки и определяющий энергию самодиффузии вещества; Q - энергия активации процесса диффузии; R - газовая постоянная, T – температура, К [49-55]. Жаропрочность материала тем выше, чем меньше диффузионная подвижность атомов (D_0), и больше энергия активации Q процесса диффузии. В условиях длительной эксплуатации при высоких температурах вследствие ползучести происходит релаксация напряжений [44, 56].

Высокотемпературная деформация протекает, в основном, по механизму зернограницного проскальзывания, поэтому границы зерен являются важным структурным элементом, влияющим на жаропрочность материала. Тройные стыки зерен, наличие на границах зерен примесей, не связанных когерентно с матрицей, сегрегаций примесей и скоплений микропор являются концентраторами напряжений и источником зарождения трещин [18,42-44,47].

Следовательно, важным условием повышения жаропрочности сплавов является легирование сплава элементами, увеличивающими силы межатомных связей и укрепление границ зерен, и снижение содержания в сплаве примесей, ослабляющих границы зерен.

1.1.2 Работоспособность в условиях термоциклирования

Термокаталитические двигатели коррекции орбиты, стабилизации и ориентации космических аппаратов работают в импульсном режиме, количество включений составляет от 60000 до 180000 циклов за период службы в течение 7-10 лет. Длительность импульса составляет от нескольких микросекунд до 10-15 минут. Причиной отказа чаще всего является потеря образование и распространение трещины в материале под воздействием внутренних напряжений в металле вследствие неоднородности градиента температуры [40, 57]. При термоциклировании наблюдается тенденция к усилению ползучести и ускорению разрушения (рисунок 1.4) [41]. Критерием оценки термической стойкости материала служат механические свойства при рабочих температурах, число теплосмен или время до появления первых трещин или изменения формы в результате деформации или коробления детали [58]. То есть, надежность материалов в условиях термоциклирования определяется превышением значений их пределов прочности и/или текучести величины термических напряжений, возникающих в процессе эксплуатации.

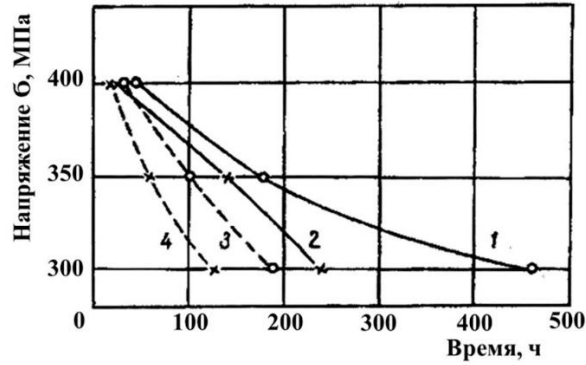


Рисунок 1.4- Зависимость времени до разрушения (1, 2) и появления трещин (3, 4) от величины напряжения при постоянном (1, 3) и циклическом нагружении (2, 4). Сплав ХН77ТЮР; 750°C [41].

Величина термических напряжений в общем виде определяется формулой (6) [57]:

$$\sigma = \pm \alpha E \Delta T / (1 - \mu) \quad (6),$$

где: α — температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР); E — модуль упругости; ΔT - градиент температур; μ — коэффициент Пуассона.

Сравнение физико-механических свойств хрома и никеля (таблица 1.2) показывает, что ТКЛР и коэффициент Пуассона хрома ниже, чем у никеля, теплопроводность и температуропроводность этих металлов практически равнозначны, а модуль упругости хрома выше модуля упругости никеля. Вследствие этого, при равном градиенте температур величина термических напряжений, возникающих в хrome, в 2,5 раза ниже, чем в никеле. Следовательно, при увеличении содержания хрома в хромоникелевом сплаве стойкость к термоциклированию хромоникелевого сплава будет повышаться.

Таблица 1.2 – Физико-механические свойства хрома и никеля [53,59,60]

Характеристики	Хром	Никель
Модуль упругости E , ГПа	288	196
ТКЛР, $\alpha \times 10^6 K^{-1}$	4,4	13,6
Коэффициент Пуассона, μ	0,21	0,33
$\alpha \times E / (1 - \mu) \times 10^{-6}$, ГПа K^{-1}	1604	3978
Теплопроводность λ , Вт/(м К)	88,6	94,1
Температуропроводность a , m^2/s	23,6	23,21
Предел прочности при 1100°C, σ_B^{1100} , МПа	85	35

Кроме того, сплавы, имеющие мелкозернистое строение структуры, характеризуются более высоким сопротивлением образованию и распространению трещин при термоциклировании [39, 57]

1.1.3 Жаростойкость

Материал деталей камер сгорания и термонагруженных деталей авиационных и ракетных двигателей должен обладать жаростойкостью [38,61]. Жаростойкость хромоникелевого сплава будет определяться стойкостью к окислению на воздухе при проведении стендовых испытаний и стойкостью при химическом взаимодействии с азотом – основным продуктом разложения топлива.

Принцип действия ТКД основан на термическом разложении рабочего тела (гидразин) в присутствии катализатора, содержащего в качестве каталитически активных составляющих рений, платину, иридий, другие материалы платиновой группы или их соединения, на азот и водород с выделением тепла. Первая стадия - экзотермическая:



Вторая стадия эндотермическая:



Полный распад гидразина происходит при температуре 360-380⁰С, однако, выделяющегося при этом тепла достаточно для нагревания продуктов разложения топлива до 927-1327⁰С (1200...1600К) [62].

Скорость окисления никеля в интервале температур 500-600⁰С составляет 10⁻³-10⁻¹ г/м² ч и увеличивается до 1-10 г/м² ч при повышении температуры до 700-800⁰С [63]. Наличие серы в среде продуктов разложения топлива снижает жаростойкость никеля с температур 800-900⁰С до температуры 550⁰С [58, 64]. Легирование хромом, преобразуя оксид никеля NiO в шпинель NiO·Cr₂O₃, повышает стойкость к коррозии сплавов на основе никеля. Жаростойкость никелевых сплавов обеспечивается при концентрации в нем хрома от 20 до 40% масс. [65,66].

При нагреве на воздухе и в среде кислорода окисление хрома начинается при достижении температуры 400-450°C, при этом образуется плотный оксид Cr_2O_3 , имеющий хорошую адгезию с металлом основы. Скорость окисления хрома в зависимости от температуры составляет: 0,007 (600°C), 0,014 (700°C), 0,02 (800°C), 0,06 (900°C), 0,1 (1000°C), 1 (1100°C), 1,15 (1200°C) г/м²-ч [9, 67]. Легирование хрома (валентность +3) элементами с более низкой валентностью, в частности никелем (валентность +2), приводит к повышению жаростойкости сплава [63]. Начиная с температуры 600-650°C, хром взаимодействует с газообразным азотом, образуя твердый раствор азота в хrome и нитрид хрома CrN , при повышении температуры скорость азотирования хрома и глубина диффузионного слоя увеличиваются. В процессе нагрева на воздухе при температуре 1200°C толщина азотированного слоя в среднем увеличивается со скоростью 0,002 мм/ч. Растворимость азота в хrome при высоких температурах почти в 100 раз выше растворимости кислорода в хrome, что дает возможность во время охлаждения нитридным частицам более интенсивно выделяться, образуя межзеренные игольчатые выделения на кристаллографических плоскостях определенной ориентации, которые значительно больше понижают пластичность по сравнению с межзеренными или глобулярными выделениями карбидов и окислов [18]. При температуре выше 1500°C нитриды хрома диссоциируют и азотирование прекращается.

Тугоплавкие металлы при температурах свыше 600°C образуют летучие оксиды с температурой плавления от 750°C, не препятствующие дальнейшему взаимодействию с окислительной средой: скорость окисления тугоплавких металлов, исключая хром, в интервале 700-800°C составляет 10⁻¹-10⁻³ (г/м²×ч) [19,57,61]. Поэтому, с точки зрения жаростойкости хромоникелевые сплавы являются более перспективными, чем сплавы на основе никеля и тугоплавких металлов.

1.2 Анализ современного состояния в области разработки и применения хромоникелевых сплавов и сплавов на основе хрома

Интенсивные целенаправленные работы по разработке и исследованию сплавов на основе хрома были осуществлены в 1940-х – 1980-х годах XX века в связи с необходимостью изыскания новых материалов с более высокими эксплуатационными температурами для повышения коэффициента полезного действия авиационных и ракетных двигателей.

В работе У.Д. Клоппа [18] представлен обзор физико-химического анализа хрома и влияния легирования на прочность и пластичность сплавов на его основе, разработанных в Австралии, Великобритании, США и других странах, и определены основные преимущества, проблемы и направления исследований. Преимущество хромовых сплавов перед никелевыми жаропрочными сплавами обусловлено более высокой температурой плавления и модулем упругости, а также более низким удельным весом и, как следствие, более высокой удельной прочностью. Хром имеет объемно центрированную кубическую (ОЦК) решетку и поэтому обладает более высокой скоростью самодиффузии и более низким сопротивлением ползучести, чем никель с плотноупакованной гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Вследствие более низкого температурного коэффициента линейного расширения, чем у никеля, хром обладает более высоким сопротивлением термической усталости при циклическом нагреве. Главными недостатками хрома являются почти полное отсутствие пластичности ниже температуры вязко-хрупкого перехода (150°C у нелегированного рекристаллизованного хрома промышленной чистоты) и сильное охрупчивание в результате взаимодействия с азотом на воздухе при высоких температурах. Высокое давление пара хрома создает некоторые трудности во время плавки и вакуумного нагрева, например, в космических условиях, однако в обычных условиях нагрева на воздухе оно не является помехой.

Направлениями перспективных разработок в этой области являются дальнейшее повышение высокотемпературной прочности хрома и увеличение ударной вязкости сплавов на основе хрома при низких температурах, которые можно достигнуть различными методами легирования за счет упрочнения твердого раствора и применения дисперсионного твердения (необходимо установить оптимальную упрочняющую фазу и ее оптимальное количество) при условии получения оптимальной морфологии второй фазы благодаря оптимизации технологических параметров процессов выплавки и термической обработки, разработка и применение покрытий для защиты хрома от охрупчивания при окислении и загрязнении азотом.

Исследованиями влияния на твердорастворное упрочнение хрома легированием тугоплавкими металлами (W, Ta, V, Mo, Nb, Re, Zr) установлено, что элементы замещения, входящие в твердый раствор, позволяют увеличить высокотемпературную прочность хрома более, чем в три раза (рисунок 1.5), при этом оказывая отрицательное влияние на пластичность хрома при низких температурах (рисунок 1.6).

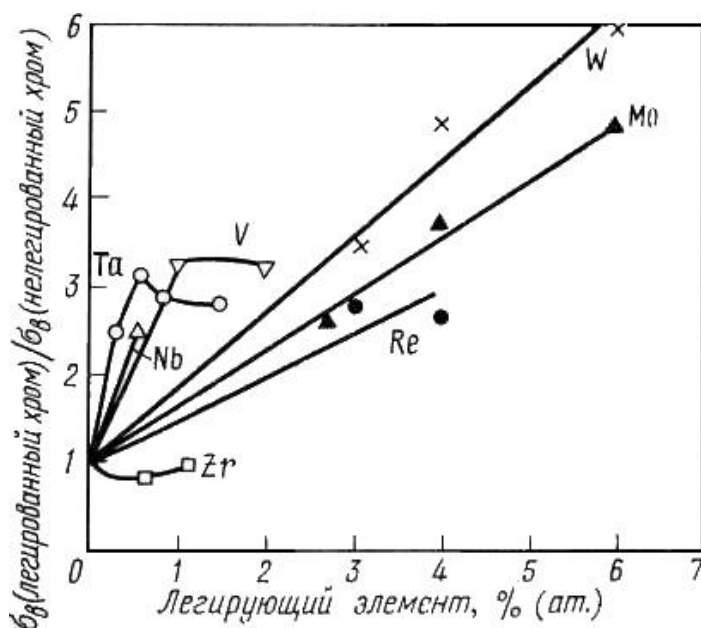


Рисунок 1.5 - Влияние примесей замещения на прочность хрома в интервале 980-1320°C [18]

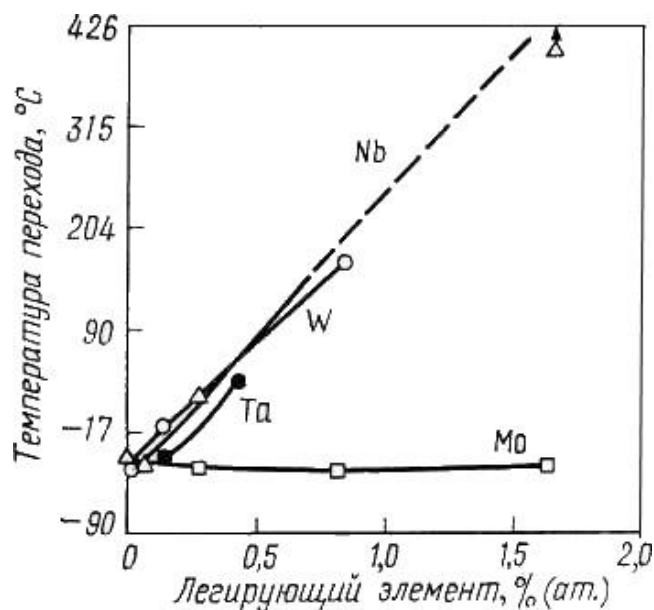


Рисунок 1.6 - Влияние примесей замещения на температуру вязкохрупкого перехода хрома [18].

Наиболее сильными упрочнителями являются вольфрам и молибден, образующие с хромом непрерывные твердые растворы. Вольфрам более эффективен, чем молибден и оба эти элемента эффективнее рения. Молибден оказывает незначительное влияние на температуру хладноломкости хрома, но он охрупчивает хром почти так же, как и вольфрам. Эффект упрочнения хрома танталом, ниобием и ванадием наблюдается при содержании легирующих элементов в сплаве до 1% (ат). Цирконий является разупрочнителем.

Эффективность дисперсионного упрочнения карбидами, боридами и нитридами оценена по результатам интерполированных и экстраполированных значений 100-часовой длительной прочности (рисунок 1.7) [18]. Самым высоким упрочняющим эффектом обладают карбиды и бориды тантала, несколько ниже – бориды и карбиды ниобия, карбид титана. Наименьшим упрочняющим эффектом обладают диборид гафния, нитрид титана и карбид циркония.

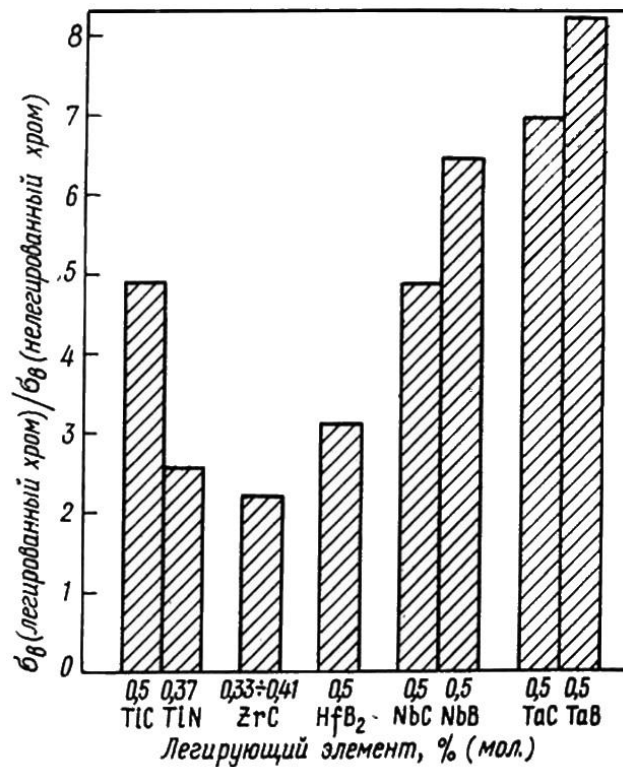


Рисунок 1.7 – Влияние частиц второй фазы, выделившейся при старении, на сопротивление ползучести хрома [18].

Основными легирующими элементами большинства отечественных и зарубежных промышленных сплавов на основе хрома служат V, Ti, Ni, Fe, Zr, W, Mo, Hf, Ta, РЗМ (La, Ce, Y). Сплавы имеют температуру плавления от 1350⁰С до 1900⁰С, сравнительно невысокую плотность (7,2-8,0 г/см³), низкий коэффициент линейного расширения – 4,4-9,6×10⁻⁶ 1/⁰С (в интервале температур 20-1000⁰С), модуль упругости - 286 ГПа, теплопроводность - 84 Вт/м ⁰С (при температуре 100⁰С), высокую кратковременную и длительную (в течение 100 ч) прочность в диапазоне температур 1000-1100⁰С (соответственно 240-250МПа и 100-120 МПа) и практически не окисляются на воздухе и в продуктах сгорания топлива до температур 1200-1350⁰С [8-10,13,17,26,68,69]. По прочностным свойствам при температурах 1100-1200⁰С сплавы на основе хрома занимают среднее положение между жаропрочными сплавами на основе железа, никеля и сплавами на основе тугоплавких металлов (Nb, Mo, W) [18,26,68,69].

Легирование железом и никелем способствует повышению пластичности и, как следствие, повышению технологичности при обработке давлением, но вместе

с тем, приводит к понижению рабочей температуры сплава. Повышение жаропрочности сплавов на основе хрома обеспечивают за счет легирования тугоплавкими металлами (W, Ta, Mo, Nb, Hf, Re, Zr, V, Y) в количествах, не превышающих их растворимость в твердом растворе хрома [18]. С целью снижения вредного влияния примесей внедрения сплавы дополнительно легируют малыми добавками активных металлов: Zr, Hf, V и La очищают матрицу хрома от азота, образуя нитриды, Nb, Ta, Ti и Zr хорошо связывают углерод, а Ti, Zr, V и La очищают хром от кислорода. Добавки Zr, Ti, Nb, Ta в малых количествах существенно увеличивает температуру рекристаллизации хромового сплава, тогда как вклад других элементов (Mo, W, Fe, B и др.) невелик; легирование сплава Ti, Zr, V, Hf, PЗМ снижают температуру хладноломкости и повышают низкотемпературную пластичность за счет рафинирующей очистки хрома от примесей внедрения.

1.2.1 Конструкционные сплавы на основе хрома

К малолегированным конструкционным сплавам на основе хрома относят хром высокой чистоты ВХ1, сплавы ВХ1И, ВХ2, ВХ2И, ВХ2У, ВХ2К (Россия) и М-142, М146 (США) (таблица 1.3) [5, 9, 13, 38,70, 71].

Таблица 1.3 – Химический состав малолегированных сплавов хрома

Марка сплава	Легирующие элементы (масс.%)								Примеси		
	Cr	Ti	V	Y	Ta	Zr	La	B	C	O	N
ВХ1	основа	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02-0,04	0,02-0,04
ВХ1И	основа	-	-	0,3-1,0	-	-	-	-	-	<0,8	-
ВХ2	основа	0,1-0,2	0,1-0,35	-	-	-	-	-	-	-	-
ВХ2И	основа	0,1-0,2	0,1-0,35	0,3-1,0	-	-	-	-	<0,01	<0,03	<0,005
ВХ2У	основа	-	1,0-2,0	-	-	-	-	-	<0,03	<0,05	<0,04
ВХ2К	основа	-	0,3-1,0	0,2-1,0	0,1-0,2	-	0,2-1,0	0,02-0,88	<0,03	<0,05	<0,04

Отличительная особенность механических свойств сплавов ВХ1И, ВХ2, ВХ2И, ВХ2У, ВХ2К - невысокие прочностные свойства в интервале температур 20-1000⁰С; низкая ударная вязкость при комнатной температуре $\approx 19,6$ кДж/м² (0,2 кгс м/см²), рост ударной вязкости при нагреве до температуры 700⁰С, достигая значения 1,47 МДж/м², с последующим снижением до 196 - 294 кДж/м² в интервале температур 1000-1200⁰С (таблица 1.4). Сплав ВХ-1И непластичен до 150-200⁰С [5, 9, 38, 68,70-72].

Таблица 1.4 – Механические свойства малолегированных сплавов хрома

Марка сплава	Плотность, г/см ³	НВ	T, ⁰ С	E, ГПа	Б _в , МПа	Б _{0,2} , МПа	δ, %	КСУ, кДж/м ²	σ ¹⁰⁰ , МПа	
ВХ1	7,2	100	20	280	250-290	180-200	2-4	98		
			800	220	170-190	100-105	60-85	392-490	80	
			1000	190	70-90	40-43	60-80	245-343	15	
			1200		35-40		30	196-294	12	
ВХ1И			20		270-300	190	3-5	98		
			1200		80		30	245		
			1500		13		20	196		
ВХ2			130	100	20		350	240	3-5	98
		1200				130		40	245	
		1500				20		30	196	
ВХ2И		20			287	320-380	220-260	2-4	2	-
		800			243	260-280	180-200	30-40	400-500	90
	1000	220			160-200	100-120	30-40	196-294	60	
	1200			120-150	-	30-40	196-294	40		
	1500			40-60	-	20-30	147-196	20		
	ВХ2У,К	100						98		

В процессе нагрева при температуре от 350⁰С начинается окисление сплавов ВХ-1, ВХ-И, ВХ-2 с образованием оксида Cr₂O₃, при температуре выше 700⁰С сплавы ВХ-1, ВХ-2 взаимодействуют с атмосферным азотом, образуя нитриды хрома, которые снижают пластичность сплавов. Микротвердость нитридов хрома в зависимости от различных факторов находится в пределах от 9800 до 24500 МПа. Легирование иттрием в количестве 0,3-1,0% масс. повышает жаростойкость сплавов ВХ-1и ВХ-2 (привес массы образцов сплавов не превышает 0,3 г/м² ч после 100 часов нагрева на воздухе при температуре 1300⁰С) и практически предотвращает азотирование сплавов, или оно незначительно [68,73].

Механические свойства сплавов ВХ-2У и ВХ-2К сравнимы с механическими свойствами сплава ВХ-2И (см. таблицу 1.4) [5].

Сплавы ВХ-1, ВХ-2И, ВХ-2У, ВХ-2К рекомендованы для изготовления малонагруженных узлов, работающих без защитных покрытий кратковременно при температурах до 1500°C, длительно - до 1200°C. Детали из сплавов хрома успешно работают в условиях стационарного теплового режима, отсутствия ударных нагрузок и в агрессивных средах - детали и узлы химических установок, газотурбинных двигателей, нагревательных печей, внутренние каналы установок для нефтеперерабатывающей промышленности, чехлы термопар [8, 70]. В случае работы деталей при температурах выше 1000°C в окислительной атмосфере и невозможности использования сплавов, требующих поверхностной защиты от эрозионного воздействия рабочей среды) сплавы на основе хрома могут оказаться единственно пригодным конструкционным материалом, допускается использование сплавов при температуре эксплуатации до 1800°C в изделиях разового действия с ресурсом до 15с [5, 8, 9,7 2].

Сплавы системы Cr-Fe

Хром и железо образуют непрерывный ряд твердых растворов: (α Fe-Cr) в области 815°C-Т_c, низкотемпературная фаза σ (FeCr) и ограниченная область твердого раствора на основе γ Fe (рисунок 1.8) [74]. Сплавы системы Cr-Fe с содержанием до 25% Fe имеют только твердорастворное упрочнение [75], при легировании хрома железом до 9,5-15% масс. понижается скорость ползучести. Сплав Cr – 40% Fe имеет прочностные характеристики при комнатной температуре $\sigma_B=902$ МПа, $\sigma_{0,2}=628$ МПа, хорошее соотношение прочности и пластичности при высоких температурах ($\sigma_B^{1000C} = 230$ МПа, $\psi=76\%$), высокую стойкость против газовой коррозии и коррозии во многих жидких и агрессивных средах [76, 77]. Для повышения жаропрочности в сплавы вводятся дополнительно Ta, Nb, Mo, W, V. Из тройных сплавов наименьшую скорость ползучести при 800 °C показал сплав Cr-10Fe-(5-10) Ta. Общая деформация сплава за 100 часов – около 0,25%. Высокая

прочность сплава объясняется образованием твердого раствора и сетки эвтектики перлитного характера. При замене Ta на Nb принципиальный характер микроструктуры сохраняется, но сплавы Cr-Fe-W (или Mo, V) обладают меньшими прочностными характеристиками, чем сплав с Ta [78-79].

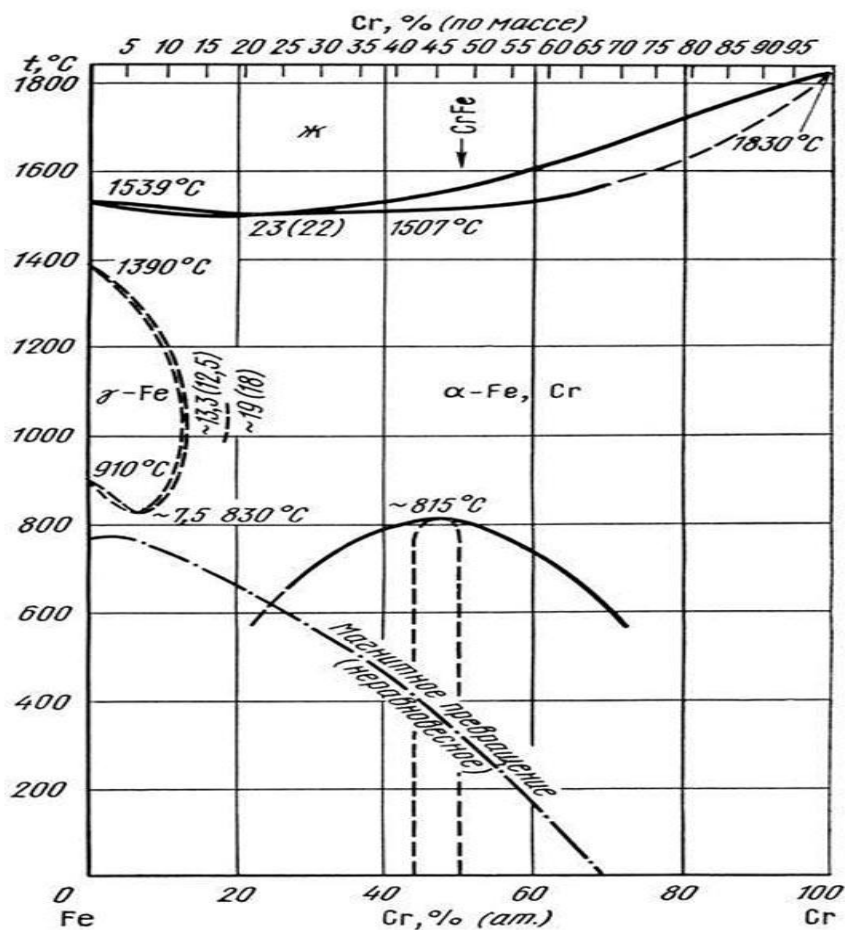


Рисунок 1.8 – диаграмма состояния Fe-Cr [74].

Сплавы системы Cr- Mo –Fe

Двойные сплавы Cr-Mo выше 880°C образуют непрерывный ряд твердых растворов (рисунок 1.9) [80]. Повышение содержания молибдена сопровождается понижением характеристик пластичности и повышением прочности. Сплавы этого типа не пластичны при 20°C и не могут быть деформированы при высоких температурах.

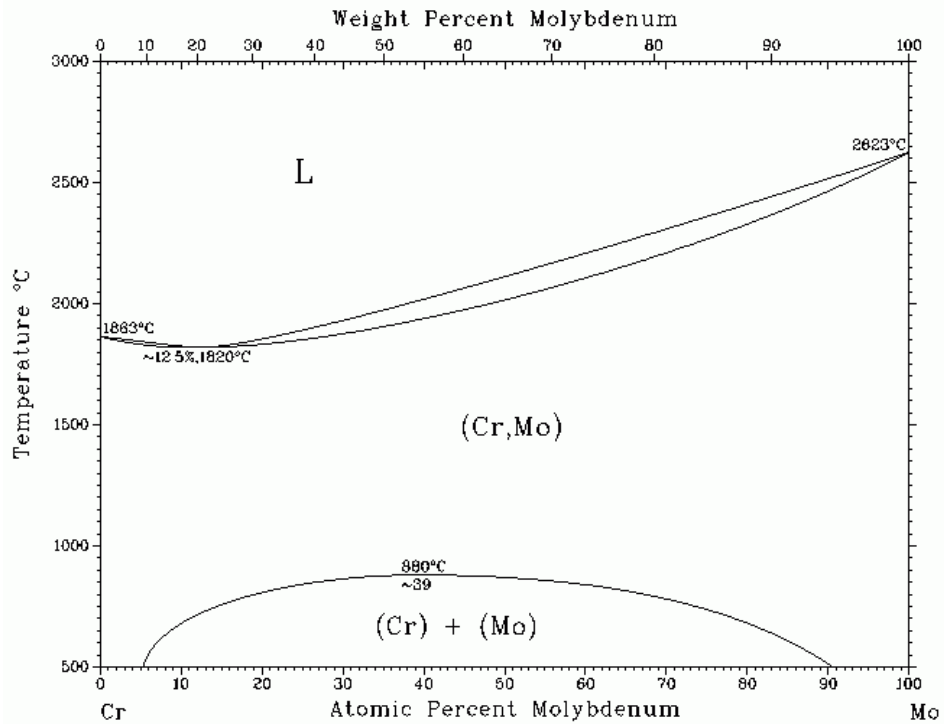


Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния Cr-Mo [80]

Сплав Cr-7,1Mo-2,0Ta-0,09C (C1-41, США), полученный упрочнением твердого раствора молибденом и дисперсионным упрочнением карбидами и фазой Лавеса Cr_2Ta , имеет 100 часовую длительную прочность при температуре 1100°C на уровне $\sigma_{100}^{1100} = 120\text{-}130$ МПа [18]. Сплав Cr-25Mo-15Fe при температуре 980°C и напряжении 160 МПа показал время до разрушения 100ч., а при 870°C и напряжении 256 МПа – более 1700ч. Отмечено, что по сочетанию характеристик прочности и пластичности наиболее обещающие сплавы лежат в области тройной диаграммы между точками Cr-25Fe-15Mo и Cr-15Fe-25Mo. При увеличении концентрации углерода выше 0,03% в сплаве образуются первичные карбиды типа Cr_{23}C_6 , после старения выделяются более дисперсные карбиды этого типа. Сплав Cr-(10-15) Mo-(2-10) Nb-3W-0,02Ce-0,2B (BX5, Россия) характеризуется высокой жаростойкостью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах, низкой скоростью ползучести при температурах до 1300°C , имеет достаточно высокие прочностные свойства при температурах 1000 - 1300°C (таблица 1.5). Сплав не деформируется, так как обладает низкой пластичностью вплоть до температуры 1300°C , детали изготавливают методом точного литья [68].

Таблица 1.5 – Теплофизические и механические свойства сплава ВХ5 [68]

Плотность, г/см ³	T, °C	λ , кал/см сек °C	ТКЛР, α 10 ⁶ 1/°C	НВ, МПа	Бв, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
7,9-8,3	20	0,21	8,1	250			
	1150	0.13	12,8		200-250	120	2-4
	1300				60	20-22	6
	1500				30-35	8-10	12

Сплавы системы Cr-W

Хром и вольфрам неограниченно растворимы друг в друге при высоких температурах и ограниченно – при температуре ниже 1677°С (рисунок 1.10). В системе Cr-W полная взаимная растворимость наблюдается не во всем температурном интервале. При температуре ниже 1500°С существует значительная область ограниченной растворимости. Легирование хрома вольфрамом проводится с целью повышения прочности сплава при высоких температурах, эффект упрочнения твердого раствора прямо пропорционален разнице в атомных радиусах растворителя (хром) и растворяющейся добавки (вольфрам). Растворимость W в хrome при 1000°С составляет 20% масс., а растворимость хрома в вольфраме W - 4%.

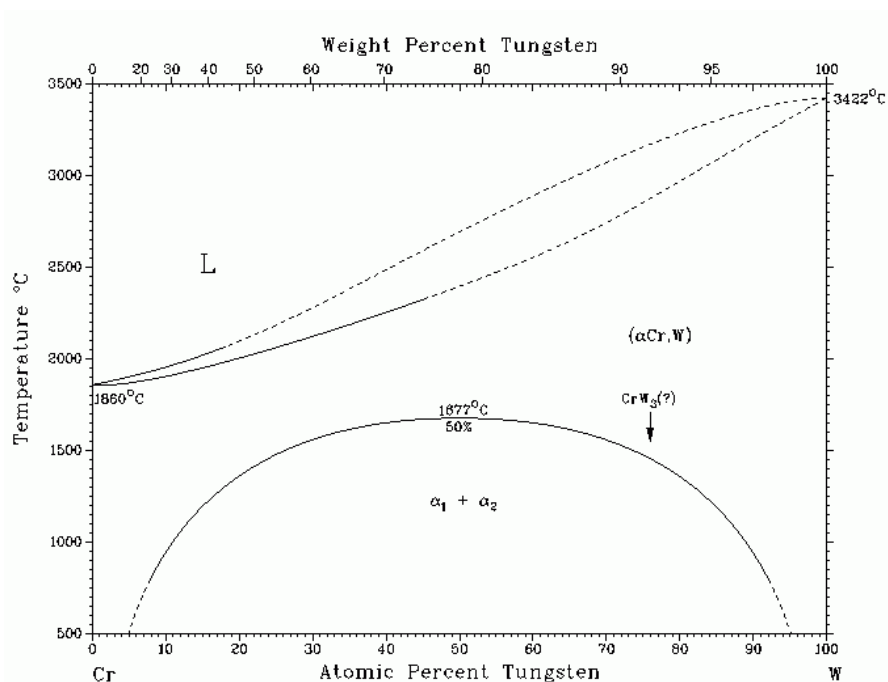


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния Cr-W [80]

Сплав Cr-7,5W-0,8Zr-0,2Ti-(0,05-0,15) Y-0,1C (С207, США) имеет 100 часовую длительную прочность 140 МПа при температуре 1000 и 60 МПа при температуре 1200 °С, характеризуется низкой пластичностью при температуре до 200°С [18]. Сплав сохраняет достаточно высокие прочностные свойства до температуры 1050°С (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Механические свойства сплава С207 [18]

T, °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_{100} , МПа
20	569	510	1-2	
200	588	432	2-4	
400	570	461	17-21	
1000				140*
1050	343	314	17-21	
1093				94
51200				60*

Сплавы системы Cr-Ta

Диаграмма состояния Cr-Ta в отличие от трех предыдущих характеризуется присутствием высокотемпературных фаз Лавеса вплоть до температуры солидуса (рисунок 1.11) [74, 80].

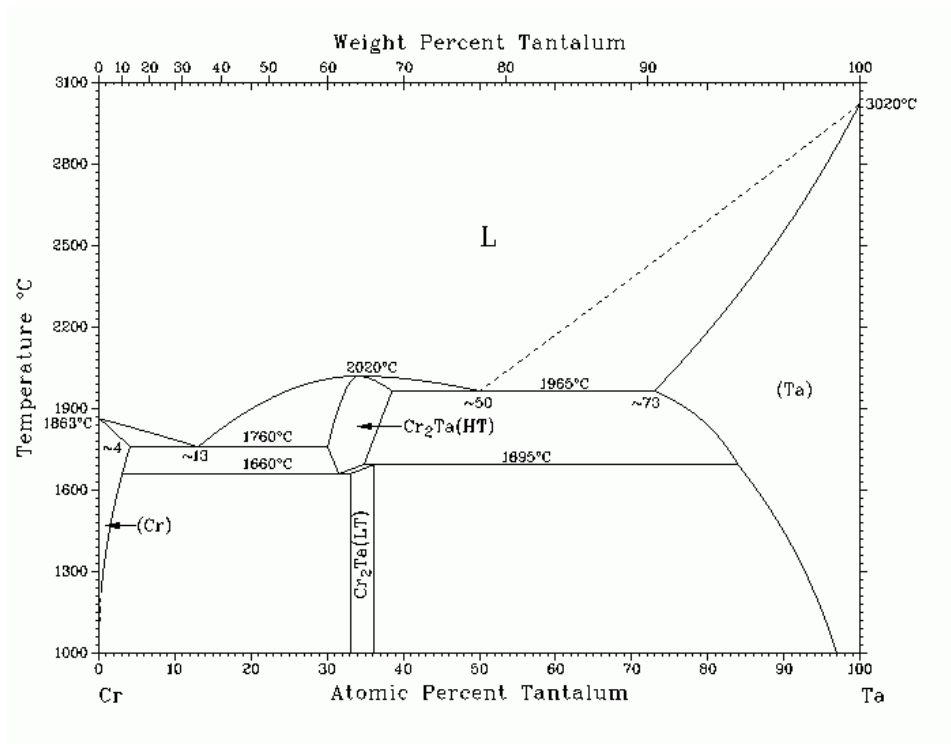


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния Cr-Ta [80]

Упрочнение фазами Лавеса является наиболее эффективным дисперсным упрочнением сплавов хрома [18,20-22,81-83]. Образующиеся в процессе эвтектической кристаллизации тонкоразветвленные пластинчатые или волокнистые тугоплавкие фазы внедрения увеличивают прочностные характеристики сплава при комнатной и при повышенных температурах [84]. Интерметаллидные фазы Cr_2M , и в частности, Cr_2Ta , являются своеобразным геттером для азота (рисунок 1.12), что представляется важным фактором возможности повышения технологичности сплава [20]. Однако дисперсноупрочненным сплавам на основе хрома свойственна низкая пластичность, что сдерживает использование этих сплавов в качестве конструкционных материалов [22,81].

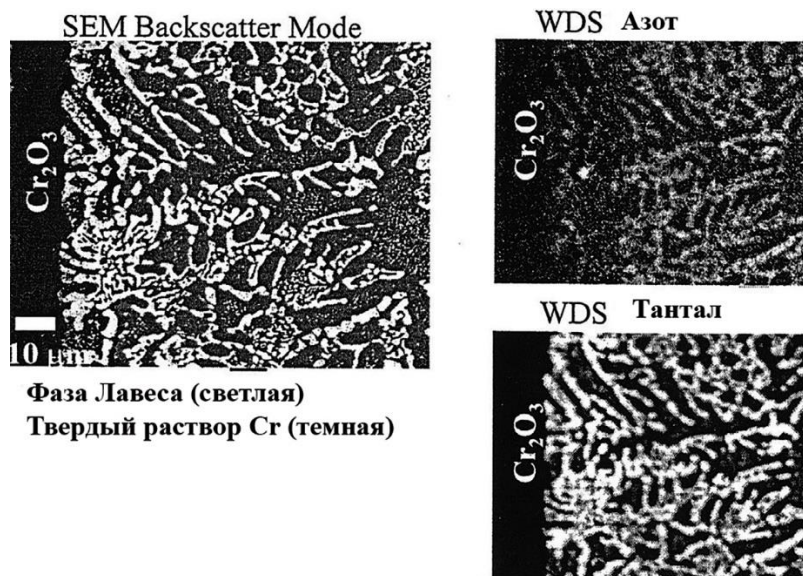


Рисунок 1.12 – Микроструктура сплава Cr=9,5% Ta после выдержки на воздухе при температуре 1100°C в течение 120 часов [20].

Сплав Cr-(6-10) Ta-5Mo-0,5Ti-(0-3,0) Si-(0,1-0,2) La и/или Ce (ат. %) – один из сплавов нового класса высокопрочных, стойких к окислению и коррозии, упрочненных фазами Лавеса Cr_2Ta (эвтектическая точка плавления 1600-1750 °C) для работы при температуре 1000 - 1300°C [20]. Молибден добавлен для придания прочности твердому раствору, титан, кремний, лантан и церий снижают окисление и газопоглощение, фаза Лавеса диспергирована. Механические свойства: $\sigma_B = 350$ МПа при температуре 1200°C, вязкость разрушения при комнатной температуре

15-20 МПа·м^{1/2}. Добавка железа в эвтектический сплав Cr-Cr₂Ta повышает ударную вязкость с 12-14 до 18-21 МПа м^{1/2}. Предел текучести при повышенной температуре уменьшается, но сохраняет значение более 250 МПа при 1000°C [21]. Сплав Cr-1,7Ta-0,1Y-0,1B (IM-15, США) в отличие от сплавов C-207 и C1-41 упрочняется только дисперсными частицами TaB, образующимися в процессе отжига при температуре 1540°C с последующим старением при температуре 1150°C. Этот сплав превосходит сплавы C-207 или C1-41 по значениям сопротивления ползучести, температура перехода от хрупкого разрушения к вязкому при ударных испытаниях после рекристаллизации (1320°C) равна 327°C [18]. Сплав Cr-0,5-7%Ta-0,01-1%B-0,1-5%Y или Ce – жаропрочный сплав с недостаточной технологичностью. Для повышения технологичности при выплавке и деформации рекомендованы замена тантала на 0,5-5%V и 0,15-8%Ti и дополнительное введение 0,03-0,5% азота [85]. В результате температура перехода сплава от хрупкого разрушения к вязкому снижается до 40°C. Сплав Cr-2Ta-0,1Ti-0,5Si (ат. %) считают перспективным для лопаток газовых турбин - он имеет удовлетворительные свойства при испытании на ползучесть при температуре 1000-1050°C, а также хорошую пластичность при комнатной температуре. Опытные сплавы Cr-2,0Ta-0,1Ti («Е», Австралия) и Cr-2,0Ta-0,5Re («Н», Австралия) испытаны в составе турбины авиационного двигателя. Кованые лопатки турбины из сплавов «Е» и «Н» выдержали 9 часов испытаний при температуре 1025°C, что на 140°C выше, чем самый прочный современный сплав на никелевой основе [18]. В сплаве образуются силициды Cr₃Si, Cr₅Si₃ с температурами плавления соответственно 1710°C и 1597°C.

Легирование сплава Cr-Ta рением (1,0-6,0) % масс. [86] или рутением (0,5-5,0) % масс. [87] способствует снижению температурного коэффициента линейного расширения до $1,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ при сохранении его стабильности в интервале температур от минус 50 до плюс 70 °C и повышению пластичности. Хром с рением образуют σ -фазу Cr₂Re₃ и широкие области твердых растворов (Cr) и (Re) (рисунок 1.13а). Твердый раствор Re в Cr имеет максимальное содержание Re около 36 %

при 1500 °С [75]. Хром с рутением также образуют в твердом состоянии σ -фазу на основе соединения Cr_2Ru (30-38% ат. Ru), фазу Cr_3Ru (25-31,5% ат. Ru), существующую в очень узком интервале температур, и широкие области твердых растворов (Cr) и (Ru) (рисунок 1.13б). Твердый раствор Ru в Cr имеет максимальное содержание Ru около 32 % при эвтектической температуре [75]. Это позволяет использовать Re и Ru в широком диапазоне концентраций для твердорастворного упрочнения.

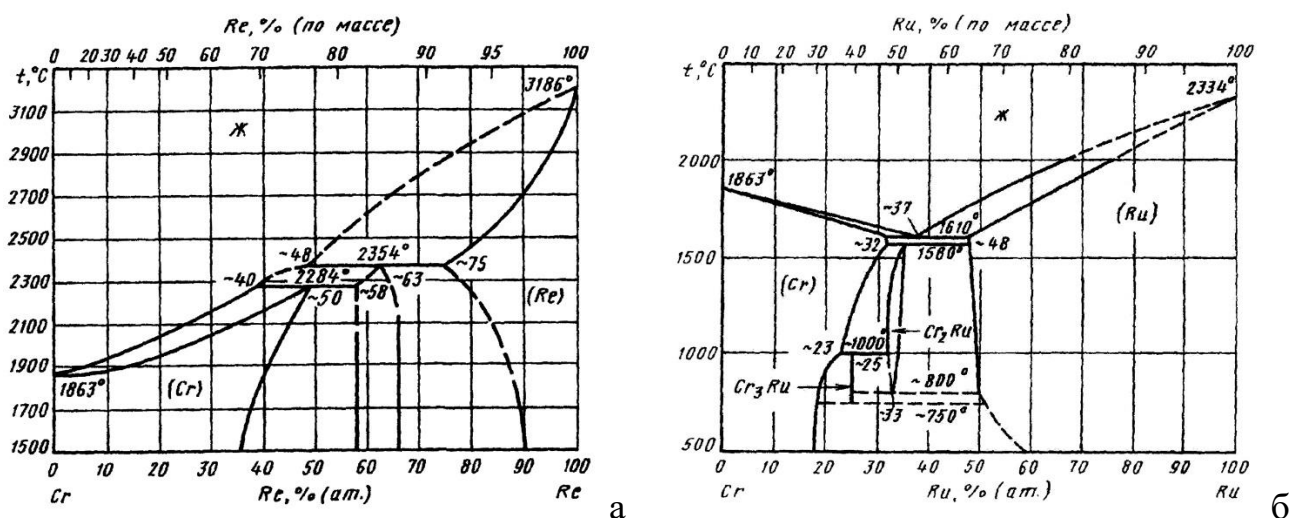


Рисунок 1.13 – Диаграммы состояния Cr-Re (а) и Cr-Ru (б) [74]

Сплавы системы Cr-Zr-V-Y (Ti, Hf)

Введение в хром до 0,5-1,0% (ат.) титана, циркония, тантала и других металлов IIIA и VA групп повышает высокотемпературную прочность хрома за счет образования дисперсных тугоплавких карбидов, нитридов, боридов, что также приводит одновременно к повышению низкотемпературной пластичности и снижению температуры хладноломкости хрома и его сплавов: введение 0,35% масс титана в сплав системы Cr-V-B после отжига 1400°C; 50ч. обеспечивает снижение температуры хладноломкости с 270°C до 100°C [73].

Введение методом порошковой металлургии в сплав хрома 3% дисперсных частиц ThO_2 снижает температуру хладноломкости чистого хрома с 140°C до 15°C в деформированном и до 50°C в рекристаллизованном состоянии [73]. Введение в сплав хрома дисперсных частиц оксида магния повышает эффект упрочнения за

счет образования шпинели $MgCr_2O_4$ при взаимодействии MgO с оксидом хрома, содержащимся в сплаве, а также удаляется азот из хромовой матрицы за счет поглощения его оксидом магния. Сплав Cr-6 MgO -0,5Ti («Cr-30», США) имеет высокие технологические характеристики – температура хладноломкости T_x от -26 до +12°C, значения относительного удлинения при комнатной температуре составляют 15-25 %; при температуре 1000-1100°C - 30-40%. Однако, характеристики длительной прочности сплава очень низки ($\sigma_{100}^{980} = 25$ МПа, $\sigma_{100}^{1090} = 17,5$ МПа)], что значительно ниже, чем для низколегированного сплава ВХ-2И ($\sigma_{100}^{1000} = 60$ МПа, $\sigma_{100}^{1200} = 40$ МПа) [5,18,68,73]. Повышение длительной прочности до $\sigma_{100}^{980} = 60$ МПа на сплаве «Cr-90» и $\sigma_{100}^{980} = 195$ МПа на сплаве «Cr-90S», легированных 3% MgO обеспечивается дополнительным легированием 2,5% ванадия и 0,5% кремния («Cr-90») и 2,5% ванадия, 1,0% кремния, 2,0% тантала и 0,5% углерода («Cr-90S») [18,73]. Однако, эти сплавы по высокотемпературной длительной прочности значительно уступают сплавам С-207 и С1-41.

Наиболее высокопрочными являются сплавы хрома, упрочненные тугоплавкими карбидами титана, циркония и ниобия, бориды тантала, ниобия и другими тугоплавкими фазами внедрения в различных комбинациях, наименьшим упрочняющим эффектом обладают ZrC и HfB_2 . Легирование карбидами, бориды и карбоборидами приводит к повышению σ_{100}^{1150} в 15—20 раз по сравнению с нелегированным хромом и его низколегированными сплавами, пластичными при низких температурах (типа Cr-30 и ВХ-2И) [18,73]. Все эти сплавы обязательно дополнительно легируются небольшими (0,3-0,7% масс) присадками иттрия или других РЗМ, что обеспечивает их раскисление и денитрирование. Так, легирование лантаном сплава Cr-TaC значительно повышает его жаропрочность и пластичность: предел прочности при 820°C сплавов, содержащих 0,1% La, составляет 427 МПа. Легирование лантаном увеличивает пластичность и вязкость разрушения сплава Cr-TaC: при 1100°C относительное удлинение сплава достигает ~ 200 %, доля хрупкого излома при этом резко уменьшается, а предел прочности почти вдвое превышает прочность нелегированного эвтектического сплава [84]. По

данным Е.М. Савицкого и В.Ф. Тереховой [88], добавки РЗМ (Y, Ce и др.) оказывают существенное влияние на структуру и механические свойства хрома – измельчают зерно, увеличивают пластичность и прочность при растяжении и сжатии, снижают температуру перехода в хрупкое состояние на 100-150°C, повышают стойкость к окислению и температуру рекристаллизации. Сплав Cr-0,3% Y – 2,4% Ti – 0,5% Zr – 0,5% C показал возможность упрочнения сплава путем создания карбидной фазы при взаимодействии добавок Ti и Zr с C. Микроструктура сплава представляет собой мелкие зерна с многочисленными выделениями дисперсной фазы, являющейся сложным карбидом (Ti, Zr) C с ГЦК - решеткой. Уровень механических свойств сплава при 200°C составляет: $\sigma_B = 442$ МПа; $\sigma_{0,2} = 441$ МПа; $\delta = 0,5\%$. Сплав показал значения длительной прочности при температуре 1095°C выше, чем у жаропрочных никелевых сплавов. На сплавах Cr-2,4Ti-0,35Zr – 0,32C (M-142, США) и Cr-2,6Ti-0,45Zr-0,55C (M-146, США) достигнуты высокие значения длительной прочности (M-142 - $\sigma_{100}^{1100} = 63$ МПа; M-146 - $\sigma_{100}^{1100} = 75$ МПа) и сопротивления ползучести вплоть до 1300°C, однако пластичность этих сплавов низкая. Иттрий эффективно уменьшает содержание кислорода и азота, а также значительно повышает сопротивление хрома окислению и препятствует абсорбции азота вследствие образования в присутствии иттрия более прочной и плотной защитной оксидной пленки, уменьшающей доступ кислорода и азота к внутренним слоям основы [88]. Благодаря высокому сродству к примесям внедрения металлов IIIA – VA групп и РЗМ происходит очистка сплава вследствие образования дисперсных фаз типа карбидов, боридов, нитридов, оксидов легирующих элементов, равномерно распределенных по границам зерен. При этом введение до 0,5-1 ат. % Ti, Zr, Hf, Ta и др. активных карбидо-, боридо- и нитридообразователей не только повышает низкотемпературную пластичность, но и одновременно повышает жаропрочность вследствие повышения температуры плавления и высокой дисперсности выделяемых фаз внедрения [38].

Сплавы Cr – Ni – W- (Ti-V)

Диаграмма состояния системы Cr-Ni (рисунок 1.14) – эвтектического типа [74]. Эвтектическая реакция протекает при температуре 1345°C и концентрации хрома равной 56% (ат.) Cr. Растворимость Ni в Cr составляет 32% при эвтектической температуре, 10% (ат.) – при температуре 1000°C. Растворимость Cr в Ni равна 50% (ат.) при эвтектической температуре и 36% (ат.) – при температуре 700°C. При легировании более 31Ni в сплавах образуется вторая фаза-твердый раствор хрома в никеле. Вторая фаза пластичная, и по мере увеличения ее содержания повышается пластичность сплава. Однако и прочностные свойства сплава определяются этой фазой. Легирование хрома никелем сопровождается значительным снижением температуры плавления от ~1880°C для чистого хрома до ~1345°C для сплава с 35 масс.% никеля [89]. Это значительно снижает уровень рабочих температур хромоникелевых сплавов и приближает их к жаропрочным никелевым сплавам.

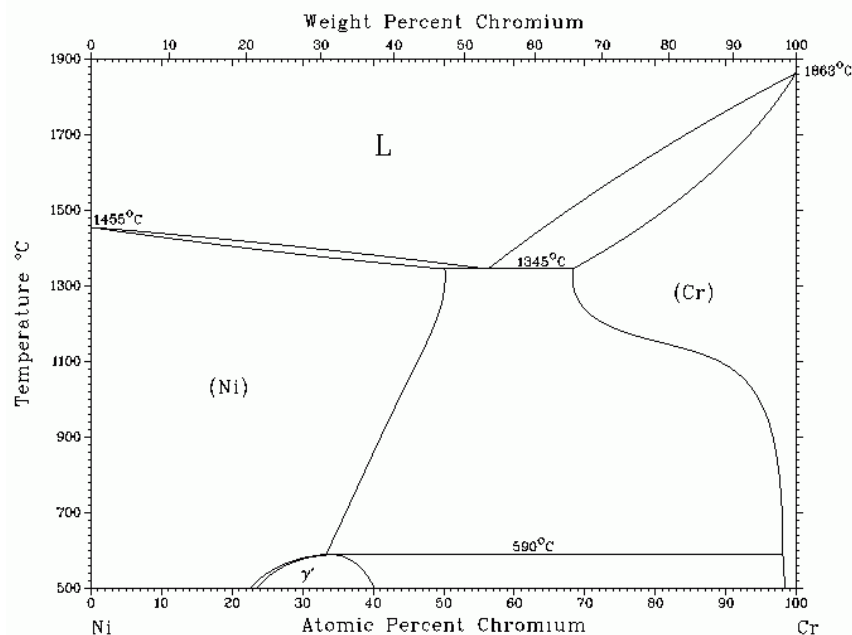


Рисунок 1.14 – Диаграмма состояния Cr-Ni [80]

Диаграмма состояния системы Cr-Ni в значительной степени уникальна. В области составов, соответствующих максимальной растворимости никеля в α -фазе, в равновесном состоянии будут находиться примерно в равных

количествах пластичная, богатая хромом γ -фаза с ГЦК решеткой и прочная α -фаза с ОЦК решеткой, ориентационные соотношения α - и γ -фаз: $(100)_\alpha \parallel (110)_\gamma$; $[011]_\alpha \parallel [111]_\gamma$; при составах, соответствующих максимальной растворимости Ni в α -фазе, образуется смесь жаростойкой и жаропрочной α -фазы с пластичной γ -фазой. Большая растворимость хрома в никеле позволяет существенно поднять жаростойкость и прочность γ -фазы, при этом содержание никеля в α -фазе резко падает при снижении температуры и при температуре ниже 1000°C составляет не более нескольких десятых процента [90]. В работе [91] отмечено, что при распаде пересыщенного твердого раствора на основе хрома в низкотемпературной области выделяется промежуточная β -фаза с ГПУ решеткой ($a=2,402\text{Å}$ и $c/a=1,54$), которая с повышением температуры отжига перестраивается в стабильную γ -фазу с ГЦК решеткой. Ориентационные соотношения α -фазы с ОЦК решеткой и промежуточной β -фазы следующие: $[0001]_\beta \sim \parallel [011]_\alpha$; $(1010)_\beta \sim \parallel (100)_\alpha$. Наличие высокопрочной α -фазы и пластичной γ -фазы обеспечивает оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств, но только при выполнении основного условия: достаточно большой дисперсности обеих фаз - α и γ . То есть в двухфазном хромоникелевом сплаве термической обработкой (закалка, отжиг, старение) можно формировать структурные состояния различной степени дисперсности и тем самым существенно влиять на механические характеристики материала. Структура сплава Cr-34.4Ni, закаленного от 1300°C - однофазная, при температуре выше 400°C в структуре наблюдаются пластинчатые выделения γ -фазы, размер которых не превышает 1000Å ; при более высокой температуре отжига происходит последовательное укрупнение выделяющейся γ -фазы [14, 25]. Сплав Cr-34.4Ni в закаленном состоянии исключительно хрупок (температура хладноломкости T_x выше 600°C). Авторами [14] предположено, что основная причина хрупкости закаленного сплава Cr-34.4% Ni связана с пересыщением α -твердого раствора никелем. В рассматриваемом двухфазном сплаве зерна α -фазы разделены прослойкой γ -фазы - границы зерен α - α , которые в ОЦК-металлах являются обычно наиболее опасными местами для зарождения хрупких трещин,

практически отсутствуют. Локальная концентрация напряжений на границе зерна α -фазы может быть сравнительно легко релаксирована за счет соседней пластичной γ -фазы. Микротрещина, образовавшаяся в α -фазе, также может быть заторможена за счет пластической деформации при подходе к зерну γ -фазы.

Легирование хромоникелевого сплава вольфрамом приводит к «избытку» никеля в сплаве по сравнению с диаграммой «Ni - Cr», так как вольфрам, растворяясь в хrome, снижает растворимость в нем никеля, т.е. сплав как бы смещается влево – в область больших содержаний никеля (рисунок 1.15).

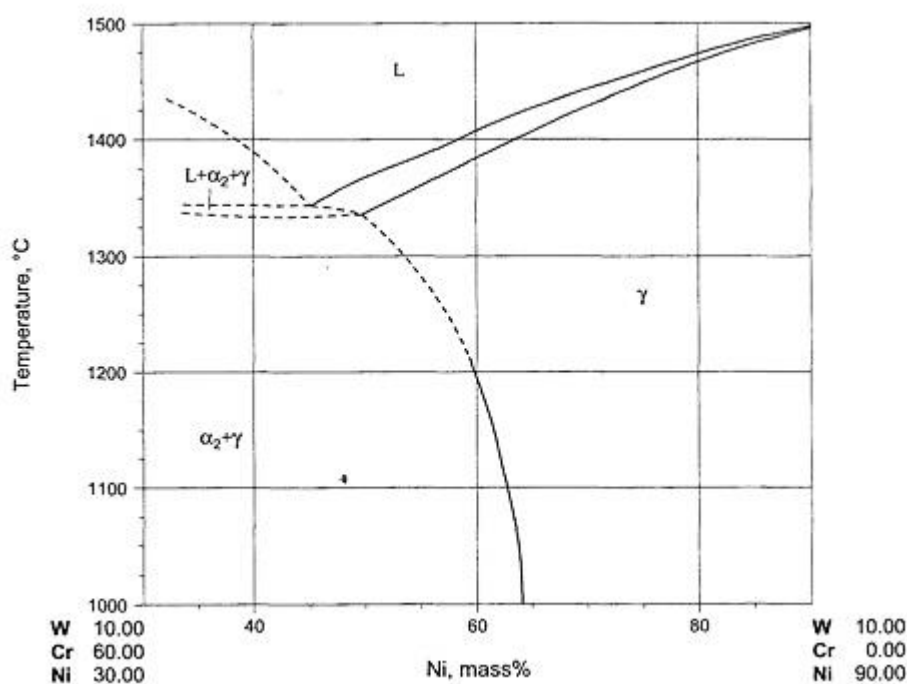


Рисунок 1.15 –Вертикальный разрез тройной диаграммы состояния Cr-Ni-W (10% масс.) [92].

Поэтому наряду с ячеистой структурой $[\alpha + \gamma]$, составляющей основу и образовавшейся в результате распада пересыщенного α -твердого раствора, в структуре должна появиться эвтектика.

На основании результатов большого числа исследований специалистами ВИАМ и ИПМ АН УССР разработан двухфазный хромоникелевый сплав ВХ-4 (таблица 1.7). Из сплава ВХ-4 изготавливают прутки, полосы, фасонные заготовки, листы, сплав хорошо обрабатывается резанием.

Таблица 1.7- Химический состав хромоникелевых сплавов [5,9,13,70,71]

Марка сплава	Легирующие элементы (масс.%)						
	Cr	Ni	W	Ti	V	Mo	Nb
ВХ4	основа	32,0	1,5	0,20	0,30	-	-
ВХ4Ш	основа	31,0-35,0	1,0-3,0	0,05-0,3	0,1-0,4	-	-
ВХ4А	32-35	Основа	4,3-5,3	0,5-1,1		2,3-3,3	0,5-1,1
Марка сплава	Примеси						
	C	O	N	Al+Si		Fe	
ВХ4	<0,08	<0,03	<0,04				
ВХ4Ш	<0,08	<0,08	<0,04	<0,2		<0,5	
ВХ4А		<0,06	<0,04	0,5-1,1 (Al)		<0,5	

Сплав рекомендован для работы при температуре до 1100°C длительно, до 1250°C - кратковременно, что позволяет использовать этот сплав в серийном производстве деталей, длительно работающих при циклических нагревах в интервале температур 600-1400°C [5,10,72,73,94-97]. Однако его прочностные свойства, особенно длительная прочность, невысоки при температурах выше 800°C (таблица 1.8) [5,38,70,72,93], что не позволило использовать сплав ВХ4 для изготовления лопаток турбин [72,97].

Таблица 1.8 – Механические свойства хромоникелевых сплавов [5,38,70,93]

Марка сплава	T, °C	E, ГПа	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCU, кДж/м ²	σ^{100} , МПа
ВХ4	20	244	950-1100	850	8	20-150	
	800	185	530-540	290	12	100	60
	1000	146	240-250	90	12	150-350	10
	1200		45-60	13	12	150-350	
ВХ4Ш	20		980		10		
ВХ4А	20		784	343	25	343	

Двухфазный хромоникелевый сплав ВХ-4 был первым сплавом хрома, внедренным в серийное производство. Сплав ВХ-4 длительное время используется без защитного покрытия в качестве конструкционного материала в диффузорах форсажной камеры авиационных двигателей (T= 1400°C), опорных дисках насосов охлаждения морской водой длительно работающих в условиях сухого трения;

различного типа форсунок; завихрителей горячей смеси; критических сечений ракетных двигателей малой тяги и др. Сплав надежно обеспечил ресурс работы форсажного узла в течение более 10 лет эксплуатации диффузора при многократных циклических нагрузках в интервале температур примерно 600-1500⁰С [72,97].

Модификацией сплава ВХ4 является высокохромистый сплав ВХ4А (ХН50ВМТЮБ, ЭП648-ВИ), в котором содержание хрома составляет (32-35) % масс., а никеля более 50,0% масс (см. таблицу 1.7). Сплав ВХ-4А предназначен для деталей и узлов, изготавливаемых методами деформации и сварки [68,93], обладает благоприятным соотношением прочности и пластичности при комнатной температуре (см. таблицу 1.8), высокой стойкостью к термическим напряжениям при циклической работе в интервале температур от 600⁰С до 1200-1300⁰С - испытания механических свойств при 20⁰С на образцах, вырезанных из деталей, после 500-часовой работы в газовом потоке дали следующие результаты: $\sigma_{\text{в}} = 960 - 1010$ МПа; $\sigma_{0,2} = 780 - 870$ МПа; $\delta = 3,5 - 5\%$; $\psi = 4,5 - 6\%$. Сплав ВХ4А применяют для изготовления элементов горячего тракта авиационных и ракетных двигателей, работающих при температуре до 1100⁰С в условиях воздействия продуктов сгорания и разложения топлива [72].

1.2.2 Компьютерная разработка сплавов

Наиболее эффективными материалами для дисков турбин авиационных и ракетных двигателей, освоенных отечественной промышленностью, являются сплавы на никелевой основе: монокристаллические ЖС6у, ЖС32 и сплав ЭП741НП, получаемый по технологии порошковой (гранульной) металлургии. Эти сплавы обеспечивают работоспособность в изделии при температурах 650- 1100⁰С под нагрузкой 150 МПа в течение 100 часов [98,99]. Важной особенностью γ -фазы в жаропрочных никелевых сплавах является формирование почти совершенной границы раздела с упрочняющей γ' -фазой (структура L1₂), обеспечивающей работоспособность до температуры 0,75 T_{пл} (~1100⁰С), где T_{пл} =1455 ⁰С – температура плавления никеля [19,26].

В отличие от гетерофазной структуры жаропрочных никелевых сплавов, в двухфазной структуре хромоникелевого сплава обе фазы представляют собой металлические твердые растворы.

Преимуществом сплавов на основе хрома является более высокая температура плавления и энергия когезии, чем у сплавов на основе никеля [27-29]. Недостатком сплавов на основе хрома является пониженная пластичность при нормальной температуре. С точки зрения сопротивления ползучести и склонности к охрупчиванию наиболее «слабыми» элементами структуры в поликристаллических сплавах являются границы зерен (ГЗ). Известно, что свойства ГЗ зависят от их химического состава, который отличается от усредненного химического состава сплава из-за явления сегрегации. Для улучшения эксплуатационных характеристик двухфазного (α - γ) Cr-Ni-сплава необходимо выбрать легирующие элементы, которые обогащают ГЗ, увеличивая когезивную прочность границ обеих α и γ -фаз. В соответствии с подходом Райса-Томсона-Вонга [29] когезивная прочность ГЗ определяется работой разделения W_{sep} . Одним из эффективных инструментов для исследования влияния примесей на W_{sep} является расчет из первых принципов на основе теории функционала плотности [30].

Теоретический подход к компьютерному конструированию сплава, основанный на легировании переходными металлами, которые обогащают границы зерен в γ - матрице и увеличивают когезивную прочность как матрицы, так и границ эффективно применен при совершенствовании жаропрочных сплавов на основе никеля [100 - 105], титана [106 - 107] и алюминия [108 - 110], для повышения сопротивления высокотемпературной ползучести.

Энергия когезии определяет окончательное значение прочности межатомных связей для сформированной гетерофазной структуры, особенно при высоких температурах, так как показывает какую работу необходимо совершить для разделения кристалла на свободные атомы. Энергия когезии многокомпонентного сплава может быть представлена в виде [27]:

$$E_{coh} = \sum_i c_i E_{at}^i - E_{alloy} , \quad (9)$$

где E_{at}^i - энергия свободных атомов и c_i - концентрация i -го элемента в сплаве; E_{alloy} - энергия сплава.

В жаропрочных сплавах на никелевой основе повышение сопротивления ползучести при высоких температурах обеспечивают путем легирования переходными металлами («малолегировующие добавки»), которые обогащают границы зерен в γ - матрице и увеличивают когезивную прочность как матрицы, так и границ [111]. При этом когезивную прочность границ зерен в сплаве оценивают с помощью параметра η :

$$\eta = E_{gb}^{seg} - E_s^{seg} , \quad (10)$$

где: E_{gb}^{seg} – энергия сегрегации легирующего элемента на границе зерна, эВ; E_s^{seg} – энергия сегрегации легирующего элемента на поверхности, эВ.

В качестве эффективного способа повышения пластичности сплавов рассматривается ослабление межфазных границ фаз [30], однако в научно-технической литературе нет сведений о практической реализации такого подхода.

1.3 Современные технологические решения изготовления полуфабрикатов из хромоникелевых сплавов

Принципиальная схема производства деформированных хромоникелевых сплавов включает выплавку слитков в вакуумных индукционных и электродуговых печах или получение спеченных заготовок методами порошковой металлургии [68] и их последующей деформации.

1.3.1 Выплавка слитков из хромоникелевых сплавов

Качественные слитки хромоникелевых сплавов должны иметь равноосную мелкокристаллическую структуру, равномерное распределение легирующих элементов, а также должны быть минимально загрязнены неметаллическими включениями и растворенными газовыми примесями [112]. Очевидно, что при выплавке сплавов с большим содержанием хрома в открытых индукционных или дуговых электропечах в результате взаимодействия расплава с газовой средой в процессе выплавки и при взаимодействии с материалом футеровки тигля и при разливке происходит окисление элементов с высоким сродством к кислороду – хрома, титана и алюминия, что приводит к образованию неметаллических включений. При кристаллизации слитков возможно образование ликваций, в частности, скопления оксидов и нитридов приводят к образованию краевой и общей неоднородности макроструктуры и многочисленным дефектам поверхности слитка [113].

Для получения качественных слитков предназначены способы специальной электрометаллургии – вакуумно-индукционная плавка (ВИП) и последующие переплавные процессы – вакуумно-дуговой (ВДП), электроннолучевой (ЭЛП), плазменно дуговой (ПДП), электрошлаковый (ЭШП), каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [95,112-116]. Процессы переплава (ВДП, ЭЛП, ПДП, ЭШП) имеют одно общее преимущество - кристаллизация металла слитка

производится в водоохлаждаемом кристаллизаторе (обычно медном), что устраняет взаимодействие жидкого металла с огнеупорными материалами и создает условия для получения плотной бездефектной структуры металла слитка.

Известны примеры выплавки хромоникелевых сплавов в вакуумно-индукционной печи: Пономаревым Ю.Н. [115-116] для выплавки слитков из сплавов марок ВХ4 и ВХ4А рекомендована технология, при которой вольфрам и никель, загружаемые в тигель вакуумно-индукционной печи, дегазируют в твердом состоянии при нагреве до 1100-1200⁰С в вакууме 5-6 Па ($6,5 \cdot 10^{-2}$ – $7,8 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Затем печь заполняют очищенным аргоном до давления 47,98-101,31 Па (360-760 мм.рт.ст.) и производят расплавление. Из дозатора по мере расплавления садки загружают электролитический хром, затем вводят легирующие добавки (ванадий и титан). Разливают сплав при температуре 1560-1620⁰С.

Технология АО МЗ "Электросталь" предусматривает выплавку слитков из сплава ХН50ВМТЮБ (ЭП648) в вакуумно-индукционной печи емкостью 2,5 тонны с использованием в завалке нерафинированного электролитического хрома марки ЭХ, электролитического никеля марки Н1, металлического вольфрама, молибдена, ниобий-алюминиевой лигатуры и отходов этого сплава [114]. Плавку проводят при остаточном разрежении в камере печи ~7,0 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Совместно с хромом марки ЭХ в тигель загружают флюсораскислительную смесь, состоящую из 50% флюса АНФ-1 и 50% никель-магниевой лигатуры с содержанием магния 16%, для очистки металла от неметаллических включений.

В работах [72,95,116] для выплавки слитков подобных сплавов рекомендована двухстадийная схема, предусматривающая предварительный переplав электролитического никеля в вакууме с целью рафинирования его от газовых примесей. Полученный слиток рафинированного никеля загружают в тигель вместе с частью рафинированного хрома (в виде брикета) и плавят в атмосфере аргона. Далее в расплав из шихтового дозатора постепенно подают остальной хром, после расплавления которого из порционного дозатора вводят вольфрам, а затем ванадий и титан. После этого производят разливку металла.

Вакуумная индукционная плавка обеспечивает хорошо регулируемый и равномерный нагрев расплава в условиях его индуктивного перемешивания. Выплавка сплавов на основе хрома требуемого химического состава в индукционных печах с керамической футеровкой ограничена температурой расплава 1700-1800°С из-за температурных ограничений работоспособности футеровки. В результате химического взаимодействия расплава с огнеупорным материалом футеровки тигля, примесями инертного газа и адсорбированной на поверхности деталей печи и шихты влаги образуются оксиды и нитриды хрома, титана и алюминия, приводящие к появлению краевой и общей неоднородности макроструктуры и многочисленным дефектам поверхности слитка [113]. Именно по причине недостаточной очистки расплавов возникает большая доля литейных дефектов готовых отливок, таких как неметаллические включения, газовые поры, шлаковые раковины, а также дефекты, спровоцированные неметаллическими примесями: усадочные раковины, рыхлоты, пористость, кристаллизационные трещины и другие дефекты структуры слитка, снижающие пластичность металла и ухудшающие качество готовых полуфабрикатов. Исключительно сильная чувствительность пластических свойств хрома к содержанию примесей элементов внедрения требует применения специальных мер, исключающих загрязнение расплава азотом, кислородом и углеродом [117].

Взаимодействие хрома с активными газами и огнеупорами наиболее полно описано в работах И.О. Панасюка [10;72;95] и А.Н. Ракицкого [112;117]: обогащение хрома кислородом в процессе его выплавки в вакуумных индукционных печах в атмосфере инертных газов происходит как путем взаимодействия металла с примесями инертного газа и адсорбированной на поверхности деталей печи и шихты влаги, так и путем взаимодействия с керамикой (тигля); обогащение хрома азотом и водородом происходит главным образом путем взаимодействия металла с газовой фазой; водород не образует с хромом устойчивых химических соединений и удаляется из металла при нагревании в вакууме, особенно в интервале температур 400-500°С. Вне зависимости от

содержания водорода в газовой фазе его содержание в переплавленном хrome обычно колеблется в пределах 0,001-0,005 вес.%.

Наиболее надёжным способом, позволяющим обеспечить низкое содержание неметаллических включений и газов в сложнолегированных сплавах считается использование особо чистых шихтовых материалов и строгое соблюдение технологических режимов плавки, предотвращающее загрязнение расплава при взаимодействии с футеровкой тигля и остаточными газами в плавильной камере. Сравнительный анализ увеличения содержания примесей при выплавке различными способами слитков с использованием электролитического хрома марки ЭРХ (таблица 1.9), выполненный авторами [95], показал, что при вакуумной плавке имеет место увеличение примесей углерода, кислорода и азота максимум на 0,001% масс., содержание водорода не повышается.

Таблица 1.9 - содержание некоторых примесей в слитках, полученных различными способами [95].

Состояние металла	Содержание примесей, % масс.			
	Углерод	Кислород	Азот	Водород
Хром ЭРХ	0,002-0,008	0,003-0,005	0,003-0,007	0,0003
Индукционная плавка	0,01-0,05	0,04-0,06	0,03-0,05	0,006
Дуговая плавка в инертной атмосфере	0,01-0,03	0,02-0,05	0,01-0,03	0,006
Плавка в холодном тигле	-	0,07-0,1	0,02-0,03	0,007
Вакуумная индукционная плавка	0,003-0,009	0,003-0,006	0,003-0,008	0,0003

Индукционная плавка и дуговая плавка в инертной атмосфере приводит к увеличению газовых примесей до 0,01-0,06 % масс, водорода до 0,006 % масс. Отмечено, что при вакуумной выплавке по всей поверхности кристаллизатора образуется «рубашка» из столбчатых кристаллов хрома, обогащенных примесями. Эта «рубашка» автоматически выполняет роль весьма активного геттера, связывающие примеси из газовой фазы. Толщина «рубашки» к верхней части кристаллизатора возрастает примерно до 10 мм при высоте кристаллизатора около

600мм. «Рубашка» должна удаляться, поскольку загрязненная примесями имеет строение, отличное от слитка [95].

Приведенные в таблице 1.10 результаты расчета количества газов, испаряющегося с поверхности печи в рабочее пространство с использованием уравнения скорости испарения газовых молекул с единицы свободной поверхности:

$$G=3,50 \cdot 10^3 \alpha p/\sqrt{TM} \quad (11),$$

где: G – скорость испарения, мг/см² мин; p – давление пара, мм.рт.ст.; M – молекулярная масса; T – температура, К; α – коэффициент конденсации, свидетельствуют о том, что перед заполнением камеры печи инертным газом должна быть проведена дегазации шихты при степени разрежения 10^{-5} - 10^{-6} мм.рт.ст. [117]. Однако, при выплавке сплава хрома из самых чистых шихтовых материалов металл может быть загрязнен большим количеством оксидов в при химическом взаимодействии с материалом огнеупорного тигля. Химический состав, пористость и реакционная способность материала тигля являются важными факторами. Для выплавки хрома опробован широкий круг огнеупорных материалов: ZrO_2 , BeO , ThO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , некоторые шпинели и графит [112].

Таблица 1.10 - Количество газов, вносимых в защитную атмосферу печи различными источниками загрязнения [117].

Источник загрязнения защитной атмосферы	Вакуум, мм.рт.ст.	Количество газа в рабочем объеме печи V , мг		
		$V=0,5 \text{ м}^3$	$V=1,0 \text{ м}^3$	$V=3,0 \text{ м}^3$
Остаточное давление атмосферы в печи	10^{-3}	1,65	3,30	9,90
	10^{-4}	0,165	0,33	0,99
	10^{-5}	0,0165	0,03	0,09
	10^{-6}	0,0016	0,003	0,009
Адсорбированные газы на поверхности плавильного агрегата и оснастки	10^{-3}	1080	2160	3600
	10^{-4}	108	216	360
	10^{-5}	10,8	21,6	36
	10^{-6}	1,08	2,16	3,6

При индукционной плавке металлов используют высокоогнеупорные корундовые (ТК), корундомуллитциркониевые (ТКМЦ), периклазовые (ТП) и муллитокорундовые (ТМК) тигли, промышленно поставляемые в соответствии с техническими условиями ТУ 1501-159-11773998-2014 (таблица 1.11) [118].

Таблица 1.11 – Физико-химические показатели высокоогнеупорных тиглей

Наименование показателя/марка	ТК	ТП	ТМК	ТКМЦ
Al ₂ O ₃ ,% масс. не менее	97	-	90	86
MgO,% масс. не менее	-	96	-	-
Пористость открытая, % не более	20	20	20	21
Плотность кажущаяся, г/см ³ , не менее	2,90	2,85	2,80	3,00
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	40	40	40	40
Температура применения максимальная, °С	1750	1800	1700	1700

Наименьшее загрязнение поверхностного слоя металла в результате взаимодействия расплава с огнеупорами (O₂<0,001%; N₂<0,002%) и BeO (O₂<0,01%) отмечено для тиглей из MgO, имеющих максимальную рабочую температуру до 1800°С. Фильтрование расплавов при разливке позволяет получить ламинарный поток расплава и значительно уменьшить размер и количество неметаллических включений в слитке [119].

Одной из главных проблем при вакуумной плавке металлов является испарение, вызывающее общие потери металла, а также приводящее к изменению состава сплавов вследствие неодинаковой скорости испарения разных компонентов. Упругость пара хрома при температуре плавления равняется 8465 Па (63,5 мм.рт. ст), при температуре близкой к 2000⁰С скорость испарения хрома составляет ~ 2000 г/ (м² с) [120]. В подобных случаях плавку осуществляют в атмосфере инертного газа – аргона. Применение защитной атмосферы при плавке (аргон) предотвращает поглощение азота, а плавка в вакууме приводит к удалению почти всего азота, имевшегося в металле до расплавления [121].

Для повышения качества слитков рекомендовано применение вакуумно-дугового (ВДП) и электронно-лучевого (ЭЛП) переплава электродов,

выплавленных вакуумно-индукционной плавкой (ВИП) в атмосфере аргона [115] с использованием шихтового хрома марки ЭРХ-1 ($\leq 0,008$ кислорода и $\leq 0,007\%$ азота), а также электрошлакового переплава (ЭШП) на постоянном токе в атмосфере аргона [15,16]. Исключить взаимодействие расплава с материалами тигля можно, используя печи с «холодным» тиглем [112]. Плавка в таком тигле с гарнисажем по сравнению с керамическим тиглем позволяет повысить температуру жидкого металла с 1700-1800°C до 2200-2500°C.

Достоинством способа вакуумного дугового переплава является отсутствие огнеупорной футеровки, недостатком - невозможность рафинирования от примесей серы и других вредных примесей (отсутствие шлаковой фазы). При переплаве ВИП слитков методом дуговой плавки в инертной атмосфере зафиксировано увеличение газовых примесей в сплаве до 0,01-0,06 % масс. [95]. В современных установках вакуумно-дугового переплава можно получать крупногабаритные слитки массой до 40...50 тонн [113,120].

Применение ЭЛП обеспечивает возможность ведения плавки в вакууме 0,1 - 10 Па, что позволяет существенно снизить содержание газовых примесей в слитке. Недостатком способа является высокая степень испарения хрома (до 7-10% масс.) и неоднородность химического состава сложнолегированного сплава по объему слитка из-за невозможности равномерного распределения легирующих компонентов в объеме шихты. Как правило, электронно-лучевую плавку применяют в качестве второго переплава электрода, полученного методом вакуумно-индукционной плавки, для очистки сплава от газовых примесей [122,123].

В печах плазменно-дугового переплава (ПДП) источником энергии является низкотемпературная плазма ($T=10^5\text{K}$), образующаяся в результате ионизации газообразного вещества (обычно аргон). при введении в дуговой электрический разряд. Процесс ведется в среде инертного газа и позволяет раскислять металл и рафинировать от газов и неметаллических включений. Тем не менее, как и в случае электронно-лучевой плавки, данный метод не обеспечивает перемешивания

металла в процессе плавки и поэтому весьма трудно получить слиток сложнолегированного сплава однородный по химическому составу [124].

Наиболее перспективным технологическим процессом в области специальной электрометаллургии для получения качественных слитков из хромоникелевых сплавов является электрошлаковый переплав [125]. Электрошлаковый переплав является гибким процессом, так как позволяет регулировать скорость плавки, изменяя электрические параметры процесса, геометрические параметры электрода, состав флюса. Электрошлаковый переплав является наиболее простым способом обеспечения направленной кристаллизации слитка и одновременно рафинирование металла шлаком [125-129], не требует создания сложной вакуумной системы и мощных источников постоянного тока (напряжение 55—70В, ток 6-12 кА).

В качестве рабочих шлаков применяются флюсы на основе фтористого кальция АНФ-6, (CaF_2 , - 30% Al_2O_3), АНФ-1П (CaF_2) и известково-глиноземистые флюсы (АН-291, АН-292). Содержание кислорода в металле после ЭШП уменьшается в 1,5-2 раза, неметаллических включений в 2-3 раза, сера удаляется на 50-70%. Характер распределения неметаллических включений изменяется - они измельчаются и рассредоточиваются. Металл после электрошлакового переплава имеет высокую плотность, однородность структуры, высокую чистоту от неметаллических включений и литейных дефектов ликвационного и усадочного происхождения [126]. Характер кристаллизации слитка во многом зависит от глубины конической части ванны расплава. При глубине конической части ванны, превышающей радиус слитка (рисунок 1.16а), преобладает рост кристаллов в радиальном направлении, аналогично разливке жидкого металла в изложницу, увеличивается вероятность замешивания неметаллических включений между ветвями кристаллизующихся дендритов и на стыках кристаллов [127]. При глубине конической части ванны менее радиуса слитка преобладает осевой рост кристаллов, что способствует при кристаллизации сплава выталкиванию неметаллических включений из ванны и их адсорбированию шлаком [128].

Наиболее эффективным способом является ЭШП с использованием переменного тока низкой частоты 0,1-10Гц. [127].

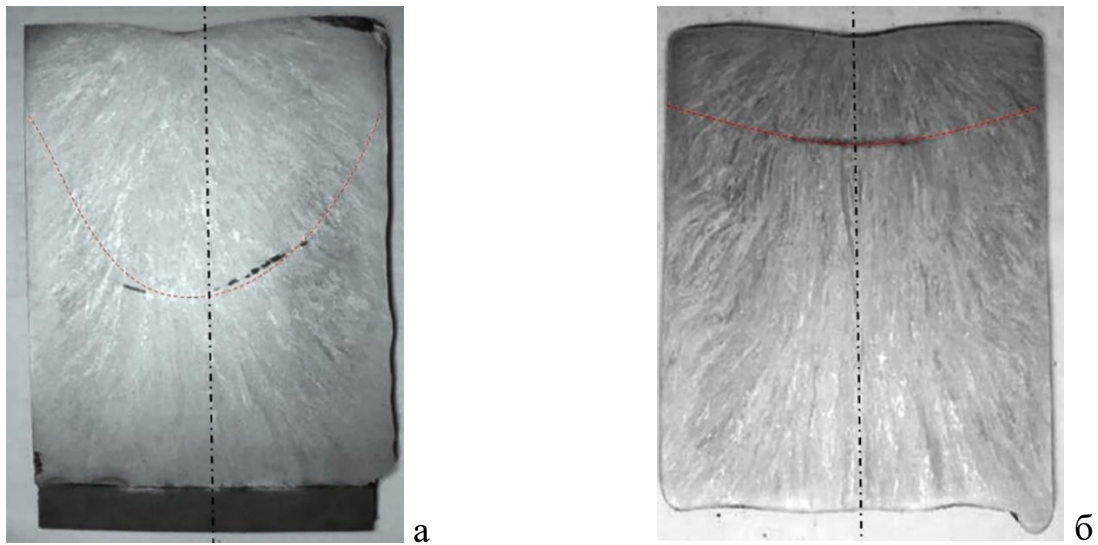


Рисунок 1.16 - Форма ванны в слитках стали 10X9MФБ-Ш, выплавленных со средней массовой скоростью 140 кг/час на частоте 50 Гц (а) и 118 кг/час на частоте тока 2 Гц (б) [126]

Применение пониженной частоты тока в максимальной степени удовлетворяет требованиям достижения максимальной однородности и дисперсности дендритной структуры слитков, уменьшения размеров неметаллических включений. Благодаря созданию благоприятных теплофизических условий формирования слитка, преимущественное развитие получают первичные оси дендритов, растущие с малыми углами отклонения от вертикальной оси слитка, фронт кристаллизации становится практически плоским (рисунок 1.16б), за счет уменьшения размера капель повышается градиент температуры расплавленного металла в двухфазной области на фронте кристаллизации и увеличивается скорость охлаждения жидкой фазы, что способствует уменьшению глубины конической части металлической ванны, подавлению ликвационных процессов [129-137]. В соответствии с законом Г. Таммана (рисунок 1.17а) это приводит к росту числа центров кристаллизации и, как следствие, измельчению структуры (рисунок 1.17б).

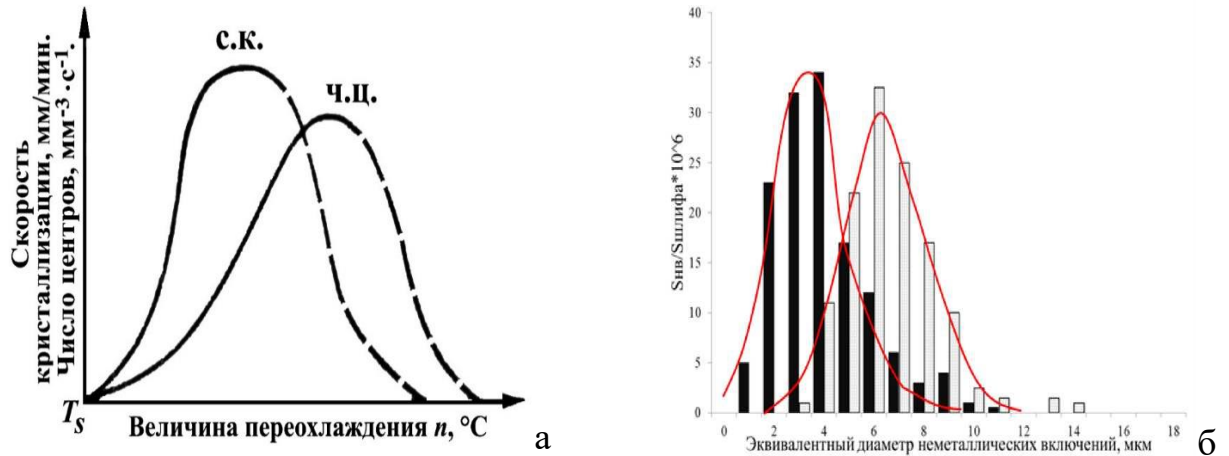


Рисунок 1.17 – Зависимость скорости роста кристаллов (с.к.) и скорости зарождения центров кристаллизации (ч.ц.) от величины переохлаждения (а) [138]; распределение неметаллических включений по размеру при ЭШП промышленной (□) 50Гц и низкой (■) 2Гц частоты (б) [137]

Исходя из проведенного анализа способов выплавки сплавов на основе хрома для дальнейших исследований выбран дуплекс-процесс выплавки слитков из чистых шихтовых материалов в вакуумно-индукционной печи с последующим электрошлаковым переплавом, обеспечивающий наиболее эффективное получение слитков с однородной структурой и высоким качеством по содержанию газовых примесей и неметаллических включений.

1.3.2 Обработка давлением хромоникелевых сплавов

Металлы VIб группы (хром, молибден, вольфрам) чувствительны к хрупкому разрушению. Температура перехода из пластичного в хрупкое состояние поликристаллических металлов VIб группы при небольших скоростях растяжения ($10^{-3} - 10^{-4}$ сек⁻¹) выше -73°C и зависит от одновременного действия процессов, вызывающих скольжение и появление хрупких трещин, причем наиболее важными факторами являются величина действующих напряжений и время, требуемое для задержки трещин [13]. Хрупкому разрушению предшествует либо скольжение, либо двойникование, либо оба процесса вместе - расширяющаяся хрупкая трещина может вызвать образование двойников, но многие двойники могут появляться и при отсутствии хрупких трещин. Механизм образования хрупких трещин в металлах с ОЦК решеткой рассматривают в рамках модели Коттрелла–Штро, согласно которой в исходном состоянии не требуется наличия в металле готовых барьеров для дислокаций. Препятствия, а затем дислокационные скопления и трещины образуются в результате протекающей пластической деформации [139]. В деформируемом образце происходит перемещение скользящей дислокации по пересекающимся плоскостям легкого скольжения (101) и (101) ОЦК-кристалла, при встрече этих дислокаций возникает новая дислокация, расположенная в плоскости (100), не являющейся плоскостью скольжения, которая блокирует обе плоскости скольжения, что приводит к скоплению дислокаций и образованию зародышевой трещины в плоскости скола (001). Когда полоса скольжения встречает на своем пути границу зерен, разрушение может происходить по границам зерен.

Структурная причина хладноломкости обусловлена слабостью межзеренных границ в результате образования в приграничных объемах сегрегаций из примесных атомов и выделений интерметаллидных фаз на границах зерен. При температуре ниже критической примеси блокируют дислокации и тем самым затрудняют пластическую деформацию в вершине растущей трещины.

Беспрепятственное распространение трещины приводит к хрупкому разрушению. Фрактографическое исследование поверхности изломов поликристаллических образцов хрома показывает наличие фасеток, по которым произошли хрупкие сколы, причем каждая фасетка представляет собой поверхность хрупкого разрушения отдельного зерна. Скопление примесей внедрения по границам зерен в виде выделений из твердого раствора приводит к возникновению трещин и разрушению по границам зерен.

Сплавы хрома характеризуются низкой технологической пластичностью, причем, чем выше концентрация легирующих элементов, тем ниже технологическая пластичность сплава. Только сплав марки ВХ4А, легированный более 50% Ni, в литом состоянии имеет высокие пластические характеристики ($\delta=20-25\%$) и поэтому из него можно получить прутки и сутунки прямым прессованием из слитка при температуре 1170-1200°C [115]. Верхний предел температурного интервала обработки давлением ограничен возможностью появления жидкой фазы и составляет 0,9-0,95 температуры солидуса [78].

Особенности пластического деформирования хромоникелевых сплавов обусловлены двухфазным строением их структуры, в которой основной фазой является высокопрочный и малопластичный α -твердый раствор на основе хрома. Требуемая пластичность сплава обеспечивается наличием плотноупакованной γ -фазы на основе никеля. Горячая деформация сопровождается структурными изменениями, характер которых зависит от величины, скорости и температуры деформации [14,140,141].

Уровень достигаемых в результате деформации механических свойств в двухфазном хромоникелевом сплаве существенно зависят от задаваемого предшествующей термической обработкой содержания никеля в α -фазе и распределения примесей между α - и γ -фазами [141]. Поэтому заготовки из хромоникелевых сплавов с содержанием хрома более 60% масс. предложено перед прессованием подвергать термической обработке при температуре 1300-1400°C для перевода сплава перед деформацией в однофазное состояние, а

деформацию проводить при температуре 1100—1250°C, при которой сплав приобретает дисперсную двухфазную структуру со средним размером выделений γ -фазы 0,1-0,2 мкм [10,115,141,142]. После деформации рекомендован отпуск прутков при температуре 900-1000°C и времени выдержки 10-16 час, что позволяет обеспечить требуемый уровень механических свойств: $\sigma_B > 980$ МПа, $\delta > 10\%$ [115,142].

Перепелкиным А.В [24] со ссылкой на [143] представлен механизм деформации двухфазного хромоникелевого сплава по аналогии с поведением композитного материала при нагружении, когда обе составляющие деформируются упруго, затем наиболее «мягкая» составляющая начинает деформироваться пластически, а более прочная — упруго, затем возможна совместная пластическая деформация обеих фаз до начала разрушения менее прочной фазы. Показано [24], что наличие выделений пластичной γ -фазы в α -фазе и прослоек γ -фазы по границам зерен α -фазы способствует увеличению «вязкости» разрушения как при разрушении по телу зерна, так и при межзеренном разрушении. Трещины преимущественно возникают и распространяются в прослойках γ -фазы, разрушение по таким межзеренным прослойкам происходит «вязко» - по механизму зарождения и слияния микропустот, что обусловлено локализацией деформации и разрушения в кристаллографически ориентированных выделениях пластичной γ -фазы [24].

Карсанов Г.В. [141] отмечает, что в хромоникелевом сплаве ВХ4, в котором предварительной термообработкой создана дисперсная двухфазная структура, на первых стадиях деформации в металле увеличивается плотность довольно равномерно распределенных как в α -, так и в γ -фазе дислокаций, а зерна γ -фазы вытягиваются, уменьшая свой поперечный размер. В отличие от однофазных сплавов хрома при определенной степени деформации, соответствующей формированию ячеистой структуры в однофазном металле, резко уменьшается плотность дислокаций за счет их выхода на межфазные границы. Для получения качественной заготовки рекомендуется при прессовании за один проход

инструмента обеспечить обжатие более 50—60%; при прессовании с обжатием менее 50% - создать противодействие для уменьшения растягивающих напряжений, которые вызывают кольцевые трещины на поверхности деформированного прутка [10]. Горячее прессование из слитка заготовки проволоки и получения из заготовки проволоки из хромовых сплавов авторы [144] предлагают производить со степенью деформации 90—99,9% в интервале температур от температуры начала рекристаллизации до 500°С. Нагрев металла под деформацию должен производиться в вакууме (только при невысоких температурах ввиду высокой упругости паров хрома) в среде инертных или восстановительных газов для предотвращения взаимодействия хрома с активными газами. Деформация хрома и его сплавов может производиться на воздухе или защитной атмосфере, хорошие результаты дает использование при прессовании металлической смазки в виде пластичной оболочки из мягкой или нержавеющей стали. Оболочка отделяет деформируемый металл от инструмента и уменьшает сопротивление деформации вследствие снижения контактного трения, а также предотвращает быстрое охлаждение поверхностных слоев заготовки при контакте с инструментом [10]. Оболочку предлагают изготавливать из материала, имеющего температуру плавления выше, чем у материала заготовки, а перед деформированием производить предварительную подпрессовку заготовки в закрытом штампе при температуре выше температуры плавления материала заготовки, но ниже температуры плавления материала оболочки [145].

Авторы [146] для увеличения пластичности обрабатываемого материала при объемной штамповке и уменьшения насыщения его кислородом заготовку предварительно подвергают ковке со степенью укова 2-3, а затем нагревают до температуры, необходимой для последующего деформирования в коптящем пламени продуктов сгорания природного газа.

Приведенный обзор известной информации по обработке давлением и термической обработки хромоникелевых сплавов и, в частности, сплава марки ВХ4 показывает, что в научно-технической литературе опубликованы

отдельные технологические рекомендации, которые, однако, не позволяют определить оптимальные режимы их деформирования. Используя изложенные выше рекомендации, необходимо изучить деформационное поведение двухфазного хромоникелевого сплава в зависимости от температуры, скорости и степени деформации с учетом эволюции структуры в процессе горячей деформации для определения рациональных режимов обработки давлением хромоникелевых сплавов и провести исследования изменения структуры и свойств сплава в зависимости от термической обработки с целью выбора оптимальной структуры под последующую деформацию или эксплуатацию материала.

1.4 Выводы

На основе проведенного анализа направлений и результатов разработки конструкционных сплавов на основе хрома отечественными и зарубежными исследователями, технологических особенностей производства из них металлопродукции и опыта применения сплавов в изделиях различных отраслей промышленности определены основные положения и рекомендации для использования при решении задач в обеспечение поставленной цели создания малотоннажного производства металлопродукции повышенного качества из хромоникелевых сплавов и разработки концепции разработки новых сплавов на основе хрома, удовлетворяющих требованиям перспективной космической техники:

1. Рассмотрены основные положения ползучести, длительной прочности материалов, определяющих жаропрочность в условиях воздействия высоких температур и термоциклирования, жаростойкости в окислительной среде и в атмосфере продуктов разложения топлива (азота), характеризующие эксплуатационные свойства и определяющие работоспособность сплава в составе ракетного двигателя. Отмечено, что хромоникелевые сплавы являются работоспособными в условиях кратковременного воздействия высоких температур

и агрессивной среды продуктов разложения топлива. При этом, отсутствуют данные об эксплуатационных свойствах сплава – жаропрочности и жаростойкости в зависимости от структуры сплава.

2. Преимущества хрома, как конструкционного материала обусловлены его исключительно высокой стойкостью в агрессивных средах и против окисления на воздухе до температур 1200-1300⁰С в сочетании с высокими значениями температуры плавления, модуля упругости, теплоемкости, теплопроводности, а также низкими значениями коэффициента линейного расширения. Главными недостатками хрома являются почти полное отсутствие пластичности ниже температуры перехода из вязкого состояния в хрупкое ($\approx 150^0\text{C}$), сильное охрупчивание в результате взаимодействия с азотом во время работы на воздухе при высоких температурах и испарение при нагреве в вакууме вследствие высокого давления пара, что ограничивает применение сплавов хрома в космической технике.

3. Основа всех сплавов хрома - твердый раствор легирующих элементов в хrome. Легирование хрома тугоплавкими металлами (W, Ta, Mo, Nb, Hf, Re, Zr, V, Y) в количествах, не превышающих их растворимость в твердом растворе хрома, повышает жаропрочность сплава. Добавки активных металлов: цирконий, гафний, ванадий и лантан очищают матрицу хрома от азота, образуя нитриды, ниобий, тантал, титан и цирконий связывают углерод, а титан, цирконий, ванадий и лантан очищают хром от кислорода и за счет рафинирующей очистки хрома от примесей внедрения снижают температуру хладноломкости и повышают низкотемпературную пластичность. Легирование железом и никелем способствует повышению пластичности и, как следствие, повышению технологичности при обработке давлением, однако, приводит к понижению рабочей температуры сплава.

4. Сплавы хрома являются единственно пригодным конструкционным материалом для деталей, работающих при температурах выше 1000⁰С в

окислительной атмосфере без поверхностной защиты от эрозионного воздействия рабочей среды.

5. Двухфазный хромоникелевый сплав имеет уникальную структуру естественного композиционного материала. В области составов, соответствующих максимальной растворимости никеля в хrome, образуется смесь жаростойкой и жаропрочной α -фазы твердого раствора никеля в хrome с ОЦК решеткой с пластичной богатой хромом никелевой γ -фаза с ГЦК решеткой γ -фазой и 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 γ -фазы обеспечивает оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств, но только при выполнении основного условия: достаточно большой дисперсности обеих фаз - α и γ . Согласно диаграммы состояния Ni-Cr максимальная рабочая температура хромоникелевых сплавов не превышает 1300°C кратковременно, вследствие образования жидкой фазы при температуре 1345°C .

6. Перспективным направлением повышения жаропрочности сплавов на основе хрома является дисперсное упрочнение фазами Лавеса Cr_2M , карбидами, боридами и нитридами тугоплавких и переходных металлов, оксидами магния, что приводит одновременно к повышению низкотемпературной пластичности и снижению температуры хладноломкости сплавов. Самым высоким упрочняющим эффектом обладают карбиды и бориды тантала, несколько ниже – бориды и карбиды ниобия, карбид титана; наименьшим - диборид гафния, нитрид титана и карбид циркония. Интерметаллидные фазы Cr_2M (в частности, Cr_2Ta) и оксид магния являются своеобразным геттером для азота и способствуют его удалению из хромовой матрицы.

7. Сформулированы основные условия получения качественных слитков из сплавов на основе хрома при плавке: использование чистых шихтовых материалов, проведение дегазации шихтовых материалов, эффективное

раскисление расплава и удаления из расплава крупных неметаллических включений, исключение загрязнения металла за счет взаимодействия расплава с керамикой тигля и газовой средой, обеспечение формирования равноосной мелкокристаллической структуры и исключение возможности образования в металле при кристаллизации трещин, рассеянной и усадочной пористости и других дефектов.

8. Для повышения однородности химического состава и снижения содержания в сплаве газовых примесей и шлаковых включений рекомендовано слитки хромоникелевых сплавов, выплавленные вакуумно-индукционной плавкой в атмосфере аргона, подвергать второму переплаву методами вакуумно-дугового, электронно-лучевого или электрошлакового переплава электродов. Преимуществом электрошлакового переплава перед другими способами является более эффективное рафинирование металла в процессе кристаллизации, экономичность и простота метода. Применение ЭСП пониженной частоты тока 0,1-10Гц в максимальной степени удовлетворяет требованиям достижения максимальной однородности и дисперсности дендритной структуры слитков, уменьшения размеров неметаллических включений.

9. 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, а другая более прочная деформируется упруго, затем возможна совместная пластическая деформация обеих фаз до разрушения одной из компонент. Рекомендовано обработку давлением хромоникелевых сплавов осуществлять при температуре при температуре 1100-1250°C и со степенью деформации не менее 50% за один переход, после термомеханической обработки при температуре 1300-1400°C для перевода сплава в однофазное состояние, при степени деформации менее 50% создать противодействие для

уменьшения растягивающих напряжений. Рекомендации по скорости деформации отсутствуют. Для повышения пластических характеристик прессованного полуфабриката рекомендован отпуск при температуре 900-1000°C и времени выдержки 10-16 час

На основании изложенных выше обзора научно-технической информации и выводов 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 % масс.;

базовые технологии – дуплекс процесс вакуумно-индукционной выплавки слитков с последующим рафинирующим электрошлаковым переплавом и горячее прессование;

сформулированы направления и задачи исследований, результаты которых подробно описаны в последующих главах.

Задачи исследований:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Подтвердить работоспособность ответственных деталей ТКД в течение срока эксплуатации в условиях воздействия температуры до 1300°C , продуктов разложения топлива (азот) и факторов космического пространства (вакуум) стендовыми ресурсными испытаниями в составе термokatалитического двигателя.

6. 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.

7. Оценить эффективность разработанных решений для повышения качества металлопродукции из высокохромистого сплава на основе никеля ХН50ВМТЮБ и хромоникелевых сталей ХН77ТЮР и ХН43БМТЮ.

8. Развить научно обоснованный подход к созданию нового жаропрочного сплава, работоспособного в условиях длительного до 100000 часов воздействия температуры до 1250°C .

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

2.1 Исследование качества хромоникелевого сплава промышленного производства и разработка рациональных технологических решений

Необходимость совершенствования технологии выплавки слитков из хромоникелевых сплавов обусловлена требованиями повышения качества металлопродукции для снижения трудозатрат при изготовлении деталей ТКД, повышения надежности двигателей в обеспечение выполнения государственной программы производства КА. Для изготовления деталей ответственного назначения (камера разложения топлива ТКД, капиллярные трубки системы подачи топлива и др.) с прецизионными размерными характеристиками требуются металлургические заготовки, характеризующиеся высокой степенью физической, структурной и химической однородности.

Реализация технологических решений, удовлетворяющих этим требованиям, включают следующие этапы:

1. Обоснованный, в ряде случаев, селективный выбор шихтовых материалов с низким содержанием контролируемых примесей: азот, кислород, углерод, железо, алюминий, кремний;
2. Последовательное выполнение операций выплавки заданной композиции сплава путем рафинирования шихтовой заготовки, легирования и раскисления расплава;
3. Модифицирование образующихся в процессе выплавки, разливки и кристаллизации неметаллических включений;

4. Формирование плотного, лишенного дефектов усадочного происхождения, слитка с предпочтительно мелкодисперсной дендритной, ориентированной структурой, по возможности мелкими, равномерно распределенными неметаллическими включениями оптимальной формы в отношении деформации и требований к конечной продукции.

Этапы 1-3 могут быть успешно выполнены посредством вакуумно-индукционной плавки металла для расходуемого электрода, а этап 4 – посредством электрошлакового переплава с оптимальной скоростью наплавления слитка. Это подтверждает и анализ (см. главу 1) современного опыта производства хромоникелевых сплавов [72,95,112-116,120-133].

Действующая нормативно-техническая документация, используемая при производстве продукции из хромоникелевых сплавов ВХ4Ш и ХН50ВМТЮБ, в ряде случаев не учитывает упомянутые выше требования и не предусматривает реализацию новых технологических решений. В результате, на практике выход годных деталей составляет не более 30%, причем большая часть брака выявляется техническим контролем готовых к сборке деталей и при прогаре в процессе стендовых испытаний ТКД. Согласно ТУ1-809-358-79 [93] количество неметаллических включений размером менее 30 мкм не регламентировано и допускается наличие единичных включений размером до 500 мкм. В образцах металла промышленного производства, отбракованного при производстве деталей ТКД выявлены неметаллические включения размером более 50 мкм (рисунок 2.1а, б), представляющих собой агрегаты сложного состава, предположительно состоящие из шлаковых включений, представленных, в основном, алюмосиликатами, оксидами кальция и магния, карбидов и оксидов хрома и алюминия, выкрашивающихся при механической обработке (рисунок 2.1б, 2.2, таблица 2.1). Пониженный уровень пластичности металла приводит к образованию на поверхности обработанной детали заметных микронадрывов и расслоений (рисунок 2.1в).

Источником загрязнения слитков неметаллическими включениями и примесями являются: использование хрома и других шихтовых материалов пониженной чистоты, вторичного металла (промышленными ТУ допускается использовать до 15% вторичного металла тех же марок сплавов – литники, прибыли и т.п.); взаимодействие расплава с материалом тигля, шлаком и атмосферой печи в процессе выплавки и разливки [147].

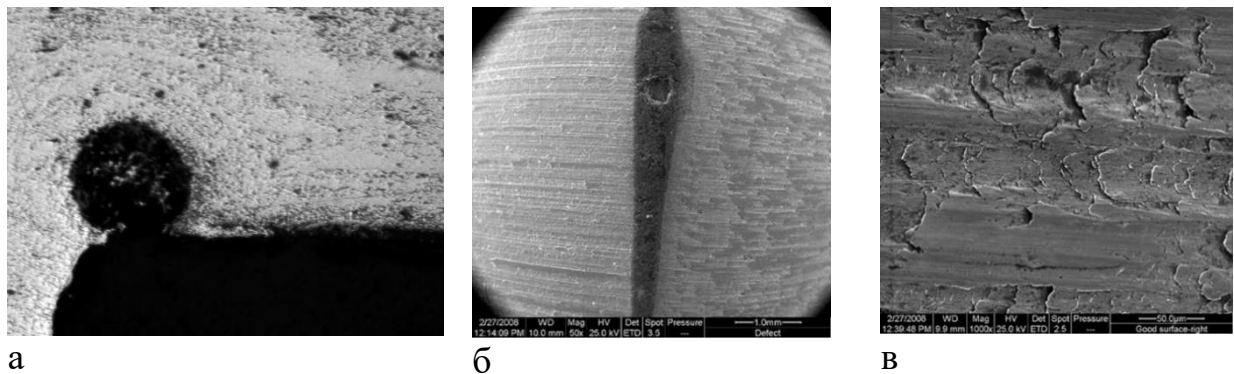


Рисунок 2.1 – Дефекты в структуре и на поверхности прутка из сплава ВХ4Ш: неметаллические включения (а, б), микронадрывы (в)

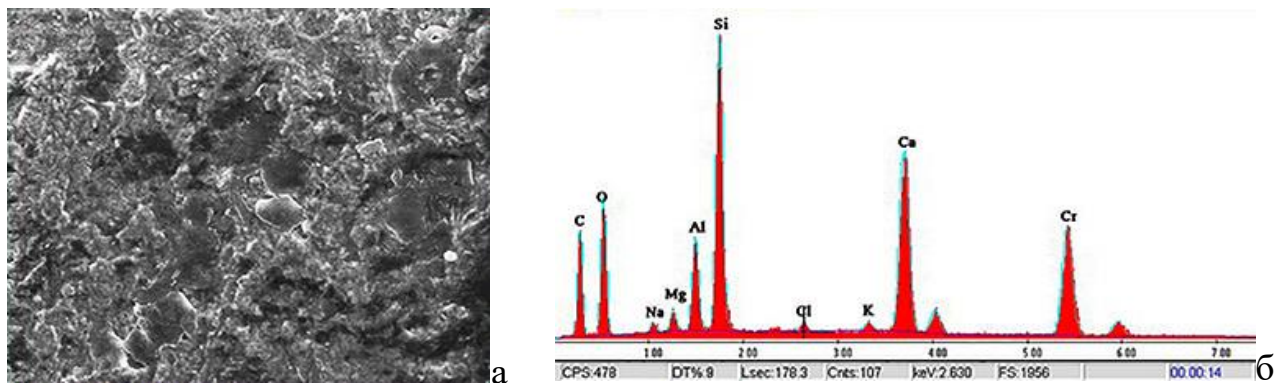


Рисунок 2.2 – Фрактография и состав неметаллического включения

Таблица 2.1 – Элементный состав неметаллического включения

Содержание элементов, % масс.										
Неметаллическое включение										
Cr	Ni	W	V	Ti	Si	Mg	Al	O	C	Ca
10.49	-	-	-		11.68	1.06	3.82	24.93	37.18	9.38

2.1.1 Обоснование рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки слитков

Режимы вакуумно-индукционной выплавки слитков отработывали на экспериментальной печи «Кристаллизатор-105» (рисунок 2.3а): тигель емкость 10 кг., диапазон мощности источника питания 8-50 кВт, диапазон частот 2,4...4,2 кГц, степень разрежения в камере до 10^{-2} Па, оснащена шестипозиционным дозатором и подвижными штоками для дошихтовки и измерения температуры.

Опытно-промышленные слитки выплавляли в вакуумно-индукционной установке ИСВ-0.16 (рисунок 2.3б): тигель емкостью 160кг, степень разрежения в камере до 10^{-2} Па, дозатор и загрузочная корзина для подшихтовки, шлюзовая камера для подогрева изложниц и остывания разлитого в изложницы металла.



а



б

Рисунок 2.3 – Внешний вид установок вакуумно-индукционной выплавки: «Кристаллизатор 105» (а) и ИСВ-016 (б)

Выбор шихтовых материалов

Заданная техническими условиями чистота сплава Х65НВФТ по контролируемым примесям может быть обеспечена только при использовании чистых шихтовых материалов (таблица 2.2): хром электролитический рафинированный ЭРХ1, ЭРХ0 (ТУ 14-5-76-76); никель первичный Н1У, Н1 (ГОСТ 849-97); вольфрам металлический высокой чистоты ШВЧ (ТУ 48-19-57-91); ванадий ВНМ-1 (ТУ 48-4-272-73); титан губчатый ТГ100, ТГ110 (ГОСТ

17746-96). Расчетное содержание примесей в сплаве (кислород, азот, суммарное алюминий + кремний) при использовании хрома металлического марок Х98.5 и Х99Н1-Н5, в 1,5...2,5 раза превышает допустимое значение, регламентированное техническими условиями.

Таблица 2.2 - Расчетное содержание примесей в сплаве Х65НВФТ от шихтовых материалов.

Марка шихтовых материалов	Массовая доля контролируемых примесей, % масс				
	кислород	азот	железо	углерод	алюминий + кремний
Хром					
Х98,5	*	*	0,407	0,02	0,75
Х99Н1	*	0,006	0,339	0,007	0,475
Х99Н4	*	0,026	0,339	0,019	0,238
Х99Н5	*	0,032	0,339	0,019	0,475
ЭРХ 1	0,008	0,0034	0,0054	0,0054	0,011
ЭРХ 0	0,00339	0,0045	0,0003	0,0052	0,0003
Никель					
Н1У	0,007	0,00035	0,0033	0,0033	0,0012
Н1	0,007	0,00035	0,0066	0,0033	0,0012
Вольфрам					
ШВЧ	0,0001	0,0001	0,00015	0,0002	0,0001
Титан					
ТГ-100	0,00012	0,00001	0,00021	0,0001	0,00012
ТГ-110	0,00015	0,00001	0,00027	0,0001	0,00015
Ванадий					
ВНМ 1	0,0001	0,00004	0,00002	0,00004	0,00024

* не регламентирована

При необходимости шихтовые заготовки подвергали дробеструйной очистке поверхности от жировых загрязнений, а также отжигу для удаления адсорбированных газов и влаги.

Последовательность технологических операций и температурно-временные параметры процесса приготовления расплава установлены экспериментально на установке «Кристаллизатор-105». Гарантированное получение требуемого химического состава хромоникелевого сплава обеспечивает последовательное выполнение следующих операций:

- нагрев шихты до температуры 1600-1620°C с образованием жидкой ванны расплава и полным усвоением загруженных в тигель металлов (никель, вольфрам) при минимальных потерях на испарение и угар, присадку хрома порциями в жидкую ванну никеля;

- снижение температуры расплава до 1550-1570°C, введение в расплав из дозатора ванадия, титана, раскислителей и модификаторов (церий, мишметалл или лигатура никель-магний-церий);

- выдержка 2...3 минуты для усреднения состава расплава по легирующим компонентам;

- разливка расплава с температурой 1550-1570°C в чугунную изложницу.

Подобная технология была реализована в ходе экспериментальных плавов на промышленной установке ИСВ-0.16 с емкостью тигля 160 кг с учетом следующих особенностей, обусловленных масштабным фактором:

1. При разливке расплава в вакууме до 4Па в слитке в подприбыльной части образуется усадочная раковина и усадочная пористость (рисунок 2.4а); при ведении плавки и заливки металла в изложницу в среде инертного газа (аргон чистый) усадочные дефекты на боковой поверхности и в подприбыльной части слитков отсутствуют, снижается окисленность поверхности слитка (рисунок 2.4б, в).

2. При разливке металла с температурой расплава 1600-1620°C наблюдали образование приповерхностных подкорковых пузырей (рисунок 2.5а); при температуре расплава ниже 1520°C - увеличение глубины залегания усадочной раковины до 1/3 высоты слитка (рисунок 2.5б) вследствие ускоренной кристаллизации металла в изложнице и прибыльной надставке, что приводит к снижению выхода годного металла. Удовлетворительное качество поверхности слитка с образованием усадочной раковины глубиной не более 50 мм в прибыльной части получено при разливке металла с температурой расплава 1550...1570°C (рисунок 2.5 в).



Рисунок 2.4 - Слитки вакуумно-индукционного переплава: усадочная раковина и пористость в подприбыльной части (а); поверхность слитков, отлитых в аргоне и вакууме (б); слиток без усадочных дефектов (в)

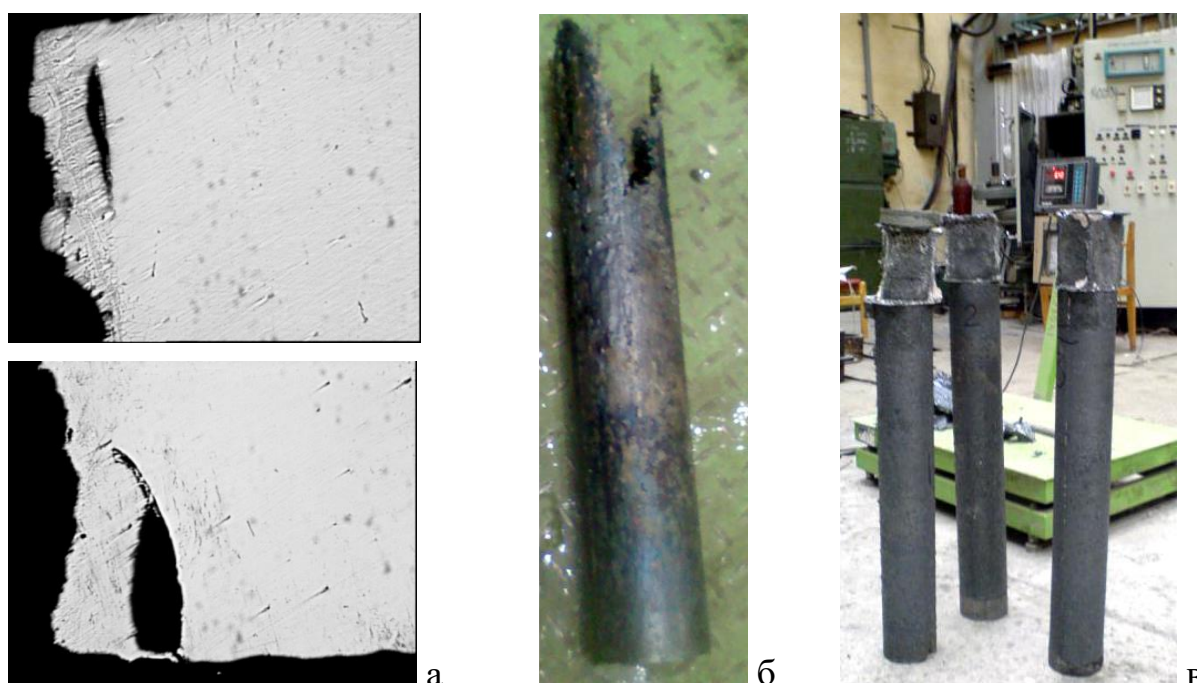


Рисунок 2.5 – Подкорковые пузыри, температура расплава 1600-1620°C X50 (а); усадочная раковина в слитке, температура расплава 1500-1520°C (б), внешний вид поверхности слитка (в), температура расплава 1550-1570°C

Слитки, фотография которых приведена на рисунке 2.5в, предназначены для использования в качестве расходоуемых электродов ЭШП. Поэтому анализ структуры сплава, размеров и состава неметаллических включений (рисунок 2.6 а-г, таблица 2.3) и их последующего изменения в ходе ЭШП представляет интерес для характеристики эффективности разработанной технологии.

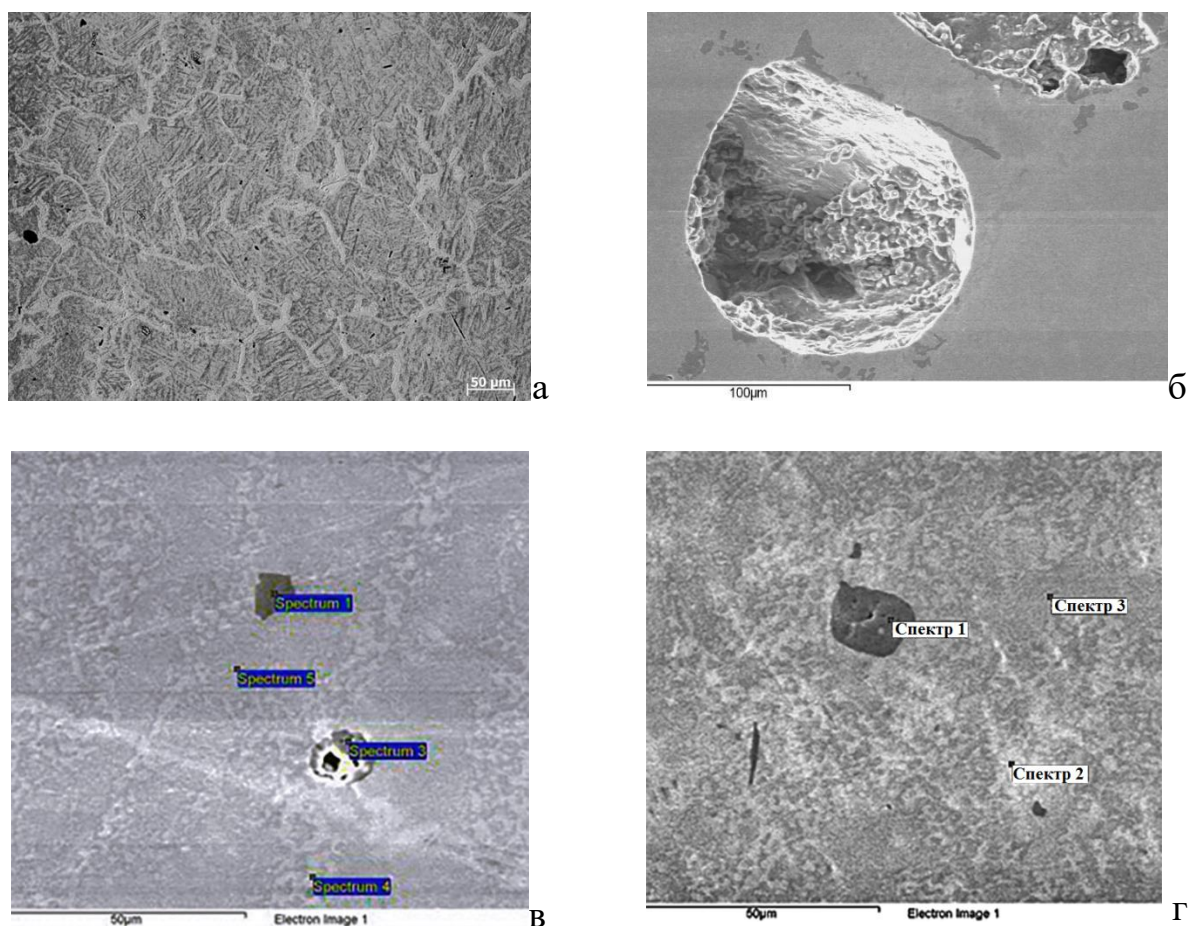


Рисунок 2.6 - Характерная микроструктура ВИ слитка (а), шлаковое включение в краевой части слитка (б) и неметаллические включения в центральной части слитка (в, г)

Структура слитка (рисунок 2.6а) в соответствии с диаграммой фазового равновесия [74] представляет собой первичные кристаллы α -твердого раствора никеля в хrome и эвтектики, состоящей из твердых растворов Ni в Cr (α) и Cr в Ni (γ). Границы эвтектических ячеек представляют собой прослойки γ -фазы в соотношении при эвтектической температуре Cr: Ni \approx 1:1 (ат. %). По результатам спектрального анализа (таблица 2.4) химический состав сплава является достаточно однородным по сечению ВИ слитка. Однако, по данным МРСА (см. таблицу 2.3 спектры 4,5 рисунок 2.6в и спектры 2,3 рисунок 2.6г) имеется значительная локальная неоднородность соотношения основных легирующих компонентов хрома, никеля и вольфрама в сплаве - (56,61-85,84) % Cr: (13,1-42,6)% Ni: (0,79-1,15)% W. Содержание никеля в отдельных областях структуры может быть практически в 2 раза меньше (13,1%) или в 1,3 раза больше (42,6%), чем

средняя концентрация в сплаве и зависит от соотношения α -фазы и выделений γ -фазы в площади анализа.

Таблица 2.3 – химический состав матрицы сплава и неметаллических включений в ВИ слитке

Спектр	Содержание элементов, % по массе							
	Cr	Ni	W	V	Ti	Al	Si	O
Рисунок 2.6в								
1	35.92	2.38	-	2.60	2.80	-	0.87	55.44
3	49.58	0.98	0.18	2.70	9.39	1.71	-	35.46
4	56.61	42.60	0.79	-	-	-	-	-
5	69.46	29.38	1.15	-	-	-	-	-
Рисунок 2.6г								
1	30.90	-	-	1.55	2.53	1.60	-	63.43
2	85.84	13.10	1.06	-	-	-	-	-
3	67.29	31.66	1.05	-	-	-	-	-

Таблица 2.4 – Распределение легирующих элементов и примесей по сечению ВИ слитка

Образец	Содержание элементов, % по массе						
	Cr	Ni	W	V	Ti	Si	Al
верх, центр	68,29	29,6	1.26	0.11	0.59	0.09	0.06
верх, край	67,49	30,4	1.18	0.12	0.63	0.07	0.11
центр, центр	66,25	31,2	1.88	0.15	0.31	0.11	0.1
центр, край	65,23	32,3	1.84	0.15	0.37	0.06	0.05
дно, центр	65,71	32,8	0.74	0.11	0.47	0.12	0.05
дно край	65,09	33,5	0.77	0.12	0.35	0.11	0.06

Для краевой части слитка характерно наличие крупных (более 100 мкм) неметаллических включений (рисунок 2.6б). Размер неметаллических включений в центральной части слитка не превышает 20 мкм (рисунок 2.6, а, в, г). В основном неметаллические включения представлены комплексными оксидами титана, алюминия, хрома, ванадия и кремния (таблица 2.3, рисунок 2.6 в, г).

В итоге с учетом результатов исследования качества заготовок из хромоникелевых сплавов промышленного производства, опробования рациональных режимов вакуумно-индукционной выплавки слитков реализована

технология выплавки, включающая загрузку шихты в тигель и дозаторы печи, герметизацию камеры печи, дегазацию шихты при остаточном давлении 0,133Па в течение 10-15 минут, заполнение камеры аргоном повышенной чистоты, плавку при температуре 1600...1620°C в среде аргона, раскисление и разливку металла в кокильные изложницы при температуре 1550-1570°C, обеспечивающая расчетный химический состав и приемлемую однородность расходуемого электрода для ЭШП [147,148].

Выплавленные слитки, подвергали механической обработке, удалению донной и прибыльной частей. Полученные штанги-электроды длиной 600-650 мм подвергали рафинирующему электрошлаковому переплаву для повышения химической однородности сплава и уменьшения содержания и размеров неметаллических включений.

2.1.2 Обоснование выбора рациональных режимов электрошлакового переплава хромоникелевых сплавов

Режимы процесса электрошлакового переплава отработывали на установке ЭШП-0,5У в опытно-промышленных производствах ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» и ОАО «Композит», используя в обоих случаях кристаллизатор диаметром 115 мм. Во втором случае установка позволяла управлять скоростью формирования слитка за счет использования тока промышленной частоты (50 Гц), либо тока пониженной частоты (2 Гц) и контролировать окислительно-восстановительные процессы при переплаве путем измерения окисленности шлака [149].

ЭШП сплава Х65НВФТ проводили на твердом старте (рисунок 2.7а). Полученные слитки массой 17-19 кг, высотой около 250 мм не имели рассредоточенных усадочных дефектов (рисунок 2.7б). Изменяя состав шлака и температурный режим процесса, осуществляли избирательное рафинирование сплава. В качестве рабочих шлаков использовали фторидные и фторидно-оксидные

флюсы АНФ-1 и АНФ-6 [150] с добавлением 5-15% TiO_2 . На некоторых плавках проводили раскисление шлака алюминиевым порошком АПЖ [151] с расходом 0,5 кг/т, а в ходе плавки 4 расход АПЖ был увеличен до 0,6 кг/т, и во флюс было введена добавка 5% оксида лантана с целью его частичного восстановления в металлический расплав для ослабления когезивных сил связи в сплаве хрома.

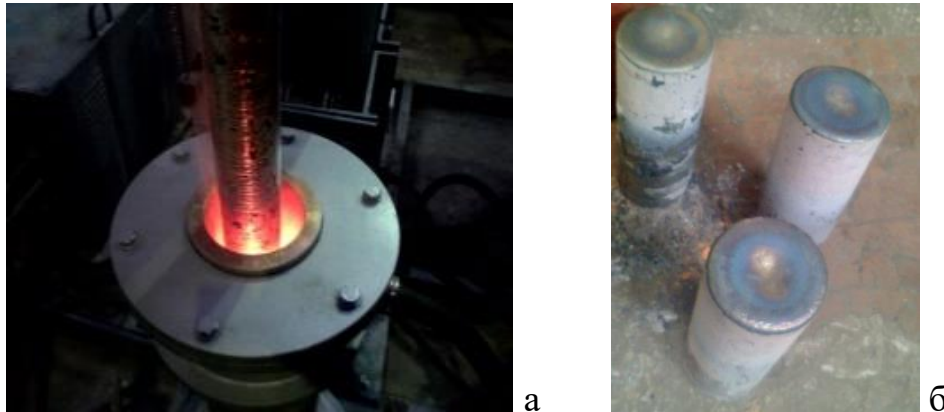


Рисунок 2.7 - Процесс электрошлакового переплава (а), слитки ЭШП (б)

В ходе плавки определяли окисленность шлака по величине парциального давления кислорода (P_{O_2}), которая отражает условия протекания окислительно-восстановительных реакций в системе «газ-шлак-металл», происходящих при ЭШП [137, 152]. P_{O_2} измеряли прибором «Сталь 4» с помощью датчиков УКОШ-Т, принцип действия которых основан на измерении ЭДС. Результаты определения содержания кислорода в металле Х65НВФТ в зависимости от состава флюса и количества раскислителя представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Содержание кислорода в металле сплава Х65НВФТ в зависимости от состава флюса и количества раскислителя

№ п/п	Технологические параметры переплава			lgP_{O_2} , Па	Содержание кислорода в металле, %
	Флюс	Марка / расход раскислителя, кг/т	Частота тока, Гц		
1	АНФ-1П+ 15% TiO_2	-	2	-4,1	0,060
2	АНФ-1П+ 15% TiO_2	АПЖ / 0,5	2	-4,8	0,060
3	АНФ-1П+ 5% TiO_2	АПЖ / 0,5	2	-5,6	0,140
4	АНФ-6+ 5% TiO_2 + 5% La_2O_3	АПЖ / 0,6	2	-7,8	0,030
5	АНФ-6+ 5% TiO_2	-	2	-5,3	0,034

Как следует из таблицы 2.5 содержание кислорода менее 0,08 % масс., удовлетворяющее требованиям технических условий на хромоникелевые сплавы, получено при использовании флюсов АНФ-1П+ 15%TiO₂ и АНФ-6+ 5%TiO₂. Наименьшее (0,03% масс.) содержание кислорода в слитке ЭШП зафиксировано при использовании флюса АНФ-6 + 5% TiO₂ +5% La₂O₃. Применение небольшого расхода раскислителя АПЖ не привело к какому-либо изменению содержания кислорода в сплаве.

В микроструктуре слитков ЭШП (рисунок 2.8) α-фаза содержит 23,56-26,69% никеля, 2,77-3,14% вольфрама, 0,28-0,36% ванадия, наличия титана в α-фазе не зафиксировано (таблица 2.6 - спектры 4,10, рисунок 2.8 а, б). Содержание хрома в γ-фазе практически постоянно и составляет 45-46%, причем содержание вольфрама в γ-фазе по сравнению с α-фазой снижается до уровня (1,06-1,67) %, ванадия и титана повышается до уровня (0,34-0,4) % и (0,69-0,87) %, соответственно (таблица 2.6 - спектры 1,2,6,7). В эвтектике, представляющей смесь α- и γ-фаз, содержание легирующих элементов пропорционально соотношению содержания α- и γ-фаз (таблица 2.6 - спектры 3,5,8,9).

Дисперсность первичной литой дендритной структуры (ДДС), определяемая как среднее расстояние между осями дендритов первого порядка, исследовали на шлифах, вырезанных из поперечных темплетов головных частей на одинаковом расстоянии от оси слитков. Для выявления структуры шлифы подвергали электролитическому травлению в 25% водном растворе серной кислоты при напряжении 5В в течение 3-5 секунд. Параметр ДДС рассчитывали с использованием программного комплекса «ВидеоТест Структура 5.2». Отмечено, что дисперсность дендритной структуры коррелирует с содержанием кислорода в слитке (рисунки 2.9, 2.10).

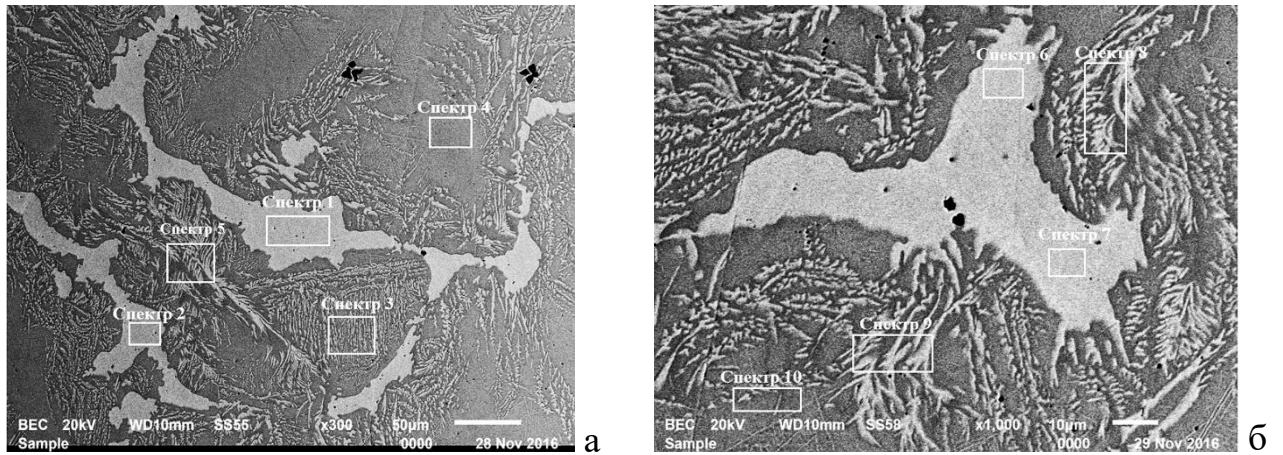


Рисунок 2.8 - Структура слитков ЭШП сплава X65NbVT

Таблица 2.6 – Элементный состав фаз в структуре слитка ЭШП в % масс.

Рисунок 2.8 а					
Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5
Ti	0,87	0,72	0,19	-	0,33
V	0,40	0,37	0,40	0,28	0,26
Cr	45,28	45,54	68,04	73,00	61,69
Ni	51,78	51,72	28,95	23,58	34,97
W	1,67	1,64	2,42	3,14	2,75
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Рисунок 2.8 б					
Элемент	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9	Спектр 10
Ti	0,76	0,69	0,17	0,20	-
V	0,37	0,34	0,42	0,29	0,36
Cr	45,47	45,97	67,39	65,76	70,19
Ni	52,02	51,94	29,88	32,19	26,69
W	1,38	1,06	2,14	1,56	2,77
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

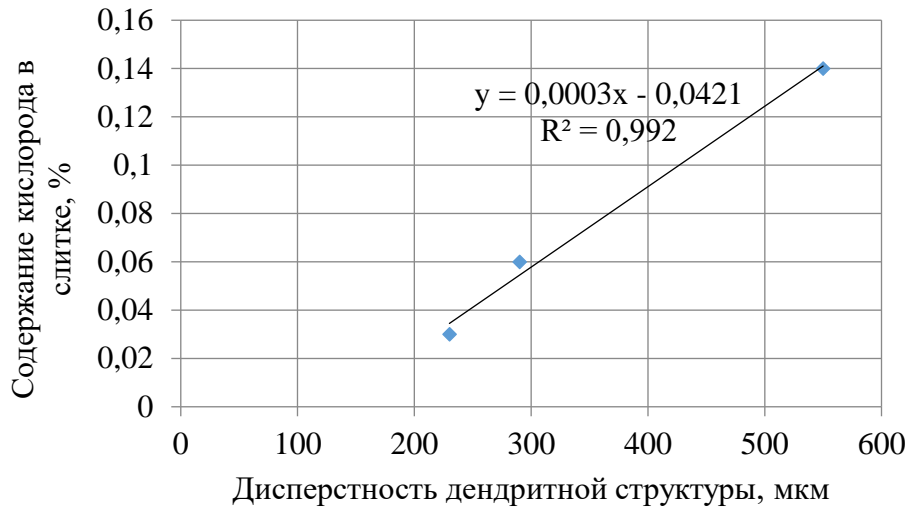


Рисунок 2.9 - Связь характеристики дисперсности дендритной структуры (расстояния между осями дендритов первого порядка) с содержанием кислорода в слитках ЭШП сплава Х65НВФТ

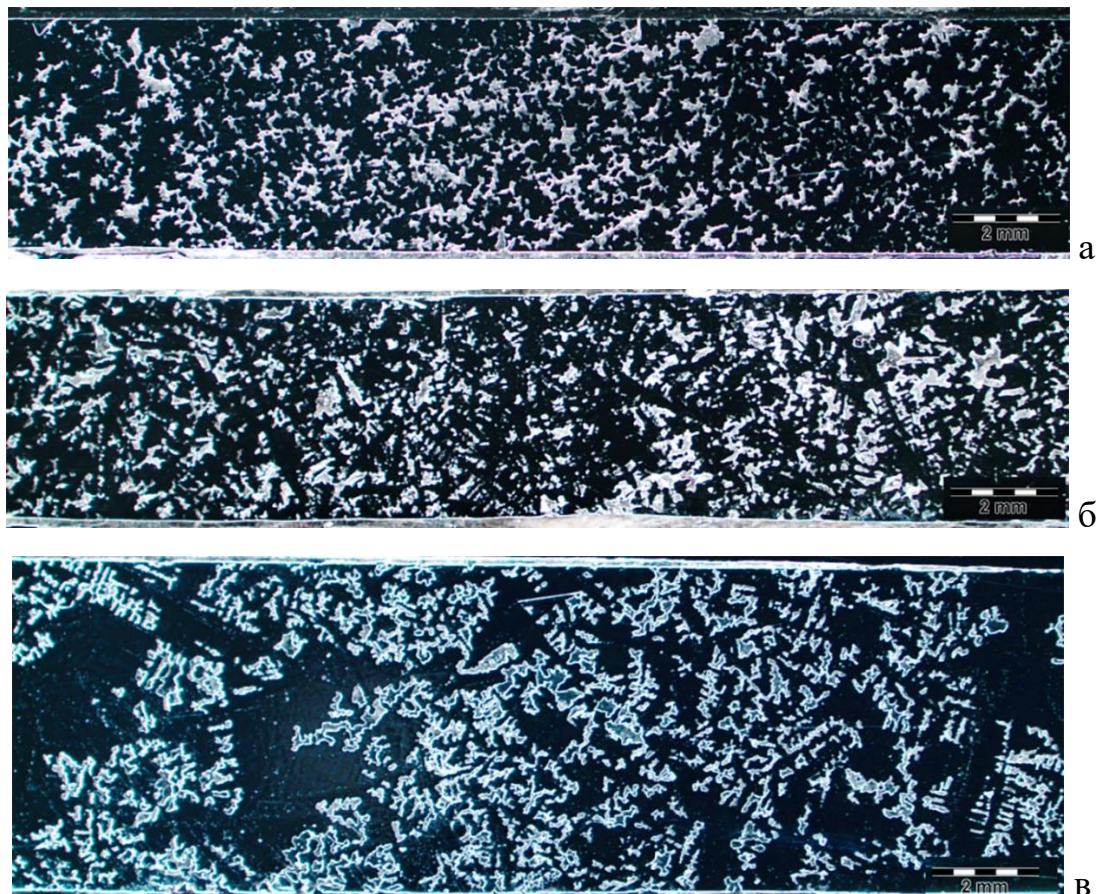


Рисунок 2.10 – Дисперсность дендритной структуры 230мкм, содержание кислорода 0,03% (а), 290 мкм, содержание кислорода 0,06% (б), 550 мкм, содержание кислорода 0,14% (в)

Загрязненность металла неметаллическими включениями после ЭШП оценивали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi-TM1000, определяя количество частиц на единицу площади при увеличении $\times 200$, а размер частиц - при увеличении $\times 1000$ (рисунок 2.11). Структура слитков ЭШП беспористая, однородная с почти равномерным распределением неметаллических включений по сечению слитка. Основная часть включений (более 85%) имеет размер до 5 мкм (рисунок 2.11а-в), независимо от частоты тока, однако, максимальный размер включений при плавке на низкой частоте существенно меньше - 12 мкм против 30-35 мкм при частоте переменного тока переплава 50 Гц (таблица 2.7). Основной составляющей неметаллических включений сложных оксидов являются диоксид титана и оксид алюминия (таблица 2.8, рисунок 2.11е).

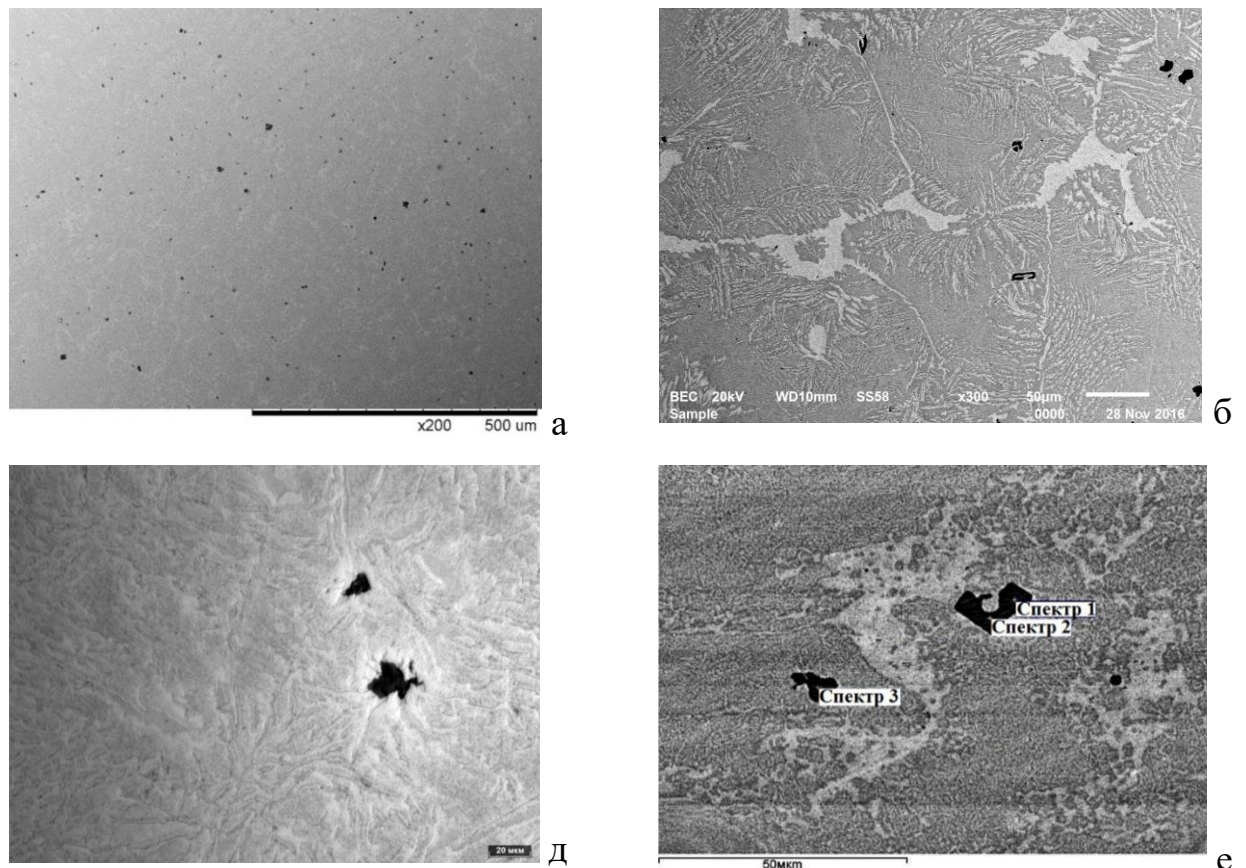


Рисунок 2.11 –Неметаллические включения в ЭШП слитке сплава X65NBFT

Таблица 2.7 - Количество и размер неметаллических включений в ЭШП слитке

Частота тока, Гц	50		2	
Число включений размером, ед/мм ² :				
не более 1 мкм	60	89	121	92
1-5 мкм	44	36	22	28
более 5 мкм	17	12	9	8
Максимальный размер включений, мкм	35	30	12	12

Таблица 2.8 - Химический состав неметаллических включений в ЭШП слитке сплава Х65НВФТ

Объект анализа	Содержание элементов, %							
	О	Al	Si	Ti	V	Cr	Ni	W
Спектр 1	35.68	3.86	0.49	52.22	0.53	5.71	1.29	0.23
Спектр 2	39.63	2.60	0.51	51.48	0.44	4.95	0.75	-
Спектр 3	41.06	6.70	0.29	45.98	0.43	4.49	0.78	0.27

Таким образом, представленная технология вакуумной плавки и электрошлакового переплава (ВИ+ЭШП) с использованием чистых шихтовых материалов обеспечивает гарантированное получение заданного химического состава сплава, высокую равномерность распределения легирующих элементов в структуре хромоникелевого сплава Х65НВФТ, содержание примесей углерода, кислорода и азота в пределах допустимых значений (таблица 2.9), уменьшение максимальных размеров неметаллических включений от 30-50 до 5-12 мкм. Отмеченные изменения приводят к повышению технологических и служебных характеристик сплава.

Таблица 2.9 – Химический состав слитков ЭШП сплава Х65НВФТ.

Слиток	Содержание элементов, % по массе					Примеси		
	Cr	Ni	W	V	Ti	C	N	O
1	основа	33	1.9	0.4	0.25	0,055	0,026	0,013
2	основа	32,4	2.1	0.4	0.23	0,015	0,02	0,033
3	основа	32,5	2,2	0.3	0.2	0,018	0,015	0,027
4	основа	32,4	2,15	0.27	0,29	0,011	0,01	0,032

На основании полученных результатов разработан технологический процесс №932.0100.031.00-2010ТП «Комплект документов технологического процесса изготовления слитков из сплава ВХ4 методом электрошлакового переплава» [153] и технические условия ТУ1984-493-56897835-2011 на слитки сплава Х65НВФТ (ВХ4) электрошлакового переплава Х65НВФТ-Ш (ВХ4-Ш) [154].

При металлографическом исследовании в структуре образцов сплавов Х65НВФТ, содержание никеля в которых находилось в диапазоне 34.69-35,03 % масс. (32-50 % ат.) установлено наличие участков с большим количеством эвтектики (рисунок 2.12а). Отмечено, что наличие эвтектики снижает пластичность сплава, затрудняя его пластическую деформацию. Содержание никеля в эвтектике составило 39% масс. (рисунок 2.12б, спектр 1), в то время как содержание никеля в основе сплава -29% (рисунок 2.12б, спектр 2), что соответствует диаграмме состояния Ni-Cr (рисунок 2.13) - эвтектика в хромоникелевом сплаве образуется при содержании никеля в диапазоне 34.69-53,03% масс.) [73]. Следы эвтектики в структуре сплава имеют место при содержании никеля 33,8% масс. (рисунок 2.12в).

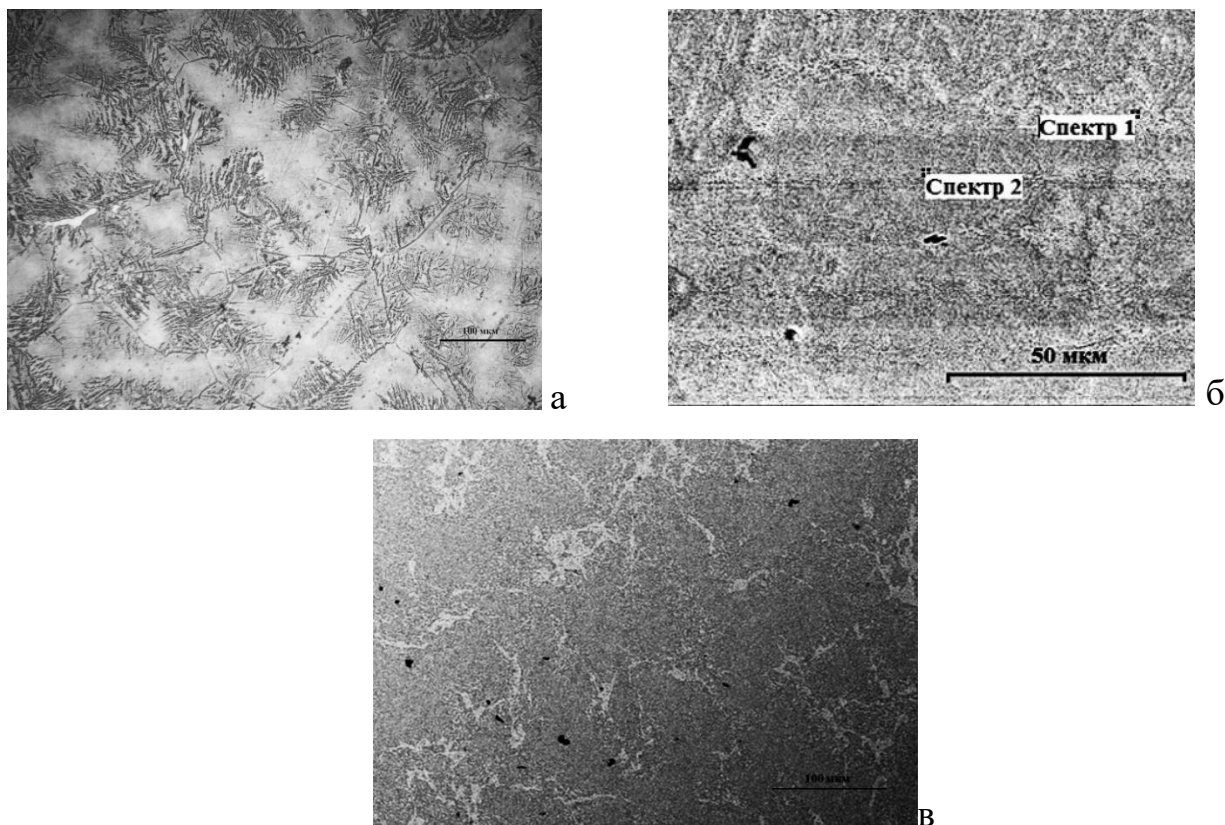


Рисунок 2.12 – Эвтектика в структуре сплава Х65НВФТ, содержание никеля 34,9% масс. (а, б) и следы эвтектики, содержание никеля 33,8% масс. (в)

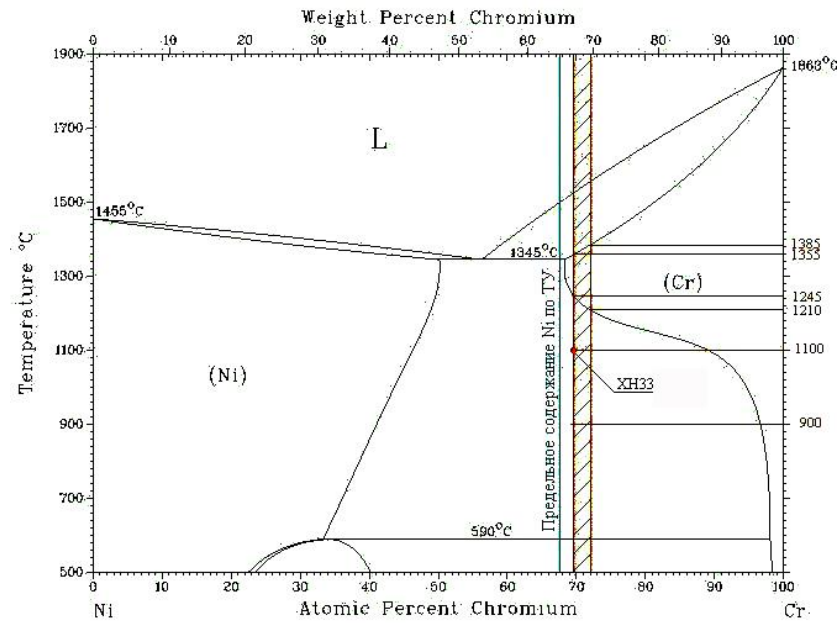


Рисунок 2.13 – Ограничение содержания никеля в модернизированном хромоникелевом сплаве Х65НВФТ

Экспериментально установлено, что при снижении содержания никеля в сплаве с 35 до 33 % масс значения относительного удлинения δ при комнатной температуре повышаются в 2 раза, а в диапазоне температур 1050-1150⁰С в 1,8 раза, а относительного сужения в 1,2 раза (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Средние значения относительного удлинения δ относительного сужения ψ сплава Х65НВФТ при содержании никеля 35 и 33% масс.

Температура, °С	Относительное удлинение δ , %		Относительное сужение ψ , %	
	35% Ni	33% Ni	35% Ni	33% Ni
20	12	24	-	-
1050	48	90	34	42
1150	90	160	78	96

Ограничение верхнего предела содержания никеля в сплаве уровнем 33 масс. %, в совокупности с рафинированием сплава в условиях ВИП и ЭШП, приводит к значительному повышению пластичности сплава при температурах свыше 1050⁰С (рисунок 2.14). Состав модернизированного хромоникелевого сплава Х65НВФТ защищен патентом РФ [155].

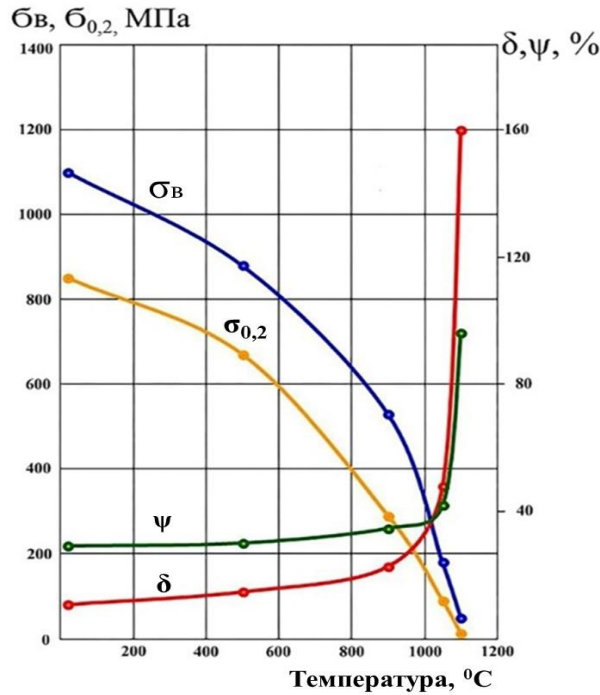


Рисунок 2.14 – Механические свойства сплава Х65НВФТ в интервале температур 20-1200⁰С: предел прочности σ_B (●); условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ (●); относительное удлинение δ (●); относительное сужение ψ (●)

2.2 Обоснование выбора рациональных режимов обработки давлением хромоникелевого сплава

Изучение деформационных характеристик и эволюции структуры в процессе горячей деформации и построение на основании полученных результатов физически обоснованных математических моделей напряженно-деформированного состояния материала при деформации позволяют определить рациональные температуру и скорость деформирования при изготовлении полуфабрикатов. Понимание механизма деформации и разрушения материалов является ключом для совершенствования конкретных металлургических технологий.

2.2.1 Деформационное поведение хромоникелевого сплава

Деформационные характеристики сплава X65НВФТ определяли при одноосной осадке цилиндрических образцов высотой 15 и диаметром 10 мм, вырезанных из слитка ЭШП и прессованного прутка в состоянии поставки (отжиг 900 °С, 16ч) на модуле Hydrowedge комплекса Gleeble-3800 (рисунок 2.15). Образцы нагревали до температуры деформации прямым пропусканием электрического тока со скоростью 5 градусов в секунду при остаточном давлении в вакуумной камере стенда $\approx 1,33$ Па. Испытания проводили при температурах 950°С, 1000°С, 1050°С, 1100°С, 1150°С, 1200°С и 1250°С и скоростях деформации 0,001, 0,01, 0,1 и 1с⁻¹ при каждой температуре. Усилие деформации F измеряли при помощи тензометрического датчика, деформацию dh/h - датчика продольной деформации.

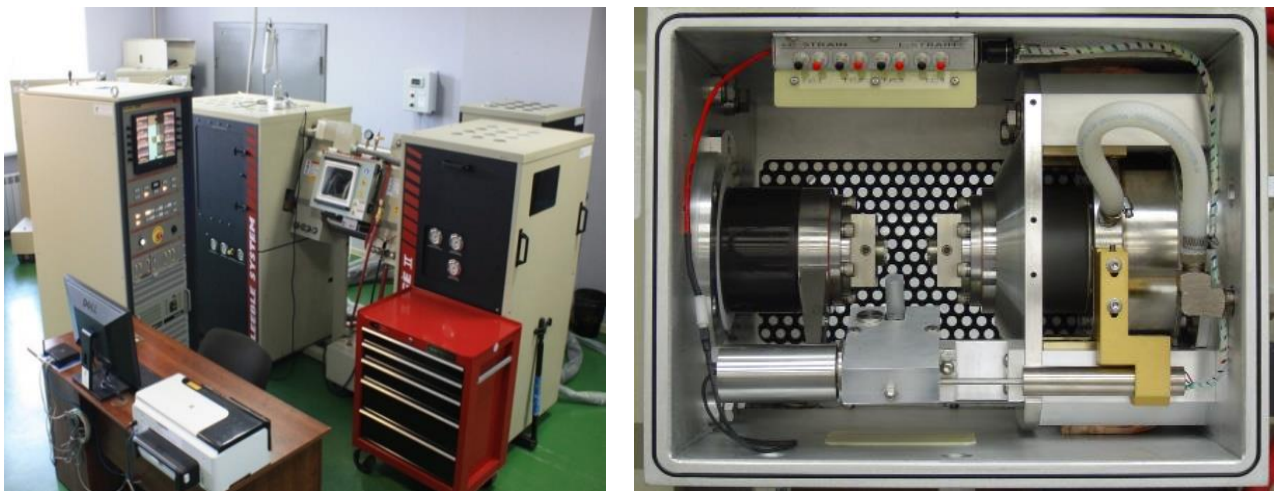


Рисунок 2.15 – Общий вид комплекса Gleeble-3800 и рабочая камера модуля Hydrowedge для одноосной осадки

Истинные значения деформации ε рассчитывали как интегральную сумму мгновенных деформаций dh/h [43]:

$$\varepsilon = \int_{h_0}^h \frac{dh}{h} = \ln \left(\frac{h}{h_0} \right), \quad (12)$$

где h_0 и h - начальная и текущая высота образца, соответственно. Из выражения (12) следует, что истинная деформация связана с относительным удлинением $\delta = (h - h_0) / h_0$ соотношением:

$$\varepsilon = \ln(\delta + 1) \quad (13)$$

Для малых деформаций ($|\varepsilon| \leq 0,1$) различие величин ε и δ не превышает 5%.

Истинные значения напряжения $\sigma = F / S$ определяли, исходя из условия неизменности объема образца и сохранения им цилиндрической формы в процессе испытания ($S_0 h_0 = Sh$):

$$\sigma = \frac{F}{\pi d^2 / 4} = \frac{F}{\left(\frac{\pi h_0}{4 h} d_0^2 \right)}, \quad (14)$$

где S_0 и S – начальная и текущая площадь сечения образца, соответственно; d_0 и d – начальный и текущий диаметр образца, соответственно. Истинные значения напряжения σ связаны с условными (инженерными) значениями напряжения $\sigma_y = F / S_0$ соотношением:

$$\sigma_y = \sigma / (1 + \delta) \quad (15)$$

($\delta > 0$ в условиях растяжения и $\delta < 0$ – для сжатия).

В процессе пластической деформации часть энергии деформации выделяется в виде тепла, дополнительно нагревая образец. Управляющая система комплекса Gleeble, получая сигнал от термопары, стремится поддержать заданную температуру за счет изменения силы тока, протекающего через образец. Однако в силу инерционности обратной связи, не всегда удается обеспечить строгое постоянство температуры в ходе деформации (рисунок 2.16).

Так, деформация при температуре 1000⁰С со скоростью 1с⁻¹ приводит к дополнительному нагреву образца на 25⁰С. При деформации со скоростью 0,1с⁻¹ управляющая система реагирует на начальное повышение температуры столь резким уменьшением тока, что реальная температура образца после деформации $\varepsilon = 0,2 - 0,3$ падает ниже заданной на 5-7⁰С. При меньших скоростях деформации (0,01 и 0,001 с⁻¹) управляющая система обеспечивала постоянство температуры (с точностью $\pm 3^{\circ}\text{C}$) во всем диапазоне температур и величин деформации.

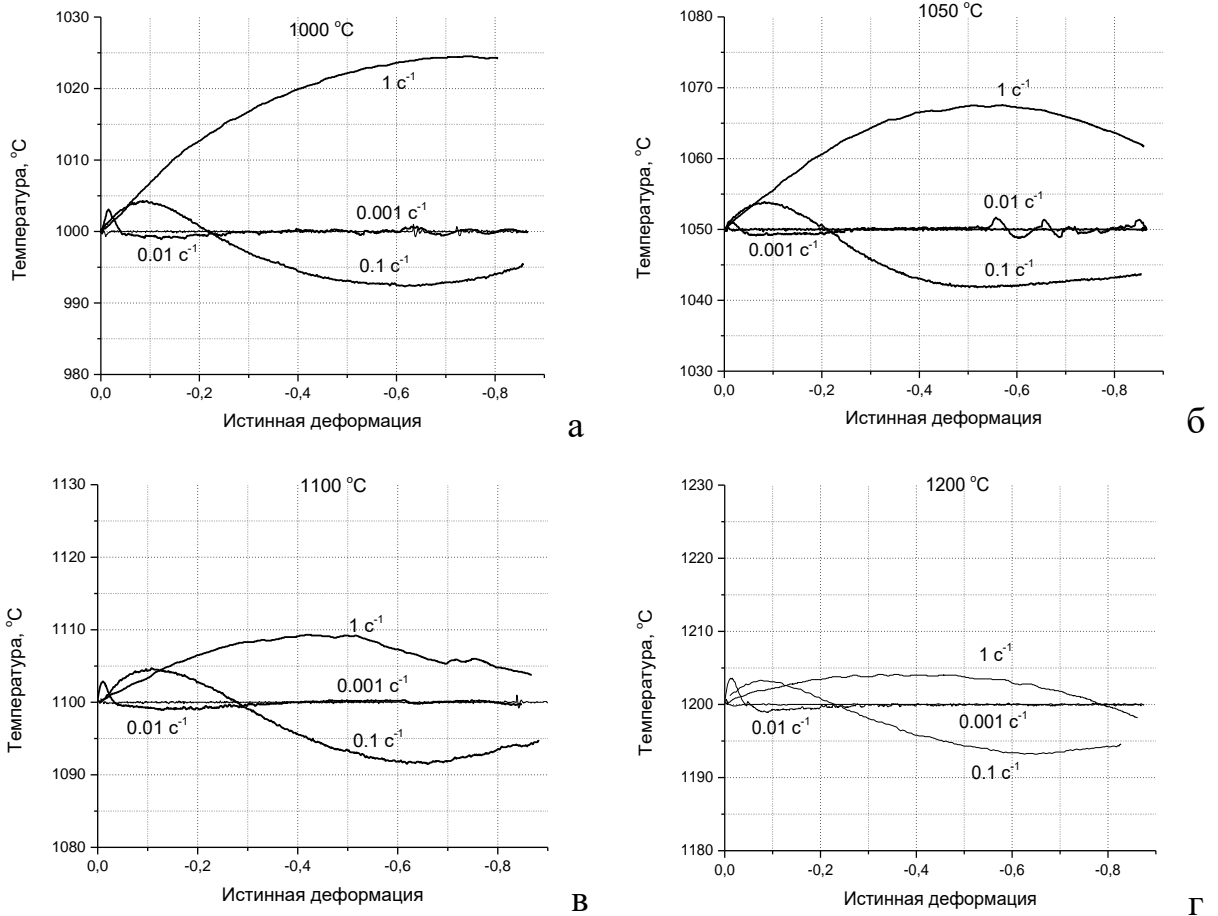


Рисунок 2.16 – Изменение температуры образца в процессе деформации при заданных температурах 1000°С (а), 1050°С (б), 1100°С (в) и 1200°С (г) и скоростях деформации в диапазоне от 0,001 до 1 с⁻¹

Предварительные испытания показали, что изменение длительности изотермической выдержки перед деформацией от трех до десяти минут (для выравнивания температуры по сечению и длине образца) не оказывает существенного влияния на вид кривых деформации (рисунок 2.17). Поэтому в экспериментах продолжительность выдержки при нагреве образцов перед горячей деформацией была ограничена тремя минутами.

При температурах деформации 950–1125°С имеет место быстрый рост значений истинного напряжения деформирования до максимальных (пиковых) значений σ_p при малых деформациях ($\varepsilon < 0,06$), затем в силу процессов деформационного разупрочнения они монотонно уменьшаются до некоторых установившихся значений при больших деформациях (рисунок 2.18а-д).

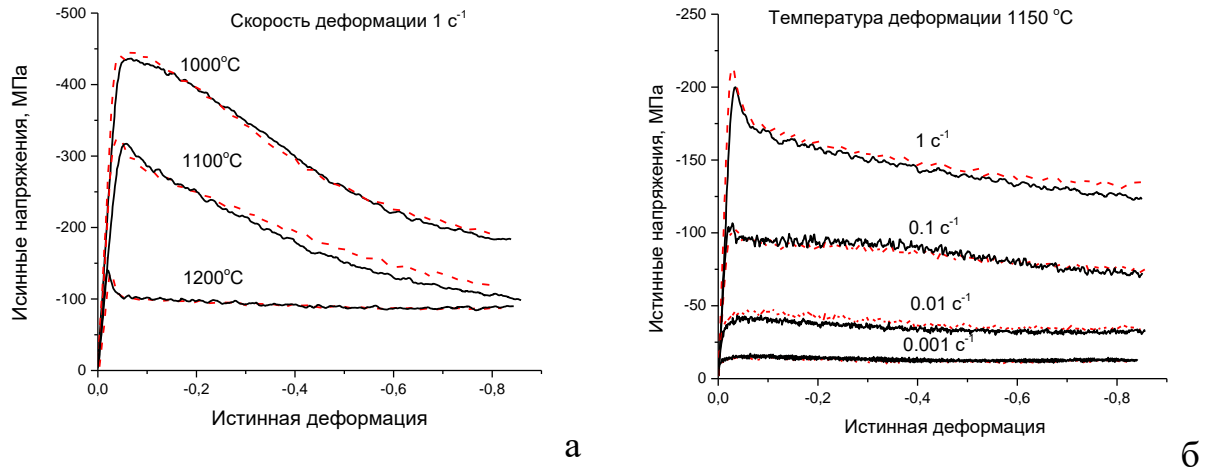


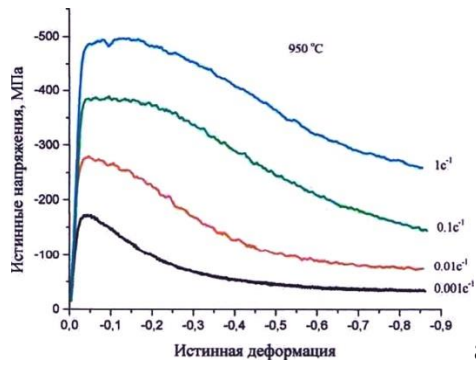
Рисунок 2.17 – Влияние длительности выдержки при температуре деформации на вид кривых деформации в зависимости от температуры деформации (а) и скорости деформации (б): сплошные линии – выдержка 3 мин.; пунктирные линии – выдержка 10 мин

При температуре 950°C и скорости деформации 1c^{-1} значение пикового напряжения составляет $\sigma_p=500$ МПа; с уменьшением скорости деформации значение пикового напряжения снижается до $\sigma_p\approx 400$ МПа при скорости деформации $0,1\text{c}^{-1}$, $\sigma_p\approx 290$ МПа при скорости деформации $0,01\text{c}^{-1}$ и $\sigma_p\approx 180$ МПа при скорости деформации $0,001\text{c}^{-1}$. (рисунок 2.18а). Величина напряжения и скорость деформационного разупрочнения уменьшается пропорционально увеличению температуры и снижению скорости деформации. При температуре 1125°C значение пикового напряжения составляет $\sigma_p=280, 150, 75$ и 30 Мпа, соответственно скоростям деформации $1, 0,1, 0,01$ и $0,001\text{c}^{-1}$ (рисунок 2.18д). На поверхности образцов, деформированных до величины $\varepsilon\leq 0,8$, трещин и других следов разрушения не наблюдали, что свидетельствует о высокой пластичности сплава в условиях одноосного сжатия (таблица 2.11).

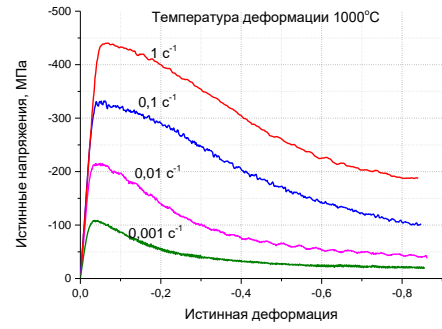
В диапазоне температур $1150\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ величина истинного напряжения деформирования пропорционально уменьшается с увеличением температуры и снижением скорости деформации. Однако кривые деформации имеют свои особенности (рисунок 2.18е, ж).

Таблица 2.11 – Внешний вид образцов сплава Х65НВФТ в деформированном (пруток Ø28мм) состоянии после испытаний в условиях одноосного сжатия

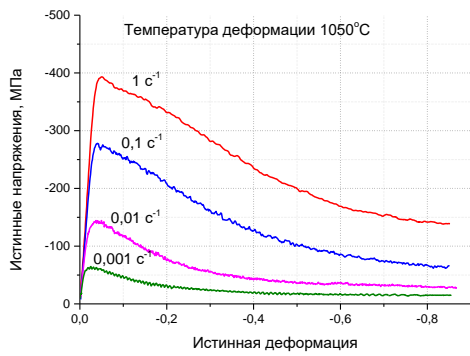
Температура, °С	Скорость деформации, с ⁻¹				
	0,001	0,01	0,1	1	10
900					
950					
1000					
1050					
1100					
1125					
1150					
1200					
1250					



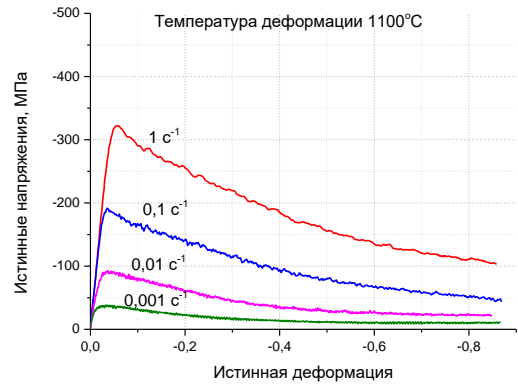
а



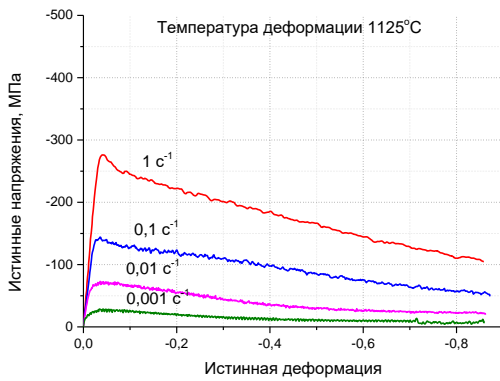
б



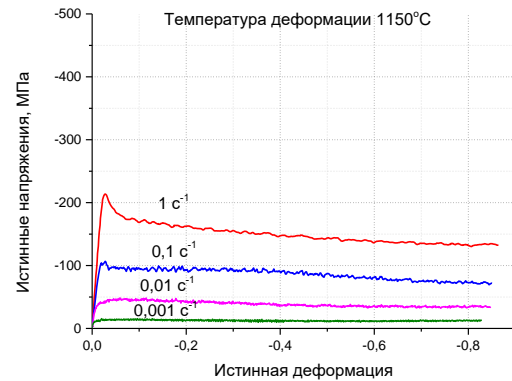
в



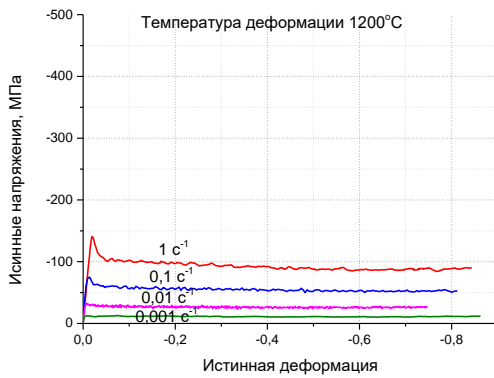
г



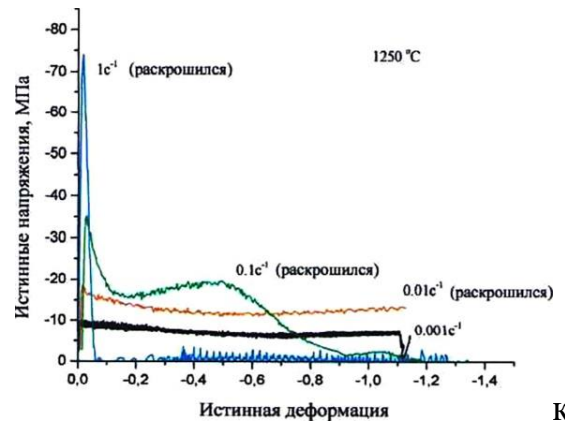
д



е



ж



к

Рисунок 2.18 – Экспериментальные диаграммы деформации сплава при заданных температурах и скоростях деформации в диапазоне 0,001 – 1 c⁻¹

После достижения пиковых значений σ_p напряжения деформирования практически сразу (при деформациях $\varepsilon < 0,05$) выходят на постоянный или почти постоянный уровень - графики σ - ε приобретают вид прямых, параллельных оси абсцисс. Следов разрушения на поверхности образцов не наблюдается (см. таблицу 2.11).

При температуре 1250°C и скоростях деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$ и 1 с^{-1} уже на ранних стадиях деформирования начинается растрескивание и разрушение образцов. После деформации со скоростью $0,01 \text{ с}^{-1}$ на поверхности образцов видны следы выкрашивания и только на образцах, деформированных с минимальной скоростью $0,001 \text{ с}^{-1}$, следов разрушения не наблюдается (см. таблицу 2.11).

Зависимость пиковых напряжений от температуры и скорости деформации (рисунок 2.19) свидетельствует об увеличении интенсивности разупрочнения в интервале температур 1100 - 1150°C .

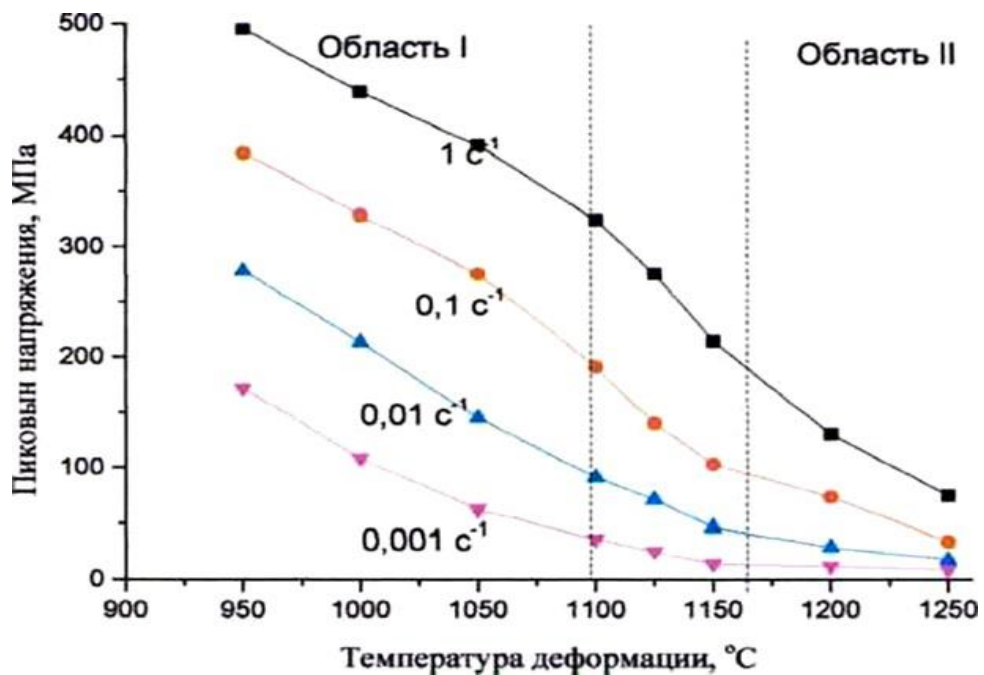


Рисунок 2.19 - Зависимость пиковых напряжений от температурно-скоростных режимов деформации

Особенно отчетливо наличие двух различных областей температур видно на графике зависимости величины установившихся напряжений деформирования σ_{ss} (соответствующих истинной деформации $\varepsilon = 0,8$) от температуры и скорости деформации (рисунок 2.20), из которого следует, что условной границей двух температурных областей является температура 1125°C.

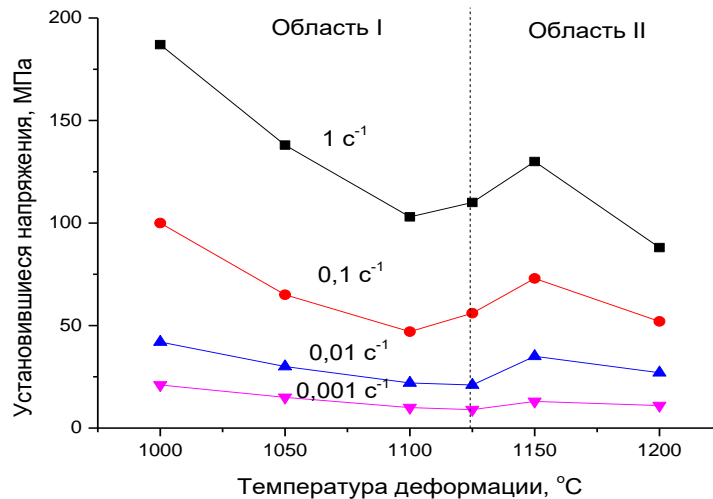
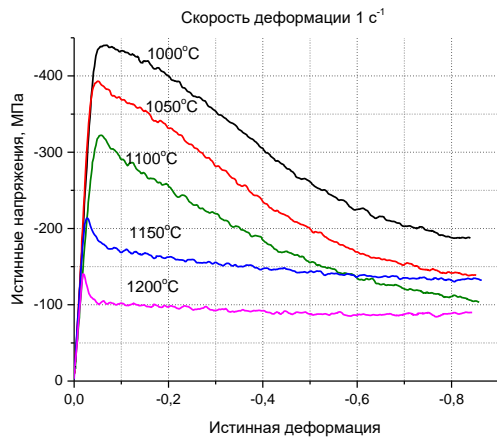


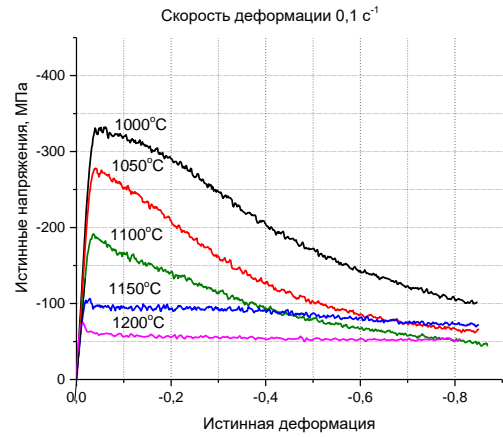
Рисунок 2.20 – Зависимость установившихся напряжений σ_{ss} , соответствующих истинной деформации $\varepsilon = 0,8$, от температуры и скорости деформации

Важно отметить, что кривые деформации, соответствующие температурам 1150-1200°C в интервале высоких величин деформации ($>0,4$) пересекают кривые, относящиеся к температурному интервалу 1000–1125°C, что свидетельствует либо об изменении фазово-структурного состояния сплава, либо о смене механизма горячей деформации в рассматриваемой области температур (рисунок 2.21 а-г).

Кроме того, образцы после испытаний в температурной области 1125-1200°C либо сохраняют свою цилиндрическую форму, либо приобретают слабую бочкообразность (рисунок 2.22 а), некоторые образцы, деформированные в интервале температур 950-1125°C и высокой ($1c^{-1}$) скорости деформации приобретают конусность или имеют вид скошенных цилиндров с эллипсоидальным сечением (рисунок 2.22 б, в).



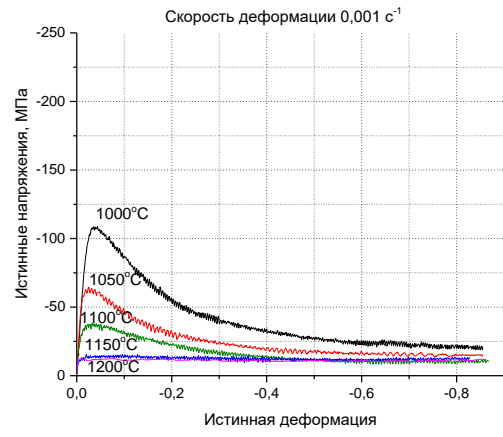
а



б



в



г

Рисунок 2.21 – Экспериментальные диаграммы деформации сплава в интервале температур (1000-1200) °С и скоростях деформации 0,01 и 0,001 с⁻¹



а



б



в

Рисунок 2.22 – Форма образцов после деформации

Сравнение кривых деформации образцов, сохранивших свою почти цилиндрическую форму, и образцов с приобретенной конусностью, деформированных в одинаковых условиях показывает, что различие в форме образца не носит принципиальный характер (рисунок 2.23).

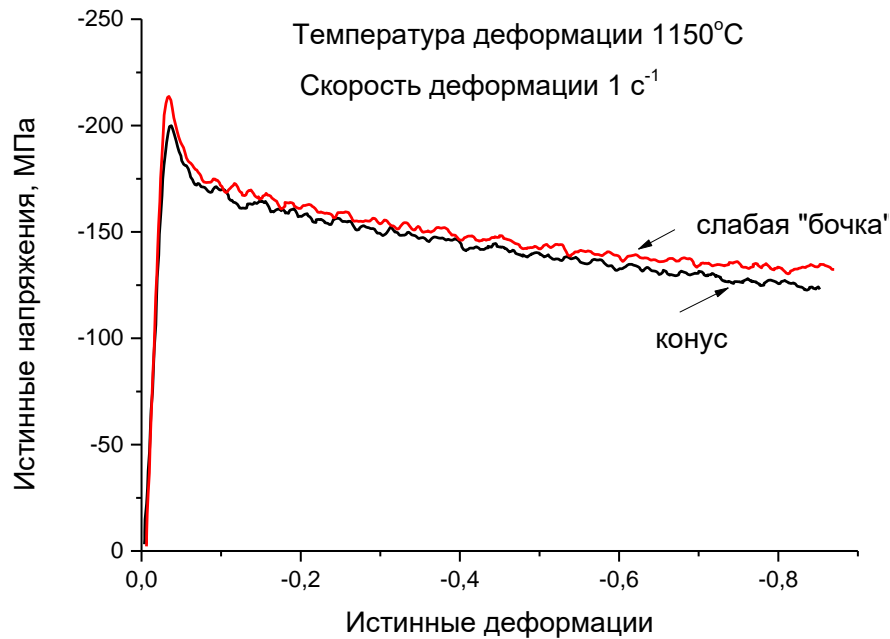


Рисунок 2.23 – Сравнение кривых деформации образцов, сохранивших свою почти цилиндрическую форму, и образцов с приобретенной конусностью

Разупрочнение, наблюдаемое при горячей деформации, связывают обычно с процессами динамического возврата и рекристаллизации [44]. В равновесных условиях в данной области температур растворимость никеля в α -фазе увеличивается, доля γ -фазы в сплаве уменьшается [75]. Исходная структура образцов сформирована в результате отжига при температуре 900°C в течение 16ч (соотношение $\alpha/\gamma=50/50$). Соотношение фаз α/γ в диапазоне температур 900-1250°C изменяется от 50/50 до 100/1. Таким образом, на процессы возврата и рекристаллизации накладываются процессы диффузионного перераспределения легирующих элементов, что подтверждается наличием сильного и обратимого дилатометрического эффекта в области температур 1100-1210°C (рисунок 2.24) и металлографическими исследованиями структуры сплава (рисунок 2.25). Соотношение фаз при условии достижения равновесного состояния составит от 53/47 при 1100°C до 88/12 при 1200°C. Очевидно, обнаруженная низкая пластичность сплава при температуре 1250°C обусловлена полным растворением γ -фазы в процессе нагрева перед испытанием и ходе горячей деформации.

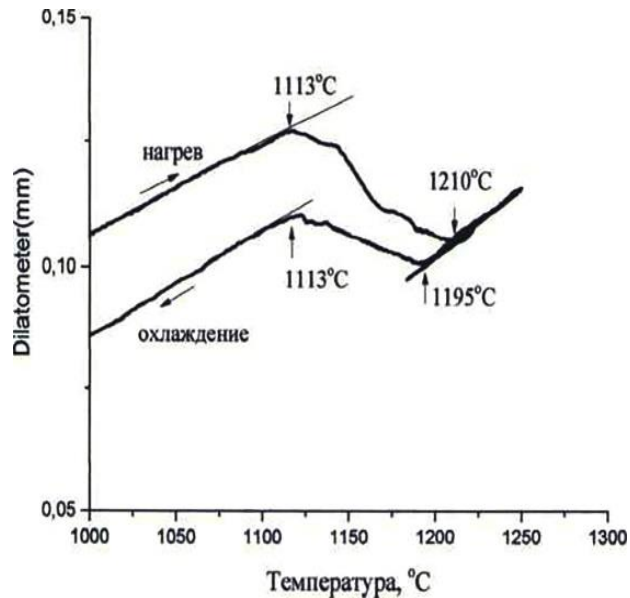


Рисунок 2.24 - Дилатограмма сплава X65NBFT

Для выяснения роли диффузионных процессов и структурного фактора в деформационном разупрочнении сплава проведен эксперимент, в котором образец был нагрет до температуры 1300°C для получения однофазной структуры, выдержан при этой температуре 3 минуты, охлажден до температуры 1100°C и продеформирован при этой температуре со скоростью 0,01 с⁻¹ (рисунок 2.26).

Сравнение кривых испытаний свидетельствует об увеличении пиковых и установившихся напряжений и о некотором уменьшении скорости деформационного разупрочнения, что связано с уменьшением объемной доли γ -фазы в сплаве. Вид экспериментальных кривых деформации хромоникелевого сплава X65NBFT в литом состоянии при одноосной осадке в интервале температур 1000-1250°C со скоростями деформации 1 с⁻¹ и 0,1 с⁻¹ качественно такой же, как и сплава, подвергнутого горячей экструзии (рисунок 2.27). На образцах, деформированных в интервале температур 1175- 1225°C со скоростями 0,1 с⁻¹ и 1 с⁻¹ следы разрушения не обнаружены. На боковой поверхности образца, деформированного при температуре деформации 1250°C были обнаружены каверны (таблица 2.12).

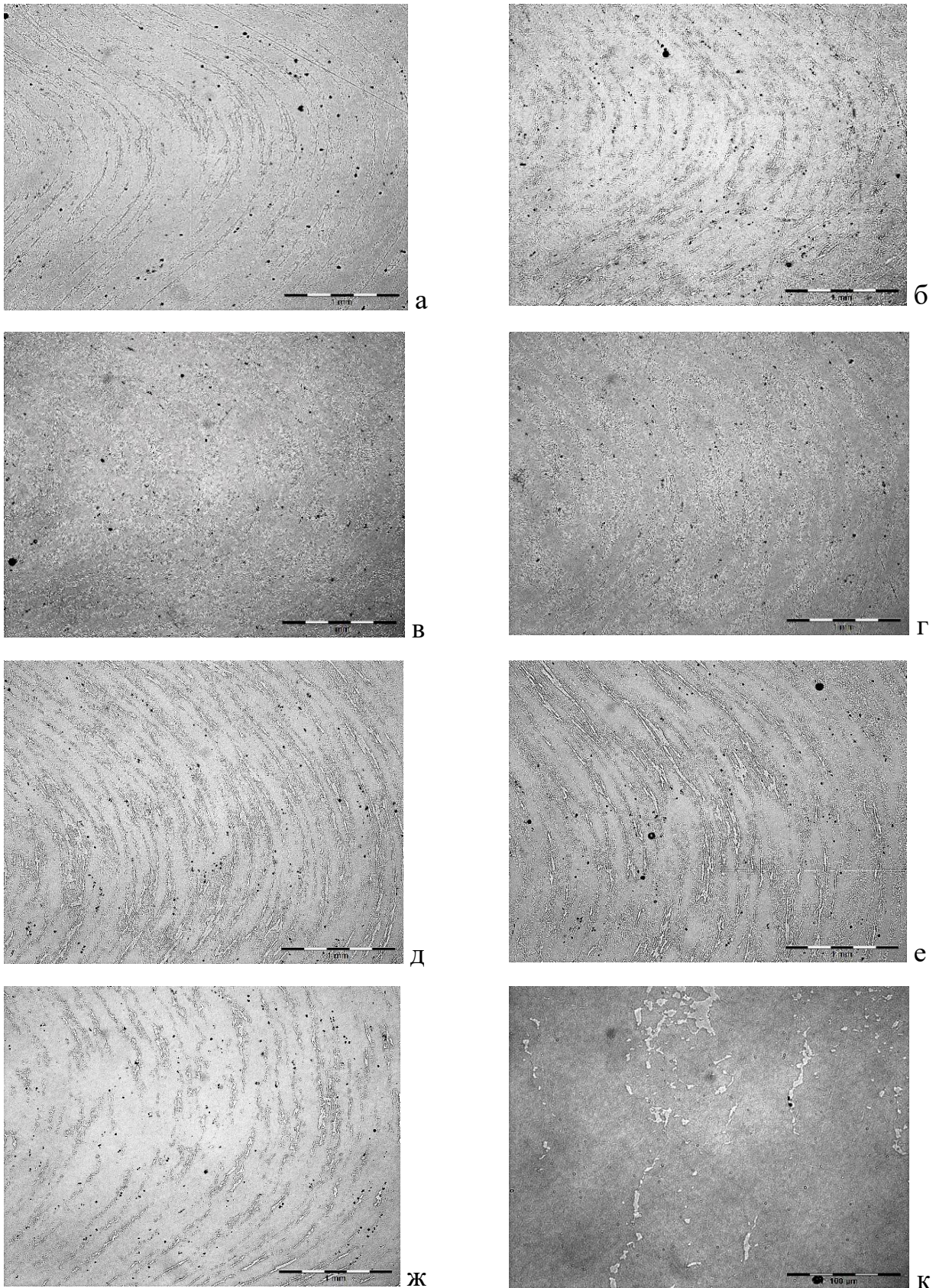


Рисунок 2.25 – Структура образцов сплава X65NBФТ в деформированном (пруток $\text{Ø}28\text{мм}$) состоянии после испытаний в условиях одноосного сжатия: температура, $^{\circ}\text{C}$ /скорость деформации с^{-1} - 950/0,1 (а), 1000/0,1 (б), 1050/0,1 (в), 1100/0,1 (г), 1125/0,1 (д), 1150/0,1 (е), 1200/0,1 (ж), 1250/0,1 (к)

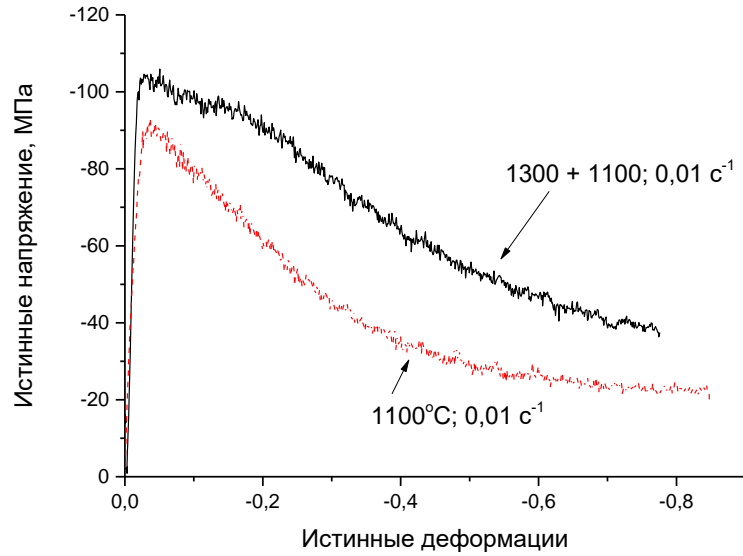
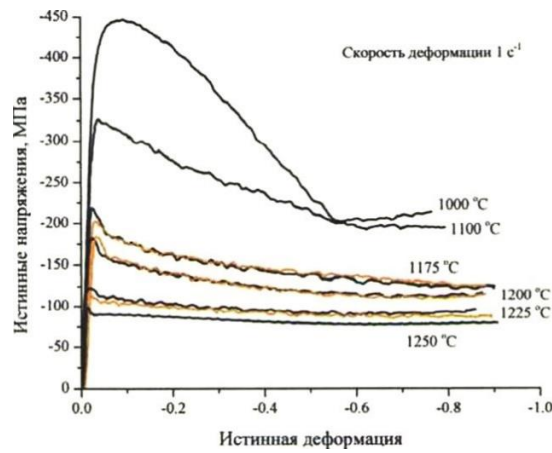
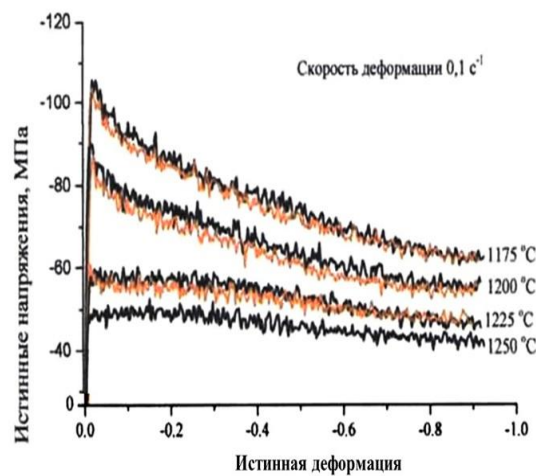


Рисунок 2.26 – Сравнение кривых деформации образцов при температуре 1100°C в зависимости от режима нагрева











а



б

Рисунок 2.27 - Диаграммы деформации сплава X65NBFT в исходном литом состоянии со скоростью 1 с⁻¹ (а) и 0,1 с⁻¹ (б)

Таблица 2.12 – Внешний вид образцов сплава Х65НВФТ в литом (ВИ+ЭШП) состоянии после испытаний в условиях одноосного сжатия

Температура испытаний, °С	Скорость деформации, с ⁻¹	
	0,1	1
1175		
1200		
1225		
1250		

Пиковые напряжения для литого сплава в сравнении с пиковыми напряжениями экструдированного сплава (рисунок 2.28) при скорости деформации 0,1с⁻¹ практически совпадают, а при скорости деформации 1 с⁻¹ в области высоких температур пиковые напряжения литого сплава оказываются несколько выше, чем для экструдированного сплава. Микроструктура сплава Х65НВФТ в литом и деформированном состоянии отличаются лишь наличием текстуры в деформированных образцах. С увеличением температуры доля γ -фазы в α -фазе уменьшается и γ -фаза полностью растворяется в α -фазе при температуре 1250⁰С (рисунок 2.29).

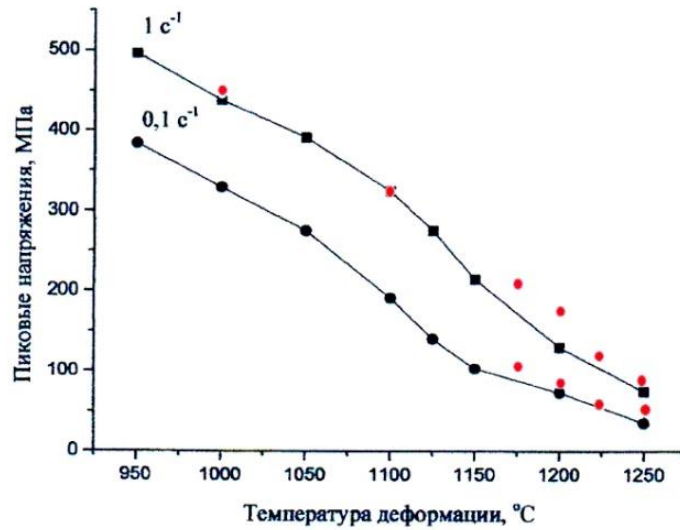


Рисунок 2.28 - Пиковые напряжения экструдированного (●, ■) и литого (●) при скоростях деформации 1 и 0,1 с⁻¹.

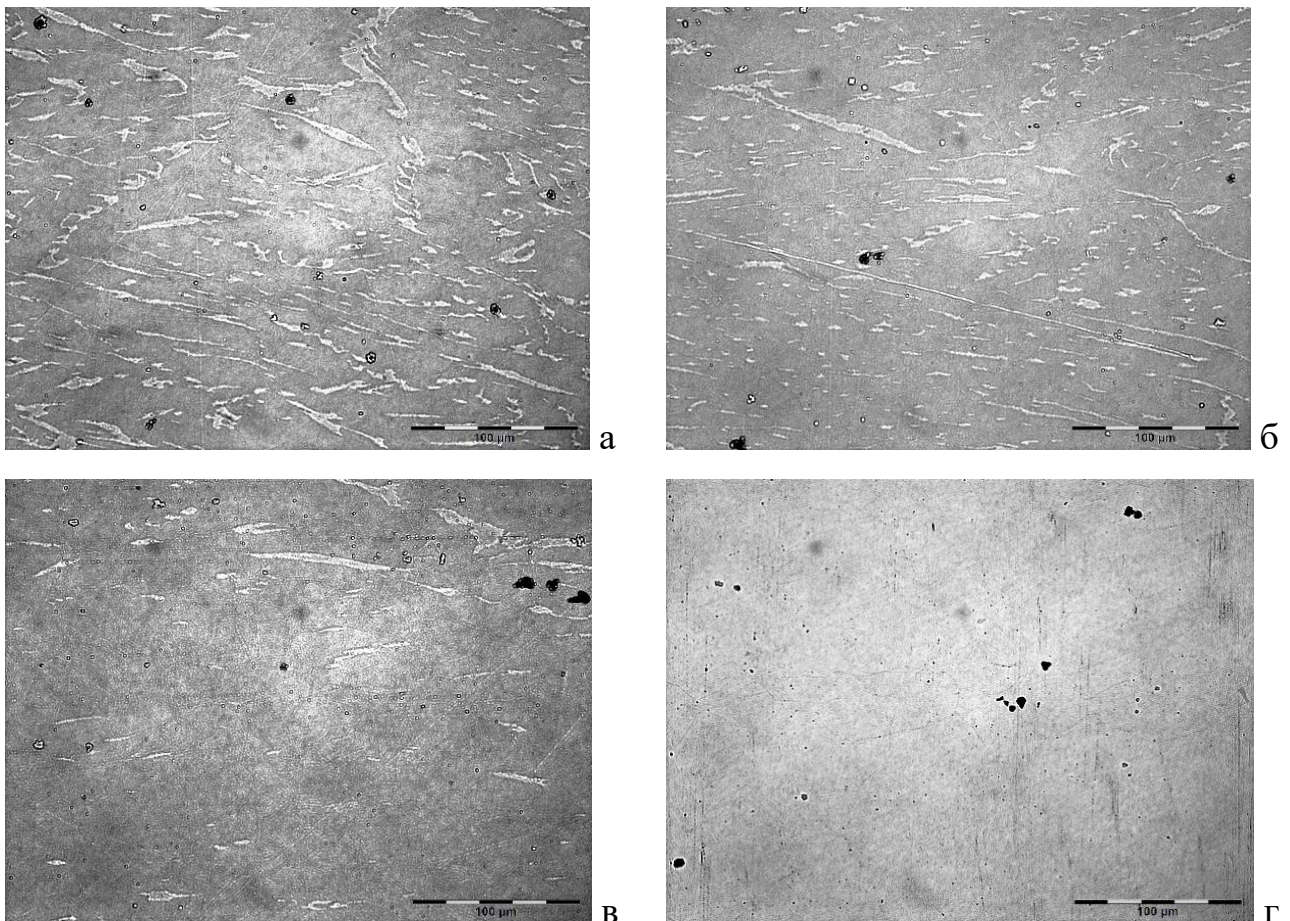


Рисунок 2.29 – Структура образцов сплава X65НВФТ в литом (ВИ+ЭШП) состоянии после испытаний в условиях одноосного сжатия: температура °C/ скорость деформации, с⁻¹- 1175/0,1 (а), 1200/0,1 (б), 1225/0,1 (в), 1250/0,1 (г)

2.2.2 Анализ напряжений пластического течения при горячей деформации

Для построения математической модели расчета напряжения пластического деформирования хромоникелевого сплава в зависимости от температуры и скорости деформации использован метод математического моделирования с использованием экспериментальных кривых горячей деформации (рисунок 2.30), в котором реологические свойства описываются в виде степенной функции безразмерного параметра Зинера-Холломона (Z), учитывающего одновременное влияние на деформационное поведение металлических материалов температуры и скорости деформации [156,157]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (16)$$

где $\dot{\epsilon}$ - скорость деформации, с^{-1} ; T - абсолютная температура деформации, $^{\circ}\text{К}$; Q - энергия активации процесса горячей деформации, Дж/моль ; R - газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж/К моль}$.

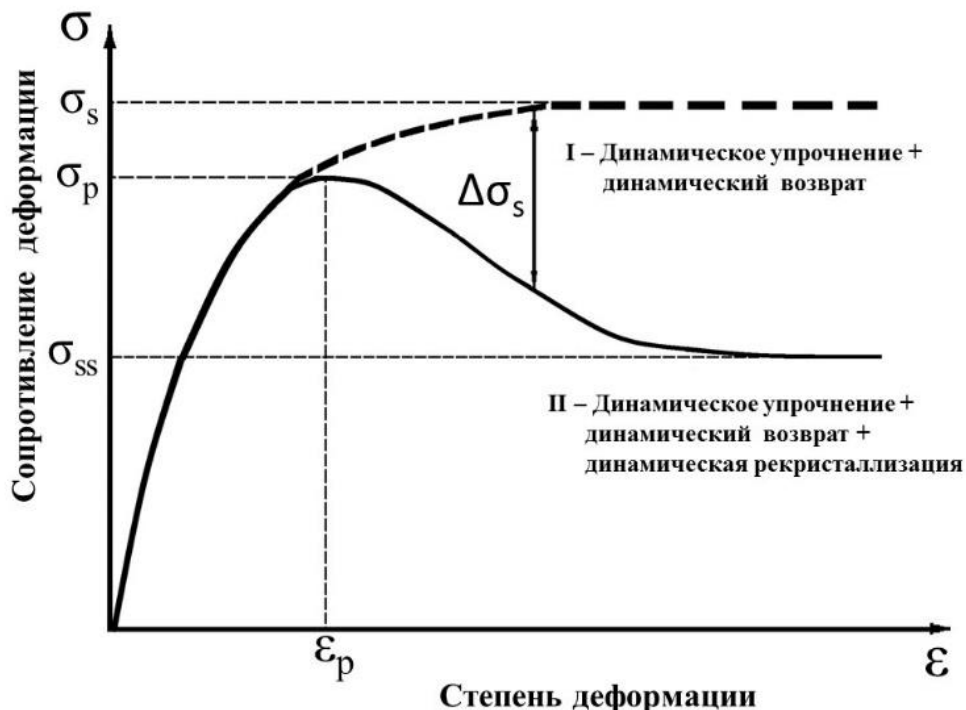


Рисунок 2.30 – Типичная кривая течения металла в процессе горячей деформации в условиях динамического возврата (тип I) и динамической рекристаллизации (тип II): σ_s – напряжение течения; σ_p – пиковое напряжение; σ_{ss} – напряжение установившегося течения; $\Delta\sigma_s$ – падение сопротивления деформации

в процессе динамической рекристаллизации; ϵ_p – деформация, соответствующая пиковому значению напряжения [156,157].

Применение данного метода с использованием экспериментальных данных, полученных на комплексе физического моделирования «GLEEBLE», для сталей [156-159], сплава на основе алюминия [160], титана [161] и никеля [162] показало, что наилучшая сходимость результатов эксперимента и расчетными значениями получена, когда параметр Z в условиях баланса между процессами упрочнения и разупрочнения выражается через гиперболический синус напряжений:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A [\sinh(\alpha\sigma_m)]^n. \quad (17)$$

где σ_m – пиковое (σ_p) или установившиеся (σ_{ss}) напряжения, определяются выражением:

$$\sigma_m = \frac{1}{\alpha} \left(\operatorname{arcsinh}\left(\frac{Z}{A}\right)^{1/n} \right). \quad (18)$$

где A , α , n – постоянные, определяемые из данных эксперимента.

Преобразуем (18) приводит к виду, удобному для анализа [156]:

$$\ln Z = \ln \dot{\epsilon} + \frac{Q}{RT} = \ln A + n \ln [\sinh(\alpha\sigma_m)]. \quad (19)$$

где n и α при постоянной температуры определяются выражениями (20) и (21), а энергия активации Q при постоянной скорости деформации определяется выражением (22):

$$n = \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \ln (\sinh(\alpha\sigma))} \right]_T. \quad (20)$$

$$\alpha = \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \sigma} \right]_T : \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \ln \sigma} \right]_T \quad (21)$$

$$Q = Rn \left[\frac{d \{ \ln [\sinh(\alpha\sigma)] \}}{d(1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (22)$$

Анализ пиковых напряжений.

Используя экспериментальные данные $\sigma_p(\dot{\epsilon})$ (см. рисунок 2.19) построены график зависимости $\ln \dot{\epsilon}$ от $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ при постоянной температуре деформации (рисунок 2.31), и график зависимости $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ от величины $1/T$ при постоянной скорости деформации (рисунок 2.32).

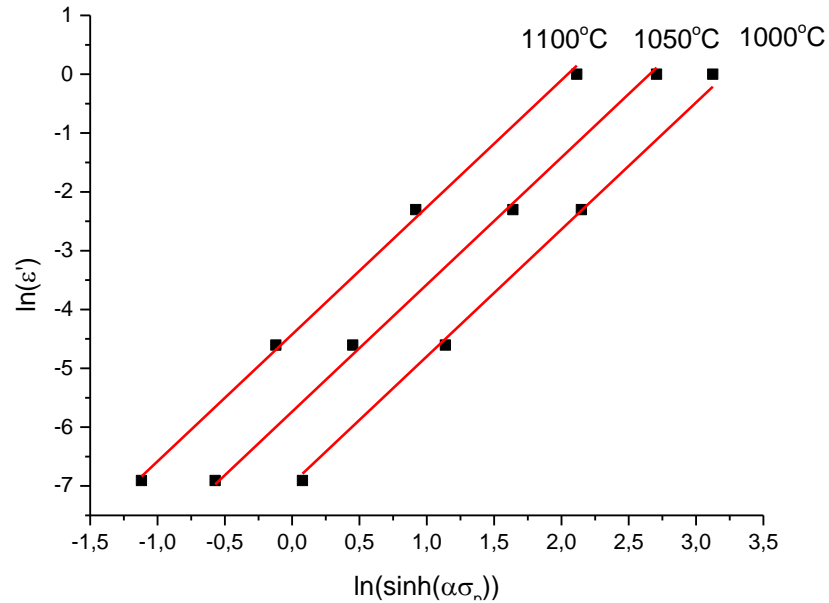


Рисунок 2.31 – График зависимости $\ln \dot{\epsilon}$ от $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ при постоянной температуре деформации

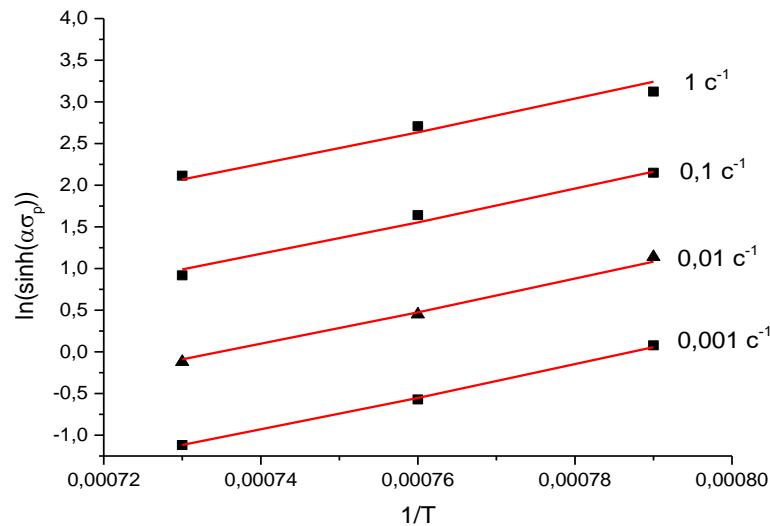


Рисунок 2.32 - График зависимости $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ от величины $1/T$ в условиях постоянства скорости деформации

Численное значение коэффициента n , определенное как среднее значение тангенсов углов наклона графика зависимости $\ln \dot{\epsilon}$ от $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$, составило

$n=2,144$. Используя встроенные функции регрессии пакета *Mathcad* определено значение параметра $\alpha=0,0087$ МПа⁻¹. Зависимости $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ от величины $1/T$ при постоянных значениях скорости деформации (см. рисунок 2.32) также имеют вид прямых, тангенс угла наклона которых определяет энергию активации процессов горячей деформации. Используя полученное численное значение энергии активации ($Q=367,4$ КДж/моль), по формуле (15) рассчитаны параметры Зинера-Холломона Z для всех режимов и построена зависимость $\ln(Z)$ от $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ (рисунок 2.33)

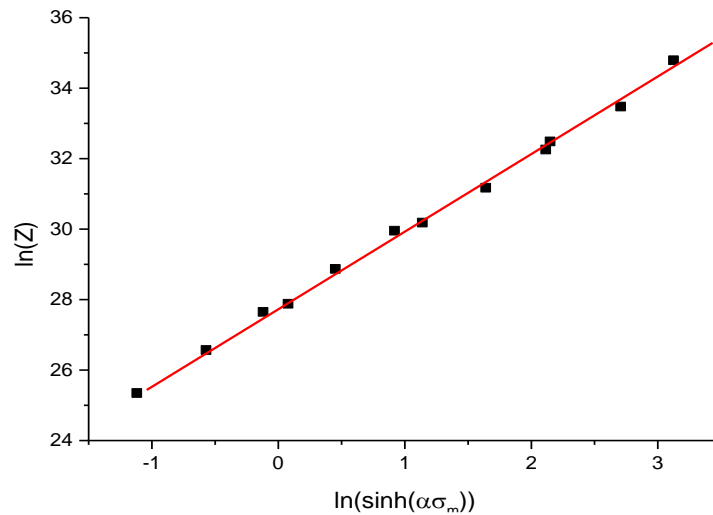


Рисунок 2.33 - График зависимости $\ln(Z)$ от $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$

По точке пересечения прямой с осью ординат ($\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)=0$) определено численное значение константы $A=1,07 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Используя полученные результаты в качестве начальных для анализа всего набора экспериментальных данных путем минимизации отклонений между экспериментальными и расчетными значениями пиковых напряжений согласно формулы (23) уточнены значения параметров: $\alpha=0,0096$ МПа⁻¹; $n=1,993$; $A=0,66 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$; $Q=364,5$ КДж/моль:

$$S(A, n, \alpha, Q) = \sum_n \left[\left(\sigma_p^{\text{экс}} \right)_n - \left(\sigma_p(A, n, \alpha, Q) \right)_n \right]^2, \quad (23)$$

где $\left(\sigma_p^{\text{экс}} \right)_n$ – экспериментальное значение напряжений σ_p соответствующего (n) режима деформации, $\left(\sigma_p(A, n, \alpha, Q) \right)_n$ – соответствующее расчетное значение по формуле (17).

Подставляя в (17) уточненные значения параметров A , n , α и Q , получаем аналитическое выражение для пиковых напряжений деформирования в области температур 1000–1100°C:

$$\sigma_p = 104,31 \operatorname{arsh} \left(1,176 \cdot 10^{-6} Z^{0,502} \right), \quad (24)$$

где параметр Зинера – Холломона:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp \left(\frac{364500}{RT} \right) \quad (25)$$

Таким образом, выражения (24) и (25) позволяют определить ориентировочные значения пиковых напряжений деформирования хромоникелевого сплава при заданном скоростном режиме горячей деформации в области температур 1000–1100°C. Относительное отклонение рассчитанных значений напряжений σ_p от экспериментальных значений не превышает 7,3% (таблица 2.13).

Таблица 2.13 - Значения пиковых напряжений деформирования хромоникелевого сплава

Температура деформации, °C	Скорость деформации, с ⁻¹	Параметр ln(Z)	$\sigma_p^{\text{эксп}}$, МПа	$\sigma_p^{\text{расч}}$, МПа	Отклонение,	
					Абсолютное МПа	Относительное, %
1100	0,001	25,027	36,9	34,2	2,7	7,3
1050	0,001	26,234	62,0	60,4	1,6	2,5
1100	0,01	27,329	92,1	96,3	-4,2	-4,6
1000	0,001	27,535	108,0	104,4	3,6	3,3
1050	0,01	28,536	142,4	147,9	-5,5	-3,9
1100	0,1	29,632	190,0	201,2	-11,2	-5,9
1000	0,01	29,838	214,0	211,6	2,4	1,1
1050	0,1	30,839	275,0	262,8	12,2	4,4
1100	1	31,935	321,8	319,7	2,1	0,6
1000	0,1	32,141	328,2	330,4	-2,2	-0,7
1050	1	33,142	391,7	383	8,7	2,2
1000	1	34,443	440,0	450,8	10,8	-2,4

Полученное значение $Q = 365$ КДж/моль энергии активации процесса горячей деформации превышает энергию активации самодиффузии основного компонента хромоникелевого сплава – хрома (306 КДж/моль [163]). Возможно, это

обстоятельство обусловлено блокировкой дислокаций атомами легирующих элементов и/или включениями второй фазы. Параметр n для сталей находится в интервале значений 4,5 – 6,5 [156,157]. Полученное для хромоникелевого сплава значение $n=1,99$ свидетельствует о более высокой зависимости напряжений течения от скорости деформации [44].

Анализ напряжений установившегося течения σ_{ss} (см. рисунок 2.30): в интервале температур 1000–1100°C и малых скоростей деформации (0,001–0,01с⁻¹) кривая течения вследствие динамической рекристаллизации завершается выходом напряжений на постоянный уровень σ_{ss} . При более высоких скоростях 0,1– 1 с⁻¹ уровень установившихся напряжений в исследованном интервале деформаций ($\varepsilon \leq 0,9$) не достигается, поэтому значения напряжений σ_{ss} , строго говоря, не известны. Используя экспериментальные значения установившихся напряжений (таблица 2.14), рассчитаны параметры математической модели: $\alpha = 0,0096$ МПа⁻¹; $A = 1,8805 \cdot 10^{12}$ с⁻¹; $n = 3,127$; $Q = 319,5$ КДж/моль.

Таблица 2.14 – Значения установившихся напряжений деформирования хромоникелевого сплава

Температура деформации, °С	Скорость деформации, с ⁻¹	Параметр ln(Z)	$\sigma_p^{\text{эксп}}$, МПа	$\sigma_p^{\text{расч}}$, МПа	Отклонение,	
					Абсолютное, МПа	Относительное, %
1100	0,001	21,08	10,0	10,5	-0,5	-4,8
1050	0,001	22,138	15,0	14,6	0,4	2,7
1000	0,001	23,279	21,0	21,0	0	0
1100	0,01	23,383	22,0	21,7	0,3	1,4
1050	0,01	24,44	30,0	30,3	-0,3	-1,0
1000	0,01	25,581	43,0	43,0	0	0
1100	0,1	25,685	46,6	44,3	2,3	4,9
1050	0,1	26,743	63,9	60,6	3,3	5,2
1000	0,1	27,884	100,2	83,2	17	17,0
1100	1	27,988	103,6	85,5	18,1	17,5
1050	1	29,046	137,7	111,4	26,3	19,1
1000	1	30,186	186,8	143,2	43,6	23,3

Аналитическое выражение для установившихся напряжений в области температур 1000 – 1100°C принимает следующий вид:

$$\sigma_{ss} = 104,17 \operatorname{arsh}\left(1,188 \cdot 10^{-4} Z^{0,320}\right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{319480}{RT}\right). \quad (26)$$

Расчетная кривая (рисунок 2.34, таблица 2.14) с высокой точностью (0-2,7%) воспроизводит экспериментальные значения σ_{ss} при малых скоростях деформации значения напряжений, соответствующих предельной деформации $\dot{\varepsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$ при температуре 1050 и 1100°C, не включенные в массив данных для анализа практически совпадают с расчетными значениями (первые две светлые точки).

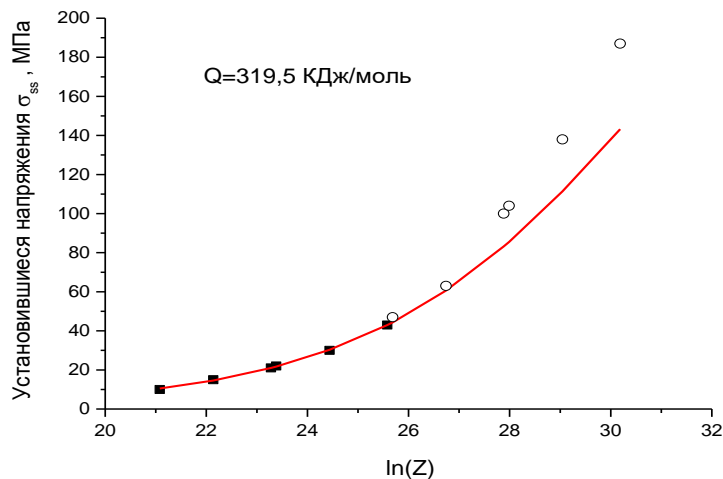


Рисунок 2.34 - Экспериментальные (черные точки) и расчетные (сплошная линия) значения установившихся напряжений деформирования в интервале температур 1000–1100°C и скоростей деформации 0,001–0,01 с^{-1} . Светлые точки – напряжения, соответствующие деформации $\varepsilon = 0,8$ при скоростях деформирования 0,1 и 1 с^{-1}

Однако для режима деформации $\dot{\varepsilon} = 0,1$, 1000°C, а также для скоростей деформации $\dot{\varepsilon} = 1$ в интервале температур (1000-1100) °C расчетные значения установившихся напряжений, как и следовало ожидать, оказываются значительно ниже экспериментальных значений, соответствующих максимальной деформации, так как экспериментальные кривые деформации не выходят на установившуюся стадию. Энергии активации горячей деформации на установившейся стадии (319,5 КДж/моль) несколько ниже, чем для пиковых напряжений (365 КДж/моль), и более близка к энергии самодиффузии хрома (306 КДж/моль). Значения параметров математической модели, рассчитанные на основе экспериментальных значений σ_p и σ_{ss} при температурах 1150 и 1200°C (см. рисунки 2.20, 2.21) составили:

Для пиковых напряжений: $\alpha = 0,0052 \text{ МПа}^{-1}$; $A = 1,578 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $n = 2,826$;

$Q = 449,6 \text{ КДж/моль}$.

Для установившихся напряжений: $\alpha = 0,0095 \text{ МПа}^{-1}$; $A = 4,214 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $n = 3,033$;

$Q = 442,4 \text{ КДж/моль}$.

Аналитические выражения для пиковых и установившихся напряжений в интервале температур (1150-1200) С имеют вид:

$$\sigma_p = 190,5 \operatorname{arsh}\left(1,859 \cdot 10^{-6} Z^{0,354}\right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{449600}{RT}\right). \quad (27)$$

$$\sigma_{ss} = 104,67 \operatorname{arsh}\left(7,117 \cdot 10^{-6} Z^{0,329}\right), \quad Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{442400}{RT}\right) \quad (28)$$

Экспериментальные значения пиковых σ_p и установившихся напряжений σ_{ss} , практически совпадают с расчетными значениями, определенными из аналитических выражений (27) и (28) (рисунок 2.35).

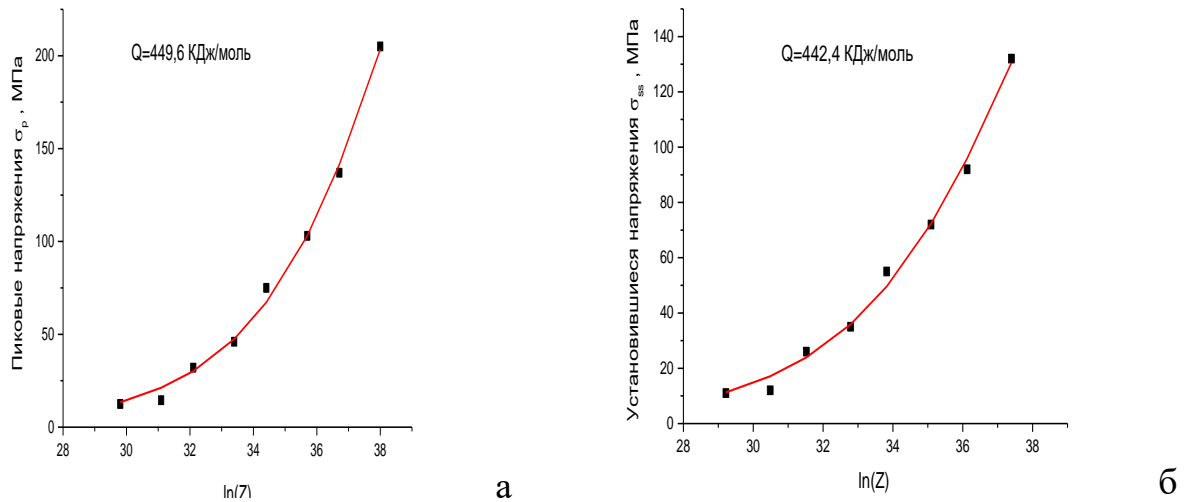


Рисунок 2.35 - Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошная линия) значения пиковых (а) и установившихся (б) напряжений деформирования в интервале температур 1150–1200°С

Значения энергии активации на участке пиковых напряжений (449,6 КДж/моль) и установившихся напряжений (442,4 КДж/моль) близки, но значительно превосходят значения, полученные для температурного интервала (1000-1100)°С. Вероятно, это связано с тем, что деформация сплава сопровождается

интенсивным фазовым переходом $\gamma \rightarrow \alpha$ [48] и образованием структуры близкой к однофазной.

Анализ зависимости напряжений от скорости деформации

Зависимость напряжений от скорости деформации описывается выражением:

$$\sigma = K(\varepsilon)\dot{\varepsilon}^m \quad (29)$$

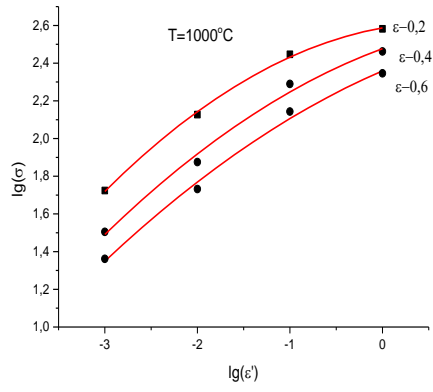
Чем больше показатель скоростной зависимости m , тем медленнее развивается локализация деформации и тем больше величина удлинения до разрушения. В обычных сталях и сплавах, не обладающих сверхпластичностью $m < 0,2$, в металлах и сплавах, проявляющих сверхпластичность, $0,2 < m < 0,8$ [44].

$$\text{Согласно (29)} \quad \lg(\sigma) = \lg(K(\varepsilon)) + m \lg(\dot{\varepsilon}) \quad (30)$$

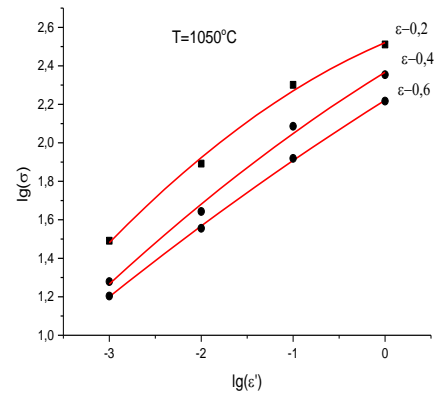
Для нахождения показателя m по экспериментальным данным построены графики зависимости $\lg(\sigma)$ от $\lg(\dot{\varepsilon})$ при постоянных значениях деформации $\varepsilon = 0,2$; $0,4$ и $0,6$ (рисунок 2.36). Получающиеся зависимости в общем случае имеют нелинейный характер, то есть m является функцией от скорости деформации:

$$m(\dot{\varepsilon}) = \frac{\partial \lg(\sigma)}{\partial \lg(\dot{\varepsilon})}, \quad (31)$$

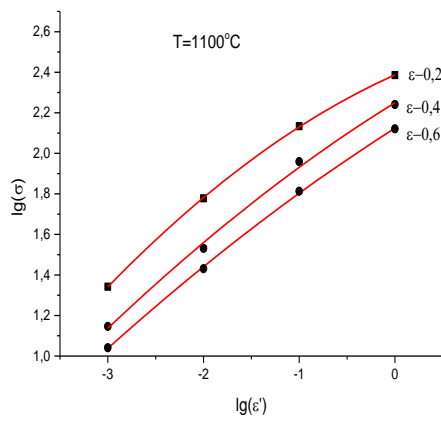
В интервале температур $(1000 - 1100)^\circ\text{C}$ при минимальной скорости деформации ($\dot{\varepsilon} = 0,001 \text{ c}^{-1}$) показатель m имеет значения в диапазоне $(0,4 - 0,5)$. С увеличением скорости деформации до $0,1 \text{ c}^{-1}$ при температуре 1000°C происходит снижение его значений до $m < 0,2$ при относительно малой деформации $\varepsilon = 0,2$. В области температур $(1050 - 1100)^\circ\text{C}$ для всех скоростей деформации показатель m остается больше $0,2$, а при деформациях $\varepsilon = (0,4 - 0,6)$ его величина выше $0,3$. В интервале температур $(1150 - 1200)^\circ\text{C}$ показатель $m > 0,2$ при скорости деформации ниже $0,1 \text{ c}^{-1}$ независимо от величины деформации.



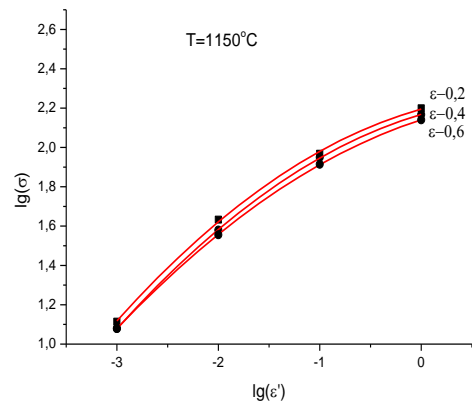
а



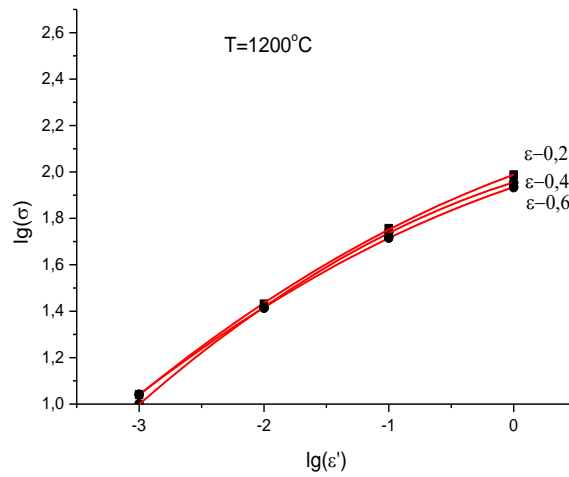
б



в



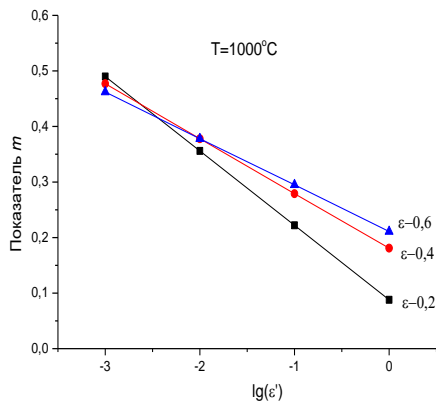
г



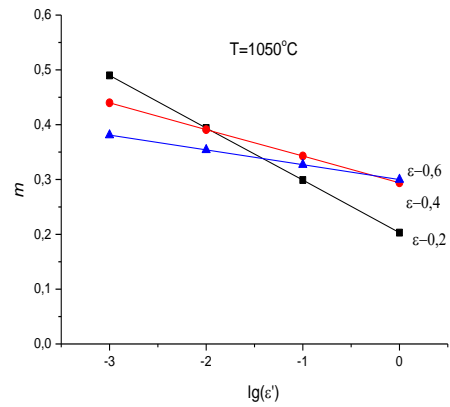
д

Рисунок 2.36— Зависимости $\lg(\sigma)$ от $\lg(\epsilon)$ при постоянных значениях деформации $\epsilon=0,2; 0,4$ и $0,6$ и температуре 1000°C (а), 1050°C (б), 1100°C (в), 1050°C (г) и 1200°C (д)

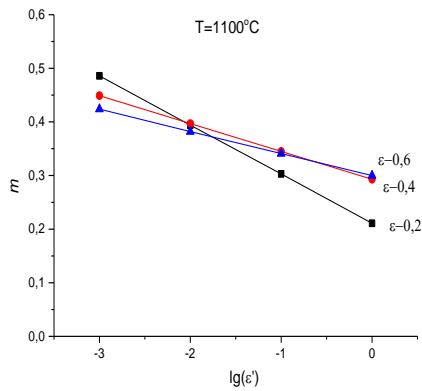
Рассчитанные значения показателя m представлены на рисунке 2.37.



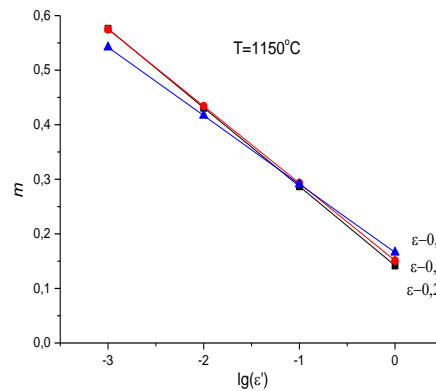
а



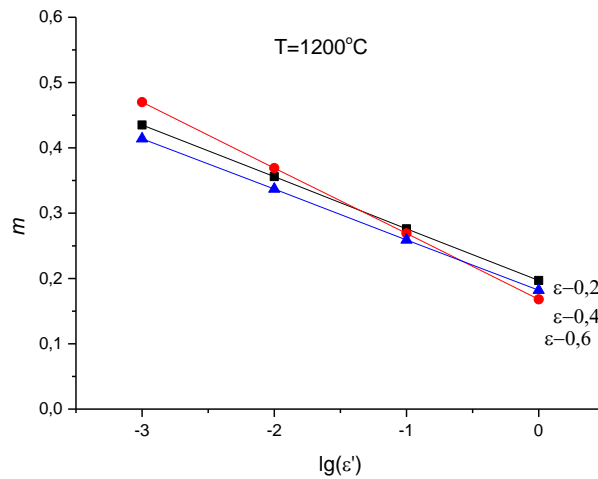
б



в



г



д

Рисунок 2.37 – Показатель зависимости напряжения от скорости деформации (m) при постоянных значениях деформации $\epsilon=0,2$; $0,4$ и $0,6$ и температуре 1000°C (а), 1050°C (б), 1100°C (в), 1150°C (г) и 1200°C (д)

2.2.3 Механические свойства и характер разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ

Технологичность при операциях обработки давлением и механической обработки зависит от механических свойств материала при комнатной и повышенных температурах. Изучение механизма разрушения сплава Х65НВФТ важно для назначения эксплуатационных условий, не вызывающих катастрофического разрушения изделий.

По результатам испытаний ударной вязкости (рисунок 2.38) и механических свойств (см. рисунок 2.14) в интервале температур 20-1200⁰С порог хладноломкости сплава Х65НВФТ находится в интервале, примерно, 500...1000⁰С, что совпадает с результатами исследований [14].

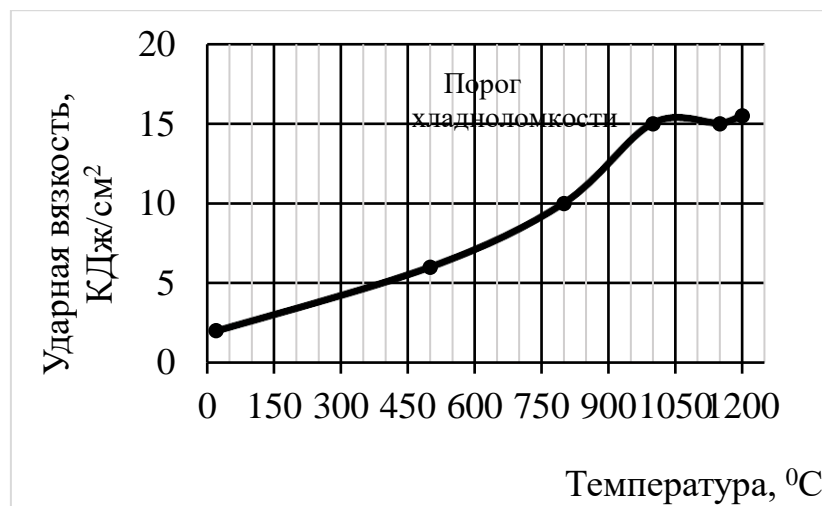


Рисунок 2.38 – Значения ударной вязкости сплава Х65НВФТ в зависимости от температуры испытаний

По мере повышения температуры испытаний до 1100 °С предел прочности и условного предела текучести сплава снижается, причем при температурах испытаний выше 500⁰С интенсивность падения прочностных характеристик возрастает. При температуре испытаний выше 1000⁰С имеет место резкое увеличение значений относительного удлинения (с 48 до 160%) и сужения (с 42 до 96%). Характер деформации и разрушения образцов меняется при повышении температуры испытаний [25,42-44,164-166].

При комнатной температуре разрушение хрупкое с линией разрушения образца близкой к горизонтальной (рисунок 2.39а, 2.40а).

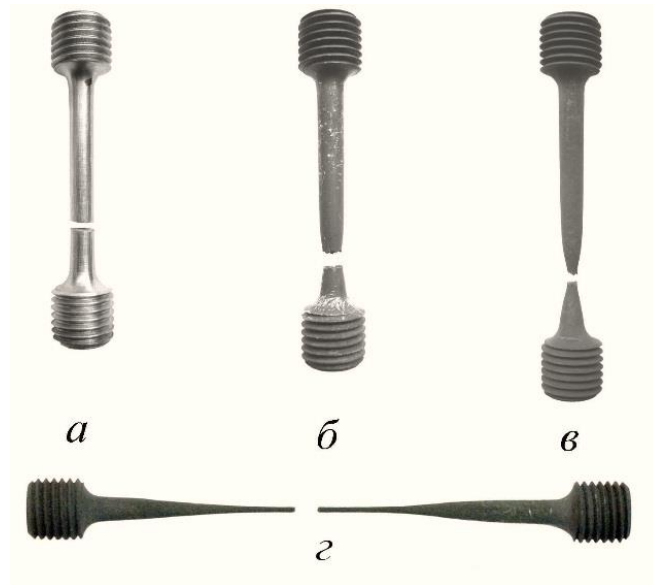


Рисунок 2.39 – Внешний вид образцов после испытаний при температуре: 20⁰С (а), 900⁰С (б), 1050⁰С (в), 1100⁰С (г).

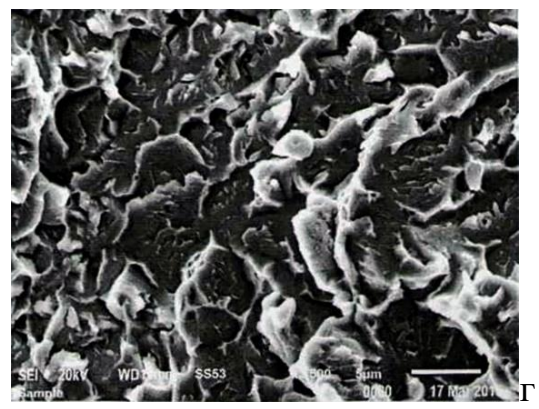
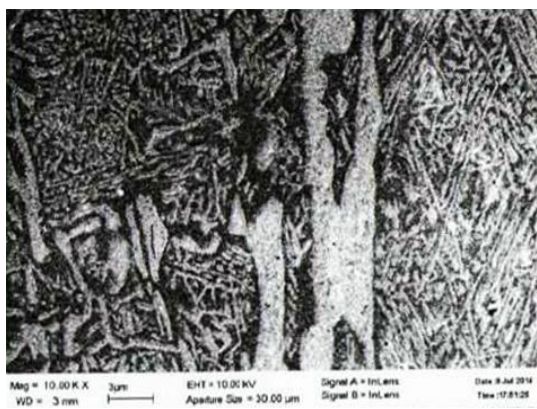
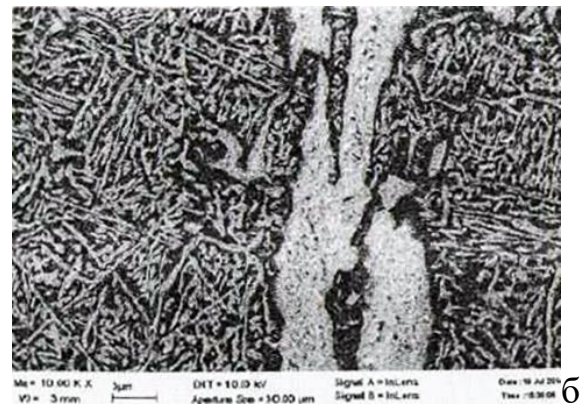
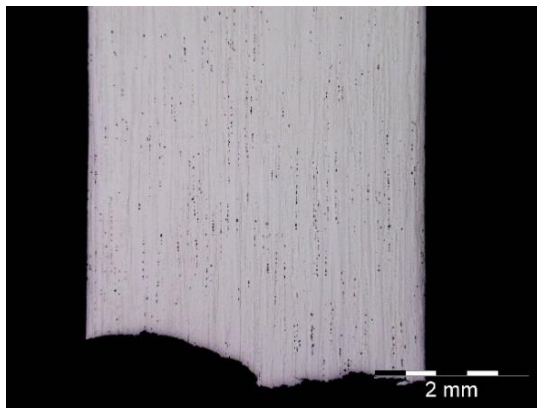


Рисунок 2.40 - Разрушение сплава X65NBFT при температуре испытаний 20⁰С: линия разрушения (а), структура в головке образца (б) и зоне разрушения (в), фрактография излома (г)

Структура сплава представляет собой характерную дисперсную смесь α - и γ -фаз с текстурой γ – фазы, ориентированной вдоль направления прессования прутка и обусловленной особенностью пластической деформации при обработке давлением двухфазных сплавов с сильно различающимися механическими свойствами фаз (рисунок 2.40б).

В связи с малыми размерами фаз сплава их определяли методом Виккерса с приложением нагрузки 10 гс и временем выдержки индентора под нагрузкой 15с микротвердость (таблица 2.15).

Таблица 2.15 -Микротвердость фаз и основы сплава Х65НВФТ

Фаза	Длина диагонали отпечатка, мкм		Твердость, HV ₁₀	Твердость средняя, HV ₁₀
	D ₁	D ₂		
α - фаза	5,90	5,90	541,00	578±41
	5,70	5,60	580,50	
	5,40	5,50	624,70	
	5,80	5,90	547,30	
	5,60	5,60	594,70	
γ - фаза	6,10	6,15	463,10	434±27
	6,90	6,50	412,90	
	6,50	6,90	409,00	
	6,30	6,60	443,90	
	6,50	6,50	439,20	
основа ($\alpha + \gamma$)	6,50	6,50	439,20	442±8
	6,60	6,20	453,10	
	6,50	6,40	440,90	
	6,40	6,70	434,80	
	6,50	6,50	439,60	
оксиды	3,40	3,40	1587,30	1563±47
	3,40	3,40	1587,30	
	3,50	3,40	1587,00	
	3,40	3,60	1497,40	
	3,50	3,40	1555,90	

В соответствии с литературными данными [167, 168] полученные значения микротвердости являются завышенными и позволяют судить только об относительных значениях твердости. Значения микротвердости основных фаз – α

и γ существенно различаются и составляют 578 HV 0,01 и 434 HV 0,01, соответственно. Интегральное значение микротвердости сплава ($\alpha + \gamma$) = 442 HV 0,01 хорошо согласуется с измерениями твёрдости по Роквеллу – 35...38 HRC (среднее значение твердости $\mu = 36,25\text{HRC}$, среднее квадратичное отклонение $\sigma = 2,4$; дисперсия $D = 5,82$), что соответствует твердости по Виккерсу при нагрузке 19,6 Н: (353-377) HV 2. Твёрдость неметаллических включений существенно выше - 1500 HV 0,01. Внутри зерен каждой фазы присутствуют дисперсные вторичные выделения второй фазы, размер зерен составляет 1-5 мкм. Структура и текстура сплава не изменяется при деформации и разрушении (рисунок 2.40 в).

Разрушение происходит путем отрыва по зернам α – фазы с последующим сколом или квазисколом с признаками вязкого разрушения по границам фасеток (рисунок 2.40 г). Такой вид разрушения характерен для сплавов на основе хрома [10,13,25].

Микротрещины в зоне разрушения расположены под небольшим углом наклона к горизонтали (рисунок 2.41а). Деформация локализуется на хрупких включениях сложных оксидов неметаллических включений, содержащихся в сплаве и являющихся концентратором напряжений, с образованием в них микротрещин (рисунок 2.41б), затем в результате отрыва включения от матрицы образуется пора (рисунок 2.41в). По мере развития деформации в рабочей части образца, особенно вблизи места разрушения, от пор распространяются микротрещины по межфазным границам кристаллографически ориентированных выделений γ -фазы в α -фазе практически перпендикулярно направлению приложения нагрузки (рисунок 2.41г), зерна γ - фазы препятствуют распространению трещин (рисунок 2.41 д,е).

При температурах испытания 900⁰С и 1050⁰С (в температурном интервале порога хладноломкости) хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация (рисунок 2.39 б,в; 2.42 а,б).

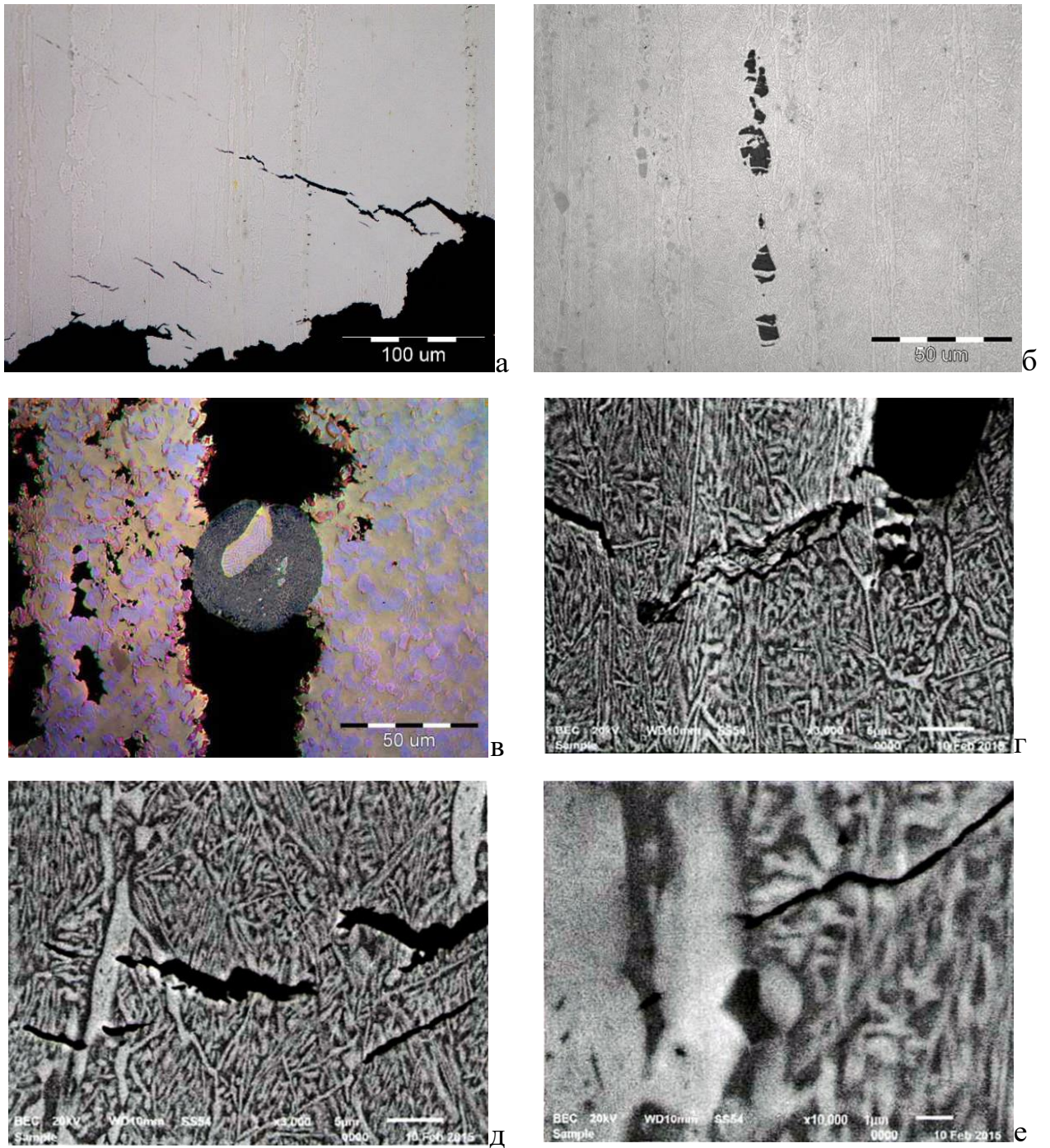


Рисунок 2.41 - Микротрещины в зоне излома (а), образование трещин и дробление включений (б), образование пор на включениях (в) зарождение (г) и распространение (д) трещин в зоне деформации, затухание, препятствие γ – фазы распространению трещины (е).

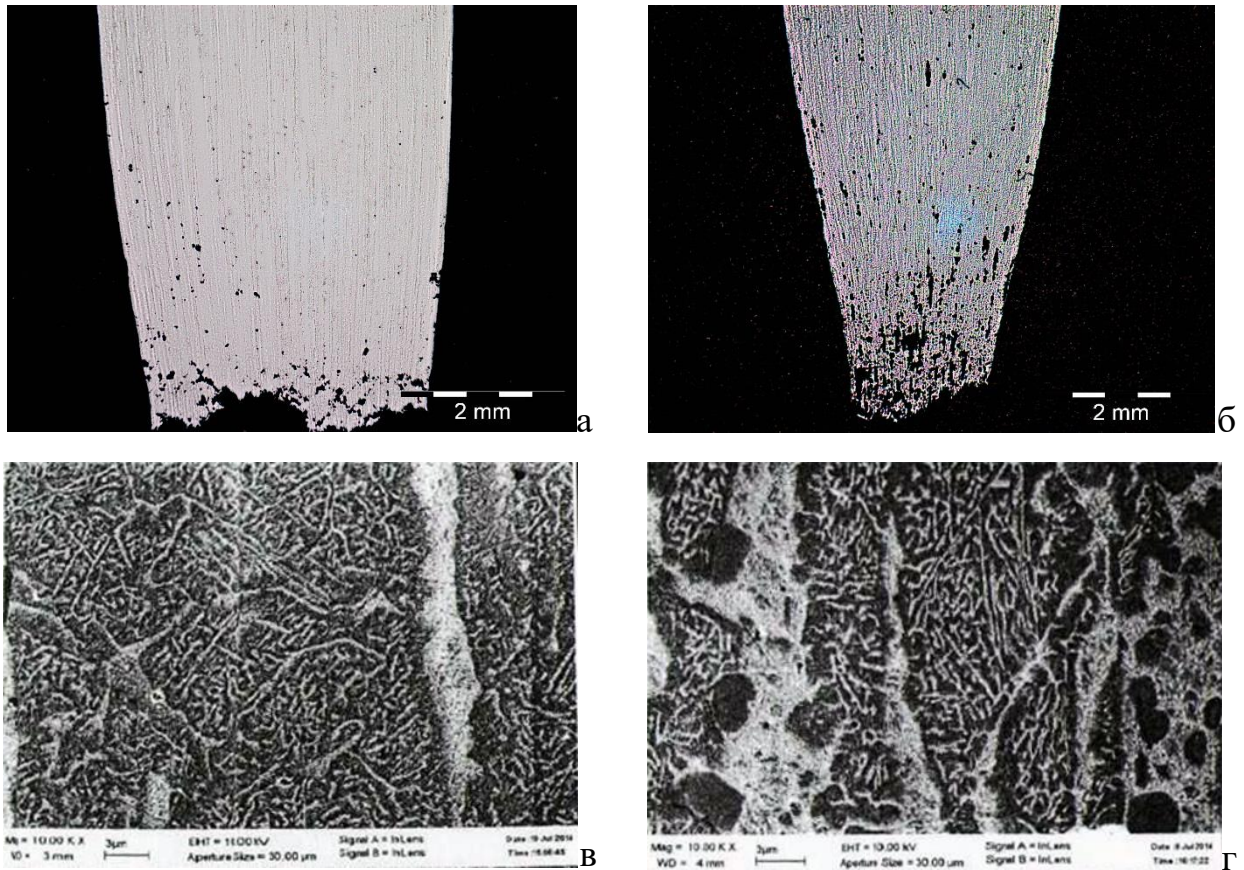


Рисунок 2.42 – Линия разрушения сплава X65NBFT при температурах испытаний 900°C (а) и 1050°C (б), структура в зоне равномерной деформации (в) и зоне разрушения (г).

При нагружении обе составляющие сплава (α и γ фазы) вначале деформируются упруго, далее пластическая деформация более «мягкой» γ фазы, а более прочная α - фаза деформируется упруго, затем совместная пластическая деформация обеих фаз до разрушения. Разрушение развивается по схеме зарождения и слияния микропор в γ – фазе [25]. Уменьшение фактической площади сечения образца под действием приложенной нагрузки за счет возникновения пор и появления шейки приводит к росту истинных напряжений и, вследствие неравномерного распределения нормальных напряжений по сечению с максимумом в центре образца, образующаяся от поры трещина распространяется от центра к поверхности в перпендикулярном приложению нагрузки направлении [43]). Разрушение квазихрупкое: при приближении к поверхности направление развития трещины изменяется под углом $\sim 45^{\circ}$, при этом образуется ямочный

излом. В работе [25] образование ямочного излома связывают с наличием прослоек пластичной γ -фазы по границам зерен α -фазы и выделений γ -фазы в твердом растворе хрома. В зоне деформации образца в обеих основных фазах активно протекает динамическая рекристаллизация: в зернах α -фазы наблюдается укрупнение выделений γ -фазы, а в прослойках γ -фазы образование выделений на основе хрома округлой формы (рисунок 2.42 в,г).

При температуре испытания 1100°C разрушение вязкое (рисунок 2.39г, 2.43а).

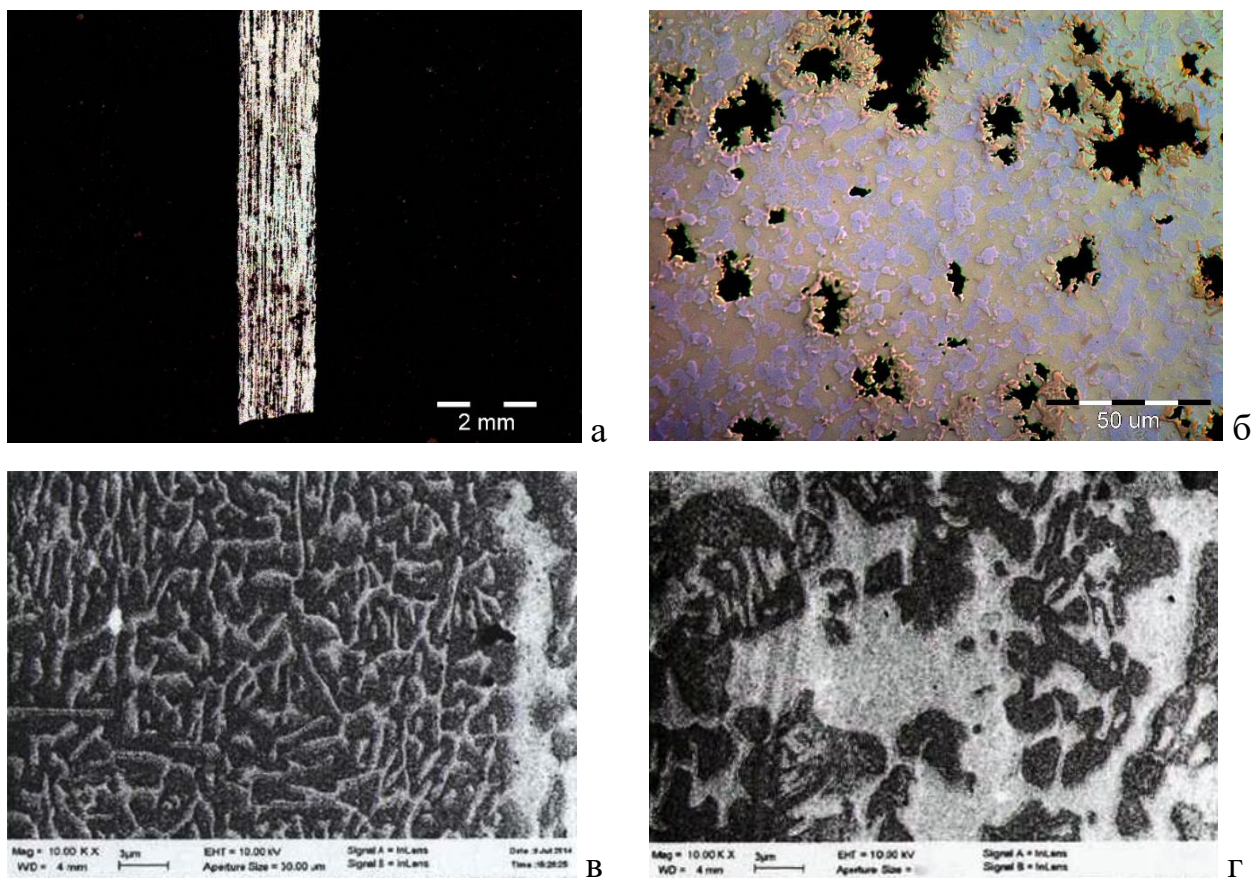


Рисунок 2.43 - Линия разрушения сплава X65NBFT при температуре испытаний 1100°C (а), поры в сечении образца (б), структура в зоне равномерной деформации (в) и зоне разрушения (г).

Механизм разрушения принципиально отличается - меняется вид излома, в шейке, практически превратившейся в точку, наблюдается большое скопление пор, расположенных по всему сечению и вытянутых вдоль приложения нагрузки (рисунок 2.43б). Объем пор существенно превосходит объем неметаллических

включений, и, поэтому, источником зарождения пор являются не только неметаллические включения, но и межфазные границы зерен (α и γ). Различие упругих и пластических свойств фаз приводит к образованию поры на межфазной границе вследствие межзеренного проскальзывания, характерного для высокотемпературного нагружения. Интенсивность процесса рекристаллизации сплава при этой температуре возрастает: в зоне разрушения наблюдается существенная коагуляция α - и γ - фаз (рисунок 2.43 в,г). Разрушение происходит в результате пластической деформации под действием касательных напряжений, по механизму, сочетающему зернограничное проскальзывание, объемную и зернограничную диффузионную ползучесть [42].

Следует отметить, что имеющее место резкое увеличение пластичности сплава при испытании образца в области температур 1050–1100°C коррелирует с результатами анализа представленного выше анализа напряженно-деформированного состояния сплава при горячей деформации: скорость деформации составляла $\dot{\epsilon} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при переходе от температуры деформации 1000°C к температуре 1100°C резко падает скорость деформационного разупрочнения сплава и уже при деформациях порядка $\epsilon = 0,4$ напряжения течения выходят на установившуюся стадию, то есть наступает динамическое равновесие процессов упрочнения и разупрочнения (см. рисунок 2.21),. необходимое для реализации режима сверхпластичности, что подтверждает значение показателя скоростной зависимости $m > 0,4$ (см. рисунок 2.37).

Таким образом, результаты анализа напряженно-деформированного состояния и характера разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ в условиях горячей деформации свидетельствуют, что его обработку давлением следует осуществлять: температура (1100-1220)⁰С; скорость деформации менее $0,1 \text{ c}^{-1}$, предпочтительнее при скорости деформации $\dot{\epsilon} < 0,001 \text{ c}^{-1}$, при которой материал приобретает свойства близкие к сверхпластичности: $\sigma_p < 40 \text{ МПа}$; $\sigma_{ss} < 10 \text{ МПа}$; $m > 0,4$.

Практическая оценка рекомендованного температурно-скоростного режима обработки давлением показала, что при прессовании прутка $\text{Ø}20$ мм непосредственно из слитка $\text{Ø}60$ мм при температуре заготовки 1200°C , контейнера прессы -400°C , степени деформации 0,88 и скорости деформации $0,015 \text{ с}^{-1}$ на выходном конце прутка образуется «ерш» и на поверхности прутка сетка надрывов глубиной до 1,5 мм на долине более $2/3$ прутка (рисунок 2.44а). Образование дефекта обусловлено неблагоприятным влиянием увеличения силы трения в зоне деформации вследствие окисления хрома на поверхности заготовки при нагреве заготовки в печи и «захолаживания» металла при контакте с оснасткой. Применение специальной капсулы из конструкционной стали 20 (рисунок 2.44б) позволило обеспечить защиту материала от окисления при нагреве заготовок, исключить образование дефектов вследствие формирования из материала капсулы выходного конца и плакирующего слоя на поверхности прутка (рисунок 2.44в), минимизировать размер выходного и утяжиного концов и тем самым повысить выход годного металла.



а



б



в

Рисунок 2.44 – Внешний вид дефектного прутка (а), капсулы (б) и годного прутка (в)

С учетом полученных результатов разработан технологический процесс №932.0100.067.00-2012ТП «Комплект документов технологического процесса изготовления прессованных прутков из сплава ВХ4 (Х65НВФТ)» [169] и технические условия ТУ1850-540-56897835-2012 на прутки сплава ВХ4 (Х65НВФТ) [170], обеспечивающие требуемый уровень механических свойств и качества металлопродукции при полном отсутствии поверхностных дефектов. Способ изготовления [171] включает следующие основные операции и режимы: механическая обработка слитка (ВИ+ЭШП) с обточкой до диаметра 98 ± 1 мм, удалением головной и донной части длиной (20-25)мм с каждой стороны; изготовление капсулы с допуском на внутренний диаметр $+0,1$ мм от диаметра обточенного слитка; отжиг и дегазация слитка в капсуле при степени разрежения 0,133Па и температуре 800...900°C, выдержка 2.5 часа с последующей герметизацией капсулы без контакта с атмосферой; нагрев слитка в капсуле до температуры 1150...1200°C, выдержка 1.5-2.5 часа; нагрев прессовой оснастки до температуры (750-800)°C, выдержка 1.5 часа; горячее прессование слитка на промежуточную заготовку - пруток диаметром 60 мм со скоростью прессования (0,001- 0,1) с⁻¹; повторный цикл - механическая обработка заготовки до диаметра 56 мм; отжиг, дегазация, герметизация капсулы, нагрев под прессование, горячее прессование на пруток диаметром (18-30) мм [169,170].

2.3 Выводы

1. На основе проведенных исследований влияния технологических параметров (чистота шихтовых материалов, атмосфера в печи, температура расплава и порядок ввода легирующих компонентов, температуры разливки) на качество слитка разработан способ вакуумно-индукционной выплавки хромоникелевого сплава, обеспечивающий требуемый химический состав сплава и структуру слитка.

2. Разработан режим рафинирующего электрошлакового переплава слитка из хромоникелевого сплава, обеспечивающий получение слитка с высокой

чистотой по газовым примесям (кислород, азот) и неметаллическим включениям в объеме слитка. Показано, что применение тока пониженной частоты (2 Гц) способствует измельчению размера неметаллических включений: максимального до 12 мкм, преимущественно до 5 мкм.

3. Модернизирован сплав ВХ4 в части ограничения верхнего предела содержания никеля в сплаве уровнем 33мас.%, что в совокупности с рафинированием сплава в условиях ВИП и ЭШП, приводит к значительному повышению пластичности сплава при температурах свыше 1050⁰С . Состав модернизированного хромоникелевого сплава Х65НВФТ защищен патентом РФ.

4. Исследован характер деформационного течения хромоникелевого сплава Х65НВФТ при одноосном сжатии на комплексе физического моделирования «Gleeble 3800» в диапазоне температур (950-1250)⁰С, скоростей деформации (0,001-1) с⁻¹. Получены экспериментальные кривые текучести в условиях горячей деформации, включающие участки динамического упрочнения, динамического возврата и динамической кристаллизации. При температурах деформации 950– 1125⁰С имеет место быстрый рост значений истинного напряжения деформирования до максимальных (пиковых) значений σ_p при малых деформациях ($\varepsilon < 0,06$), затем в силу процессов деформационного разупрочнения они монотонно уменьшаются до некоторых установившихся значений при больших деформациях; в диапазоне температур (1150–1200) °С напряжения деформирования практически сразу (при деформациях $\varepsilon < 0,05$) выходят на постоянный или почти постоянный уровень, при температуре 1250⁰С и скоростях деформации более 0,01 с⁻¹ уже на ранних стадиях деформирования начинается растрескивание и разрушение образцов. Зависимости напряжений от скорости деформации для литого и деформированного состояния сплава практически совпадают. Отмечено, что на процессы возврата и рекристаллизации накладываются процессы диффузионного перераспределения соотношения фаз α/γ в диапазоне температур 900-1250⁰С от 50/50 до 100/1.

5. На основании экспериментальных кривых деформации с использованием метода математического моделирования свойств металлических материалов для различных условий деформирования получены аналитические выражения для расчета пиковых и установившихся напряжений деформирования, как функции гиперболического синуса от параметра Зинера-Холломона. Изучена скоростная зависимость напряжений деформирования и интервале температур (1050–1200°C), в которых значения показателя m имеют высокие значения (0,3–0,4) во всем исследованном интервале скоростей деформации.

6. Изучен характер разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ в зависимости от температуры испытания. При комнатной температуре разрушение хрупкое с линией разрушения образца близкой к горизонтальной: Деформация локализуется на хрупких включениях сложных оксидов неметаллических включений с образованием в них микротрещин, затем в результате отрыва включения от матрицы образуется пора, от которой распространяются микротрещины по межфазным границам кристаллографически ориентированных выделений γ -фазы в α -фазе практически перпендикулярно направлению приложения нагрузки, зерна γ -фазы препятствуют распространению трещин. В температурном интервале порога хладноломкости (900...1050) хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация сначала только γ -фазы, а затем совместная деформация обеих фаз до разрушения. Разрушение развивается по схеме зарождения и слияния микропор в γ -фазе, образующаяся от поры трещина распространяется от центра к поверхности в перпендикулярном направлению приложения нагрузки направлении, при приближении к поверхности направление развития трещины изменяется под углом $\sim 45^\circ$, при этом образуется ямочный излом. В зоне деформации образца в обеих фазах активно протекает динамическая рекристаллизация: в зернах α -фазы наблюдается укрупнение выделений γ -фазы, а в прослойках γ -фазы образование выделений на основе хрома округлой формы. При температуре испытания выше 1100°C разрушение вязкое: поры образуются на межфазной границе вследствие межзеренного проскальзывания, интенсивность

процесса рекристаллизации сплава возрастает - в зоне разрушения наблюдается существенная коагуляция α - и γ - фаз, разрушение происходит в результате пластической деформации под действием касательных напряжений, сочетающей зернограничное проскальзывание, объемную и зернограничную диффузионную ползучесть.

7. На основании проведенных исследований рекомендован режим обработки давлением хромоникелевого сплава Х65НВФТ: температура (1100-1220) $^{\circ}\text{C}$; скорость деформации менее $0,1\text{c}^{-1}$, предпочтительнее при скорости деформации $\dot{\epsilon} < 0,001\text{c}^{-1}$, при которой материал приобретает свойства близкие к сверхпластичности: пиковое напряжение $\sigma_p < 40\text{МПа}$; установившееся напряжение $\sigma_{ss} < 10\text{МПа}$; показатель скоростной зависимости $m > 0,4$.

8. С учетом полученных результатов разработан технологический процесс и способ изготовления прутков из хромоникелевого сплава Х65НВФТ, включающий следующие основные операции и режимы: механическая обработка слитка; изготовление капсулы с допуском на внутренний диаметр $+0,1$ мм от диаметра обточенного слитка; отжиг и дегазация слитка в капсуле при степени разрежения $0,133\text{Па}$ и температуре $800\dots 900^{\circ}\text{C}$, выдержка 2.5 часа с последующей герметизацией капсулы без контакта с атмосферой; нагрев слитка в капсуле до температуры $1150\dots 1200^{\circ}\text{C}$, выдержка 1.5-2.5 часа; горячее прессование слитка на промежуточную заготовку - пруток диаметром 60 мм со скоростью прессования $(0,001- 0,1)\text{c}^{-1}$; повторный цикл - механическая обработка заготовки до диаметра 56 мм; отжиг, дегазация, герметизация капсулы, нагрев под прессование, горячее прессование на пруток диаметром (18-30) мм.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА Х65НВФТ

Техническими условиями на поставку металлургической промышленностью прессованных полуфабрикатов из сплава ВХ4 [93] регламентирован режим термической обработки, включающий отжиг при температуре 900°C в течение 10-16 часов в горячепрессованном состоянии [10,73] или после закалки на воздухе с температуры 1250°C [115]. Структура прессованного полуфабриката, после термической обработки по данному режиму, в продольном направлении состоит из зерен α -фазы, разделенные прослойкой γ -фазы, и дисперсных выделений γ -фазы внутри зерна α -фазы, вытянутые вдоль оси прессования (рисунок 3.1а), в поперечном направлении сплава имеет мелкопластинчатое перлитоподобное строение (рисунок 3.1б), характерное для ячеистого распада (смесь α - и γ - фаз) [172]. Неметаллические включения в сплаве – сложные оксиды титана, хрома и алюминия (таблица 3.1, рисунок 3.1в, 3.1г).

Согласно результатам ДСК-анализа при нагреве сплава Х65НВФТ (рисунок 3.2) с температуры $\approx 974^{\circ}\text{C}$ начинается растворение никеля в α -хроме, пик интенсивности растворения приходится на температуру $\approx 1125^{\circ}\text{C}$, при температуре 1359°C начинается образование жидкой фазы, при охлаждении зафиксированы два пика выделения γ -фазы – при температурах $\approx 1120^{\circ}\text{C}$ и $\approx 960^{\circ}\text{C}$. Результаты ДСК анализа подтверждаются исследованиями микроструктуры образцов сплава после закалки на воздухе с температур 1100°C , 1150°C , 1200°C , 1250°C и в масло с температуры 1350°C (рисунок 3.3).

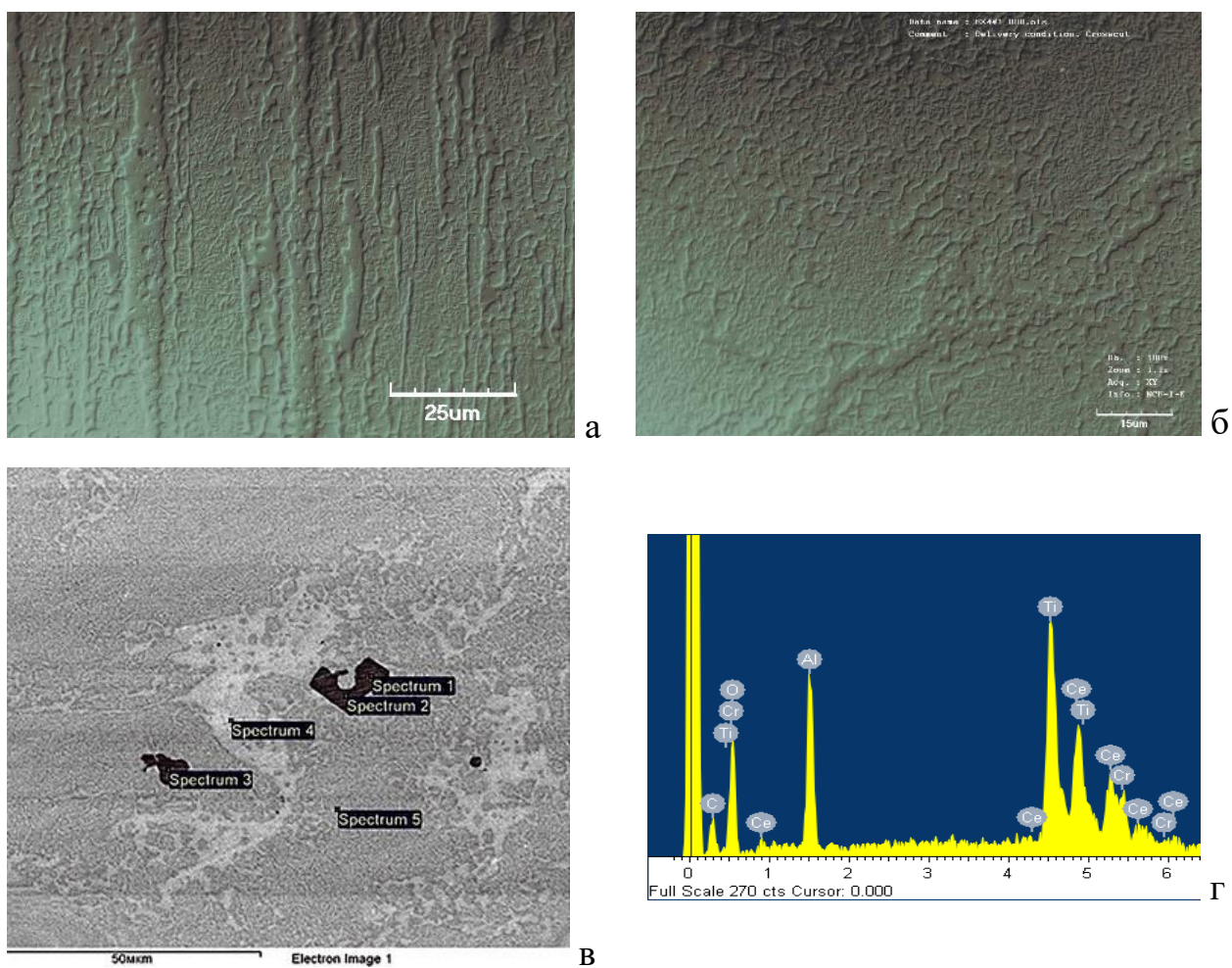


Рисунок 3.1 – Микроструктура сплава X65NBFT в состоянии поставки: в продольном (а) и поперечном (б) направлениях, место анализа химического состава фаз и включений (в), типичный спектр одного из включений: основные линии – кислород, титан, алюминий, хром

Таблица 3.1 - Химический состав фаз в сплаве X65NBFT

Элемент структуры	Содержание химических элементов, %					Примеси, % масс.		
	Cr	O	W	V	Ti	Al	Si	O
Основа ($\alpha + \gamma$) (спектр 5)	62,5	35,7	1,9	0,2	0,1	0,3	0,7	2,9
γ -фаза (спектр 4)	37,9	2,9	1,3	0,3	-	-	1,0	1,5
Неметаллические включения (спектр 1, 2, 3)	5,7	39,6	0,2	0,5	52,2	3,9	0,5	35,7
	5,0	41,1	-	0,4	51,1	2,6	0,5	39,6
	4,5	1,5	0,3	0,4	46,0	6,7	0,3	41,1

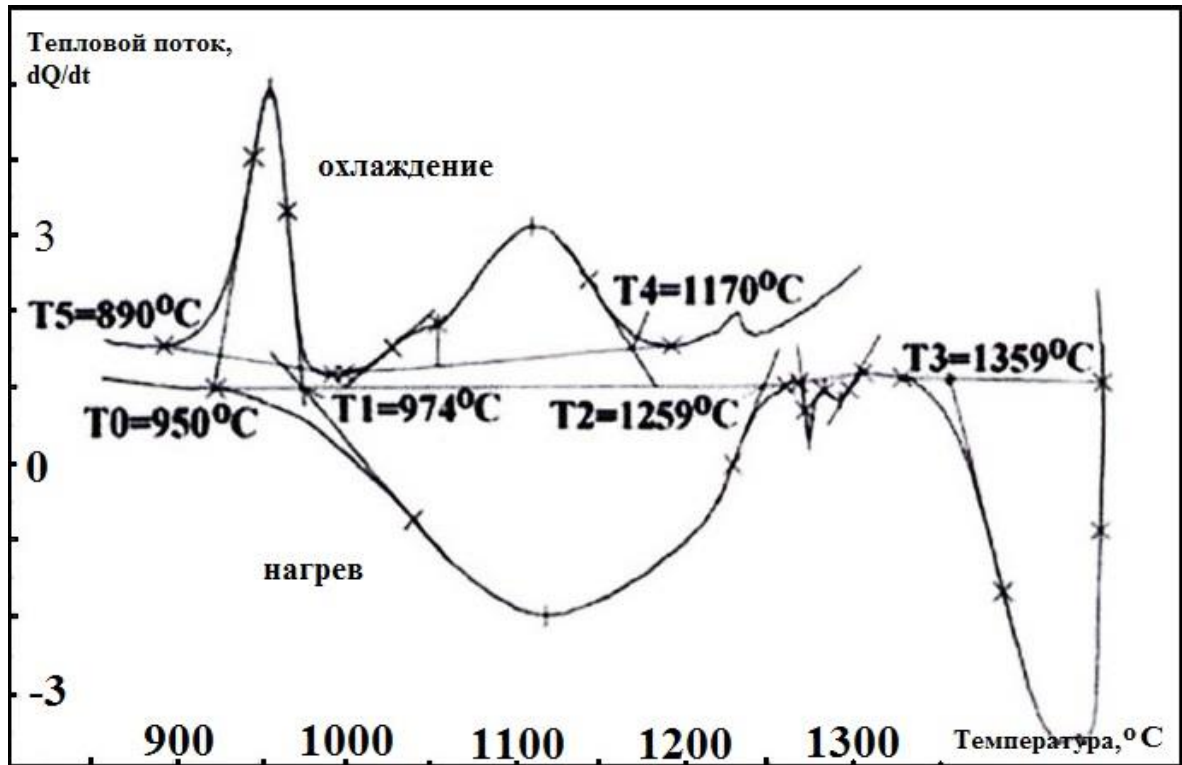


Рисунок 3.2 – ДСК кривая фазовых превращений в сплаве X65NBFT

После отжига при температуре 1100°C исходная структура деформированного сплава сохраняется, наблюдается некоторое уменьшение толщины прослоек γ -фазы (рисунок 3.3а); при температуре 1150°C происходит растворение прослоек γ -фаз при некотором увеличении размера выделений γ -фаз в α -твердом растворе, количество γ -фазы уменьшается с $\sim 50\%$ до $\sim 30\%$ масс. (рисунок 3.3б); при температуре 1200°C зафиксированы дальнейшее уменьшение количества γ -фазы до $\sim 5\%$ и коагуляция выделений γ -фаз в α -твердом растворе (рисунок 3.3в); при температуре 1250°C исчезает пластинчатое строение, γ -фаза полностью растворяется, формируется однофазная структуры α -твердого раствора хрома, зерно принимает полигонизованную форму с высокоугловой границей 120° , размер зерна $\sim 500\text{-}700$ мкм (рисунок 3.3г), при охлаждении в зернах α -фазы образуются дисперсные выделения γ -фазы по кристаллографическим плоскостям в соответствии с взаимной ориентацией решеток α - и γ -фаз (рисунок 3.3д); при охлаждении в масле с температуры 1350°C в структуре сплава происходит

образование кристаллов γ -никеля и α -хрома другой морфологии и концентрации растворенных элементов (рисунок 3.3е, рисунок 3.4, таблица 3.2).

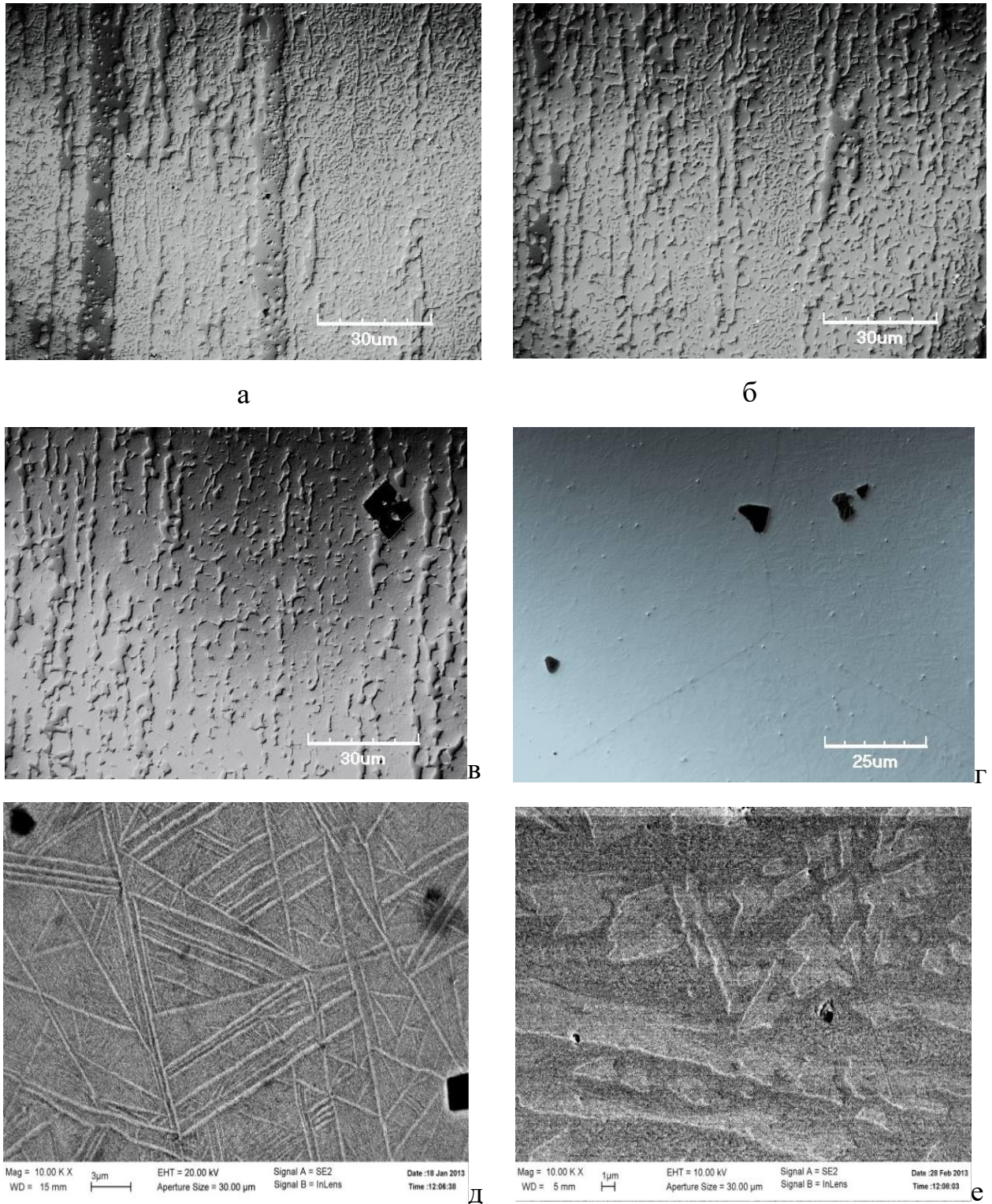
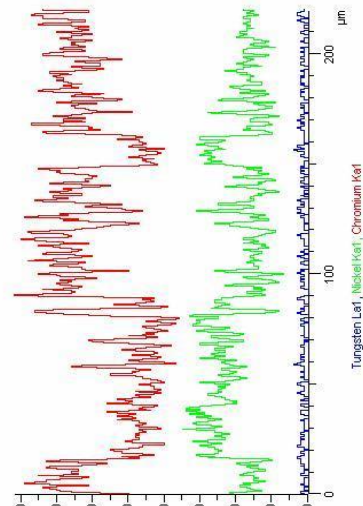
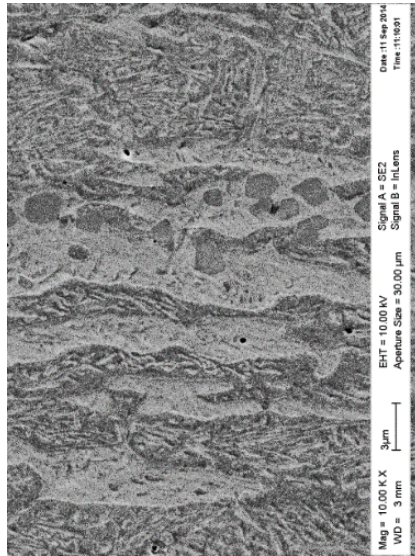
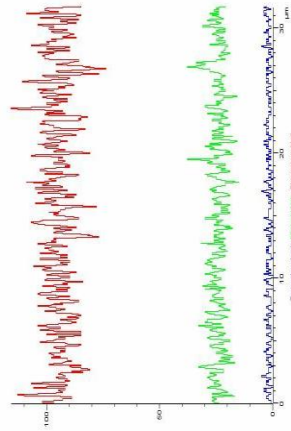
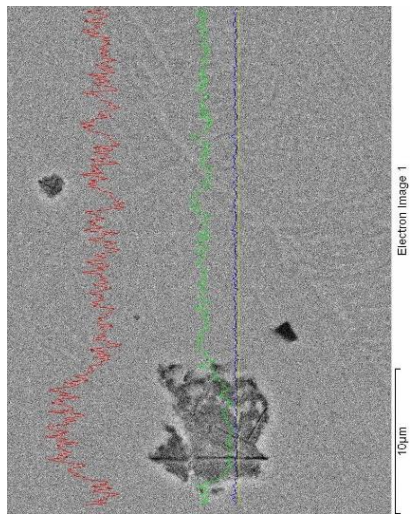


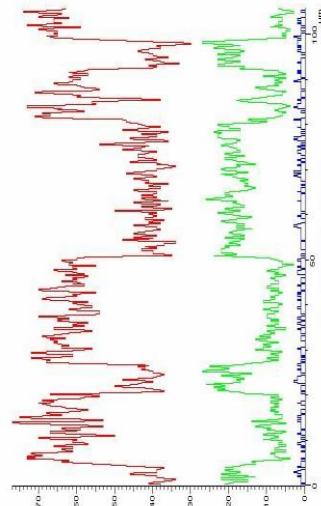
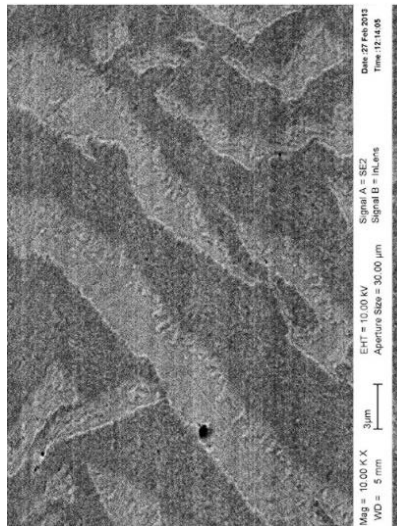
Рисунок 3.3 - Изменение микроструктуры сплава X65NBFT в зависимости от температуры отжига (выдержка 8 часов): 1100⁰С (а); 1150⁰С (б); 1200⁰С (в); 1250⁰С (г); 1250⁰С (д) – охлаждение на воздухе и 1350⁰С (е) – закалка в масле. Темная структурная составляющая – α -фаза, светлая – γ -фаза



а



б



в

Рисунок 3.4 - Характерная структура и состав основных фаз в сплаве X65NBFT после отжига 900^oC, 16ч (а), 1250^oC, 8ч охлаждение на воздухе (б), 1350^oC, 8ч охлаждение в масло (хром – красный, никель – зеленый, вольфрам – синий)

Таблица 3.2 - Состав фаз после термической обработки по различным режимам

Режим отжига	α -фаза			γ -фаза		
	Элемент	% масс	% ат	Элемент	% масс	% ат
900°C, 16ч	хром	61.45	55.46	хром	43.95	42.56
	никель	30.39	24.29	никель	50.70	43.48
1250°C, 8 ч	хром	60.15	54.29	хром	45.15	39.59
	никель	32.24	25.77	никель	46.06	35.77
1350°C, 8 ч	хром	72.06	59.38	хром	38.26	29.45
	никель	17.02	12.42	никель	48.18	32.84

Соотношения α - и γ -фаз в сплаве Х65НВФТ при разных температурах, определенные методом рентгенофазового анализа, практически совпадают со значениями, рассчитанными с помощью конод на двойной диаграмме Ni - Cr для содержания никеля 30-32% масс. (таблица 3.3, рисунок 3.5).

Таблица 3.3 - Относительное количество γ -фазы в сплавах Х65НВФТ и Cr-(30-32)% Ni в зависимости от температуры закалки

Термообработка	Относительное количество γ -фазы, % об.	
	Х65НВФТ	«Cr-(30-32)% Ni»
900°C 16 ч, охлаждение на воздухе	47	—
Закалка с температуры, °C, охлаждение на воздухе		
590	—	49 (конода «a-b-c»)
1000	47	49 (конода «a ₁ -b ₁ -c ₁ »)
1100	40	45 (конода «a ₂ -b ₂ -c ₂ »)
1150	33	33
1180	8	9
1200	5	8 (конода «a ₃ -b ₃ -c ₃ »)
1250	0	0
Примечание: принято, что суммарное количество α - и γ -фаз составляет 100%; содержание других легирующих элементов и неметаллических включений не учитывали ввиду их малого количества		

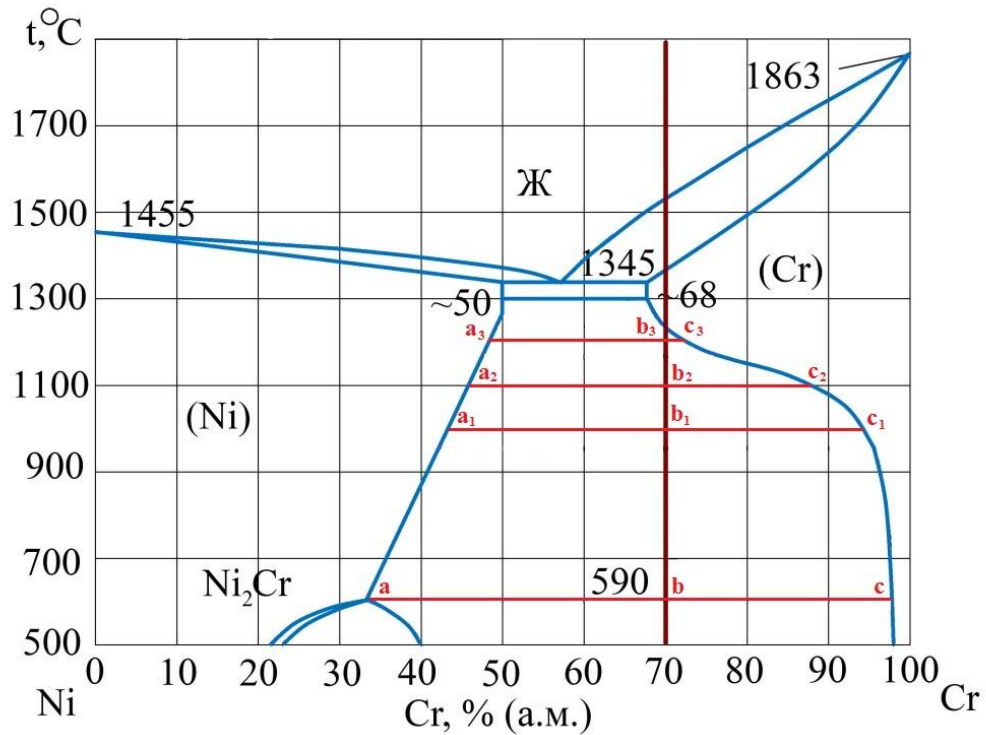


Рисунок 3.5 – Диаграмма «Cr-Ni» [74]: a-b-c - коноды при исследуемой температуре

Закалка сплава X65НВФТ повышает значение его твёрдости более чем на 20HRC, при этом уровень твердости HRC практически не зависит от скорости охлаждения – значения твердости при охлаждении в масло и в воду близки (таблица 3.4).

Механизм упрочнения сплава X65НВФТ принципиально отличается от механизмов упрочнения жаропрочных сплавов на основе никеля и сплавов на основе тугоплавких металлов. Упрочнение сталей и жаропрочных сплавов на основе никеля достигается после закалки за счет дисперсионного твердения при старении, при этом, упрочняющими фазами являются сложные карбиды легирующих элементов в быстрорежущих сталях [173-175] и частицы Ni_3Al в никелевых сплавах [19,58,61]. Повышение прочности сплавов на основе тугоплавких металлов (Ta, Mo, W) достигается благодаря твёрдорастворному упрочнению другими тугоплавкими и переходными металлами, например, рением и цирконием. Образование твёрдого раствора замещения приводит к искажению

кристаллической решетки металла основы, увеличивая тем самым прочность сплава, так как требуется повышение энергии для преодоления дислокациями упругодеформированные области кристаллической решетки [43,44,58].

Таблица 3.4 – Характеристики твёрдости HRC и микротвёрдости фаз сплава X65HВФТ при различных режимах термической обработки

Термическая обработка, охлаждение	HRC			HV ₂	HV _{0,01}	
	масло	воздух	вода		α-фаза	γ-фаза
Отжиг 900°C 16 ч, на воздухе	35			380	580	435
Отжиг 900°C 16 ч +1350°C 8ч, с печью	35			390		
Охлаждающая среда при закалке	масло	воздух	вода	масло	масло	масло
Закалка 1350°C	58	-	-	—	870	—
Закалка 1250°C	60	52	58	—	—	—
Закалка 1200°C	58		-	700	790	470
Закалка 1180°C	57		59	—	875	440
Закалка 1150°C	57		58	—	—	—
Закалка 1100°C	54	48	-	—	—	—
Закалка 1050°C	50					
Закалка 1000°C	45	41	45	—	—	—
Закалка 900°C	36	36	-			
Закалка 650°C	35	34,5				
Закалка 540°C	34	34				
Примечание: отжиг 1350°C, 8ч. выполнен для укрупнения частиц γ-фазы с целью корректного измерения их микротвёрдости.						

Упрочнение сплава X65HВФТ также можно отнести к твёрдорастворному, но достигается не только вследствие легирования, но в результате термической обработки за счет увеличения содержания никеля в α- твёрдом растворе хрома и уменьшения содержания никелевой фазы в сплаве (рисунок 3.6). При закалке с температуры 1250°C образуется пересыщенный α-твердый раствор хрома с содержанием никеля на ~28% больше равновесной концентрации, несколько повышается концентрации хрома в γ- фазе, что приводит к увеличению микротвёрдости сплава с 589 до 870 HV. Факт получения высокой твердости в результате закалки хромоникелевого сплава марки ВХ4 из однофазной области без

обсуждения его природы показан в работе [14], отсутствие влияния γ - фазы на упрочнение сплава, согласуется с выводами работы [43]. В работе [91] повышение твердости α - фазы связывают с выделением при закалке нестабильной гексагональной β - фазы, когерентной с матричной фазой, которая затем при нагреве в соответствии с диаграммой состояния Ni-Cr превращается в γ -фазу, (в нашей работе β - фаза обнаружена не была).

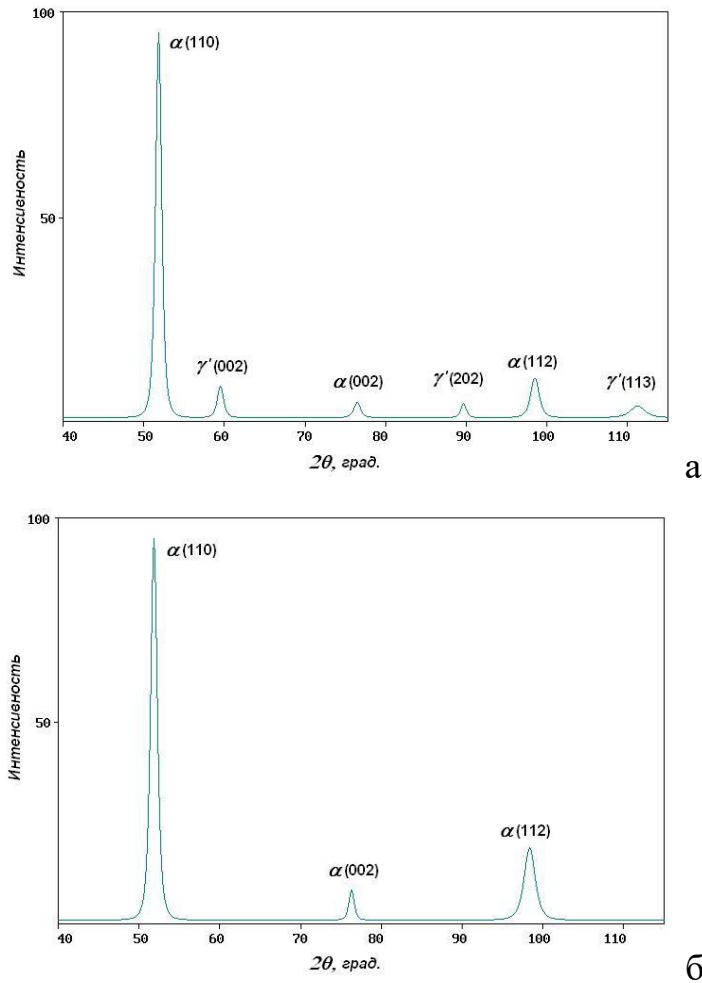
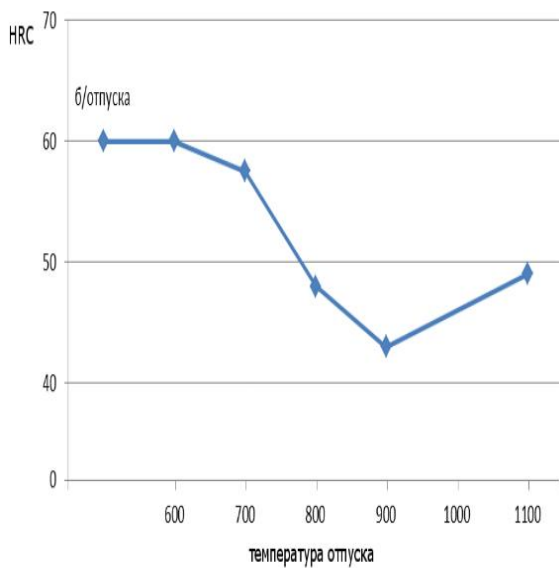


Рисунок 3.6- Рентгенограммы сплава X65NBFT после отжига 900°C , 16ч (а) и закалки на воздухе с температуры 1250°C (б),

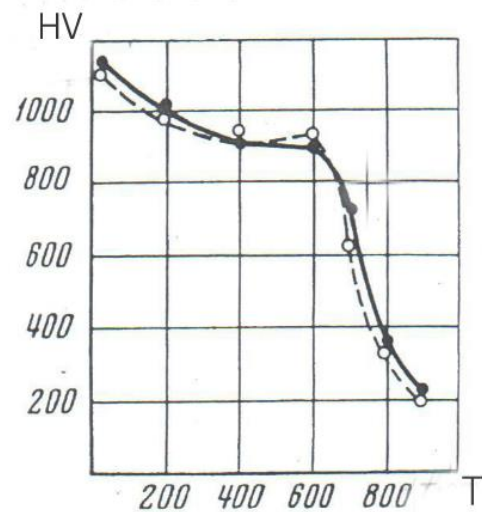
Измерение твердости после старения сплава, закаленного с температуры 1250°C (таблица 3.5, рисунок 3.7) показывают, что старение в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ приводит к распаду пересыщенного α -твердого раствора хрома с выделением γ - фазы, что приводит к снижению твердости. Этот результат подтверждается исследованиями, представленными в работе [14].

Таблица 3.5 - Твердость HRC сплава X65HВФТ после отпуска в интервале температур 600-1100⁰С

Закалка в масло		Отпуск, охлаждение на воздухе	
Температура, °С	HRC	Температура, °С	HRC
1250	60	600	59
		700	57,5
		800	49
		900	43
		1100	49,5



а



б

Рисунок 3.7 - Влияние температуры на твердость сплава X65HВФТ:
а – холодная твердость (старение после закалки с 1250⁰С, масло);
б- горячая твердость (после закалки с температуры 1350⁰С) [14]

В структуре сплава после старения при температуре 900⁰С видны границы полигонизированных зерен α -фазы, образованных при закалке, в которых присутствуют дисперсные выделения γ -фазы (рисунок 3.8а). С увеличением температуры старения выше 900⁰С происходит выделение γ -фазы по границам зерен α -фазы и коагуляция выделений γ -фазы (рисунок 3.8б). Повышение твердости сплава после старения при температуре 1100⁰С, вероятно связано с увеличением содержания никеля в твердом растворе α - фазы, т.е. проходит как бы «вторичная» закалка с температуры старения.

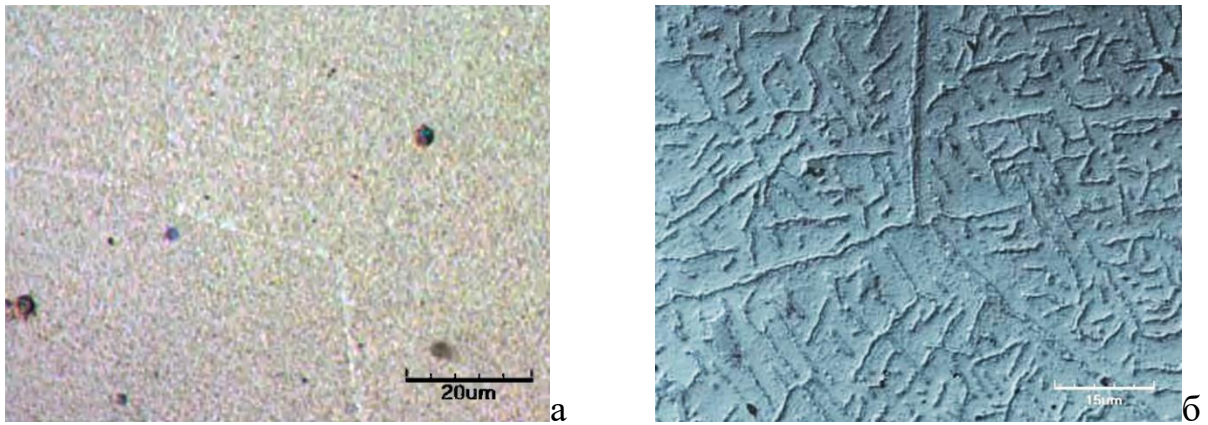


Рисунок 3.8 – Микроструктура сплава X65NBFT: отпуск при температуре 900°C (а) и 1100°C (б)

Испытания механических свойств сплава в зависимости от режима термической обработки и температуры испытаний (таблица 3.6) свидетельствуют о повышении прочности сплава после закалки с последующим старением при температуре выше 600°C по сравнению с характеристиками сплава после отжига 900°C, 16час.

Таблица 3.6 - Предел прочности (σ_B) и относительное удлинение (δ) при растяжении сплава X65NBFT в зависимости от режима термической обработки и температуры испытаний.

Термическая обработка	σ_B , МПа при температуре, °C					δ ,% при температуре, °C				
	25	800	900	1000	1100	25	800	900	1000	1100
Отжиг 900°C, 16час, воздух	1050	520	360	200	85	8	12	-	45	160
Закалка 1250°	850	580	-	270	130	*	*	-	*	*
Закалка 1250° + старение 600°C, 2ч.	1200	540	410	280	140	3,0	8,9	16,7	18,6	30,6
Закалка 1250° + старение 800°C, 2ч	1500	620	420	280	140	5,2	15,3	17,3	17,6	32,2
Закалка 1250° + старение 900°C, 2ч	1400	640	430	260	135	14,0	14,6	18,0	22,6	43,3

Примечание. * Определить не удалось, разрушение вне рабочей части.

Старение при температуре 600°C недостаточно эффективно снижает закалочные напряжения, после такой термической обработки сплав имеет пониженные значения относительного удлинения. Наилучшее сочетание значений прочности (1400 МПа) и относительного удлинения (14%) при комнатной температуре соответствует термической обработке по режиму: закалка с температуры 1250°C + старение 900°C, 2ч. При температурах испытаний выше 900°C изменение значений относительного удлинения (δ) имеют одинаковый характер независимо от режима термической обработки, но резкое повышение пластичности сплава в состоянии поставки начинается при температуре ~ 1000°C, для термически упрочненного образца эта температура выше - 1100°C. Это определяет возможность эксплуатации сплава Х65НВФТ в состоянии поставки до ~ 900°C; после упрочняющей термической обработки до ~ 1000°C. При более высоких температурах наблюдается высокая ползучесть, не допустимая при эксплуатации.

3.1 Влияние термической обработки на характер разрушения хромоникелевого сплава Х65НВФТ

Принципиально типовая диаграмма растяжения содержит четыре участка деформационного упрочнения: упругая деформация - при анализе деформационного упрочнения обычно не рассматривается; «легкое скольжение» - удлинение развивается без заметного роста напряжений за счет скольжения дислокаций в одной системе плоскостей; стадия быстрого упрочнения, связанная с множественным перемещением дислокаций, и возрастанием сопротивления их перемещению, наблюдается крутой подъем кривой растяжения; стадия медленного упрочнения, связанная с возможностью перемещения дислокаций путем поперечного скольжения, характеризуется меньшим углом наклона деформационной кривой вплоть до предела прочности [43,44,176,177]. Наши эксперименты показали, что кривые упрочнения сплава Х65НВФТ имеют

существенные отличия в зависимости от температуры испытаний и режима термической обработки. Испытания сплава при комнатной температуре (20...25°C) независимо от режима термической обработки характеризуются хрупким разрушением образца (рисунок 3.9) с резким падением нагрузки при достижении предела прочности сплава, «легкое скольжение» отсутствует (рисунок 3.10).

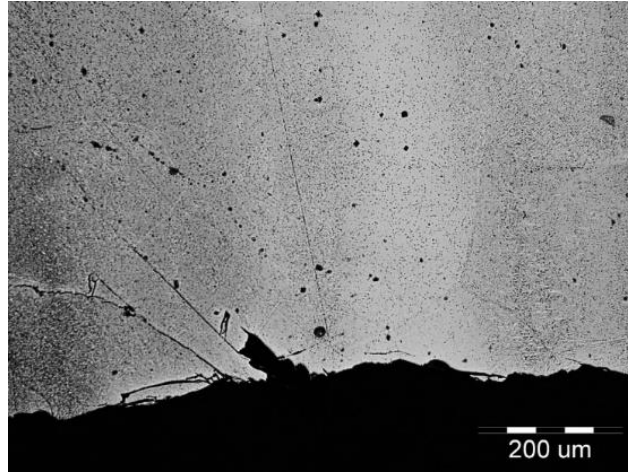


Рисунок 3.9 - Излом после испытаний на растяжение при 20°C.

Кривые деформационного упрочнения, полученные при испытании образцов в закаленном с температуры 1250°C состоянии (рисунок 3.10 а,б) и после термической обработки по режиму: закалка с 1250°C + старение 600°C (рисунок 3.10 в,г), содержат один или несколько «зубов текучести», «медленное упрочнение» отсутствует, после термической обработки закалка с 1250°C + отпуск 800°C (рисунок 4.10д) и закалка с 1250°C + старение 900°C (рисунок 3.10е) не содержат зубцов текучести и отличаются отсутствием или наличием (рисунок 3.10е) «медленного упрочнения». Появление зуба текучести связывают с возникновением полей упругих напряжений, тормозящих движение дислокаций: при достижении напряжения, достаточного для преодоления скоплений дислокаций через барьеры (верхняя точка зуба текучести), происходит падение напряжения, обусловленное перемещением дислокаций, до уровня начала дальнейшей деформации (нижняя точка зуба текучести) [44,56,176,178,179]. Авторы работ [43,44,176,178] отмечают, что появление зуба текучести является характерным для сплавов на основе железа,

при этом появление зуба текучести объясняют созданием препятствий дислокациям примесными атомами внедрения.

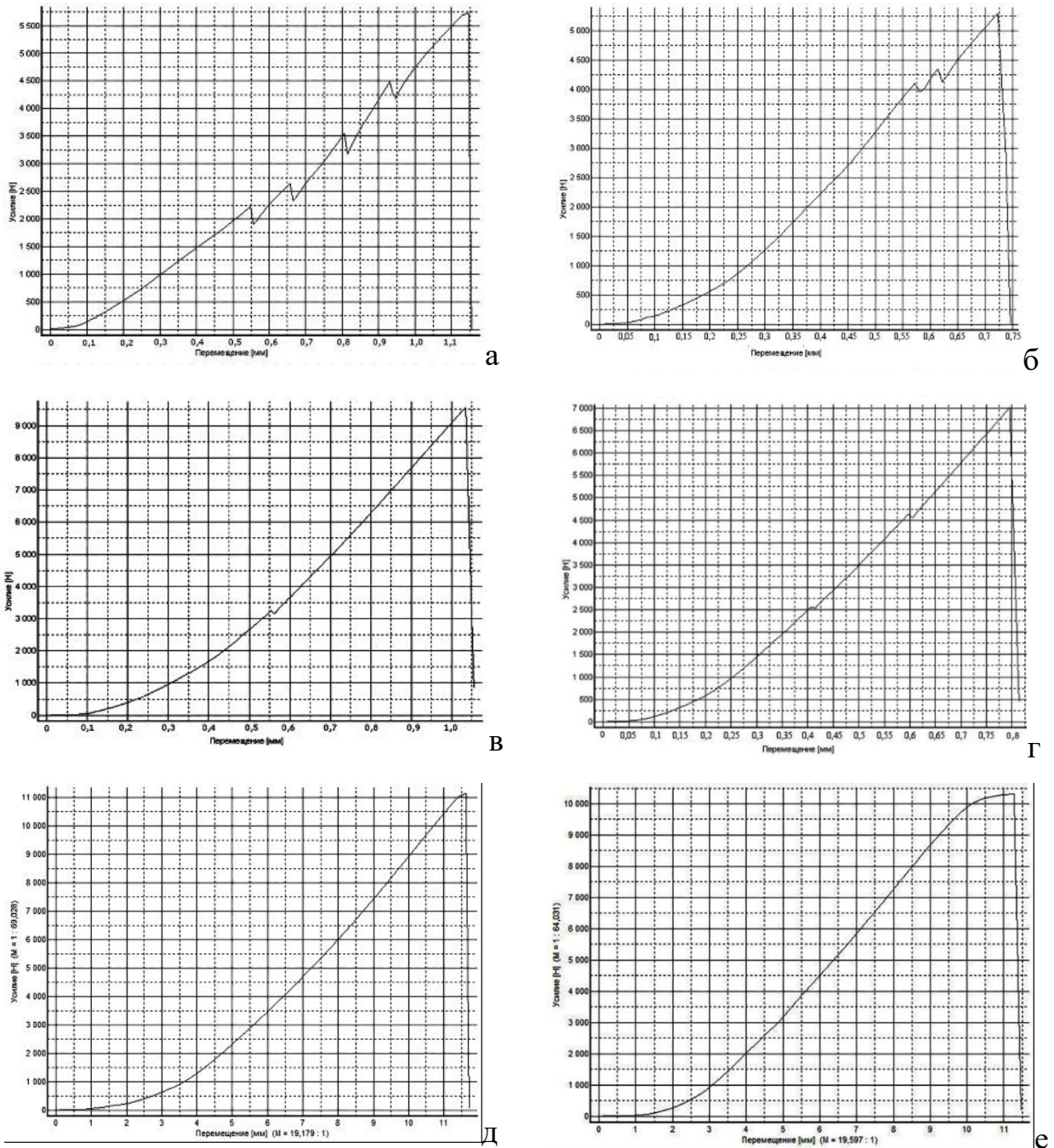


Рисунок 3.10 - Кривые деформационного упрочнения с зубом текучести в зависимости от термической обработки: закалка с 1250°C (а,б); закалка с 1250°C + старение 600°C (в,г); закалка с 1250°C + старение 800°C (д); закалка с 1250°C + старение 900°C (е)

Хромоникелевый сплав Х65НВФТ со структурой типа твердый раствор замещения обладает высокой чистотой с весьма малым количеством примесных атомов и неметаллических включений. Вероятно, из-за различия атомных радиусов (0,128 и 0,124 нм у хрома и никеля, соответственно [52]) и модулей упругости (288 и 196 ГПа у хрома и никеля, соответственно [52]) кристаллическая решетка также искажается, образуя зоны упругих напряжений, аналогично влиянию примесных атомов внедрения блокирующих перемещение дислокаций [63,180,181]). Для кривых деформационного упрочнения закаленного сплава характерно наличие нескольких зубов текучести (см. рисунок 4.10а,б), появление пилообразной картины связано с динамическим деформационным старением, которое успевает произойти в процессе нагружения [44,178]. Изменение вида кривых деформационного упрочнения с увеличением температуры старения обусловлено снижением содержания никеля в твердом растворе хрома. Старение при температуре 600°С еще не вызывает интенсивного распада твердого раствора, сохраняется его достаточно высокая легированность, на кривых деформационного упрочнения нет пилообразного участка, но небольшой зуб текучести имеет место (см. рисунок 3.10в,г). Старение при температурах 800 и 900°С заметно снижает легированность твердого раствора, появляется «медленное упрочнение» на отдельных образцах после старения 800°С и на всех образцах после старения при температуре 900°С.

Деформационные кривые испытаний на растяжение в интервале температур 800 -1100°С для всех режимов термической обработки, независимо от температуры старения, содержат все стадии деформационного упрочнения: легкое скольжение, быстрое и медленное упрочнение (рисунок 3.11а), причем наличие участка легкого скольжения (деформация 0,5-1 мм при усилии 100 - 600Н) является принципиальным их отличием от кривых растяжения при температурах ниже 800°С и выше 1100°С. Авторами работ [42,43] отмечено, что наличие легкого скольжения является типичным для деформационных кривых монокристаллов и не характерно для поликристаллов и металлов с ОЦК решеткой, зерна которых не имеют

направленной кристаллизации. Полученный эффект следует объяснить тем, что сплав после закалки имеет крупное зерно (500-700 мкм), ориентированное в направлении прессования. После отпуска наследственная структура закалки сохраняется (в структуре видны высокоугловые границы зерна, см. рисунок 3.3г, 3.8), а образование по границе зерна тонкой прослойки «мягкой» γ -фазы способствуют повышению пластичности сплава на начальном этапе деформирования.

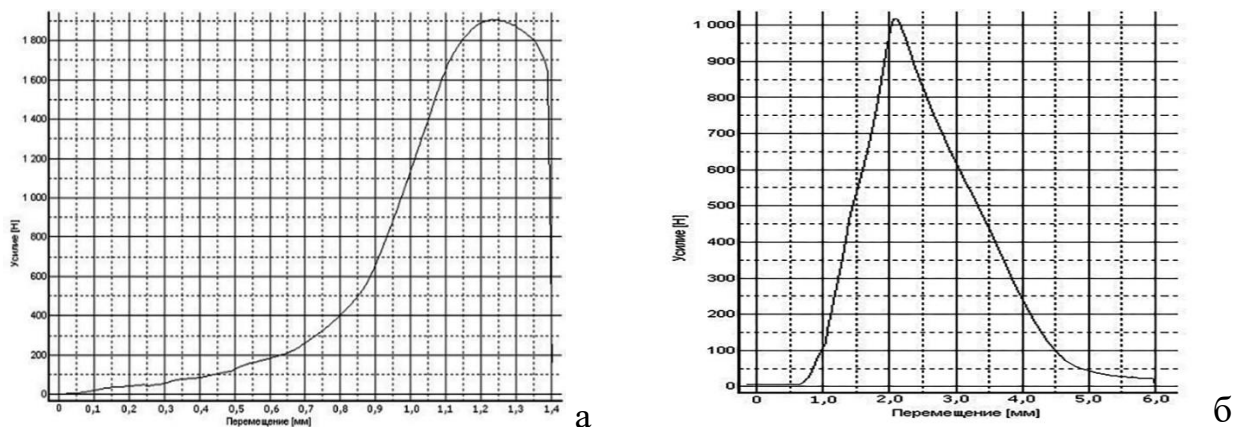


Рисунок 3.11 - Характерные кривые растяжения при испытаниях в интервале температур (800-1000) $^{\circ}$ C (а) и свыше 1100 $^{\circ}$ C (б)

Это подтверждается видом деформационной кривой для сплава после отжига 900 $^{\circ}$ C, 16 часов (рисунок 3.12), когда сплав имеет двухфазную перлитобразную структуру: легкое скольжение незначительное, зато после достижения предельного значения напряжения деформация продолжается с образованием шейки (такой вид разрушения описан в работе [182]).

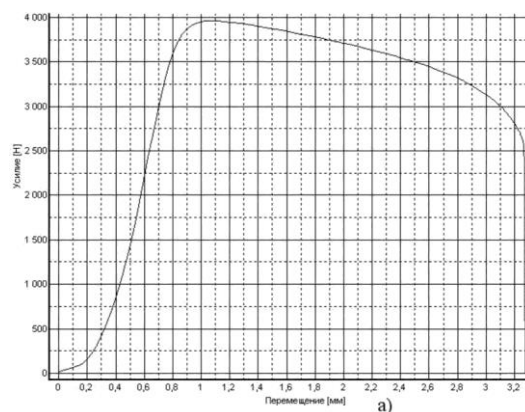


Рисунок 3.12 – Деформационная кривая сплава после отжига 900 $^{\circ}$ C, 16ч., температура испытаний 800 $^{\circ}$ C

При температуре испытания 900°C шейка образуется только на образцах, термически обработанных по режиму закалка + старение 900°C , при температуре испытаний выше 1000°C шейка образуется на всех образцах, независимо от режима термической обработки. Излом образцов, испытанных при температурах 800 , 900 и 1000°C интеркристаллитный, разрушение образца происходит по границам зерен (рисунок 3.13). В образцах, испытанных при температурах 800 и 900°C разрушение происходит от первой же зародившейся трещины (рисунок 3.13а). В теле всех образцов после испытаний при температуре 1000°C обнаружены трещины, не имеющие выхода на внешнюю поверхность (рисунок 3.13б).

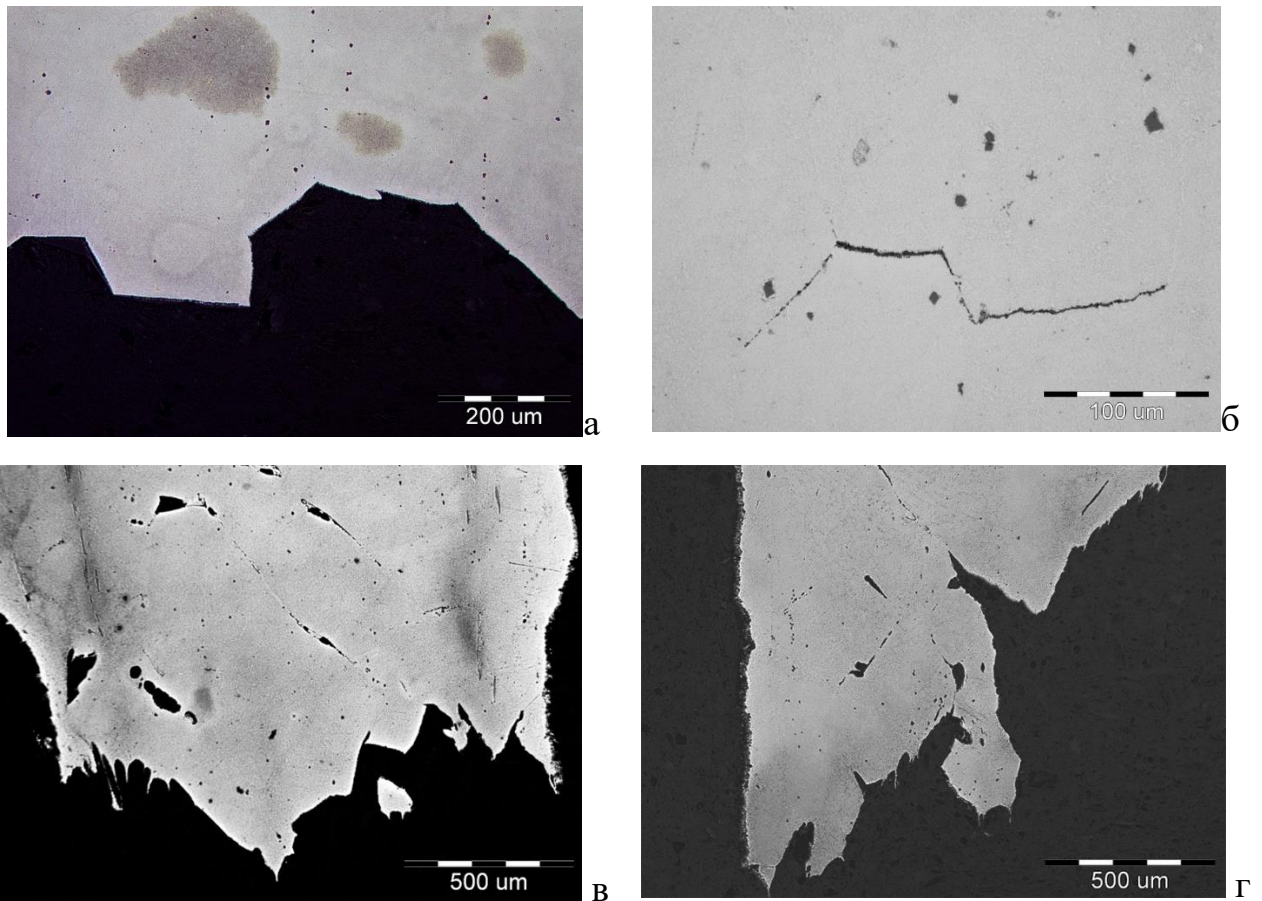


Рисунок 3.13 - Излом образцов, испытанных при температурах 800 и 900°C (а), трещина в структуре образца, испытанного при температуре 1000°C (б); поры в изломах образцов в закаленном состоянии (в) и после закалки и старения (г), испытанных при температуре 1100°C

Кривые растяжения образцов, испытанных при температурах свыше 1100⁰С, принципиально одинаковы (см. рисунок 3.11б), их характер не зависит от термической обработки, но, в отличие от всех рассмотренных ранее, для них характерна значительная деформация после достижения временного предела прочности, что является результатом постепенного уменьшения площади поперечного сечения образца за счет образования шейки (см. рисунок 2.41г) и появления пор (см. рисунок 2.42б), и, как следствие, снижения усилий, необходимых для осуществления деформации. Разрушение начинается с образования пор на стыке трех зерен (рисунок 3.13в,г), развивающиеся в трещины по границам зерен.

3.2 Влияние термической обработки на жаростойкость сплава Х65НВФТ

Оценка влияния термической обработки сплава, формирующей различные исходные структуры сплава Х65НВФТ, на его жаростойкость в условиях высокотемпературного циклического нагрева обусловлена необходимостью определения возможности применения сплава для изготовления ответственных деталей термokatалитических двигателей, работающих в условиях импульсного высокотемпературного циклического воздействия продуктов разложения топлива в течение длительного срока эксплуатации.

В работах [10,59,60,67] отмечено, что хромоникелевые сплавы обладают повышенной жаропрочностью по сравнению со сплавами на основе хрома и никеля, однако, в научно-технической литературе весьма ограничены данные по жаростойкости сплавов этой системы. Имеются данные по жаростойкости чистого хрома [18,58], ряд работ, посвящены взаимодействию с различными средами сплавов хрома с железом, танталом, ниобием [20,83,183], приведены результаты определения жаростойкости сплавов на основе никеля, содержащих хром [62,64,184], но в этих работах не учитывалось влияние фазового состава и исходной структуры на это свойство. В работе [64] высказывается предположение о влиянии

исходной структуры сплавов на скорость роста оксида хрома (III), однако, экспериментальных данных не приводится. В работе [62], со ссылкой на работу К. Вагнера, отмечается сложность установления не только количественных зависимостей скорости окисления сплавов от внешних условий, но, часто, даже и качественных. Еще большую сложность представляет установление таких взаимосвязей с исходной, до окисления, структурой металла.

Исследовали сплав Х65НВФТ : Cr – основа, Ni –31-33, Ti –0,05-0,3, V – 0,1-0,4; W – 1-3.

Термическую обработку образцов по режимам, приведенным в таблице 3.7, осуществляли в печи ПЛ10/16 в окислительной атмосфере. Использовали цилиндрические образцы диаметром 18...20 мм и высотой 7...10 мм. После термической обработки образцы шлифовали по всей поверхности (R_a не более 1,5 мкм); для изучения структуры оксидного слоя поверхность одного торца шлифа дополнительно полировали (R_a не более 0,2 мкм). Шероховатость поверхности определяли на лазерном микроскопе «Olympus LEXT OLS – 3100» (Япония).

Таблица 3.7 – Режимы термической обработки хромоникелевого сплава Х65НВФТ

№ п/п	Режим термической обработки
1	Отжиг (изотермическая выдержка при 1300°С - 1ч.; охлаждение 50°/час до 900°С выдержка - 6 ч.; охлаждение 50°/час до 550° выдержка - 3 ч.; охлаждение на воздухе)
2	Состояние поставки: после горячего прессования прутки подвергали отжигу (изотермическая выдержка при 900°С - 16ч. , охлаждение на воздухе)
3	Закалка 1250°С (масло)
4	Закалка 1250°С (масло) + старение 1100°С - 2ч. с охлаждением на воздухе

Структура сплава Х65НВФТ в зависимости от режима термической обработки является двухфазной –после отжига, закалки и старения или однофазной – после закалки. Двухфазные структуры имеют одинаковый фазовый состав и

отличаются размером зерен α - и γ – фаз (рисунок 3.14, таблица 3.8): нагрев до температуры 1250°C при закалке вызывает рост зерна α - фазы (диаметр 500 – 700 мкм, рисунок 3.14 а,в); после отжига 1350°C в структуре сплава образуются достаточно крупные выделения γ – фазы (рисунок 3.14 а), тогда как после закалки выделения γ – фазы практически отсутствуют (рисунок 3.14б); старение после закалки приводит к образованию тонкой прослойки γ – фазы по границе зерен α - фазы и мелких выделений γ – фазы внутри зерна α - фазы (рисунок 3.14в); более однородная и дисперсная структура формируется в результате шестнадцатичасовой выдержки при температуре 900°C после горячей пластической деформации – состояние поставки (рисунок 3.14г).

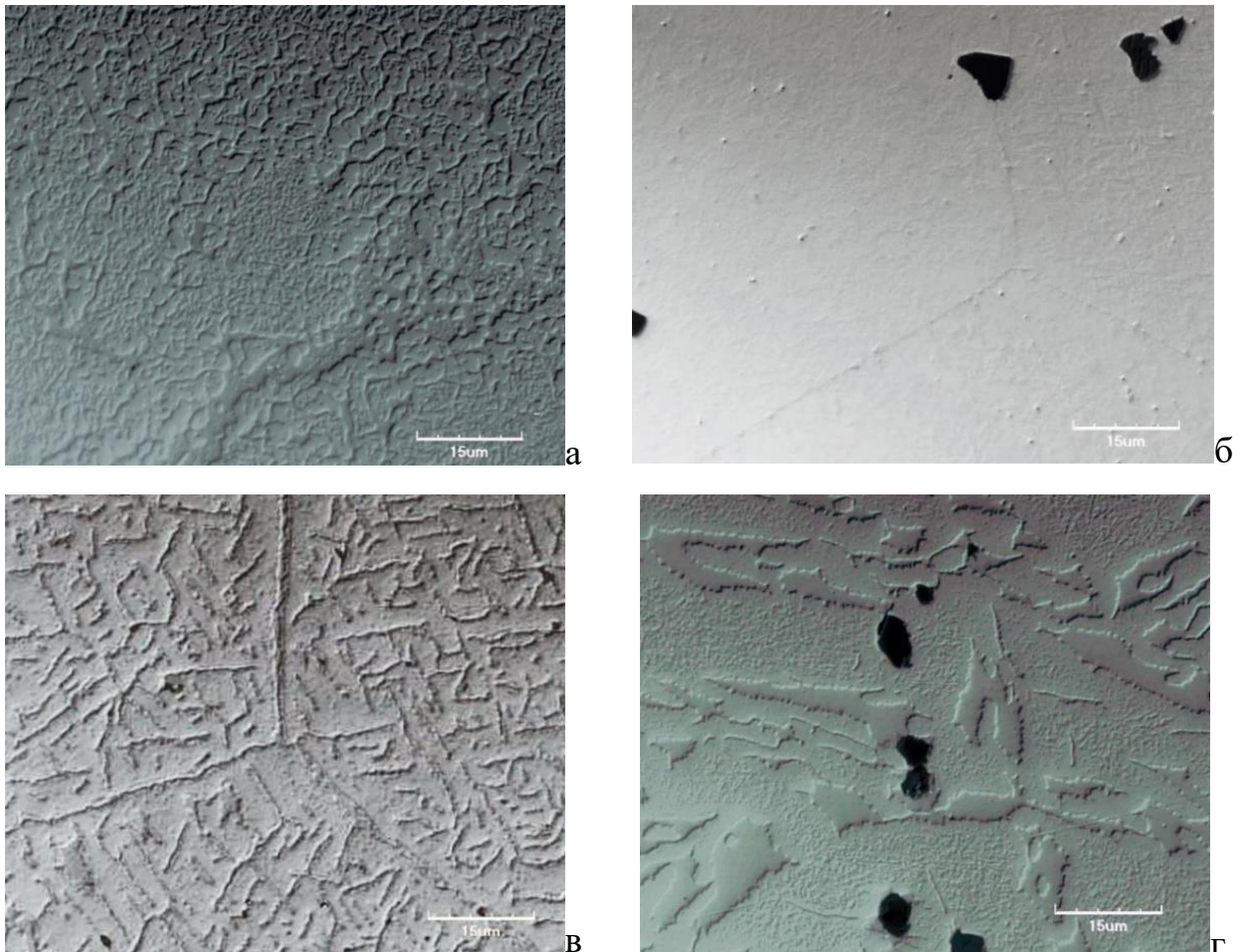


Рисунок 3.14 – Структура сплава X65NBFT после термической обработки: отжиг 900°C, 16 ч (а), закалка 1250°C (б), закалка 1250°C + старение 900°C 1ч (в), закалка 1250°C + старение 900°C 16ч (г)

Таблица 3.8 - Фазовый состав и величина зерна сплава Х65НВФТ в зависимости от термической обработки.

№ п/п	Термическая обработка	Фазовый состав	Зерно α -фазы	Зерно γ -фазы
1	Отжиг	$\alpha+\gamma$	крупное	крупное
2	Состояние поставки	$\alpha+\gamma$	дисперсное	дисперсное
3	Закалка	α	крупное	—
4	Закалка + старение	$\alpha+\gamma$	крупное	мелкое

Испытания на жаростойкость выполняли в соответствии с ГОСТ 6370-71: оценка удельной величины увеличения массы образца Δm [г], отнесенной к площади его поверхности S [м²]. Взвешивание выполняли на аналитических весах Vibra HRT-80CE («Shinko Denshi», Япония); погрешность $\pm 0,1$ мг. Геометрические параметры образца для определения S измеряли штангенциркулем с точностью 0,1 мм. Испытания проводили при температуре 1100°С в печи электросопротивления в течение 36ч в промышленной атмосфере. Взвешивание тигля с образцом производили до выдержки и после выдержки при 1100°С через каждые 12 ч после охлаждения с печью (при $\sim 25^\circ\text{C}$), относительная ошибка расчёта удельной величины привеса не превышала 1%. Такой прерывистый нагрев способствует увеличению скорости коррозии [56] и в большей степени соответствует реальным условиям эксплуатации деталей в окислительной среде.

Результаты испытаний (рисунок 3.15, таблица 3.9) аппроксимировали линейным уравнением вида:
$$\Delta m/S = k\tau + b \quad (32),$$

где τ – время окисления; константа k характеризует скорость окисления сплава для принятых условий испытания (теплосмены с периодом 12ч.) параметр b позволяет качественно оценить величину привеса на конечной стадии окисления.

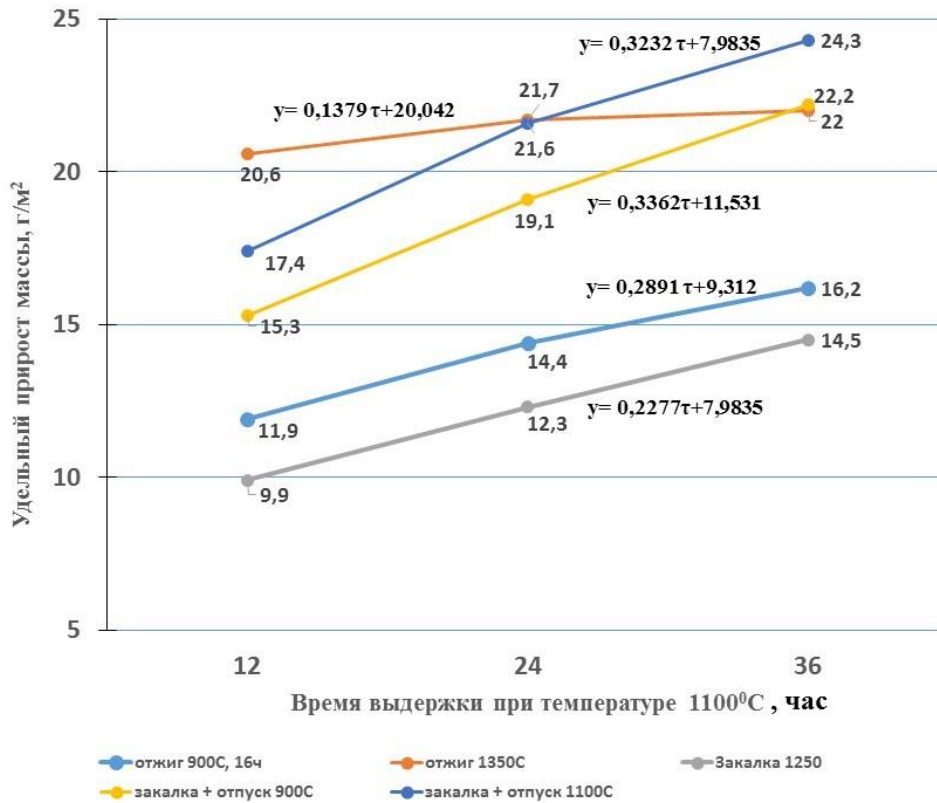


Рисунок 3.15 - Удельный прирост массы ($\Delta m/S$) сплава Х65НВФТ в зависимости от времени окисления τ и режима термической обработки

Таблица 3.9 – Прирост массы сплава Х65НВФТ в зависимости от времени выдержки в окислительной среде в течение 12-36 часов при температуре 1100°C

Режим термической обработки	Площадь поверхности образца	Масса до окисления, г	Время выдержки	Прирост массы	
				абс., г	отн. г/м ²
Отжиг 900°C, 16ч	1124,0	20,6572	12	0,013	11,9
			24	0,016	14,4
			36	0,018	16,2
Закалка 1250°C	1098,1	15,8868	12	0,011	9,9
			24	0,014	12,3
			36	0,016	14,5
Закалка 1250°C + старение 900°C	904,8	11,7512	12	0,014	15,3
			24	0,017	19,1
			36	0,020	22,2
Закалка 1250°C + старение 1100°C	1224,6	22,7578	12	0,021	17,4
			24	0,026	21,6
			36	0,03	24,3
Отжиг 1350°C, 8ч	1057,8	18,8493	12	0,022	20,6
			24	0,023	21,7
			36	0,023	22,0

Согласно исследованиям, проведенным в работах [62,83], скорость окисления хрома на начальной стадии высокотемпературного окисления имеет параболический характер изменения, которая далее может преобразоваться в линейную зависимость. В работе [20] показано, что для сплавов системы Ni–Cr при температуре испытаний 1100⁰C параболическая стадия окисления в чистом кислороде не превышает 2 часов, на воздухе – 10 часов.

Численные значения параметров линейной стадии окисления k и b (таблица 3.10) показывают, что наибольшее сопротивление окислению (минимальный относительный привес) на начальном (параболическом) этапе окисления (до 12 ч) обеспечивает однофазная структура, полученная закалкой, а минимальное - крупнозернистая структура после высокотемпературного отжига - значения b составляет 8,0 и 20,0г/м², соответственно. Напротив, минимальная скорость окисления на линейном участке характерна для структуры отожжённого сплава ($k=0,14$).

Таблица 3.10 - Скорость окисления k и величина параболического окисления b в зависимости от термической обработки сплава Х65НВФТ

№ образца	Термическая обработка	k	b ,
1	Отжиг 1350 ⁰ C	0,14	20,0
2	Отжиг 900 ⁰ C, 16ч	0,29	9,3
3	Закалка	0,23	8,0
4	Закалка + старение 900 ⁰ C	0,34	11,5
5	Закалка + старение 1100 ⁰ C	0,33	14,4

Анализ микроструктуры поверхностного слоя сплава проводили при увеличении 200 крат с применением дифференциально-интерференционного контраста Номарского на косых шлифах, с углом наклона к торцу ~80°. Объемную долю фаз по глубине оксидного слоя определяли точечным методом А.А. Глаголева [185], в соответствии с стандартом ASTM E562 [186] с использованием линейной сетки длиной 7,5 мм и с шагом между узлами сетки 75 мкм (относительная погрешность измерения не более 10%). Рентгеновский фазовый анализ (РФА) окалины проводили на образцах после 36-часового окисления с использованием дифрактометра «Дрон-3» (излучение $Co_{K\alpha}$), съемку выполняли с

применением β -фильтра в условиях симметричной фокусировки по Брэггу-Брентано.

В структуре поверхностного слоя сплава Х65НВФТ после 36-ти часового окисления при температуре 1100⁰С (рисунок 3.16) можно различить зоны (рисунок 3.16в): с внешней стороны (слой 1) - окалина чёрно-зелёного цвета с большим содержанием пор, количество которых уменьшается по мере удаления от поверхности (по данным РФА: оксид хрома (III) - структурный тип D5₁; пространственная группа R3c; символ Пирсона hR10, что совпадает с данными работ [62,64,184]); слой 2- смесь окалины, пор и частиц, обеднённой хромом; слой 3 – прослойка γ -фазы с дисперсными выделениями α -фазы; слой 4 – двухфазная (α - γ) структура основного металла сплава.

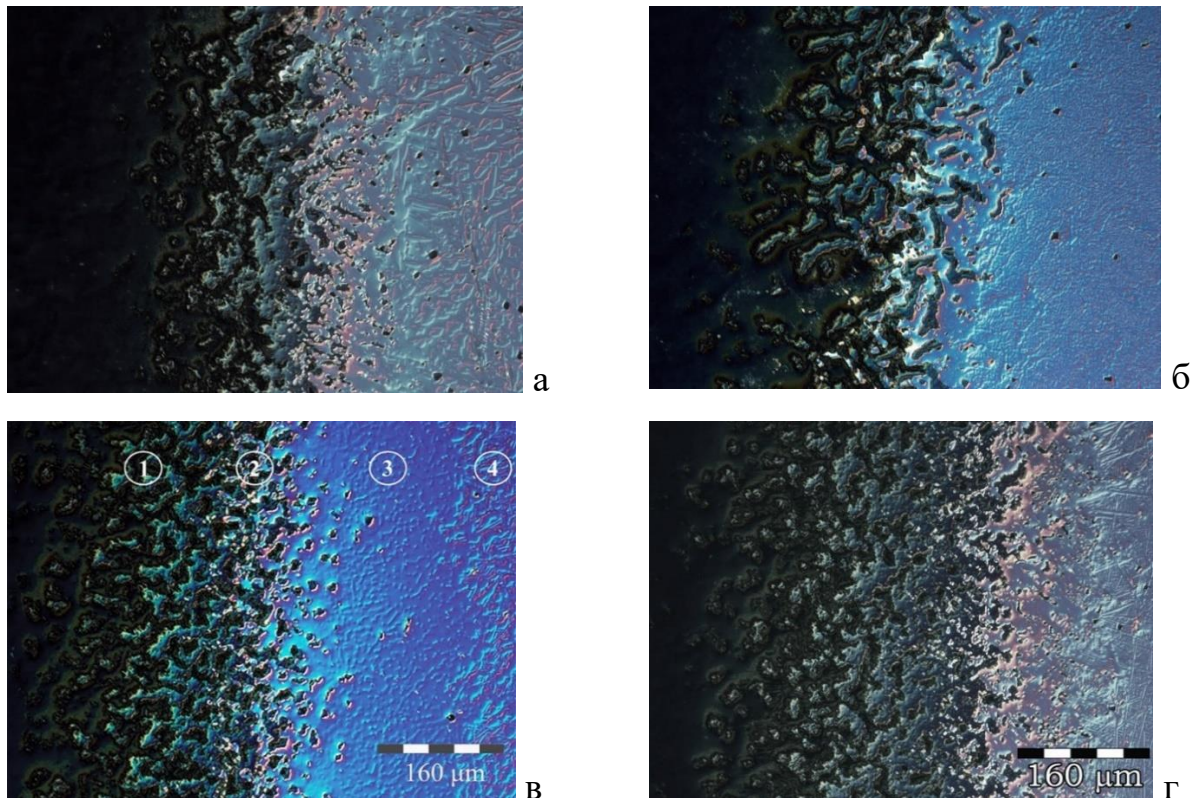


Рисунок 3.16 - Микроструктура поверхностного слоя образцов сплава Х65НВФТ после испытаний на жаростойкость: отжиг 1350⁰С(а); отжиг 900⁰С,16ч (б); закалка (в); 2) закалка + старение (г)

Строение оксидного слоя сплава Х65НВФТ отличается для разных режимов термической обработки различной толщиной и степени пористости окалины и

толщиной прослойки (таблица 3.11). Величина пористости окалины определяет возможность проникновения кислорода к поверхности металла. Кроме того, по данным [56,62,187] именно нарушение сплошности оксида меняет первоначальную параболическую зависимость относительного привеса от времени, характерную для беспористого оксида, на линейную. На «параболической» стадии скорость окисления определяется только диффузией хрома к границе раздела «металл–оксид» [56,62]. Окисление хрома в поверхностном слое металла приводит к направленной диффузии хрома из металла к поверхности [184], при этом происходит обеднение хромом α -фазы, так как коэффициенты диффузии хрома в α -фазе с ОЦК (К8) решеткой выше чем в γ - фазе с решеткой ГЦК (К12) [51,56], диффузия хрома через γ -фазу также блокируется коагуляцией выделений α -фазы в γ -фазе.

Таблица 3.11 - Распределение объёмной доли фаз (в %) по глубине оксидного слоя

Глубина слоя, мкм	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Элемент структуры	Состояние поставки								
поры	98	90	59	48	38				
оксид	2	10	41	49	38	27	7		
прослойка				3	24	73	28		
основа							65	100	100
Элемент структуры	Отжиг 1350°C								
поры	95	51	47	26	7	1			
оксид	5	49	53	69	25	6			
прослойка				5	68	67			
основа	95	51	47	26	7	1			
Элемент структуры	Закалка 1250°C								
поры	97	42	34	39	18				
оксид	3	58	66	56	41	27	2		
прослойка				5	41	73	98	92	
основа								8	100
Элемент структуры	Закалка 1250°C + отпуск 1100°C								
поры	96	67	40	35	24	8			
оксид	4	33	60	64	70	46	13		
прослойка				1	6	46	87	46	
основа								54	100

Примечание: за начало отсчета принята глубина слоя, в котором объёмная доля оксида составляет 2-5%.

Этот факт подтверждается тем, что на сплаве, имеющем после термической обработки двухфазную структуру, период решетки γ -фазы до и после окисления не изменился и составил $\sim 0,358(5)$ нм и увеличением размера выделений α -фазы в γ -фазе в образующейся прослойке γ -фазы (см. рисунок 3.16). В результате в соответствии с диаграммой состояния Ni-Cr [24] количество α -фазы уменьшается вплоть до ее содержания в γ -фазе. Таким образом скорость окисления зависит от скорости образования и толщины прослойки γ -фазы: чем быстрее в оксидном слое сплава под окалиной сформируется прослойка γ -фазы, тем меньше будет величина прироста массы на стадии «параболического окисления», и, соответственно, параметр b в уравнении (32).

Известно [188], что при превращениях, происходящих в сплавах в твёрдом состоянии, новая фаза зарождается преимущественно на границах зёрен и её количество растёт тем быстрее, чем больше протяженность границ. Следовательно, значение параметра b должно уменьшаться с увеличением размера зерна в структуре сплава, что подтверждается полученными результатами: наименьшее значение параметра $b - 9,3$ имеет сплав после отжига 900°C , 16 , имеющий мелкозернистую дисперсно-упрочненную структуру; далее по мере роста зерна - после закалки и старения при температуре 900°C ($b=11,5$), после закалки и старения при температуре 1100°C ($b=14,4$) и высокотемпературного отжига ($b=20,0$) (см. таблицу 3.10).

В закаленном образце с однофазной структурой прослойка γ -фазы формируется иначе – в процессе нагрева до температуры 1100°C одновременно с окислением сплава происходит распад пересыщенного α -твёрдого раствора с выделением частиц дисперсной γ -фазы размером менее 2 мкм и образование интерметаллида Cr_3Ni_2 , имеющего тетрагональную решётку (структурный тип $D8_h$; пространственная группа $P4_2/mnm$; символ Пирсона $tP30$) (рисунок 3.17).

Содержание интерметаллида Cr_3Ni_2 составило до 10% об. Кроме того, период решетки γ -фазы закаленного сплава $\sim 0,360(5)$ нм несколько выше, чем при других режимах термической обработки $\sim 0,358(5)$ нм, что свидетельствует о большем

содержании хрома в γ -фазе и меньшем градиенте концентрации хрома между основой и прослойкой. В результате закалённый образец характеризуется наименьшим значением в 1,6 – 2,3 раза меньше ($b=8,0 \text{ г/м}^2$), чем для других режимов термической обработки.

На «линейной» стадии окисления скорость окисления сплава определяется диффузией хрома через прослойку в направлении поверхности и одновременно протекающей встречной диффузии кислорода через поры в окалине от поверхности к металлу.

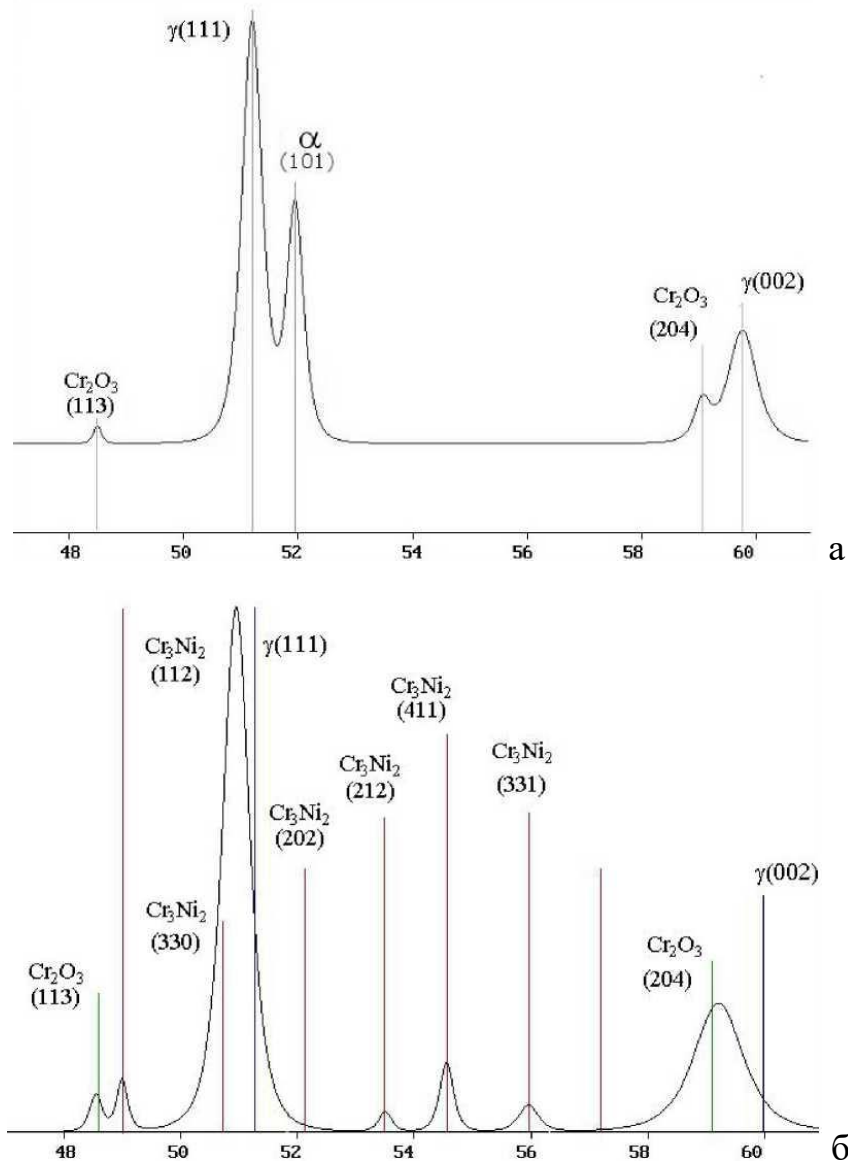


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма прослойки γ -фазы в окисленном слое сплава X65NBFT в состоянии: отжиг 900°C , 16ч. (а), закалка 1250°C (б)

Хотя наименьшая интенсивность диффузии хрома характерна для закаленного сплава, а наибольшая - после высокотемпературного отжига, наименьшая скорость окисления получена именно для образца после высокотемпературного отжига (параметр $k=0,14$, таблица 3.10). Это объясняется тем, что окалина отожженного образца имеет меньшие размер и количество пор (рисунок 3.16а) и, соответственно, большую плотность – минимальная толщина окалины (минимальное содержание оксида на глубине 50 мкм, см. таблицу 3.11) при максимальной величине удельного прироста массы (см. таблицу 3.11).

С использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 проведены контрольные испытания на жаростойкость образца сплава Х65НВФТ в виде пластины размером 9,8х9,95мм, толщиной 0,2мм при нагреве со скоростью 30⁰С/мин до температуры 1400⁰С в потоке воздуха со скоростью 50мл/мин. с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 2 часов и непрерывной регистрацией изменения массы в течение всего процесса. Из полученной термогравиметрической кривой окисления сплава (рисунок 3.18) следует, что рост интенсивности изменения массы, связанное с окислением образца, начинается с температуры 1200⁰С и продолжается вплоть до температуры 1400⁰С.

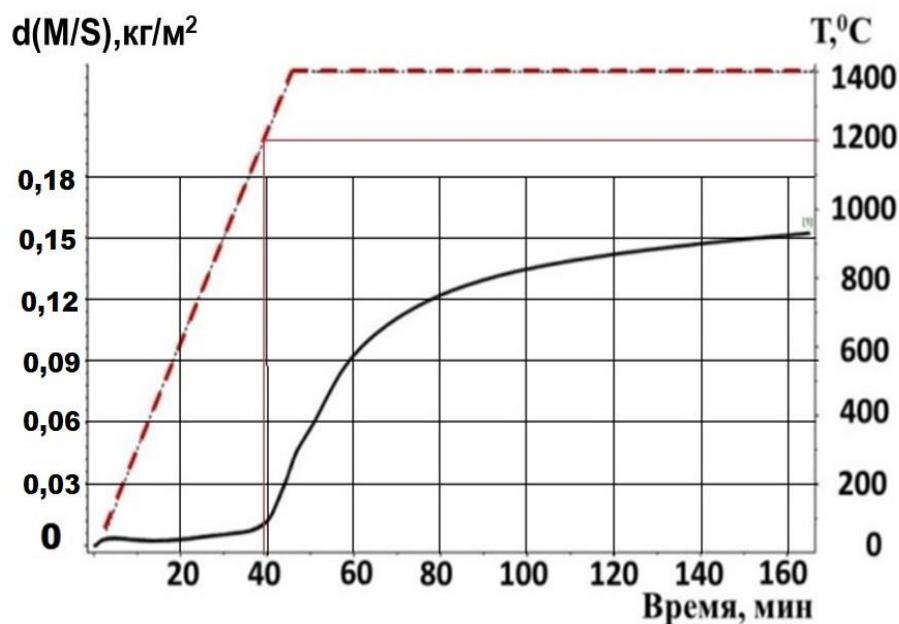


Рисунок 3.18 – Кинетика окисления сплава Х65НВФТ при нагреве на воздухе

При изотермической выдержке окисление развивается по параболической кривой, что свидетельствует об образовании плотной защитной пленки Cr_2O_3 . Кинетика окисления сплава в параболических координатах вида квадрат удельного привеса от времени ($\text{кг}^2/\text{м}^4\text{с}^{-1}$) представлена на рисунке 3.19. Аппроксимация прямой линией (см. рисунок 3.19) позволила определить константу параболической скорости окисления $k'' = 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2/\text{м}^4\text{с}^{-1}$ при температуре 1400°C . При этом коэффициент R^2 составил 0,996, что свидетельствует о функциональном соответствии линейной зависимости.

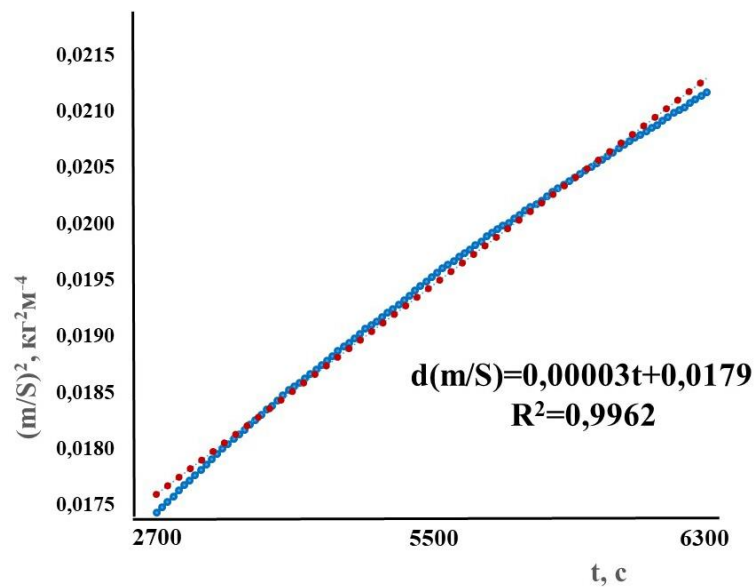


Рисунок 3.19 – Кинетика окисления сплава X65НВФТ в первый час изотермической выдержки при температуре 1400°C .

Таким образом, при окислении сплава X65НВФТ на поверхности образца формируется защитный слой Cr_2O_3 , дальнейшее окисление в диффузионном режиме по параболическому закону $d(M/S)=0,00003t + 0,0179$.

3.3 Прогнозирование свойств сплава X65НВФТ

В работах [189-191] для прогнозирования длительной прочности и свойств сталей при различных температурно-временных режимах термической обработки по результатам кратковременных испытаний [192] использовали параметр

Холломона, определяющий условия одинаковых свойств сплава при разных соотношениях температуры T и времени выдержки τ :

$$H = T(C + \lg \tau) / 1000 \quad (33),$$

где H – параметр Холломона, C – константа, зависящая от свойств материала.

T – температура, °К; τ – время выдержки, час. Данная методика для прогнозирования свойств хромоникелевых сплавов до настоящего времени не использовалась. В отличие от сталей, где уровень прочностных характеристик в зависимости от режима тепловой выдержки наряду с твердорастворным упрочнением легирующими элементами определяется главным образом диффузией углерода и коагуляцией карбидных фаз в ОЦК-решетке сплава, хромоникелевые сплавы содержат две фазы – α (Cr) и γ (Ni) и уровень свойств сплава зависит от взаимной диффузии хрома и никеля и соотношения α - и γ -фаз в сплаве в зависимости температурно-временного режима термической обработки и эксплуатации.

Из (33) следует, что значение константы C может быть определено по формуле (34):

$$C = \frac{T_2 \lg \tau_2 - T_1 \lg \tau_1}{T_1 - T_2} \quad (34),$$

где T_1 , τ_1 и T_2 , τ_2 – температура T и время τ двух режимов, при которых значения параметра H одинаковы.

Значение константы C сплава X65HВФТ определено по результатам исследования твердости HRC сплава после закалки с температуры 1250°С в зависимости от температуры двухчасового отпуска в интервале температур (600-850) °С (рисунок 3.20а) и от времени выдержки в интервале от двух до семидесяти шести часов при температуре 800°С (рисунок 3.20б). Характер полученных зависимостей совпадает с результатами исследований [190,191,193].

Из рисунка 3.20а следует, что сплав имеет твёрдость 45 HRC после двухчасового отпуска при температуре 850°С и в соответствии с рисунком 3.20б это же значение твёрдости после выдержки в течение 11 часов при температуре 800°С, при этом параметр Холломона одинаков – $H=17,81$. Решая уравнение (33)

для $T_1=850^\circ\text{C}$, $\tau_1=2\text{ч.}$ и $T_2=800^\circ\text{C}$, $\tau_2=11\text{ч}$ получаем значение константы C равное 15,56. Решая уравнение (33) для $C = 15,56$, $T_1=850^\circ\text{C}$, $\tau_1=2\text{ч.}$ и $T_2=900^\circ\text{C}$ получаем, что твердость 45 HRC сплав должен показать при температуре 900°C после выдержки 0,42 часа.

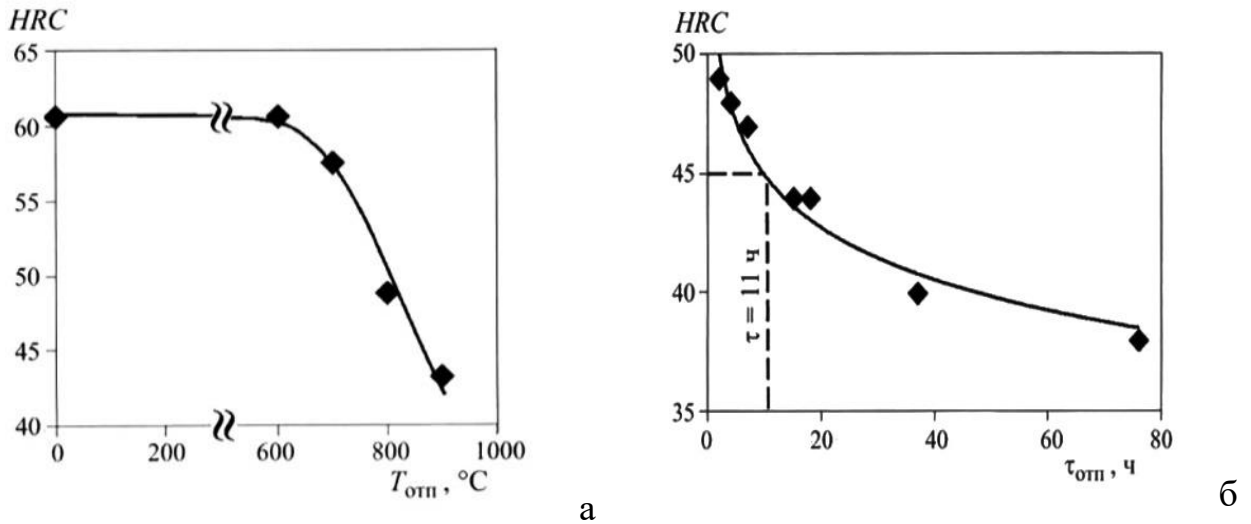


Рисунок 3.20 - Влияние температуры двухчасового отпуска (а) и времени выдержки при отпуске 800°C на твердость сплава X65NBFT после закалки 1250°C

Экспериментальная проверка твердости сплава после термической обработки по расчетным режимам (таблица 3.12) показала достоверность применения методики: отклонение от твердости 45 HRC составило $\pm 2,2\%$, что менее погрешности измерения прибора (2,5%).

Таблица 3.12 - Твердость сплава X65NBFT закаленного от 1250°C в зависимости от температурно-временного режима отпуска

Режим отпуска	Твёрдость, HRC	Δ HRC, %
850°C , 2 ч.	45	0
800°C , 11 ч.	46	2,2
900°C , 0,42 ч	44	2,2

Идентичность микроструктуры сплава после термической обработки закалка $1250^\circ\text{C} + 800^\circ\text{C}$, 11ч (рисунок 3.21а), закалка $1250^\circ\text{C} + 900^\circ\text{C}$, 0,42ч (рисунок 3.21б) подтверждает достоверность полученных результатов. Выделение γ -фазы из твердого раствора хрома в первую очередь происходит по кристаллографическим плоскостям (иглообразная форма частиц, по классификации [194]), образуя ячейки,

что характерно для хромоникелевого сплава [172], внутри которых частицы γ -фазы имеют размер менее 2мкм и вермикулярную форму (см. рисунок 3.21).

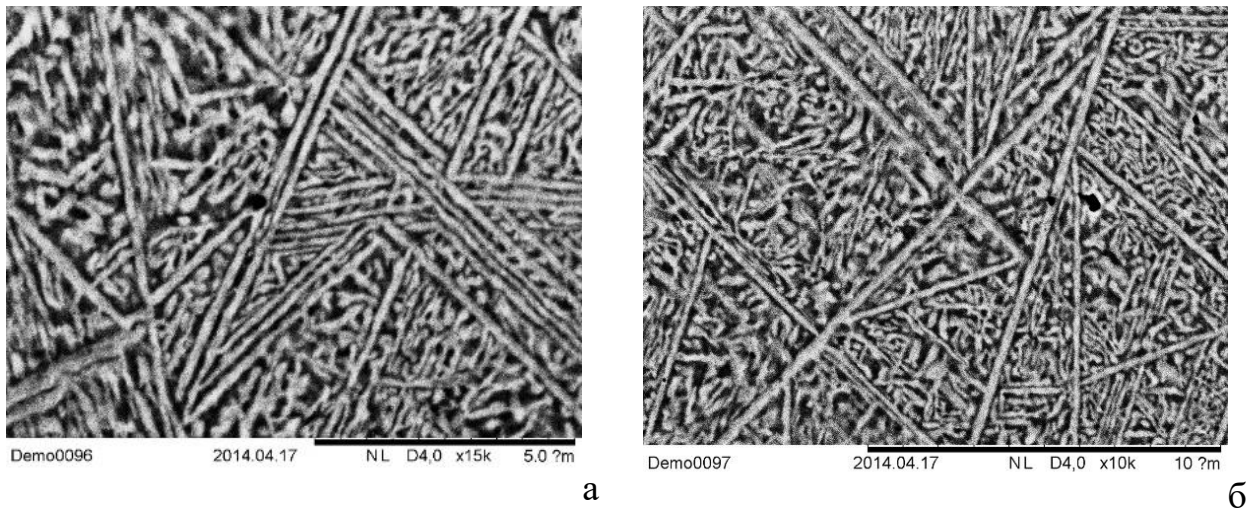


Рисунок 3.21- Микроструктура сплава после термической обработки: закалка $1250^{\circ}\text{C} + 800^{\circ}\text{C}$, 11ч (а), закалка $1250^{\circ}\text{C} + 900^{\circ}\text{C}$, 0,42ч (б)

Используя полученное значение константы C для прогноза механических свойств сплава в зависимости от тепловой выдержки в условиях эксплуатации, например:

- для условий $T_1 = 850^{\circ}\text{C}$, $\tau_1 = 2\text{ч}$. и $T_2 = 1227^{\circ}\text{C}$ (1500К), получим $\tau_{1500\text{K}} = 0,0002\text{часа}$ - время сохранения свойств, полученных в результате закалки и двухчасового старения при 850°C , при температуре 1227°C (1500К);

- для условий $T_1 = 850^{\circ}\text{C}$, $\tau_1 = 2\text{ч}$. и $\tau_2 = 100000\text{ч}$., получим $T_{100000\text{ч}} = 593^{\circ}\text{C}$ - температура, при которой сохраняются свойства, полученные в результате закалки и двухчасового отпуска при 850°C , в течение 100000 час.

Прогнозирование свойств с использование параметра Холломона позволит проводить предварительную оценку возможных значений длительной прочности новых сплавов по результатам испытаний твердости без проведения длительных и дорогостоящих испытаний.

3.4 Выводы

1. Установлен механизм деформационного упрочнения при растяжении хромоникелевого сплава Х65НВФТ в зависимости от температуры испытаний и режима термической обработки: разрушение без стадии легкого скольжения с хрупким разрушением характерно для всех образцов, испытанных при 20 - 25 °С; при этом зубцы пластичности на кривых растяжения возникают для закаленных образцов, а также после закалки и отпуска при температуре 600 °С; разрушение со стадией легкого скольжения характерно для испытаний при температурах 800, 900 и 1000°С; легкое скольжение определяется структурой сплава, близкой к монокристаллической и характеризующейся весьма крупным зерном и текстурой; разрушение без стадии легкого скольжения при наличии значительной деформации после достижения предела прочности наблюдаются для всех образцов, испытанных при 1100°С.

2. Подтверждена рациональность и эффективность применения режима термической обработки 900°С, 16 час. для работы в течение длительного времени при температуре до ~ 900 °С, кратковременно до 1300°С. При температуре выше 1000°С наблюдается высокая склонность к пластической деформации (ползучесть), недопустимая при эксплуатации под нагрузкой.

3. Разработан режим термической обработки сплава Х65НВФТ — закалка от 1250 °С и отпуск при 800 - 900 °С. Такая обработка позволяет повысить предел прочности на 25 - 40 % во всем диапазоне исследованных температур по сравнению со сплавом после отжига 900°С, 16 час.

4. Определена количественная линейная зависимость между удельным приростом массы и временем циклического окисления для хромоникелевого сплава Х65НВФТ при температуре 1100°С в интервале 12...36 часов. Установлено, что строение оксидного слоя зависит от исходной структуры сплава: минимальная величина окалины в первоначальный период окисления, развивающегося по параболическому закону, достигается для мелкозернистой структуры окисляемого сплава; минимальная скорость окисления, развивающегося по линейному закону,

достигается для оксида, обладающего наибольшей плотностью и, следовательно, минимальной пористостью, за счет замедления диффузии кислорода. Объяснено принципиальное отличие механизма окисления закалённого сплава с однофазной структурой, от сплавов с двухфазной структурой, заключающееся в меньшем градиенте концентрации хрома между основой и прослойкой.

5. Установлена корректность применения параметра Холломона для прогноза свойств двухфазного хромоникелевого сплава, что позволит проводить предварительную оценку возможных значений длительной прочности новых сплавов по результатам стандартных измерений твердости.

ГЛАВА 4. ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬ РЕЗАНИЕМ ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА Х65НВФТ

4.1. Критерии обрабатываемости

Обрабатываемость резанием - комплексная технологическая характеристика материалов. Она оценивается следующими параметрами:

1. Скорость резания V_r (м/мин), при которой износ инструмента по задней поверхности за время резания τ достигнет заданной величины - h_z (таблица 4.1) [195] и относительным критерием производительности $K_v=V_{ti}/V_{тэт}$, где V_{ti} и $V_{тэт}$ – скорость резания исследуемого и эталонного материалов (сталей, сплавов), соответственно [195]. Относительный критерий предпочтителен, т.к. не зависит от условий, изменяющих стойкость инструмента - качество заточки, изменения свойств материала в пределах марки и т.п. Если износ задней поверхности резца (h_z) больше допустимого, то при черновой обработке изнашивание развивается катастрофически, при чистовой приводит к потере точности и увеличению шероховатости обработанной поверхности

Таблица 4.1 - Допустимый износ твёрдосплавного инструмента по задней поверхности (h_z) при обработке резанием [196]

Обрабатываемый материал	Условия точения	h_z , мм
Сталь конструкционная	Черновое	0,8...1,0
	Чистовое	0,5...0,8
Титановые сплавы	Черновое	0,5...0,7
	Чистовое	0,3...0,4
Жаропрочные сплавы	Черновое	0,8...1,0
	Чистовое	0,5...0,6

2. Шероховатость чистовой поверхности.
3. Вид стружки. От формы стружки зависит износ инструмента, шероховатость обработанной поверхности и др. [197].
4. Силы резания. Они определяют допустимые режимы резания, необходимую мощность и жесткость станочного оборудования.

Для труднообрабатываемых материалов наиболее значимо достижение производительности обработки (критерий K_v). Низкая обрабатываемость резанием жаропрочных материалов обусловлена сохранением высоких механических свойств при нагреве до технологических температур (в частности температуры в зоне резания). Пониженные значения теплопроводности и температуропроводности препятствует эффективному отводу тепла в стружку и обрабатываемую заготовку, это приводит к интенсивному разупрочнению инструмента и его ускоренному адгезионно-усталостному, химико-окислительному и диффузионному изнашиванию [198].

Обрабатываемость резанием оценивали при точении - классический метод, обеспечивающий хорошую повторяемость результатов [195,197].

Так как рабочие температуры жаропрочных сталей и сплавов, как правило, выше технологической (температура в зоне резания), то, очевидно, что при этих технологических температурах такие материалы будут сохранять высокие механические свойства, что затрудняет их обработку резанием (рисунок 4.1) [196]. С ростом температуры свойства обрабатываемого материала и материала инструмента меняются однонаправленно – снижается твердость и повышается пластичность. Повышение пластичности обрабатываемого материала требует больших затрат энергии на его разрушение [40]. Кроме того, при контакте инструментального и обрабатываемого материалов с повышенной пластичностью возрастает вероятность образования адгезионных связей между ними [195,199,200], увеличение количества зон адгезионного «схватывания» обуславливает более интенсивный износ инструмента [200]. Чем эффективнее отвод тепла из зоны резания, тем ниже температура в ней, и, таким образом

снижается вероятность появления адгезионных связей между инструментальным и обрабатываемым материалами. Температура в зоне резания тем ниже, чем большей теплоёмкостью, тепло- и температуропроводностью обладает материал, и наоборот (таблица 4.2 [196]).



Рисунок 4.1 – Жаропрочность сталей и жаропрочных сплавов, температура в зоне резания и допустимая скорость резания при их обработке резанием твердым сплавом ВК8[196]

Таблица 4.2 – Обрабатываемость (k_v), температура в зоне резания (θ), сила резания (P_z) в зависимости от теплопроводности (λ) жаропрочных сплавов [196]

Свойства	Обрабатываемый материал		
	X18H10T	HX62BMKY	ЖС6К
σ_b , МПа	600	1000	900
λ , Вт/м \times °C	16,7	10,0	8,8
P_z , кН	4	6	5
θ , К	830	990	1120
k_v	1,0	0,5	0,05
Примечание. Режим резания: $V=20$ м/мин; $S=0,1$ мм/об; $t=1$ мм			

4.2. Исследование обрабатываемости сплава Х65НВФТ

Исследование обрабатываемости сплава Х65НВФТ выполняли при продольном точении на станке марки 16К20 с тиристорным приводом, что обеспечивало возможность поддержания постоянной скорости резания при изменении диаметра заготовки после каждого прохода. Использовали сборные конструкции резцов, оснащаемые сменными многогранными пластинами (СМП) сечением 12,7x12,7 и длиной 4,75 мм (SNUN– ISO 03111 0363; ГОСТ 19042-80). Резцы имели следующие значения геометрических параметров режущей части: $\gamma = -8^\circ$; $\alpha_3 = 6^\circ$; $\varphi = \varphi_1 = 45^\circ$; $\lambda = 0$, $r = 0,8$ мм, $\rho = 1,5$ мкм. При испытаниях варьировали только скоростью резания. Величины подачи (S) - 0,15 мм/об и глубины резания (t) - 1 мм во всех экспериментах были постоянными и в дальнейшем не указываются.

В качестве эталона был выбран сплав на основе никеля ХН77ТЮР поскольку он обладает практически одинаковыми со сплавом Х65НВФТ механическими характеристиками в интервале температур (20-800)⁰С, сплав хорошо изучен и использован для сравнительного анализа при исследовании других жаропрочных материалов [196].

4.2.1. Кинетика изнашивания инструмента при обработке сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР

Развитие износа инструмента при обработке резанием исследуемых сплавов существенно различается. Кривая износа при обработке сплава Х65НВФТ при показанном времени обработки состоит из двух участков, характерных для классических закономерностей износа: стадия приработки (наклонный участок) и стадия нормального изнашивания. Процесс износа при точении сплава ХН77ТЮР развивается заметно интенсивнее - кривая износа располагается выше. Кроме того, при скорости 30 м/мин на кривой отсутствует стадия нормального износа, стадия приработки непосредственно переходит в стадию катастрофического износа

(рисунок 4.2). Уже через три минуты износ по задней поверхности инструмента при обработке сплава ХН77ТЮР практически в два раза превышает таковой, полученный при обработке сплава Х65НВФТ ($h_z \sim 0,6$ и $0,3$ мм, соответственно - рисунок 4.3).

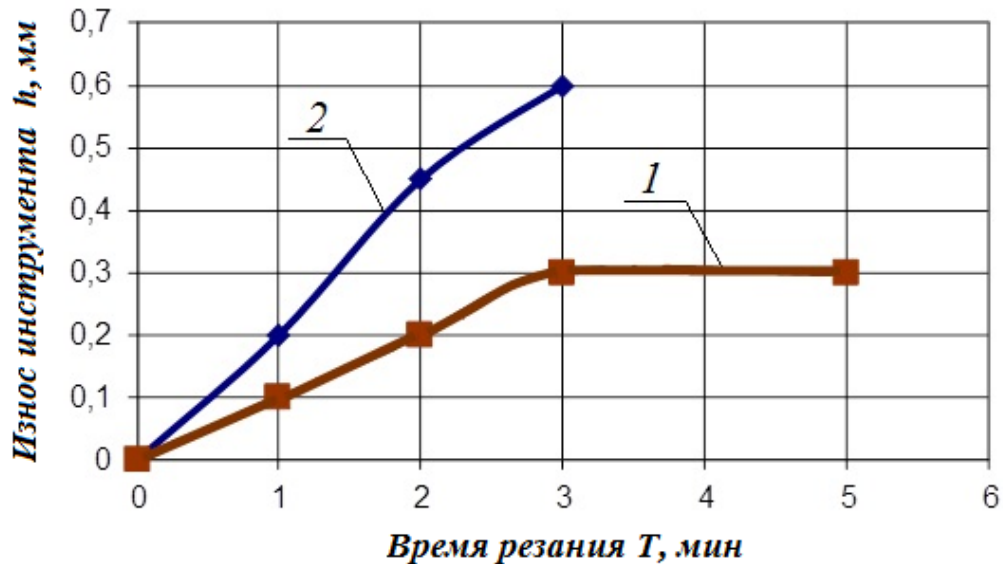


Рисунок 4.2 - Износ твердого сплава ВК10-ХОМ при обработке резанием сплавов Х65НВФТ (1) и ХН77ТЮР(2), режим резания: $v = 30$ м/мин, $S = 0,15$ мм/об, $t = 1,0$ мм

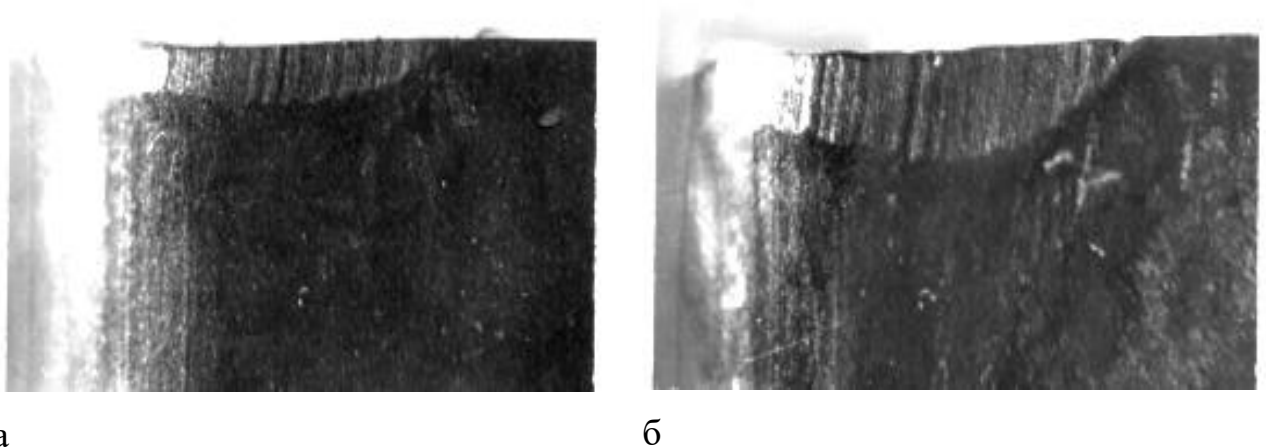


Рисунок 4.3 - Фаска износа задней поверхности СМП из сплава ВК10-ХОМ при обработке резанием сплавов Х65НВФТ (а) и ХН77ТЮР (б), режим резания: $v = 30$ м/мин; $S = 0,15$ мм/об; $t = 1,0$ мм. ($25\times$), время – 3 мин.

Стойкость инструмента при обработке сплава Х65НВФТ в 3 - 4 раза выше, чем для сплава ХН77ТЮР не только при скорости резания, равной 30 м/мин, но и во всем исследованном диапазоне скоростей резания (рисунок 4.4). Критерий стойкости V_{20} , (двадцатиминутная стойкость до регламентируемого износа) часто принимаемый при резании труднообрабатываемых материалов [196] в два раза выше для сплава Х65НФТ - 40 и 20 м/мин, соответственно (рисунок 4.4).

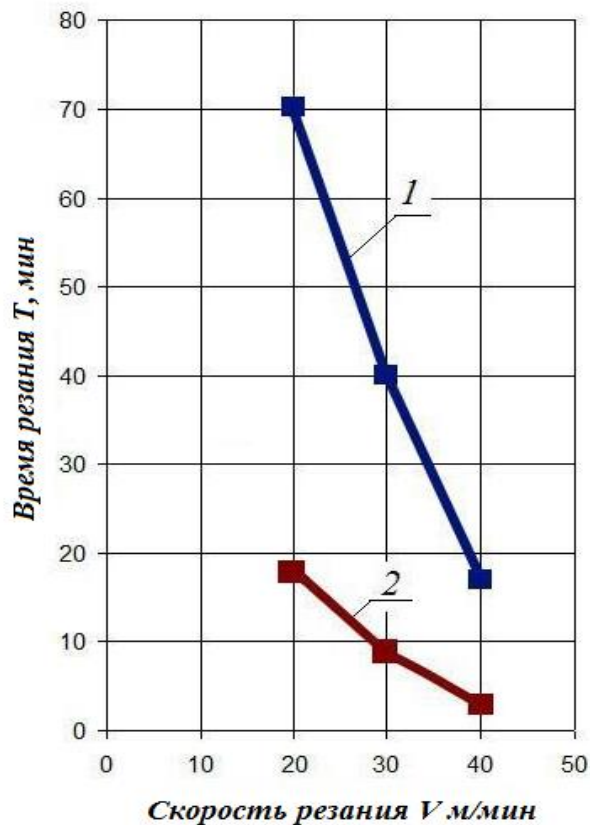


Рисунок 4.4 - Стойкость инструмента из сплава ВК10-ХОМ с покрытием $Ti-TiN-TiCrAlN$ в зависимости скорости резания ($S=0,15$ мм/об, $t=1,0$ мм): 1 – сплав Х65НВФТ; 2- сплав ХН77ТЮР

Влияние структуры на кинетику изнашивания. сплавов

Сплав Х65НВФТ имеет двухфазную структуру с примерно равным объемным количеством фаз: α -фаза (ОЦК; 570НВ) + γ – фаза (ГЦК; 430НВ) (таблица 4.3). Структура сплава ХН77ТЮР в состоянии поставки (закалка с температуры 1080°С) γ - фаза - твердый раствор на основе никеля (200...250 НВ);

после закалки и старения при температуре 700°C, 16 ч - γ - фаза и γ' - фаза - интерметаллид типа $Ni_3(TiAl)$. (объемное количество не менее 30%; ~ 700 HV) [192].

Таблица 4.3 – Тип решетки, твердость HV и объемное соотношение фаз в сплавах X65HBFТ и ХН77ТЮР

Сплав	Состояние	Фаза, тип решетки	Твердость фаз, HV	Объемное соотношение, %
X65HBFТ	Отжиг	α [ОЦК]	578	$\alpha:\gamma = 50:50$
		γ [ГЦК]	434	
ХН77ТЮР	Закалка	γ [ГЦК]	220...240	100
	Закалка + старение	γ [ГЦК] + γ' [ГЦК]	$\gamma - 220$; $\gamma' - 700$	$\gamma:\gamma' = 80:20$ [205]

Таким образом, следует отметить следующие отличия в структуре исследуемых сплавов: в структуре сплава X65HBFТ имеется α –фаза с решеткой ОЦК и γ -фаза с решеткой ГЦК; структура сплава ХН77ТЮР также состоит из двух фаз, но они обе имеют ГЦК – решетку и, кроме того, в структуре сплава ХН77ТЮР имеется γ' -фаза ($Ni_3(TiAl)$)-высокой твердости (~ 700 HV); тогда как γ -фаза в сплаве X65HBFТ обладает пониженной твердостью. Наличие твердой фазы в структуре обрабатываемого материала принципиально, т.к. такая фаза способствует усилению абразивного изнашивания инструмента, и тем сильнее, чем больше этой фазы в структуре [195,196,200].

Влияние механических свойств сплавов на кинетику изнашивания

В интервале температур 20 - 800°C прочность сплавов практически одинакова. При температурах выше 1000°C сплав X65HBFТ имеет преимущество перед сплавом ХН77ТЮР примерно 100°C: при температуре 1000°C прочность сплава X65HBFТ более чем в 2 раза превышает прочность сплава ХН77ТЮР. Разница кратковременных пределов прочности при 1100°C сплава X65HBFТ и при 1000°C сплава ХН77ТЮР менее 10% (таблица 4.4).

Сплав X65HBFТ менее пластичен, чем ХН77ТЮР в интервале температур 20-1000°C (меньшее значение δ и, напротив, большее отношения $\sigma_{0,2}/\sigma_b$). В связи с

этим разрушение при удалении стружки требует меньших затрат энергии, а также предопределяет меньшую склонность к наклепу при обработке сплава Х65НВФТ.

Таблица 4.4 - Механические свойства хромоникелевых сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР

Температура, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	δ ,%	НРС
Сплав Х65НВФТ					
20	1100	850	0,77	16	34...36
500	880	670	0,76	20	
800	530	290	0,54	21	
1000	240	90	0,4	36	
1100	120	-	-	160	
Сплав ХН77ТЮР [205]					
20	1080	730	0,67	24	28...32
500	820	520	0,63	30	
800	520	240	0,46	48	
1000	110	-	-	155	

Результаты экспериментальной проверки склонности к наклепу сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР после различной термической обработки по оценке относительного прироста микротвердости поверхностного слоя после «холодной» прокатки, как это рекомендуется в работах [196,198], приведены в таблице 4.5. Данные, полученные для сплава ХН77ТЮР, хорошо совпадают с данными работы [198] - достигается повышение твердости поверхностного слоя на 20-40%.

Для определения толщины упрочненного слоя измеряли твердость на приборе Виккерса с различными нагрузками: 1,0; 5,0 и 10 Н (таблица 4.6). Нагрузка, которой соответствует прокалывание упрочненного слоя, определялась по нарушению пропорциональности изменения нагрузки (P) и квадрата диагонали отпечатка (d) - $HV=1,854P/d^2$. При испытаниях с нагрузкой 1 и 5 Н получены одинаковые значения твердости, сохранилась и прямая пропорция между нагрузкой и квадратом диагонали отпечатка. Значение твердости уменьшилось при увеличении нагрузки до 10Н, глубина упрочненного в результате холодной

пластической деформации слоя для обоих сплавов составила 10...14 мкм (таблица 4.6).

Таблица 4.5 – Результаты определения толщины упрочненного слоя Х65НВФТ и ХН77ТЮР

Сплав	Х65НВФТ		ХН77ТЮР			
	О	О + П	З	З+П	З+С	З+С+П
Диагональ отпечатка, мкм	22	20,9	23,9	20,5	22,0	20,1
	21	20,5	24,8	20,4	21,5	19,5
	24	21,0	24,1	21,1	21,9	19,3
	22,5	21,1	24,2	20,1	22,1	20,3
	22,3	20,0				
Среднее значение диагонали, мкм	22,36	20,7	24,25	20,52	21,87	19,80
Твердость, НV ₁₀₀	371	432	315	440	387	472
Степень наклепа, %	15,5		39,6		21,9	
Примечание: О – отжиг, З – закалка, С – старение, П- прокат						

Таблица 4.6 - Микротвердость наклепанного слоя сплава Х65НВФТ

Нагрузка, Н	Длина диагонали, мкм	Твердость, НV	Глубина проникновения индентора, мкм		Прокол слоя
			фактическая	Теоретическая, для твердости 432 НV	
1	20,7	432	4,2	-	нет
5	46,5	428	9,4	9,37	нет
10	68,9	390	13,9	13,2	да

Меньшая склонность к наклепу сплава Х65НВФТ, чем сплава ХН77ТЮР, связана не только с лучшим сочетанием относительного удлинения и отношения $\sigma_{0,2}/\sigma_b$ (см. таблицу 4.4), но и отличием кристаллического строения этих сплавов (см. таблицу 4.3). Сплав ХН77ТЮР с ГЦК решеткой склонен к наклепу, т.е. он упрочняется в процессе резания в большей степени, это снижает производительность обработки [197-199]. Напротив, в структуре сплава Х65НВФТ более 50% α -фазы с решеткой ОЦК, т.е. он в меньшей степени подвержен упрочнению при пластической деформации.

Влияние теплофизических свойств сплавов на кинетику изнашивания

Теплофизические свойства - тепло- и температуропроводность определяют интенсивность отвода тепла из зоны резания, чем выше эти свойства, тем больше тепла отводится из зоны резания и тем меньше нагрев инструмента и разупрочнение инструментального материала. В соответствии с правилом Неймана – Коппа удельная теплоемкость сплавов типа твердый раствор подчиняется правилу аддитивности (пропорционально значения теплоемкости элементов сплава и их количеству) [201]. Рассчитанная по правилу Неймана – Коппа удельная теплоемкость обоих сплавов близка: 93,9 и – сплав Х65НВФТ, 90,9 Вт/м К – сплав ХН77ТЮР (разница ~ 1,5%). Поскольку в расчете учитывали только содержание основных элементов - хрома и никеля, результаты расчета имеют определенную погрешность, однако, вследствие малого количества прочих элементов их влиянием можно пренебречь. Значения коэффициентов температуропроводности (α) при 20⁰С у хрома и никеля отличаются примерно не 2%: $\alpha \cdot 10^6$ - 23,6 и 23,21, м²/с, соответственно [59,202], следовательно мало различаются и коэффициенты температуропроводности сплавов.

Сплав Х65НВФТ имеет более высокие (~ 30%), чем у сплава ХН77ТЮР теплофизические свойства при повышенных температурах, близких к возникающим в зоне резания - 800 - 1000, К [196]. Это приводит не только к снижению температуры нагрева инструмента, но также и к уменьшению сил резания [197,198,200]. В таблице 4.7 эти характеристики показаны для сплавов с соотношением Cr и Ni 65:35 (аналог Х65НВФТ) и 20:80 (аналог ХН77ТЮР).

Таблица 4.7 - Теплофизические свойства хромоникелевых сплавов [59]

Сплав	Теплопроводность, Вт/м·К, при температуре, К		Температуропроводность, $\alpha \cdot 10^6$, м ² /с, при температуре, К		
	800	1000	850	900	1000
Х65НВФТ	28,4	32,9	7,75	7,9	8,0
ХН77ТЮР	22,5	27,5	5,65	5,65	5,8

4.2.2. Шероховатость поверхности

Меньшая шероховатость поверхности была получена после механической обработке резанием сплава Х65НВФТ - $R_a=1,93$ (для сплава ХН77ТЮР - $R_a=2,15$ мкм). Это объясняется, во-первых, меньшей пластичностью (см. значения δ и $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ в таблице 4.4) сплава Х65НВФТ, определяющей меньшую склонность к образованию наростов при резании [198] и, во-вторых, большей величиной модуля упругости в интервале температур 20 - 1000°C (рисунок 4.5). Большой модуль упругости определяет меньшие упругие деформации при одинаковых нагрузках и, таким образом, меньшие величины микронеровностей на обработанной поверхности [197].

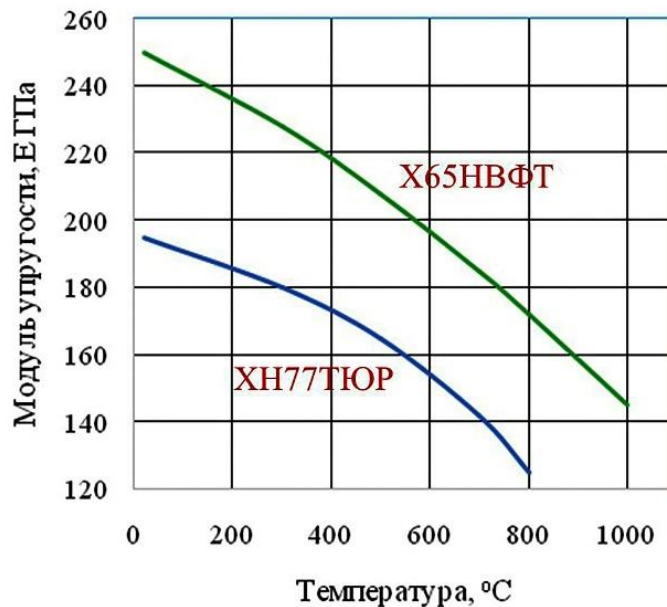


Рисунок 4.5 - Модуль упругости сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР [52;192] в зависимости от температуры

4.2.3. Силы резания при обработке резанием

Для определения сил резания использовали универсальный динамометр УДМ 600, оснащённый персональным компьютером с программным обеспечением; максимальная нагрузка 6000 Н.

Силы резания (т.е. составляющие суммарной силы резания) - тангенциальная (P_z), радиальная (P_y) и осевая (P_x) для сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР различаются. Фактические значения сил резания для скорости резания 30 м/мин составили $P_z: P_y:$

- P_x :
- для сплава Х65НВФТ - 3000:2800:1000 [Н] (1: 0,93: 0,30);
 - для сплава ХН77ТЮР -5820:2440:1560 [Н] (1: 0,42: 0,27).

Это не является случайным и обусловлено различием модулей упругости сплавов. Модуль упругости сплава Х65НВФТ (содержание хрома ~ 65%) заметно выше, чем у сплава ХН77ТЮР (~ 30% хрома) при 20°C и высоких температурах (рисунок 4.5 [52;192]). Для сплавов с высоким значением модуля Юнга наблюдается примерно равное значение сил $P_z: P_y$, или даже большее значение силы P_y . Так, при обработке вольфрама ($E=400$ ГПа) величина P_y может составлять или превышать 50% суммарной силы резания [196], т.е. $P_y > P_z$. И, напротив, для металлов с малым значением модуля Юнга P_z заметно превышает P_y . Например, обработке титанового сплава ВТ20, (модуль Юнга титана, практически в два раза меньше, чем у железа $E=103$ ГПа), отношение P_y/ P_z для разных режимов резания составляет 0,25...0,28 [197]. Высокое значение радиальной силы резания (P_y), при обработке сплавов с высоким модулем упругости (в частности, сплавов хрома), требует конструктивно обеспечивать высокую жесткость системы СПИД (станок - приспособление - инструмент-- деталь) в радиальном направлении.

4.2.4. Стружкообразование при обработке резанием

По форме стружка подразделяется на элементную (рисунок 4.6а), суставчатую (рисунок 4.6б), сливную (рисунок 4.6в) и надлома (рисунок 4.6г). Предпочтительна не сливная, а фрагментарная стружка, которая проще удаляется из зоны резания, что особенно значимо при автоматизированном производстве. Сливная стружка характерна при точении пластичных материалов. От формы стружки зависит износ инструмента, шероховатость обработанной поверхности и др. [197].

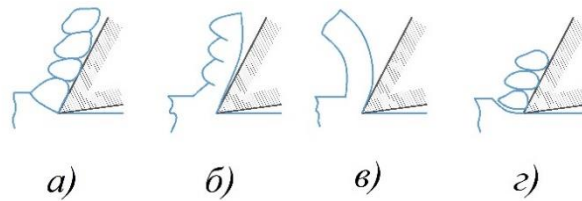


Рисунок 4.6 - Вид стружки: элементная (а), суставчатая (б), сливная (в), надлома (г) [197]

Вид (форма) стружки меняется при изменении скорости резания в диапазоне 20-50 м/мин как для сплава Х65НВФТ, так и для сплава ХН77ТЮР. При этом изменения для исследуемых сплавов носят противонаправленный характер (рисунок 4.7): при обработке резанием сплава ХН77ТЮР со скоростями резания 20-30 м/мин образуется технологически благоприятная фрагментарная стружка, при более высоких скоростях резания форма стружки становится сливной, плохо удаляемой из зоны резания (см. рисунок 4.7).

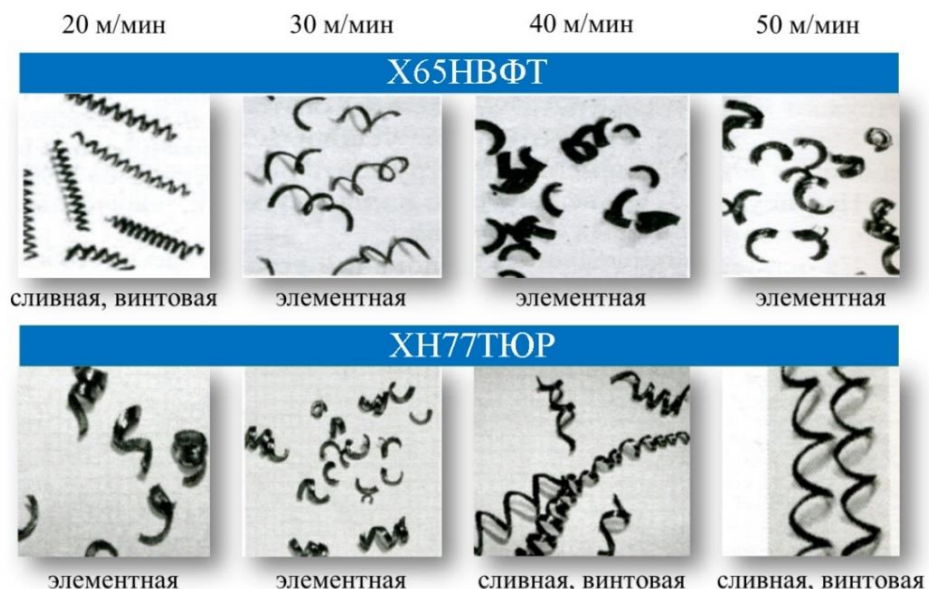


Рисунок 4.7 - Вид стружки при обработке резанием сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР с разными скоростями резания

Принципиально иной характер изменения формы стружки наблюдается при обработке сплава Х65НВФТ: при скорости резания 20 м/мин стружка сливная, а при 30 м/мин уже фрагментарная (см. рисунок 4.7). Такой характер изменения вида

стружки для сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР связан с различными процессами, происходящими при нагреве сплавов при обработке резанием.

Фрагментарная стружка характерна для менее пластичных материалов. Это связано с тем, что пластическая деформация при стружкообразовании не успевает произойти во всем объеме, раньше происходит разрушение металла, т.е. отделение стружки. При обработке пластичного материала образуется сливная стружка [197]. Нагрев, естественно, повышает пластичность сплавов. При нагреве сплава ХН77ТЮР пластичность повышается как за счет нагрева, так и в результате растворения в твердом растворе упрочняющей γ' - фазы (Ni_3TiAl). В сплаве Х65НВФТ при нагреве вследствие уменьшения количества «мягкой» γ - фазы и повышения легированности α -фазы замедляется процесс разупрочнения сплава и увеличения его пластичности.

По результатам оценки износостойкости режущего инструмента до величины $h_3=(0,45-0,5)$ мм, шероховатости обработанной поверхности и характера стружкообразования рекомендован следующий режим чистовой обработки сплава Х65НВФТ резанием: скорость резания 30...40 м/мин, глубина резания t до 1,0 мм, подача S до 0,15 мм/об.

4.3. Разработка инструментального материала для обработки резанием сплава Х65НВФТ

4.3.1. Сравнительная стойкость инструментальных материалов при обработке резанием сплава Х65НВФТ

Инструментальный материал должен обладать высокой теплостойкостью и сопротивлением окислению при высоких температурах (эти требования аналогичны предъявляемым к самим жаропрочным материалам - жаропрочность и жаростойкость).

Оценку эффективности инструментальных материалов, свойства которых приведены в таблице 4.8, проводили сравнением интенсивности изнашивания СМП:

$$J_u = h_3 / \tau \quad (35),$$

где h_3 – износа СМП по задней поверхности, мкм; τ - время работы инструмента, мин.

Таблица 4.8 - свойства инструментальных материалов

Инструментальный материал	Твердость, HRA	$\sigma_{изг}$, МПа	E , ГПа
ВК8	87,5	1666	610
ВК6-ОМ	90,5	1274	650
ВК10-ХОМ	89	1500...1700	-
ВРК 15	89	1470	
ТН-20	90	1050	420
Керамика ВОК 200	92...93	650	-
Композит 10	60...90 ГПа	1000...15000	-

Сравнительный анализ интенсивности изнашивания (J_u) инструментальных материалов до регламентируемого износа $h_3=0,5$ мм при точении сплава Х65НВФТ в интервале скоростей резания 20-40 м/мин показал (таблица 4.9, рисунок 4.8), что:

- недостаточная прочность безвольфрамового твердого сплава ТН20, керамики ВОК-200 и композита на основе нитрида бора (композит10) приводит к низкой стойкости (менее 1 мин), образованию сколов и разрушению режущей кромки СМП;

- вольфрам-кобальтовые твердые сплавы ВК6-ОМ и ВК8 применимы только при относительно низкой скорости резания - не более 20 м/мин. При скорости резания 30 м/мин происходит катастрофическое изнашивание (J_u сплава ВК6-ОМ составила 594 мкм/мин, стойкость - 0,84 мин.; для сплава ВК8 – $J_u = 1250$ мкм/мин, стойкость - 0,4 мин.);

Таблица 4.9 - Интенсивность износа инструментальных твердых сплавов при обработке резанием сплава Х65НВФТ с разной скоростью резания

Инструментальный материал	Jи, мкм/мин, при скорости резания, м/мин – числитель; стойкость до регламентируемого износа $h_z=0,5$ мм, мин – знаменатель.		
	20	30	40
ВК8	47/10,6	1250/0,4	1410/0,35
ВК6-ОМ	110/4,5	594/0,84	833/0,6
ВК10-ХОМ	6/83,3	60/8,33	410/1,2
ВРК15	-	26/19,2	44/11,36
ТН-20	858/0,58	1165/0,43	-
ВОК-200	483/1,03	-	поломка ($S=0,1$ мм/об)
Композит 10	сколы ($S=0,1$ мм/об)	-	сколы ($S=0,1$ мм/об)

Примечание. $S=0,15$ мм/об; $t=1$ мм

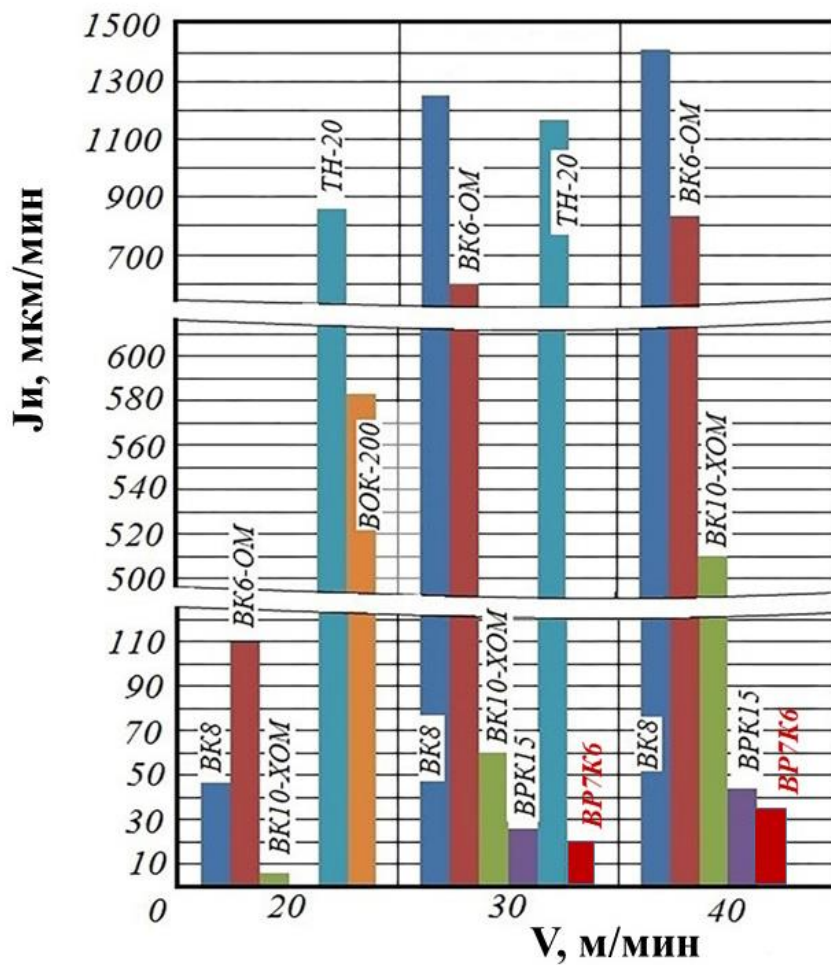


Рисунок 4.8 - Интенсивность изнашивания инструментальных материалов при обработке сплава Х65НВФТ при разных скоростях резания [216].

- особо мелкозернистый вольфрам - кобальтовый твердый сплав ВК10-ХОМ показал удовлетворительную работоспособность при скорости резания 30 м/мин ($J_u = 60$ мкм/мин, стойкость - 8,3 мин.);

- лучшую стойкость показал ренийсодержащий твердый сплав ВРК15 (9% Re, 6% Co, 85% WC). СМП из сплава ВРК-15 показали наиболее высокую стойкость при скорости резания 30 м/мин ($J_u = 26$ мкм/мин, стойкость - 19,2 мин). Сплав оказался единственным, который возможно использовать при скорости резания 40 м/мин ($J_u = 44$ мкм/мин; стойкость - 11,36 мин).

Такое влияние рения связано с высокой теплостойкостью сплава и, прежде всего, с повышенной теплостойкостью (жаропрочностью) Co-Re связки. Рений является тугоплавким металлом: температура плавления ($T_{пл}$) - 3450°C, механические свойства рения ($E=470$ ГПа; $\sigma_{сж}= 2000$ МПа) значительно выше, чем у кобальта ($E=217$ ГПа, $\sigma_{сж}= 1300$ МПа). Рений не образует собственных карбидов. Система «Co - Re» - это непрерывный ряд твердых растворов [74], то есть добавка рения в состав связки повышает ее жаропрочность и, таким образом теплостойкость сплава в целом [197,203,204]]. Такая связка прочно удерживает карбидные зерна в матрице даже при значительном их изнашивании. Из разупрочнившейся при нагреве «мягкой» связки, под воздействием сил резания вырываются еще не износившиеся карбиды, что вызывает повышенный износ инструмента.

Наряду со значимым положительным влиянием рения на свойства твердого сплава, следует отметить его весьма высокую стоимость, а также снижение прочности и пластичности связки при ее легировании рением [205]. Это требует обоснования оптимального содержания рения в связке однокарбидных (WC) твердых сплавов. Рений меняет не только состав связки, но и ее кристаллическое строение. Кристаллические решетки рения и низкотемпературной модификации кобальта одинаковы – ГПУ. Это приводит к стабилизации низкотемпературной модификации кобальта. ϵ -фаза, сохраняется при нагреве (рисунок 4.9). Жаропрочность металлов и сплавов определяется, в первую очередь, температурой

плавления ($T_{пл}$) [57]. Однако, это положение не справедливо для сплавов, претерпевающих полиморфное превращение. В таких сплавах температура разупрочнения зависит от температуры полиморфного превращения [57, 206]: $T_{разупр} = 0,7 \dots 0,8 T_{\alpha \rightarrow \gamma} + K$, где $T_{разупр}$ - температуры начала разупрочнения; $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ - температуры полиморфного превращения.

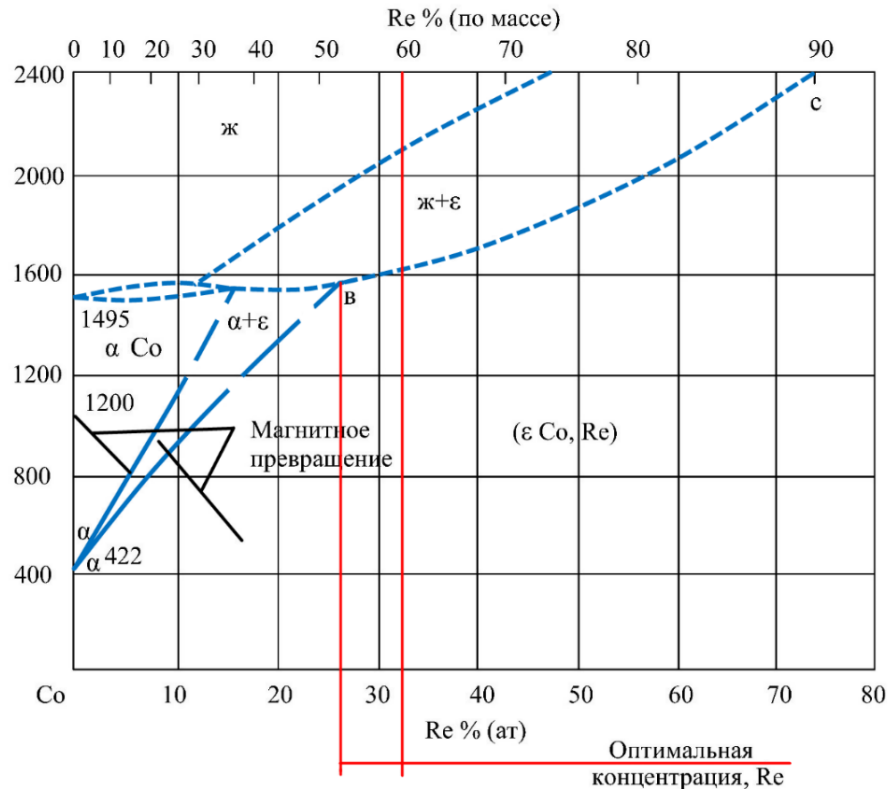


Рисунок 4.9 - Диаграмма состояния $Co - Re$ [74]

В соответствии с диаграммой состояния $Co-Re$ [74] при концентрации рения менее 52-53% масс сплавы претерпевают полиморфное « $\epsilon \rightarrow \alpha$ » превращение, которое определяет температуру разупрочнения. При содержании рения более 52% масс сплавы системы $Co-Re$ полиморфного превращения не претерпевают. При таком содержании рения в связке температура ее разупрочнения (жаропрочность) определяется не температурой « $\epsilon \rightarrow \alpha$ » полиморфного превращения, а температурой начала плавления, т.е. линией солидус (линия «bc») (см. рисунок 4.9). На этом основании, была высказана гипотеза об оптимальном содержании рения в связке. Его содержание наиболее эффективно при содержании $\sim 52\%$ масс (более крутой подъем линии «ab», чем «bc» - см. рисунок 4.9).

Увеличение количества рения снижает не только прочность связки, но и ухудшает технологичность сплава. При производстве твердого сплава с повышенным содержанием рения необходимо повышение температуры спекания. Это приводит к увеличению размера карбидов и снижению износостойкости сплава [204].

4.3.2. Обоснование состава твердого сплава.

Теоретические положения и технологические особенности производства ренийсодержащих твердых сплавов, рассмотренные выше, легли в основу обоснования оптимального содержания рения в связке и состава твердого сплава. Разработан твердый сплав на основе карбида вольфрама ВР7К6 [207], содержание рения в связке сплава составляет 52...54% масс., тогда как в известном сплаве ВРК15 концентрация рения в связке составляет 60%. Уменьшение концентрации рения в связке (с 60 в сплаве ВРК15 до 52-54%) позволяет сократить содержания в связке дорогостоящего рения и обеспечить возможность сокращения массовой доли связки и, таким образом повысить твердость и теплостойкость сплава, без потери прочности (таблица 4.10).

Образцы для определения механических свойств и СМП из сплава ВР7К6 были изготовлены ФГУП ВНИИТС в соответствии инструкцией ТИ 48-4201-3-38-86. регламентирующей производство сплава ВРК 15. Структура твердого сплава ВР7К6 мелкозернистая средний размер карбидов – 1,7 мкм (рисунок 4.10), в структуре отсутствуют η – фаза, свободный графит и крупные поры.

Таблица 4.10 – Состав, свойства и стойкость СМП из сплавов ВР7К6 и ВРК15

Сплав	Химический состав, % масс.			Механические свойства		Стойкость, мин при скорости резания, м/мин	
	WC	Re	Co	Твердость, ГПа (HRA)	$\sigma_{изг}$, МПа	30	40
ВР7К6	87,9	6,8	5,3	17,2(92...93)	1720	22,3	13,1
ВРК15	85	9	6	17,1(91...93)	1650	20,1	10,2

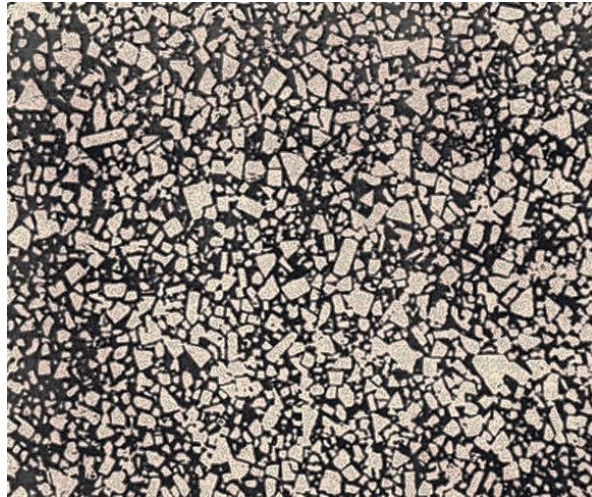


Рисунок 4.10 - Микроструктура сплав ВР7К6 ($\times 1000$)

Определение механических свойств и лабораторные испытания стойкости инструмента, выполненные ФГУП ВНИИТС, показали, что разработанный сплав несколько превосходит сплав ВРК15 по твердости, прочности и стойкости (см. таблицу 4.10). Опробование инструмента из разработанного сплава ВР7К6 в промышленных условиях было проведено во ФГУП «Опытное конструкторское бюро «Факел», где сплав Х65НВФТ обрабатывают инструментом из особомелкозернистого сплава ВК6-ОМ. Результаты испытаний показали существенное преимущество сплава ВР7К6: при скорости резания 14 м/мин (действующая технология) использование сплава ВР7К6 привело к практически трехкратному повышению стойкости инструмента. Стойкость инструмента из сплава ВК6-ОМ 11,5, из сплава ВР7К6 - 32 мин. Использование СМП из разработанного сплава ВР7К6 позволило повысить скорость резания до 30 м/мин, стойкость инструмента составила 19 мин. СМП из используемого в настоящее время сплава ВК6-ОМ при 30 м/мин были неработоспособны (см. приложение А). Одновременно применение разработанного сплава привело к снижению шероховатости обработанной поверхности с 4,35 до 1,93 мкм.

4.4 Выводы

1. Интенсивность изнашивания инструментов из твердых сплавов при обработке жаропрочного сплава Х65НВФТ лимитируется их теплостойкостью, зависящей от жаропрочности связки и размеров карбидных частиц. Допустимые скорости резания при обработке резанием хромоникелевого сплава: для инструмента из твердых сплавов ВК6-ОМ и ВК10-ХОМ - не более 20...30 м/мин; для СМП из ренийсодержащих твердых сплавов - 40 м/мин.

2. Установлена отличительная особенность характера стружкообразования при точении хромоникелевого сплавов Х65НВФТ и ХН77ТЮР: для сплавов на основе никеля повышение скорости резания меняет характер вида стружки следующим образом: «элементная → сливная»; для сплава на основе хрома - «сливная → элементная». Такое изменение характера стружкообразования обусловлено особенностью изменения структуры двухфазного хромоникелевого сплава Х65НВФТ при нагреве: растворением «мягкой» γ – фазы и повышением легированности и упрочнением α – фазы, т.е. процессами, замедляющими разупрочнение сплава при нагреве.

3. По результатам оценки износостойкости режущего инструмента до величины $h_3=(0,45-0,5)$ мм, шероховатости обработанной поверхности и стружкообразования установлен следующий режим чистовой обработки сплава Х65НВФТ: $V=30...40$ м/мин, $t=1,0$ мм, $S=0,15$ мм/об.

4. Разработан состав нового твердого сплава на основе карбида вольфрама ВР7К6, содержание рения в связке которого составляет 52...54 масс. %. Сплав такого состава (т.е. связка твердого сплава) не претерпевает при нагреве полиморфного превращения, его жаропрочность определяется температурой не полиморфного превращения, а плавления. Применение СМП из сплава ВР7К6 при обработке резанием хромоникелевого сплава Х65НВФТ позволяет увеличить скорость резания с 10 -20 до 40 м/мин и улучшить шероховатость обработанной поверхности.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХРОМОНИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ Х65НВФТ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВАКУУМА И ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ТОПЛИВА

Оценку изменения структуры и химического состава сплава Х65НВФТ при нагреве в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па (10^{-4} мм рт.ст.) до температуры 1200°C с выдержкой 1 час проводили на цилиндрических образца диаметром 25мм, высотой 15мм, изготовленных из прутка диаметром 28 (рисунок 5.1). Вакуумную термическую обработку выполняли в печи LF-22-2000 Centorr Vacuum Industries (США), позволяющей нагревать образцы до температуры 2000°C с заданным временем или скоростью нагрева в условиях инертного газа или вакуума до 10^{-6} мм рт.ст.



Рисунок 5.1 – Внешний вид образца сплава Х65НВФТ до испытаний при нагреве в вакууме

Оценку изменения структуры и химического состава сплава Х65НВФТ при воздействии продуктов разложения топлива проводили в области критического сечения сопла двух камер сгорания КС №1 и КС №2 (рисунок 5.2 а,б), прошедших ресурсные испытания в составе ТКД (таблица 5.1) на стенде 9А1 КИС ФГУП «ОКБ

«Факел» (рисунок 5.2в,г) при степени разрежения в камере стенда во время работы двигателя - $1,33 \text{ Па}$ (10^{-2} мм.рт.ст.).

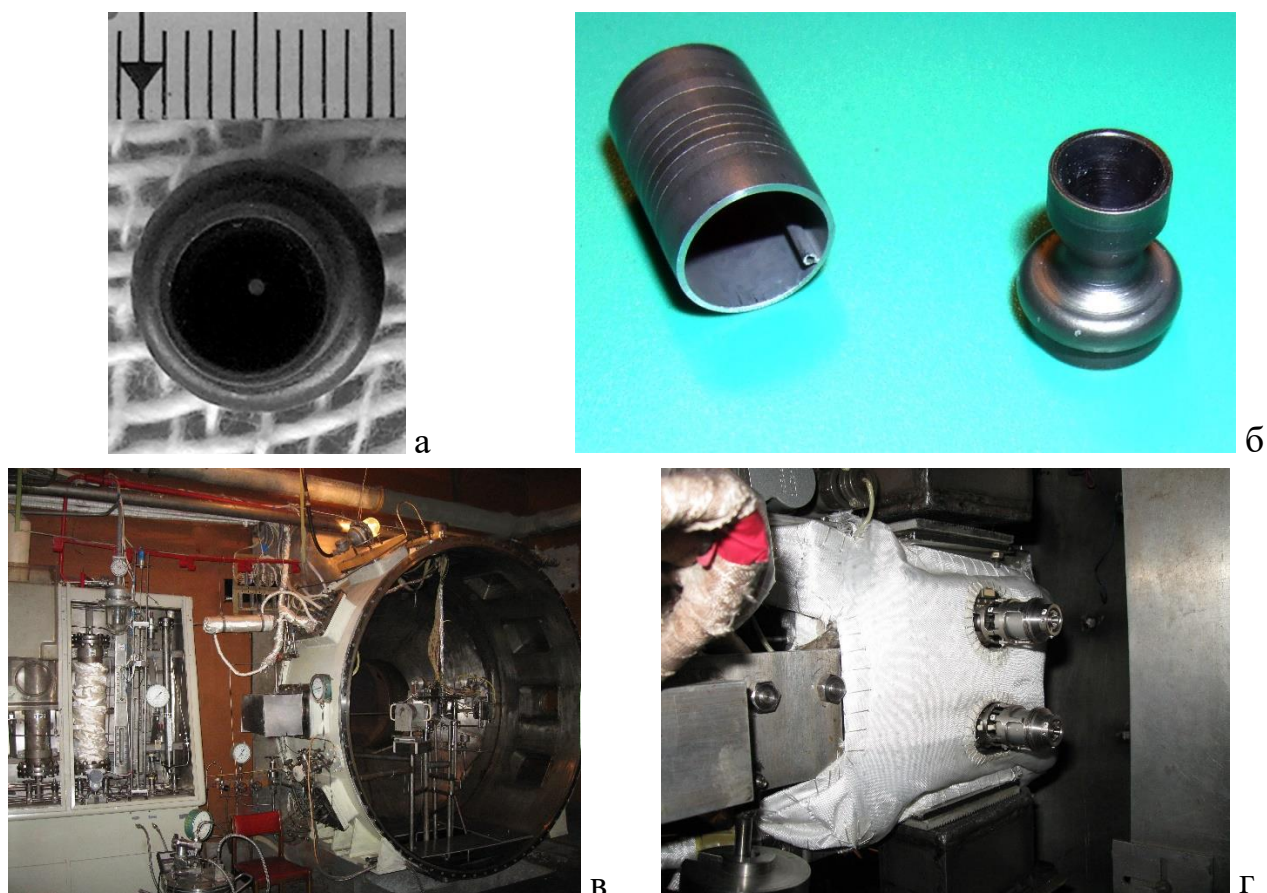


Рисунок 5.2 – Внешний вид КС №1 (а) и КС №2 (б) после испытаний, стенда 9А1 (в) и ТКД в составе стенда (г)

Таблица 5.1 - Параметры стендовых испытаний в составе ТКД

Номер КС	Ресурс, циклов	Фактически, циклов	Расход топлива, кг	Результат испытаний
1	60000	107000	20	Разрушение по паяному шву
2	60000	181785	50	Снят с испытаний

5.1 Изменение структуры и химического состава хромоникелевого сплава Х65НВФТ при нагреве в вакууме

При вакуумном отжиге 1200°C , 1ч происходит вакуумное травление поверхности образца (рисунок 5.3.а), при этом происходит изменение структуры

сплава на глубине 130 мкм (рисунок 5.3б): укрупнение зерен никелевой γ -фазы и дисперсные выделения γ -фазы в зернах α -фазы (рисунок 5.4).

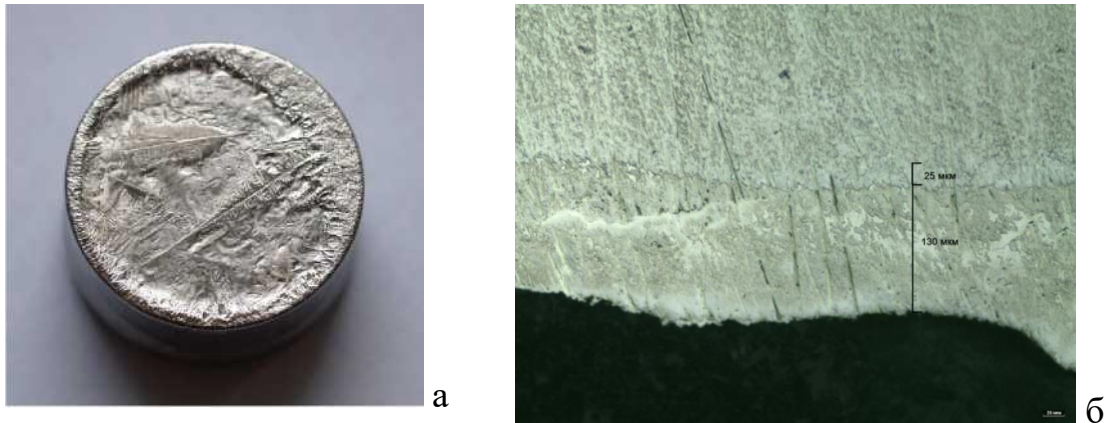


Рисунок 5.3 – Внешний вид образца сплава X65NBFT после испытаний при нагреве в вакууме (а), изменение структуры в поверхностном слое (б)

Микрорентгеноспектральный анализ распределения элементов при сканировании от внешней поверхности на глубину 90 мкм вдоль γ -фазы (рисунок 5.4а) и вдоль α -фазы (рисунок 5.4б) свидетельствует, что при нагреве образца в вакууме в составе γ -фазы концентрации хрома, никеля и вольфрама остаются практически неизменными по всей линии сканирования, наблюдается незначительное снижение концентрации хрома только в приповерхностном слое глубиной до 8 мкм. В то же время в α -фазе отмечено снижение содержания хрома с 62-65% масс. до 40-45% масс. при пропорциональном увеличении до ~55% масс. содержания никеля и некотором повышении содержания вольфрама в приповерхностном слое образца с последующим возрастанием концентрации хрома и соответствующим снижением концентраций никеля и вольфрама до их средних значений содержания в сплаве на глубине анализа около 50 мкм. Изменение концентраций элементов вблизи поверхности образца вызвано, главным образом, диффузией и испарением хрома с поверхности образца в процессе вакуумного отжига: абсолютная температура испарения хрома в вакууме 1190°C , никеля – 1717°C , вольфрама 3505°C [208], давление пара хрома в вакууме при 1200°C в шесть раз выше, чем давление пара никеля ($p_{[\text{Cr}]^{1197}}=19,75 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст, $p_{[\text{Ni}]^{1197}}=32,9 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст.) [209].

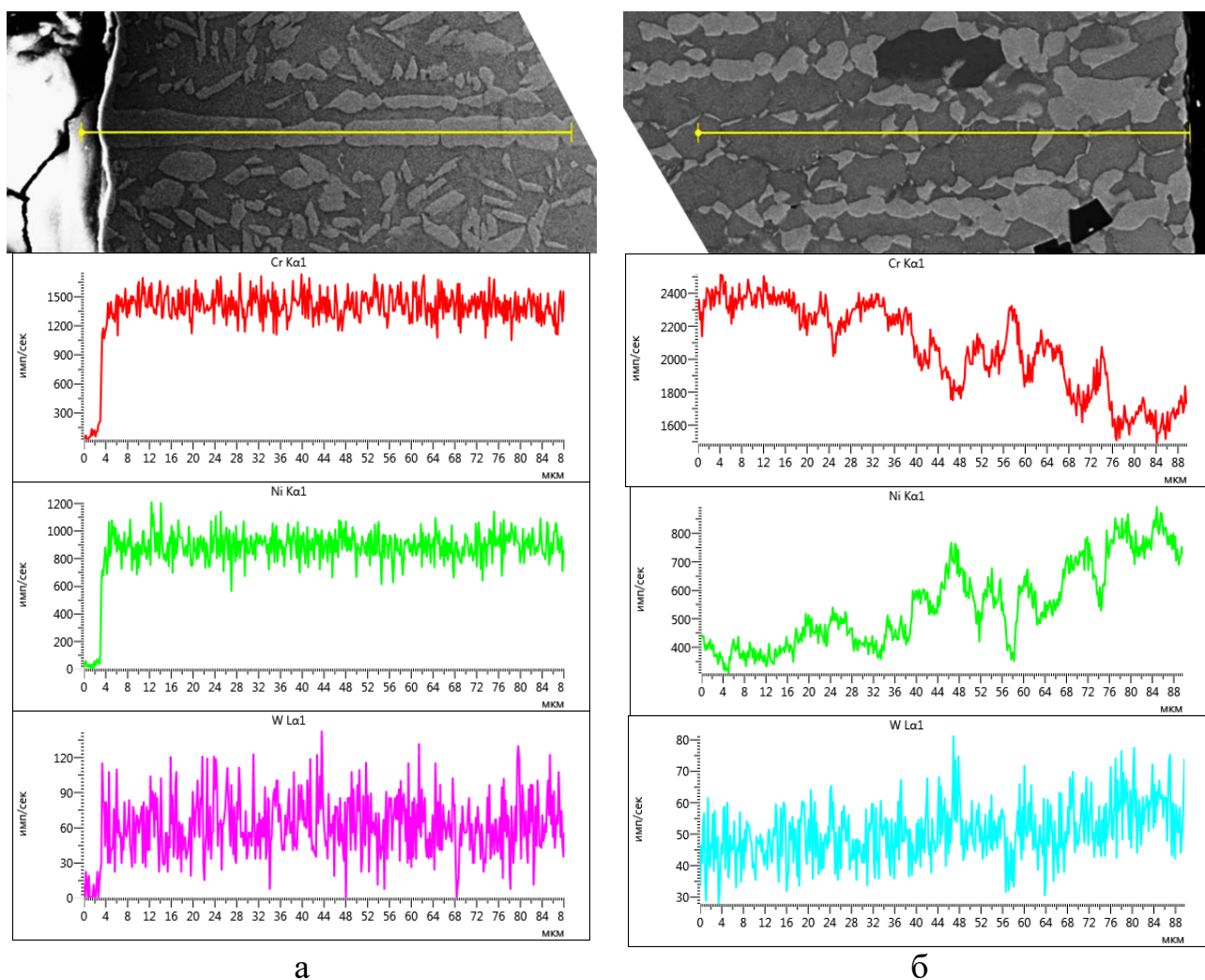


Рисунок 5.4 – Изменение концентрации элементов от поверхности вглубь образца после вакуумного отжига: а – в γ -фазе (край образца слева), б – в α -фазе (край образца справа)

5.2 Изменение структуры и химического состава хромоникелевого сплава Х65НВФТ после испытаний в составе ТКД

В процессе стендовых испытаний камеры сгорания из сплава Х65НВФТ в результате взаимодействия материала КС с продуктами разложения топлива, происходит образование приповерхностной области глубиной 10-20 мкм (рисунок 5.5а). Анализ распределения элементов со стороны внутренней поверхности сопла КС №1 после 107000 циклов включений (рисунок 5.5б, таблица 5.2) свидетельствует об обеднении сплава хромом (до 51,52% масс.), обогащении

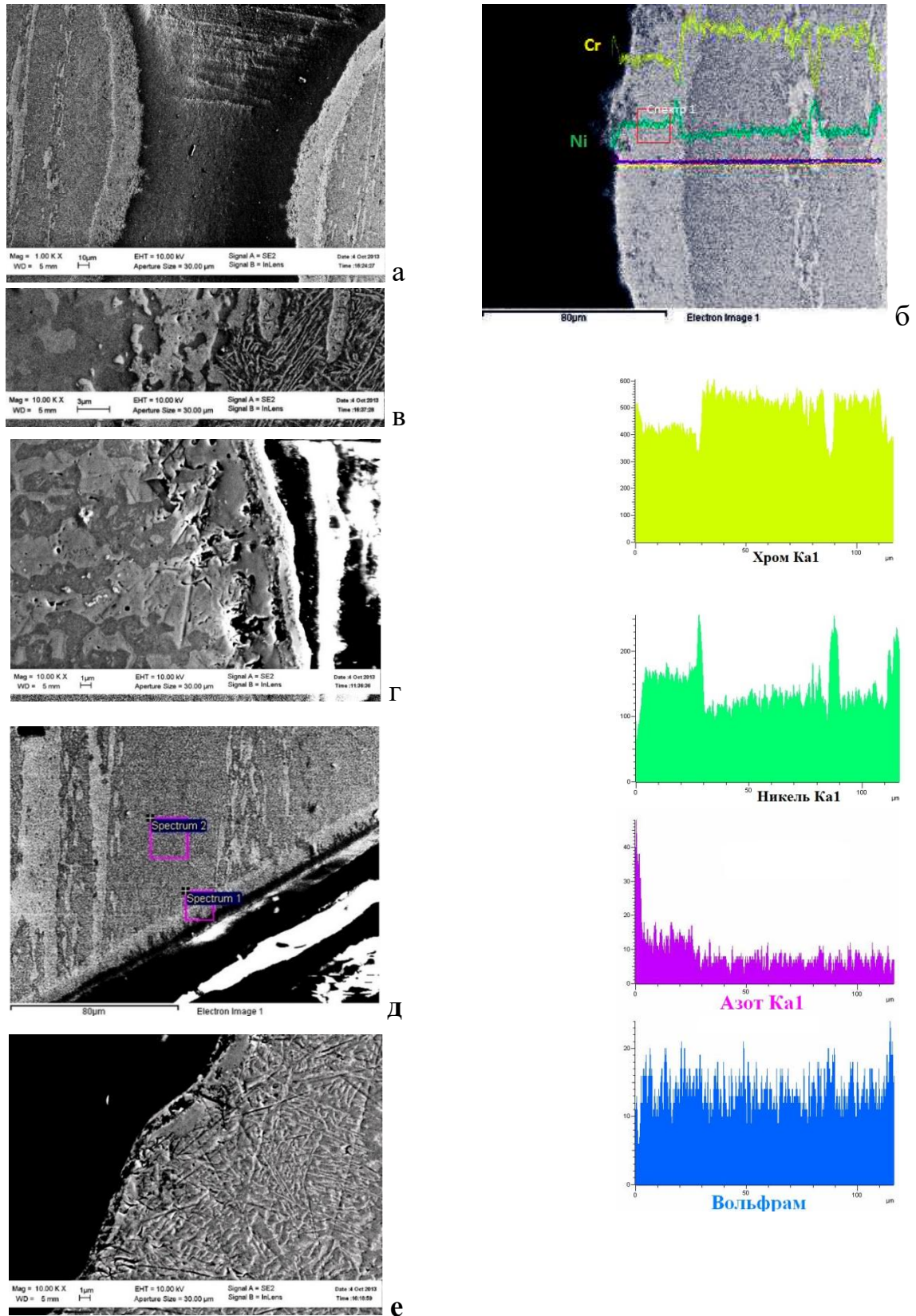


Рисунок 5.5 - Структура поверхностного слоя сопла КС №1: в области критического сечения (а); распределение элементов вдоль желтой линии на изображении (б); зона, обогащенная никелем (в); пористость в приповерхностном слое (г), структура области за критическим сечением сопла (г) и со стороны наружной поверхности (д)

никелем (до 37,7% масс.) и азотом (до 6,06% масс.) и наличии углерода (2,43% масс.). В зоне наибольшего обогащения поверхностного слоя азотом (5-8 мкм) присутствуют поры размером 100-200 нм. (рисунок 5.5б).

Таблица 5.2 - Элементный состав поверхностного слоя в критическом сечении сопла КС №1

Элемент		Хром	Никель	Вольфрам	Ванадий	Азот	Углерод
Спектр1	% масс	51.52	37.70	1.92	0.36	6.06	2.43
	% ат	43.35	28.10	0,46	0.31	18.94	8.85

Структура подповерхностного слоя (рисунок 5.5 в), близка к структуре сплава, отожженного при температуре 1300°C, между поверхностным слоем, и основным металлом присутствует прослойка толщиной 2-5 мкм, сильно обогащенная никелем и обедненная хромом (рисунок 5.5 в).

Толщина слоя, обогащенного никелем, азотом и углеродом в области за критическим сечением сопла уменьшается до 10 мкм (рисунок 5.5г) и характеризуется наличием следов эрозии, повышением содержания углерода и некоторым снижением содержанием азота по сравнению с областью критического сечения сопла (таблица 5.3). Источником повышения содержания углерода в поверхностном слое, по-видимому, является возможное взаимодействие сплава с парами углеводородов, содержащихся в системе испытательного стенда. 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 (рисунок 5.5д).

Таблица 5.3 - Элементный состав поверхностного слоя в закритическом сечении сопла КС №1 после испытаний (рисунок 6.5г)

Элемент		Хром	Никель	Вольфрам	Ванадий	Азот	Углерод
Спектр1	% масс	54,65	34,33	2,00	0,28	5,2	3,38
	% ат	45,48	25,3	0,47	0,24	16,07	12,18
Спектр 2	% масс	68,14	27,95	2,17	0,35	-	1,39
	% ат	68,23	24,79	0,61	0,36	-	6,01

На КС №2, испытанной при повышении числа включений ТКД до 181785 циклов, в структуре поверхностного слоя в зоне близкой к критическому сечению сопла: отмечены некоторые особенности (рисунок 5.6, таблица 5.4).

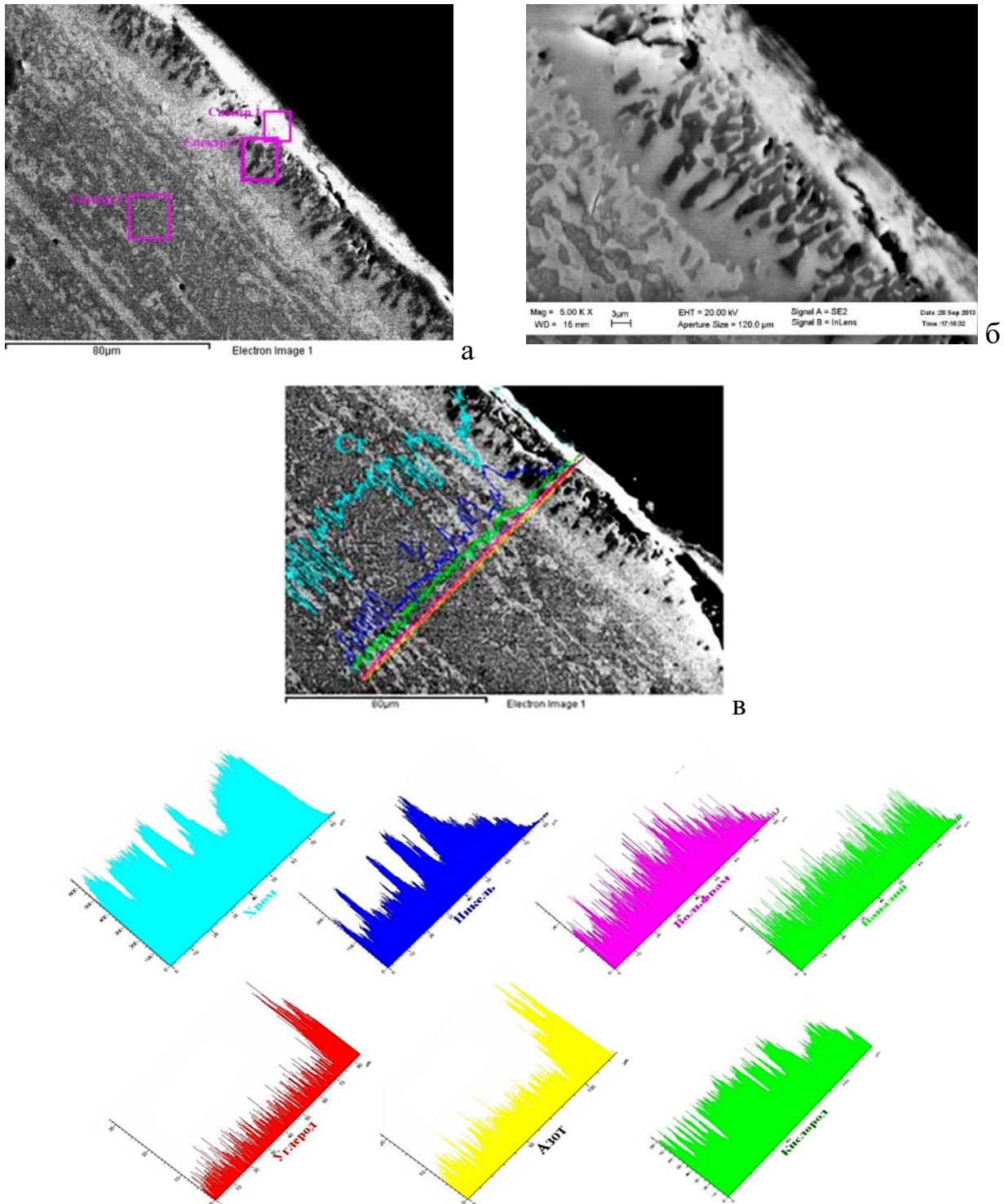
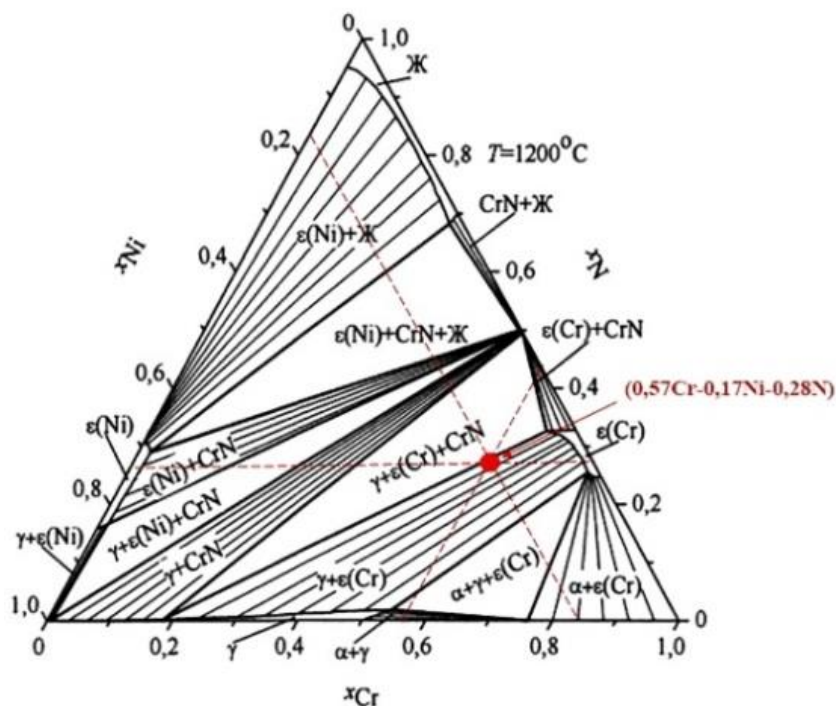


Рисунок 5.6 – Структура поверхностного слоя КС№2: области анализа элементного состава поверхностного слоя (а), кристаллы, обогащенные хромом (б), распределение элементов в поверхностном слое вдоль желтой линии (в)

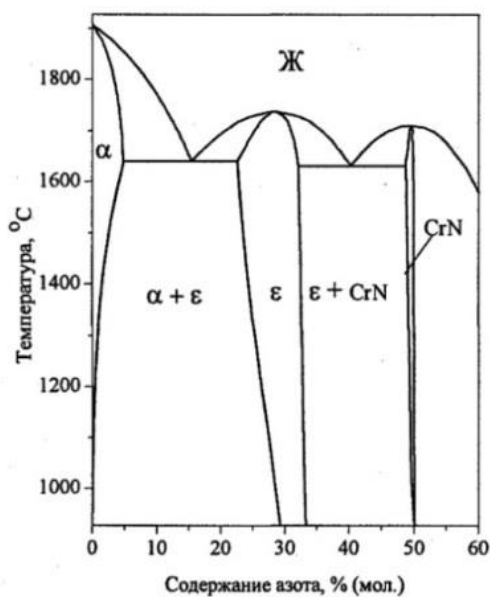
Таблица 5.4 - Элементный состав поверхностного слоя КС№2 (рисунок 5.6а)

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	% масс	% ат	% масс	% ат	% масс	% ат
Хром	67,7	38,58	66,74	53,49	68,96	68,03
Никель	4,16	2,10	21,88	15,53	27,28	23,84
Вольфрам	-	-	1,11	0,25	1,74	0,49
Ванадий	-	-	0,34	0,28	0,29	0,30
Кремний	1,81	1,91	-	-	-	-
Медь	1,64	0,76	-	-	-	-
Углерод	17,96	44,25	1,82	6,33	1,72	7,36
Кислород	6,73	12,45	-	-	-	-
Азот	-	-	8,11-	24,12	-	-

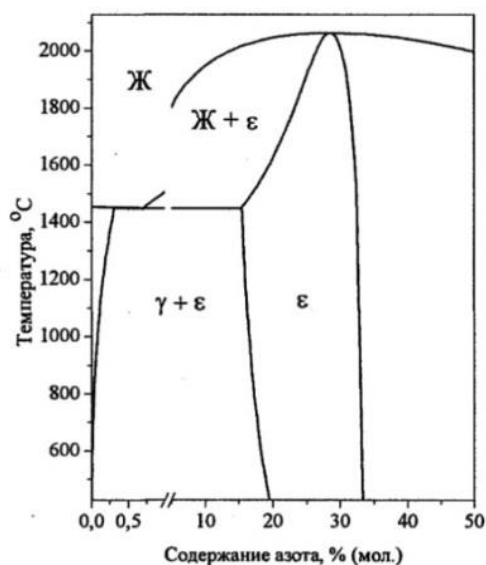
На внешней стороне поверхностного слоя присутствует тонкий (2-5 мкм) слой, содержащий хром, углерод, кислород, кремний, медь, существенно пониженный никель и не содержащий вольфрам и ванадий, под которым имеют место несплошности размером до 30×3 мкм, вытянутые параллельно поверхности (таблица 5.4, рисунок 5.6а, спектр 1), образование которого, по-видимому, связано с загрязнением пор и несплошностей в подвергнутом эрозии слое сопла продуктами шлифматериала на основе оксида хрома при пробоподготовке. В поверхностном слое толщиной до 30 мкм, обогащенном азотом (8% масс.), образуются кристаллы с повышенным содержанием хрома, главная ось которых перпендикулярна поверхности детали (рисунок 5.6б, таблица 5.4, спектр 2). Согласно диаграммы изотермического сечения тройной системы хром-никель-азот при температуре 1200⁰С (рисунок 5.7 а) эти кристаллы, вероятно, являются фазой $\epsilon(\text{Cr})$, химическая формула которой может быть выражена как $(\text{Cr}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})_2\text{N}_{0,88}$ [22], поскольку, как следует из диаграмм состояния двухкомпонентных систем хром-азот, никель-азот (рисунок 5.7б,в) при взаимодействии сплава Х65НВФТ с азотом не происходит образования нитридов хрома и никеля. Образование кристаллов $\epsilon(\text{Cr})$, по-видимому, замедляет процесс диффузии хрома и его испарение в рабочее пространство ТКД.



а



б



в

Рисунок 5.7 – Диаграммы состояния двухкомпонентных систем хром-азот (а), никель-азот (б), изотермическое сечение системы хром-никель-азот при температуре 1200°C (в: мольные доли: ● – состав поверхностного слоя) [23]

Таким образом, в процессе эксплуатации ТКД в результате воздействия температуры, вакуума космического пространства и продуктов разложения топлива (в основном азот) в поверхностном слое критического сечения сопла из хромоникелевого сплава Х65НВФТ происходят одновременно процессы увеличения содержания γ твердого раствора хрома в никеле за счет диффузии

хрома к поверхности и испарения хрома, и образования $\varepsilon(\text{Cr})$ -фазы в результате взаимодействия $\alpha\text{-Cr}$ с азотом. Толщина поверхностного слоя, обедненного хромом и обогащенного азотом, растет с увеличением времени эксплуатации и после 181785 циклов включения ТКД достигает значения 30 мкм.

Эрозия поверхностного слоя сопла за время испытания ТКД составила менее 1 мкм, форма и размеры критического сечения сопла сохранились в пределах допуска, что обеспечило стабильную работу термokatалитического двигателя стабилизации и ориентации космических аппаратов при 107000 и 181785 циклов включения и расходе рабочего тела (гидразин) 20 и 50 кг, соответственно. Эрозия поверхностного слоя с внешней поверхности камеры сгорания, не контактирующей с продуктами разложения топлива, за время испытаний ТКД также не превысила 1 мкм. Температура на внешней поверхности камеры сгорания при эксплуатации двигателя вероятно не превышает 1250°C , о чем свидетельствует увеличение количества α -фазы и уменьшение количества и размеров γ -фазы в структуре металла, характерное для отожженного при данной температуре состоянию (см. рисунок 5.5д).

5.3 Выводы

1. Установлен характер изменения структуры и состава фаз в хромоникелевом сплаве X65НВФТ в условиях воздействия вакуума $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 1200°C : снижение концентрации хрома в приповерхностном слое глубиной до 8 мкм в результате испарения хрома с поверхности образца и снижение в результате диффузии содержания хрома в α -фазе с 62-65% масс. до 40-45% масс. при пропорциональном увеличении до ~55% масс. содержания никеля и некотором повышении содержания вольфрама в приповерхностном слое образца с последующим возрастанием концентрации хрома и соответствующим снижением концентраций никеля и вольфрама до их средних значений содержания в сплаве на глубине анализа около 50 мкм.

2. Установлены особенности изменения химического, фазового состава и структуры двухфазного хромоникелевого сплава Х65НВФТ в условиях воздействия вакуума и продуктов разложения топлива: в результате диффузии и испарения хрома с внутренней поверхности сопла между поверхностным слоем и основным металлом образуется прослойка γ -фазы толщиной 2-5 мкм, сильно обогащенная никелем и обедненная хромом, препятствующая дальнейшему испарению хрома; при взаимодействии с продуктами разложения топлива происходит обогащение поверхностного слоя азотом до 8% масс. на глубину до 30 мкм, а в прослойке γ -фазы образуются кристаллы фазы ε (Cr) с повышенным содержанием хрома, что способствует замедлению процесса диффузии хрома и его испарение в рабочее пространство ТКД.

3. Испытаниями в вакууме и ресурсными стендовыми испытаниями в составе однокомпонентных термokatалитических двигателей (ТКД) малой тяги производства ФГУП «ОКБ «Факел» тягой от 0,6 до 1Н, применяемых для осуществления коррекции орбиты, стабилизации и ориентации космических аппаратов (КА) в течение срока активного существования 10 лет и более, подтверждена эффективность применения термически нагруженных элементов из модернизированного хромоникелевого сплава Х65НВФТ.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ, РЕШЕНИЙ И ПОДХОДОВ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Модернизация вакуумно-индукционной печи ИСВ-016, трубопруткового пресса П8439 усилием 8МН оборудования и дооснащение металлургического производства печью электрошлакового переплава осуществлена в ОАО «Композит» с целью создания малотоннажного производства слитков и пресованных полуфабрикатов из сплавов на основе хрома повышенного качества.

Модернизация печи ИСВ-016 включала замену вакуумной системы для обеспечения степени разрежения в плавильной камере $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; замену источника питания и шкафов управления, обеспечивающих возможность записи, регулирования и автоматического поддержания параметров нагрева при изменении температуры нагрева металла; оснащение установки дополнительными плавильными узлами для проведения плавки массой 60 и 100 кг, грузочной корзиной и комплектом изложниц (рисунок 6.1).

Установка ЭШП оснащена кристаллизаторами для выплавки слитков диаметром 110 и 150мм; программным управлением для ведения плавки в автоматическом режиме с обеспечением записи режима плавки в электронном виде (рисунок 6.2).

Модернизация гидравлического пресса П8439 включала переоснащение масляного гидропривода для обеспечения возможности реализации скоростей деформации в диапазоне от $0,01$ до 10с^{-1} ; рационализацию конструкции корпуса нагревателя контейнера для повышения температуры нагрева заготовки до 1200°C ; замену электропривода и контейнеродержателя для обеспечения регулировки

положения контейнера относительно оси прессования; организацию терминала оператора для обеспечения управления всеми механизмами прессы и технологическими параметрами в рабочем режиме, визуального контроля и архивирования технологических параметров прессования (скорость, усилие, температура контейнера); механизацию захвата прессованных заготовок и дооснащение устройством приема изделий длиной до 1.5м для обеспечения безопасных условий работы персонала (рисунок 6.3).



Рисунок 6.1 – Внешний вид вакуумно-индукционной печи ИСВ-0,16 (а), модернизированных узлов: пульты управления (б), плавильный узел (в), система охлаждения (г), загрузочная корзина (д), изложницы (е)



Рисунок 6.2 – Внешний вид установки ЭШП-0,05 (а), кристаллизатор (б)



Рисунок 6.3 – Внешний вид трубопрофильного гидравлического пресса П-8439 усилием 8МН (а), модернизированных узлов: терминал управления (б), приемный узел (в), насосы(г) и маслостанция (д) гидравлической системы, прессовая оснастка(е)

Организовано малотоннажное производство прутков \varnothing 18-28мм из сплава Х65НВФТ в соответствии с разработанным технологическим процессом №932.0100.067.00-2012ТП «Комплект документов на опытный технологический процесс изготовления прессованных прутков из сплава Х65НВФТ (ВХ4)» (рисунок 6.4). С 2010 года ОАО «Композит» осуществляет регулярные поставки ФГУП «ОКБ «Факел» прутков из сплава Х65НВФТ в обеспечение государственной программы производства ТКД.



Рисунок 6.4 – Внешний вид прутков

Технологические подходы, разработанные для производства прутков из сплава Х65НВФТ использованы при разработке технологических процессов изготовления капиллярных трубок из никель-хромового сплава ХН50ВМТЮБ и труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД (\varnothing 80x5мм) и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) (\varnothing 38x3мм и \varnothing 16x2мм)

6.1 Технология изготовления капиллярных трубок из высокохромистого сплава ХН50ВМТЮБ

Капиллярные трубки из высокохромистого сплава ХН50ВМТЮБ (ВХ4А, ЭП648-ВИ) предназначены для изготовления элементов систем контроля давления в камере разложения рабочего тела и подачи топлива термokatалитических

двигателей ориентации, стабилизации и коррекции орбиты космических аппаратов. Из условия обеспечения строго дозированной подачи топлива и обеспечения работоспособности двигателя в течение более 7 лет эксплуатации в условиях космического пространства к геометрическим параметрам и механическим характеристикам капиллярных трубок предъявляют следующие технические требования: наружный / внутренний диаметр – 0,5/0,18; 1,0/0,6; 1,2/0,8 и 1,43/0,975±0,03 мм; соответственно, шероховатость внутренней поверхности - R_a 3,2; шероховатость наружной поверхности - R_a 1,6; предел прочности $\sigma_B > 784$ МПа; относительное удлинение $\delta > 10$ %; работоспособность при воздействии температуры до 1300⁰С и продуктов разложения топлива.

Комплексная технология изготовления капиллярных трубок включает выплавку слитков из особо чистых шихтовых материалов методом вакуумно-индукционной плавки и электрошлакового переплава, изготовление трубной заготовки из прессованного прутка и многопереходной переработки заготовки в капиллярную трубку холодной прокаткой и волочением.

Технология вакуумной выплавки и электрошлакового переплава (ВИ+ЭШП) обеспечила высокую чистоту металла по газовым примесям, количеству и размерам неметаллических включений, равномерность химического состава по объему слитка (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Химический состав слитков сплава ХН50ВМТЮБ

	Содержание элементов, % масс.						
	Никель	Хром	Вольфрам	Молибден	Ниобий	Титан	Алюминий
Факт.	основа.	33,1-34,5	4,8-5,06	2,55-3,0	0,57-0,82	<u>1,2-1,59</u> 0,9-1,1	<u>0,9-1,09</u> 0,8-0,9
ТУ	основа	32-35	4,3-5,3	2,3-3,3	0,5-1,1	0,5-1,1	0,5-1,1
	Примеси, не более, % масс.						
	Кислород		Азот		Железо		Сера
Факт.	<u>0,02-0,03</u> 0,002-0,0056		<u>0,01-0,02</u> 0,007-0,09		<u>0,2-0,3</u> 0,01-0,03		<u>0,008-0,09</u> 0,002-0,003
ТУ	0,06		0,04		0,5		0,01
Примечание: в числителе приведено содержание элементов после вакуумной индукционной выплавки, в знаменателе – после электрошлакового переплава.							

Неметаллические включения дисперсные, равномерно распределены по объему прутка. Средний размер включений составляет менее 10 мкм (рисунок 6.5), включения представляют собой сложные оксиды алюминия, магния, титана и хрома.

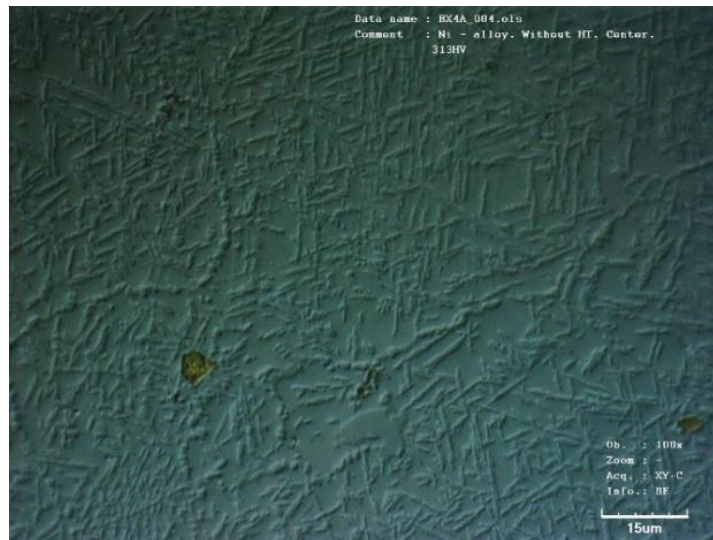


Рисунок 6.5 – Структура слитка сплава ХН50ВМТЮБ-ВИ+ЭШП

Механически обработанные на диаметр 96 ± 1 мм слитки ВИ+ЭШП помещали в специальную металлическую оболочку, подвергали вакуумному отжигу при температуре 1100-1150°C в течение 1,5...2.5 часов, затем без контакта с атмосферой закрывали оболочку крышкой и герметизировали сваркой. Горячее прессование слитков (ВИ+ЭШП) на пруток $\varnothing 62$ мм проводили из контейнера диаметром 100мм за один переход. Применение оболочки позволило предотвратить окисление металла при нагреве заготовки под прессование и образование поверхностных дефектов в виде трещин и надрывов за счет получения на поверхности прутка плакирующего слоя материала капсулы толщиной до 1 мм. Уровень механических свойств материала прутка составил: предел прочности $\sigma_B = 856...870$ МПа, относительное удлинение $\delta = 12,2...13,5\%$ (требования ТЗ: σ_B не менее 784 МПа, δ – не менее 10%).

Из полученного прутка механической обработкой изготавливали гильзы диаметром 57 мм с толщиной стенки 8,5 мм и длиной 450 мм. Используемая технология глубокого сверления на станке РТ283109 позволила изготовить гильзы

с высокими показателями качества наружной и внутренней поверхностей и геометрических размеров: наружный диаметр 57 (+0,7/+0,2) мм; внутренний диаметр 40 (+0,1/-0,4) мм; разностенность не более 0,2 мм; шероховатость внутренней поверхности Ra не более 0,8 мкм, шероховатость наружной поверхности Ra не более 1,6 мкм.

Дальнейшая переработка промежуточной трубной заготовки на капиллярную трубку включала холодную прокатку на станах валкового (ХПТ-55 и КРВ-50) и роликового (ХПТР 4-15 и ХТПР 2/6-15) типа за 7 переходов до размера $\varnothing 5,5 \times 0,2$ мм и холодное волочение на стане СХКВ-2000 до размера $\varnothing 1,43 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,975$ мм за 6 переходов, до размера $\varnothing 1,2 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,8$ мм за 7 переходов, до размера $\varnothing 1,0 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,6$ мм за 8 переходов и до размера $\varnothing 0,5 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,18$ мм за 21 переход (таблица 6.2).

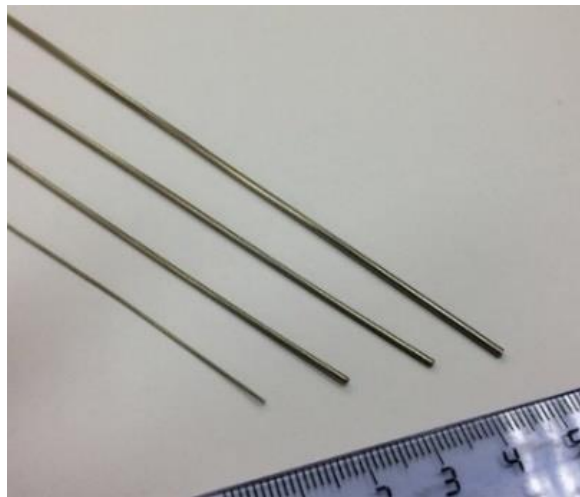
Таблица 6.2 - маршрут изготовления труб из сплава ХН50ВМТЮБ-Ш

№ Опер.	Диаметр трубы, мм	Толщина стенки, мм	Внутрен. диаметр, мм	Кэфф. вытяжки	Степень деформ. %	Прокатное оборудование
0	57	8,5	40,00			
1	42	5,7	30,60	1,99	49,81	ХПТ-55
2	28	3,25	21,50	2,57	61,12	КРВ-50
3	18,5	1,85	14,80	2,61	61,71	КРВ-50, ХПТ30
4	12,3	1,05	10,20	2,61	61,65	ХПТ30
5	8,2	0,6	7,00	2,59	61,40	КРВ-18
6	6,9	0,48	5,94	1,48	32,42	ХПТР 4-15
7	4	0,5	3,00	1,76	43,21	СХКВ-2000
8	3	0,4	2,20	3,27	97,33	СХКВ-2000
9	3	0,4	2,20	3,27		
10	1,5	0,2	1,10	0,82		
11	1	0,16	0,68	0,42		
12	0,7	0,16	0,38	0,27		
13	0,5	0,16	0,18	37,43		

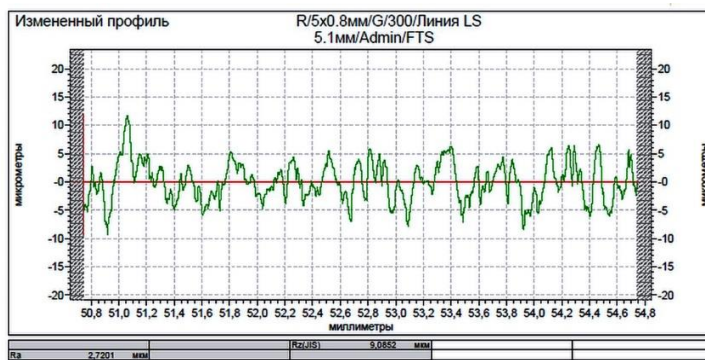
После каждого деформационного перехода заготовки обезжировали для удаления технологической смазки с поверхности труб и подвергали вакуумному

отжигу в вакуумной камерной печи VSQ при температуре 1000°C с последующей правкой на косовалковой правильной машине в 1-2 прохода для устранения искривления заготовок. При необходимости устранения дефектов проводили шлифовку наружной поверхности труб на бесцентрово-шлифовальном десятишпиндельном станке модели RS 10/10 абразивными бесконечными лентами различной зернистости.

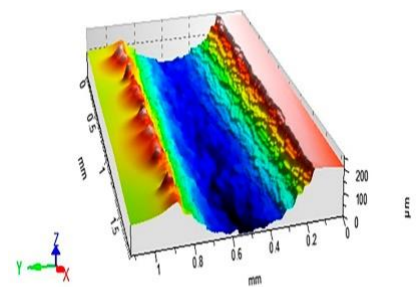
Изготовлены капиллярные трубки $\varnothing 1,43 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,975$ мм, $\varnothing 1,2 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,8$ мм и $\varnothing 1,0 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,6$ мм и $\varnothing 0,5 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,18$ мм (рисунок 6.6а), на которых реализован требуемый уровень механических свойств: предел прочности $\sigma_B > 785$ МПа, относительное удлинение $\delta > 10\%$ и шероховатости внутренней поверхности $Ra \leq 3,2$ мкм (рисунок 6.6 б,в): $Ra = 2,72$ мкм ($\varnothing 1,43 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,975$ мм), $Ra = 3,04$ мкм ($\varnothing 1,2 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,8$ мм); $Ra = 3,24$ мкм ($1,0 \times \varnothing_{\text{вн.}} 0,6$ мм).



а



б



в

Рисунок 6.6 - Внешний вид капиллярных трубок (а), типовые профилограмма (б) и топограмма (в) внутренней поверхности

Оценку геометрических параметров труб $\varnothing 0,5 \times \varnothing \text{ вн.} 0,18 \text{ мм}$ проводили измерением оптическим методом диаметра поперечного среза капиллярной трубы с использованием микроскопа Olympus LEXT OLS – 3100. По результатам измерения 60 поперечных сечений и 60 продольных сечений на 5 образцах шероховатость внутренней поверхности трубки составила $Ra = 2,8 - 3,2 \text{ мкм}$. Максимальная высота неровностей в продольном направлении на длине $1,28 \text{ мм}$ $\sim 7 \text{ мкм}$; в поперечном – 5 мкм (рисунок 6.7).

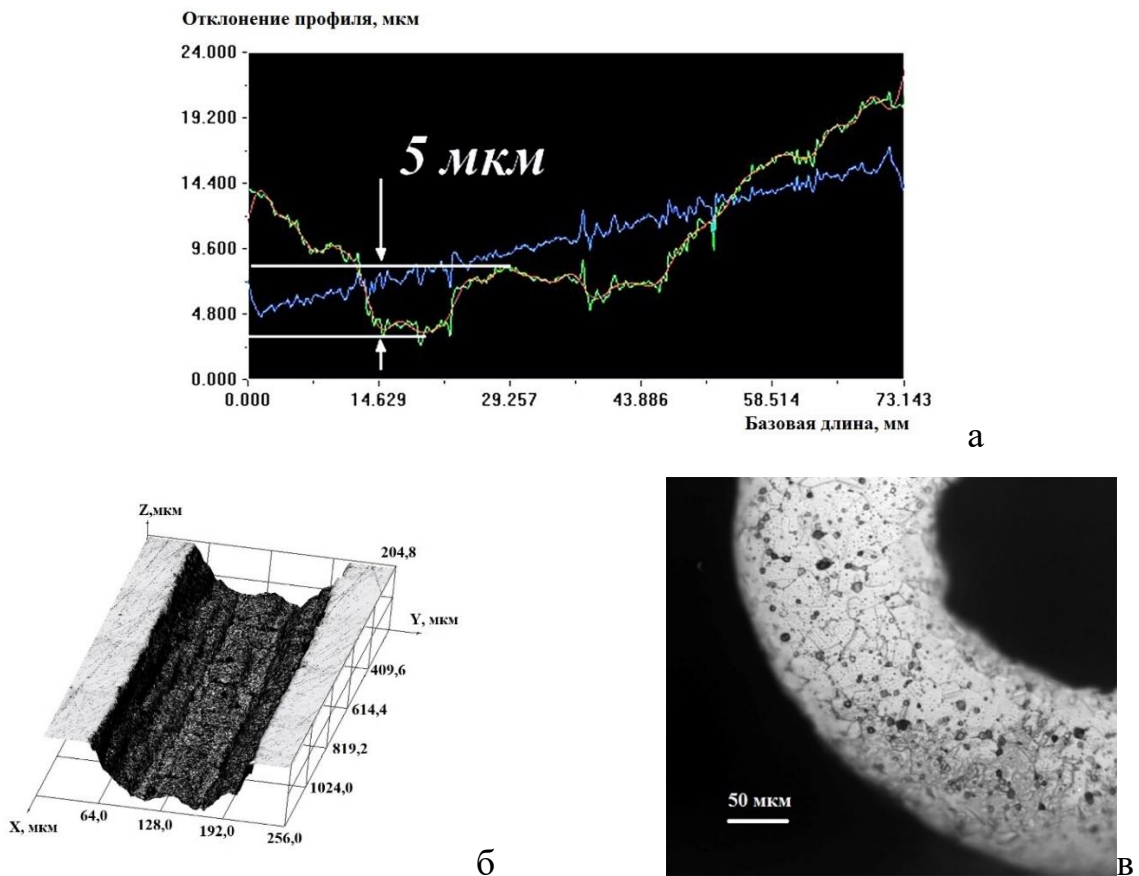


Рисунок 6.7 – Профилограмма сечения (а): синий-шероховатость, зеленый профиль сечения, красный – волнистость; топография внутренней поверхности (б) и микроструктура в поперечном сечении (в) трубки $\varnothing 0,5 \times \varnothing 0,18 \text{ мм}$

Фактические значения геометрических размеров трубок в пределах допуска: наружный диаметр $-0,470 - 0,5 \text{ мм}$ ($0,50 \pm 0,03$); внутренний диаметр $- 0,176 - 0,21$ ($0,18 \pm 0,03$). Герметичность капиллярных трубок испытана методом «аквариума» на стенде ПКТБА-СИ-5КТ (рисунок 6.8). При внутреннем давлении сжатого

воздуха 0,58 МПа наличия течей и падения давления в течение 10 минут испытания не зафиксировано.



а



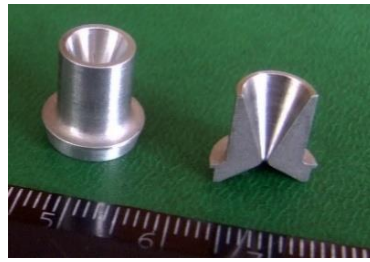
б

Рисунок 6.8 - Внешний вид стенда ПКТБА-СИ-5КТ (а) и устройства крепления капиллярной трубки (б)

Из сплава Х65НВФТ изготавливают детали сопла и элементы камеры разложения топлива (рисунок 6.9 а,б,в) и из сплава ХН50ВМТЮБ капиллярные трубопроводы узла подачи топлива (рисунок 6.9 а,г,д) термокаталитических двигателей малой тяги производства ФГУП «ОКБ «Факел», применяемых для осуществления стабилизации, ориентации и коррекции орбиты космических аппаратов (КА) в полете в течение срока активного существования [54].



а



б



в



г



д

Рисунок 6.9 – Элементы ТКД: камера каталитического разложения рабочего тела в сборе (а), сопло (б), камера катализатора(в), капиллярные трубопроводы в составе узла подачи топлива (г, д)

6.2. Технология изготовления труб Ø38x3мм, Ø16x2мм из сплава ХН43БМТЮ-ВД(ИД) и Ø80x5мм из сплава ХН77ТЮР-ВД

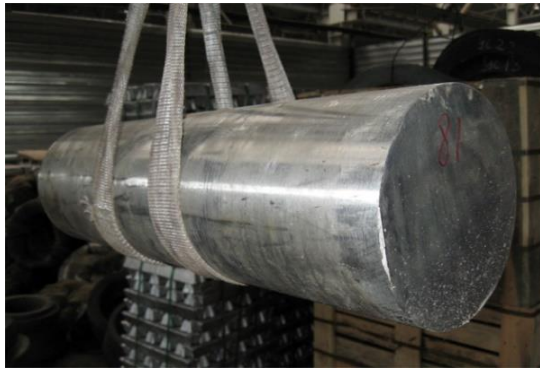
В рамках межотраслевой кооперации предприятий ОАО «КОМПОЗИТ», ОАО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. Академика В.П. Глушко, ООО «КОММЕТПРОМ», ОАО «Металлургический завод «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ» и ООО «ЭЛЕМАШ-СПЕЦТРУБПРОКАТ» решена задача создания импортозамещающего отечественного малотоннажного производства труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД (Ø80x5мм) и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) (Ø38x3мм и Ø16x2мм) повышенного качества и без поверхностных дефектов для замены продукции производства ОАО «НЮМЗ» (г. Никополь, Украина). При разработке технологии реализованы новые технические решения [210,211].

Технология включает:

- выплавку исходного металла в вакуумной индукционной печи емкостью 1т с использованием высокочистых металлических шихтовых материалов, легирующих сплавов и раскислителей;
- вакуумный дуговой переплав (ВДП) в кристаллизаторах Ø320 или Ø380мм (не более) в вакууме не хуже 0,13 Па (рисунок 6.10 а,б);
- ковку обточенных (до Ø300 и 360 мм, соответственно) слитков ВДП на промежуточную заготовку Ø320-380 мм;
- прессование промежуточной заготовки из сплава ХН77ТЮР-ВД на готовый размер трубной заготовки Ø155мм;
- прессование промежуточной заготовки из сплава ХН43БМТЮ-ВД(ИД) на размер 95 мм и прокатка прессованной заготовки на готовый размер трубной заготовки Ø65-75мм;
- механическую обработку трубной заготовки с шероховатостью $R_z80\text{мкм}$;
- изготовление труб Ø80x5.0 мм из сплава ХН77ТЮР-ВД горячим прессованием в два перехода по схеме: Ø150 мм → Ø110x14 мм → 83x8.0 мм с

последующей холодной прокаткой на стане ХПТ на конечный размер трубы $\text{Ø}80 \times 5.0$ мм (рисунок 6.10в);

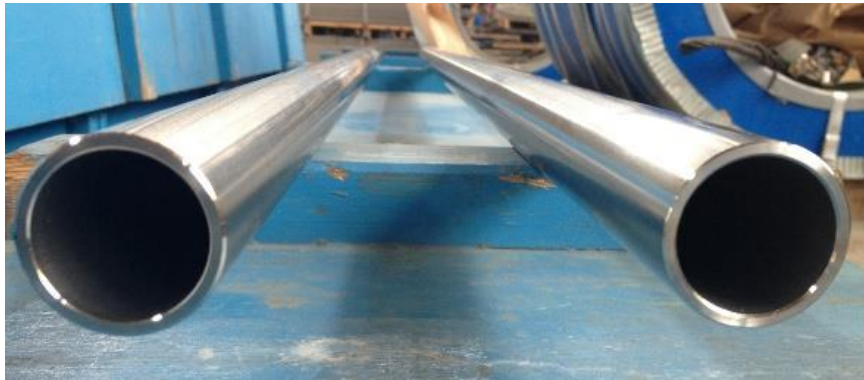
- изготовление труб $\text{Ø}38 \times 3$ мм и $\text{Ø}16 \times 2$ мм из сплава ХН43БМТЮ-ВД(ИД) холодной прокаткой на станах ХПТ55, ХПТ30 (рисунок 6.10г).



а



б



в



г



д

Рисунок 6.10 - Внешний вид слитка $\text{Ø}380$ мм из сплава ХН77ТЮР-ВД (а) и $\text{Ø}320$ мм из сплава ХН43БМТЮ-ВД (б), труб $\text{Ø}80 \times 5.0$ мм (в), $\text{Ø}38 \times 3$ мм (г) и $\text{Ø}16 \times 2$ мм (д)

Определены режимы термической обработки труб из сплавов ХН43БМТЮ-ВД (ИД), ХН77ТЮР-ВД:

- для сплава ХН77ТЮР-ВД - закалка с температуры 1080°C, охлаждение в токе аргона (допускается охлаждение на воздухе) с последующим после гибки искусственным старением по режиму 700°C, 10ч. Режим закалки обеспечивает технологическую пластичность материала для выполнения операции гибки;

- для сплава ХН43БМТЮ-ВД - закалка с температуры (980±30)°C, охлаждение в токе аргона, искусственное старение при температуре 750°C в течение 8 ч.

Рекомендованные режимы термической обработки обеспечивают требуемый уровень механических свойств материала (таблица 6.3)

Таблица 6.3- Механические свойства труб

Состояние материала	Механические свойства			
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	МПа	МПа	%	%
ХН77ТЮР-ВД , Ø 80×5 мм				
Состояние поставки	798...828	-	26,2...27,0	-
Закалка	1004...1020	577-590	40,0...43,4	-
Закалка + искусственное старение	1047...1082	687...697	26,5...32,8	16,4...20,2
Требования по 8009.00.050 ТУ	н.м. 950	н.м. 620	н.м. 15	н.м. 15
ХН43БМТЮ-ИД, Ø 38x3 мм				
Состояние поставки	837...865	420...488	41,3...49,3	-
Закалка + искусственное старение	1300...1310	910...940	20...21	-
ХН43БМТЮ-ИД, Ø 16x2 мм				
Состояние поставки	812...834	372...442	42,0...46,5	-
Закалка + искусственное старение	1390	830	20	-
Требования по 8009.00.047 ТУ	н.м. 700	н.м. 360	н.м. 40	-

Продукция испытана ОАО «НПО ЭНЕРГОМАШ имени академика В.П. Глушко» и рекомендована для изготовления деталей горячего тракта двигателей РД171 и РД191 (рисунок 6.11). Внедрение новой технологии позволило изготавливать трубы повышенного качества, обеспечивающие изготовление трубопроводов сложной геометрии гибкой взамен сварных конструкций, исключив большое количество сварных швов, тем самым повысить технологичность и снизить трудоемкость изготовления трубопроводов горячего тракта.

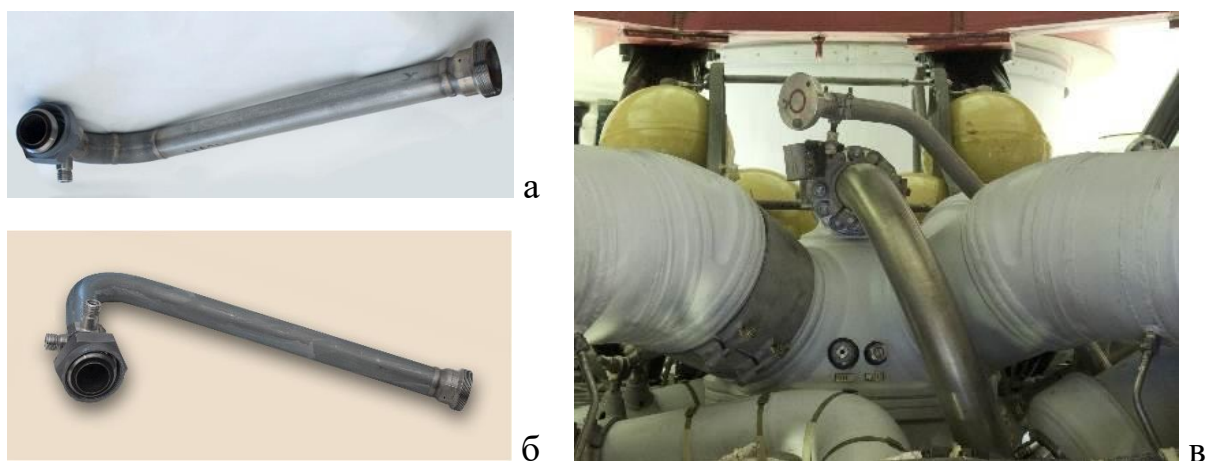


Рисунок 6.11 – Внешний вид трубопроводов горячего тракта – сварного по старой технологии (а), выполненного гибкой (б), в составе РД191 (в)

6.3 Выводы

1. Осуществлена модернизация оборудования металлургического участка ОАО «Композит», организовано малотоннажное производство прутков \varnothing 18-28мм из хромоникелевого сплава Х65НВФТ в соответствии с разработанным технологическим процессом № 932.0100.067.00-2012 ТП «Комплект документов на опытный технологический процесс изготовления прессованных прутков из сплава Х65НВФТ (ВХ4)», обеспечивающее регулярные поставки металлопродукции в количестве от 150 до 300 кг/год в обеспечение государственной программы производства ТКД.

2. Разработанные в работе технологические принципы и подходы реализованы при разработке технологии и организации малотоннажного производства трубных заготовок для изготовления бесшовных капиллярных трубок малого (\varnothing 0,5-1,43мм х \varnothing вн 0,18-0,975мм) диаметра из высокохромистого никелевого сплава

ХН50ВМТЮБ для трубопроводов подачи топлива ТКД и импортозамещающего производства труб \varnothing 16x2 мм, \varnothing 38x3 мм из сплава ХН43БМТЮ и \varnothing 80x5 мм из жаропрочного сплава ХН77ТЮР повышенного качества для трубопроводов горячего тракта ракетных двигателей РД171 и РД191. Технологические технические условия ТУ 1740-578-56897835-2013 «Слитки из высокохромистого сплава на основе никеля марки ХН50ВМТЮБ (ВХ4А) электрошлакового переплава»; технические условия ТУ 1740-579-56897835-2013 «Промежуточная заготовка из сплава ХН50ВМТЮБ (ВХ4А)»; технические условия ТУ 1740-577-56897835-2013 «Опытная партия капиллярных трубок из высокохромистого сплава на основе никеля марки ХН50ВМТЮБ (ВХ4А)»; технические условия 8009.00.048 ТУ «Трубы бесшовные капиллярные из сплава ХН50ВМТЮБ-ВИ (ВХ4А-ВИ и ХН50ВМТЮБ-Ш (ВХ4А-Ш))»; технологический процесс №0220107001 «Комплект документов на технологический процесс изготовления опытной партии труб из сплавов марок ХН43БМТЮ-ВД(ИД) и ХН77ТЮР-ВД в рамках межотраслевой кооперации: ОАО «Композит» и ОАО «ЭЛЕМАШТРУБПРОКАТ» - прокат капиллярных трубок, ОАО «КОМПОЗИТ», ОАО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. академика В.П. Глушко, ООО «КОММЕТПРОМ», ОАО «Металлургический завод «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ» и ООО «ЭЛЕМАШ-СПЕЦТРУБПРОКАТ» - импортозамещающего производства труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД (\varnothing 80x5мм) и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) (\varnothing 38x3мм и \varnothing 16x2мм) повышенного качества и без поверхностных дефектов.

3. Продукция успешно выдержала контрольные испытания и рекомендована ФГУП «ОКБ «Факел» к использованию в составе 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-ВД(ИД)).

ГЛАВА 7 АКТУАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И СОЗДАНИЮ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА

При проведении работы по совершенствованию и созданию новых хромоникелевых сплавов и сплавов на основе хрома для перспективных изделий космической техники для подтверждения правильности выбора содержания легирующих элементов, определенного по результатам анализа с использованием диаграмм состояния их растворимости в хrome и никеле или образования упрочняющих дисперсных фаз, с использованием современного численного метода решения экспериментальных задач теоретического материаловедения, основанного на расчетах энергии когезии, определяющей прочность связи между легирующими компонентами в сплаве, выполнена теоретическая оценка значений парциальных молярных энергий когезии легирующих элементов в высокохромистых сплавах, энергии релаксации, энергии растворения сплава, изменения сил межатомного взаимодействия на границах зерен хрома при сегрегации на нее исследуемых легирующих элементов. Анализ из первых принципов когезивных свойств α и γ фаз в Cr-Ni-сплаве показал перспективность использования такого подхода для разработки новых сплавов на основе хрома с улучшенными механическими и эксплуатационными характеристиками

7.1 Расчеты из первых принципов: методология и результаты

Для исследования влияния легирующих элементов и примесей на когезивную прочность хромоникелевых сплавов использована методология, детально описанная в работе [100]. Вычисления энергии когезии выполнены на суперкомпьютере «МВС-100К» Межведомственного Суперкомпьютерного Центра

Российской Академии Наук [212] с использованием 24 процессоров (CPU) и программного пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [146-148]. Общее время, затраченное на проведение расчетов, составило 3624 CPU-часа.

В соответствии с концепцией главным параметром, характеризующим когезивную прочность матрицы и ГЗ являются:

1) Парциальная энергия когезии:

$$\chi_i = \frac{\partial E_i^{coh}}{\partial c_i} \quad (36),$$

где E_i^{coh} - энергия когезии сплава и c_i - концентрация i -го компонента. Параметр χ_i характеризует степень влияния каждого химического элемента сплава на энергию когезии и, следовательно, на прочностные свойства сплава. Чем больше величина χ_i , тем больше сопротивление ползучести сплава.

2) Работа разделения границы зерен W_{sep} (энергия расщепления бикристалла вдоль ГЗ):

$$\eta = \frac{W_{sep}^0 - W^{sep}}{\Gamma} = E_{gb}^{seg} - E_{fs}^{seg} \dots\dots\dots(37),$$

где W_{sep}^0 - работа разделения в чистом хроме, W^{sep} - работа разделения ГЗ с легирующим элементом, Γ - содержание легирующего элемента на границе зерна, E_{gb}^{seg} - энергия сегрегации легирующего элемента на границе зерна, эВ; E_{fs}^{seg} - энергия сегрегации легирующего элемента на поверхности, эВ. Параметр η характеризует влияние легирующего элемента на прочность ГЗ.

Все параметры, входящие в приведенные выше формулы, могут быть определены путем расчетов из первых принципов на основе теории функционала электронной плотности. Детальная процедура и результаты исследования влияния 4d и 5d переходных металлов на когезивную прочность никеля опубликованы в работе [103]. В настоящей работе представлено развитие концепции применительно к хромоникелевым сплавам и сплавам на основе хрома. Некоторые данные исследования когезивной прочности никеля используются для анализа $\gamma(\text{Ni})$ фазы в двухфазном ($\alpha + \gamma$) хромоникелевом сплаве.

Исследование когезивных свойств хромоникелевых сплавов

Расчеты характеристик электронной структуры выполнены методом присоединенных плоских волн (PAW) имплементированного в программу Vienna Ab-initio Simulation Package VASP [213-217] в приближении обобщенных градиентных поправок [218]. Для всех расчетов использовали экспериментальный параметр решетки хрома при температуре 1250⁰C [219], равный 2.92 Å. При высоких температурах хром парамагнитен, т.е. имеет разупорядоченную магнитную структуру с нулевым магнитным моментом. Поэтому в данной работе применялся немагнитный расчет хрома и его примесей [220]. Сходимость по энергии была достигнута с точностью 10⁻⁵ эВ и по силам с точностью до 9x10⁻⁵ eV/Å. Ионные релаксации были включены во все расчеты.

Моделирование структуры границы зерен и свободной поверхности

Для исследования сегрегаций на ГЗ была выбрана специальная граница наклона $\Sigma 5$ (210) [100], а для свободной поверхности плоскость (210) в ОЦК решетке. Граница раздела была смоделирована с помощью суперячейки, содержащей 40 атомных слоев хрома (1 атом Cr на слой), разделенных 7Å вакуума, как показано на рисунке 7.1. Такая же суперячейка, но без ГЗ, использована для расчетов свободной поверхности.

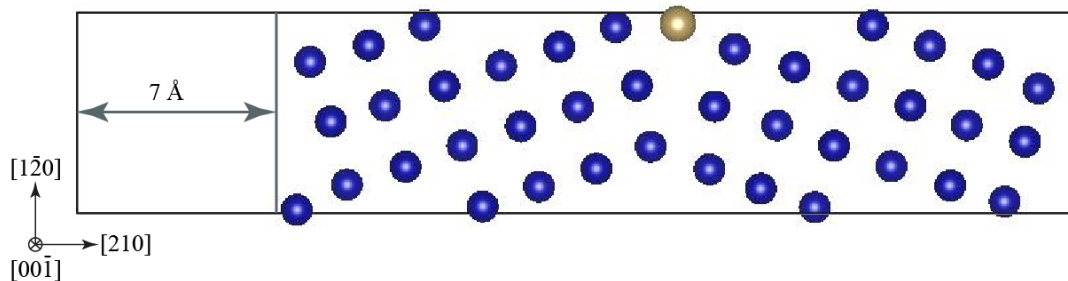


Рисунок 7.1 - Суперячейка, использованная для расчетов $\Sigma 5$ (210) [100] границы зерен ОЦК решетки хрома. Выделенная сфера указывает на положение примеси в позиции замещения.

Для сегрегации переходных металлов использовали положение примесей только в позициях замещения. В расчетах границ раздела применяли метод специальных точек Монкхорста-Пака на сетке $8 \times 4 \times 2$, для объемных расчетов - ячейку из 52 атомов ОЦК решетки и сетку $6 \times 6 \times 6$. Расчеты проводили до энергии 400 eV во всех случаях. Была проведена дополнительная релаксация ГЗ $\Sigma 5$ (210) [102] путем смещения зерен относительно друг друга. Полученный при этом энергетический минимум затем использовали во всех расчетах ГЗ.

Обоснование принципа совершенствования состава сплавов на основе хрома с учетом результатов расчетов из первых принципов

Рассчитаны парциальные молярные энергии когезии легирующих элементов (W, Ta, Nb, Mo, V, Si, B, Hf, Ti, Zr, Ge, Ni, Fe, Ce, La) в сплаве на основе хрома (рисунок 7.2)*). Из гистограммы следует, что W, Ta, Nb, Mo, V, Si, B, Hf, Ti и Re имеют положительные значения параметра χ и оказывают упрочняющее влияние на силы связи атомов в кристаллической решетке сплавов. Zr, Ir, Ge, Ni и Fe практически не влияют на силы связи в сплаве, в то время как Ru, Ce, Y, La являются легирующими элементами, которые ослабляют силы связи, разупрочняя сплавы хрома.

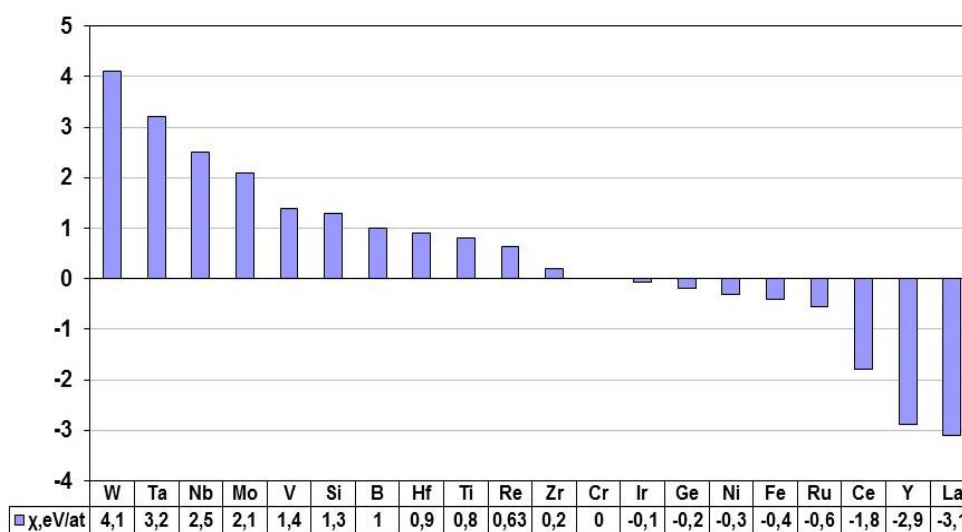


Рисунок 2.2 – Распределение легирующих элементов по значениям параметра χ в сплавах на основе хрома

*) Расчеты выполнены В.И. Разумовским

Таким образом, наиболее эффективными легирующими добавками, из числа рассмотренных элементов общей системы легирования, с точки зрения усиления межатомных связей в сплавах на основе хрома являются W, Ta, Nb и Mo. В то же время, для повышения технологической пластичности сплавов на основе хрома, заслуживает детального рассмотрения и противоположный подход: легирование поверхностно-активными элементами, ослабляющими силы связи на границах раздела, что может способствовать повышению деформационной способности сплавов.

С целью развития принципа малого легирования применительно к хромоникелевым сплавам и сплавам на основе хрома, кроме значений парциальной молярной энергии когезии легирующих элементов (χ_{imp}), оценены так же энергии когезии сплавов (E_{coh}), энергии релаксации (E_{relax}), и энергии растворения элементов в сплаве (E_{sol}). На качественном уровне имеется корреляция между энергией релаксации (E_{relax}) и атомным радиусом (R_{atm}) легирующего элемента [221]. Чем меньше разница атомных радиусов хрома и примеси, тем слабее релаксация. Это указывает на определяющий вклад размерного фактора в энергию релаксации примесных атомов в сплавах на основе хрома. Энергия релаксации как функция эмпирического атомного радиуса легирующего элемента представлена на рисунке 7.3.

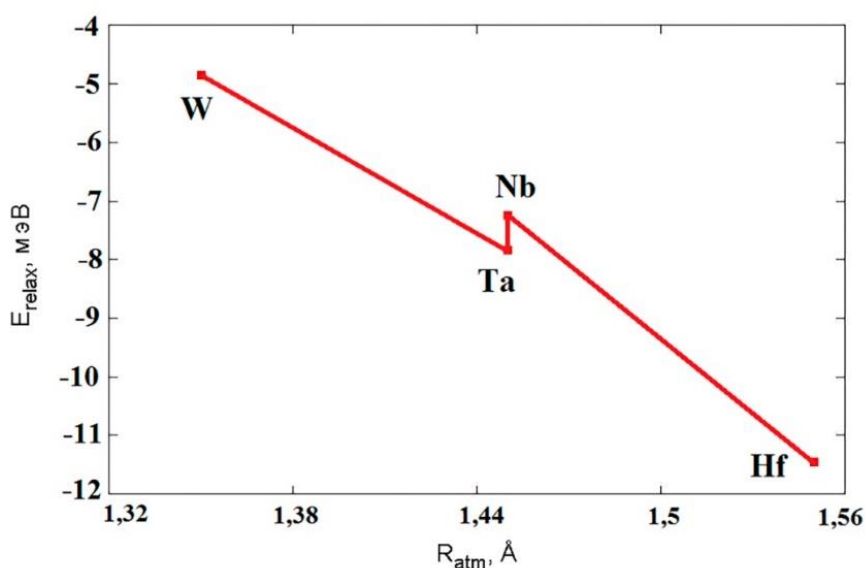


Рисунок 7.3 – Энергия релаксации как функция эмпирического атомного радиуса легирующего элемента.

Рассчитанные значения энергетических характеристик приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Результаты расчёта энергетических характеристик для группы легирующих элементов в сплавах на основе хрома

Сплав	χ_{imp}	E_{coh}	E_{relax}	E_{sol}	E_{segr}
Cr-Hf	0.3567	4.1066	-0.011	1.9833	-1.55
Cr-Ta	2.8184	4.1522	-0.0078	1.1816	-0.98
Cr-Nb	2.0926	4.1388	-0.0073	1.3774	-1.15
Cr-W	3.8347	4.1710	-0.0049	0.9652	-0.40

Результаты уточненных расчетов параметра χ для W, Ta, Nb, Hf, наиболее сильно укрепляющих силы связи атомов в сплавах хрома (рисунок 7.4), свидетельствуют, что наиболее замет укрепляет связи вольфрам, за ним следует тантал, ниобий и гафний в порядке уменьшения эффективности влияния.

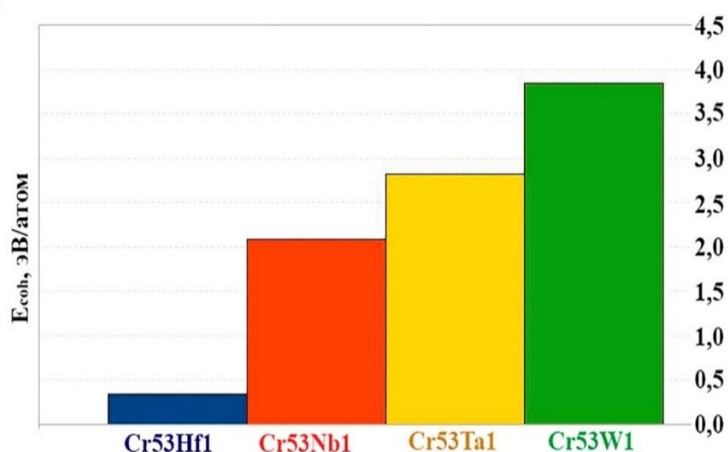


Рисунок 7.4 – Значения парциальной молярной энергии Hf, Nb, Ta, W в сплавах на основе хрома

Малое значение энергии растворения вольфрама в хrome ($E_{\text{sol}}=0.9652$) обеспечивает образование непрерывного ряда твердых растворов. И наоборот, большое значение E_{sol} для сплава системы хром-гафний ($E_{\text{sol}}=1.9833$) приводит к тому, что Hf плохо растворяется в хrome в твердом состоянии. Указанное подтверждается фазовыми диаграммами систем Cr-W и Cr-Hf [74]. Преобладающее влияние W на укрепление сил связи, наряду с высокой растворимостью в хrome, делает вольфрам одним из привлекательных элементов в системе легирования нового поколения жаропрочных сплавов. Это дает основание увеличить

содержание W в опытных сплавах по сравнению с хромоникелевым сплавом Х65НВФТ, определяя его оптимальное содержание опытным путем.

Для оценки влияния легирующих элементов на когезивную прочность границ зерен η определены значения энергии сегрегации элементов (E_{segr}) на открытую поверхность и границы зерен в хrome. Согласно методике расчета значений E_{segr} , чем больше по абсолютной величине отрицательные значения энергии, тем сильнее склонность элемента к сегрегации на поверхности раздела. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что все элементы, представленные на рисунке 7.5, имеют склонность к сегрегации как на открытой поверхности, так и на специальной границе зерен. При этом Zr, Hf, Ta, W, Nb и Ni занимают позиции замещения, как на границе, так и в объеме сплава, тогда как азот предпочитает занимать позиции внедрения на границе зерен. Азот обладает наибольшей склонностью к обогащению поверхностей раздела, значения его энергии сегрегации в 2-2.5 раза выше энергии сегрегации других исследованных легирующих элементов.

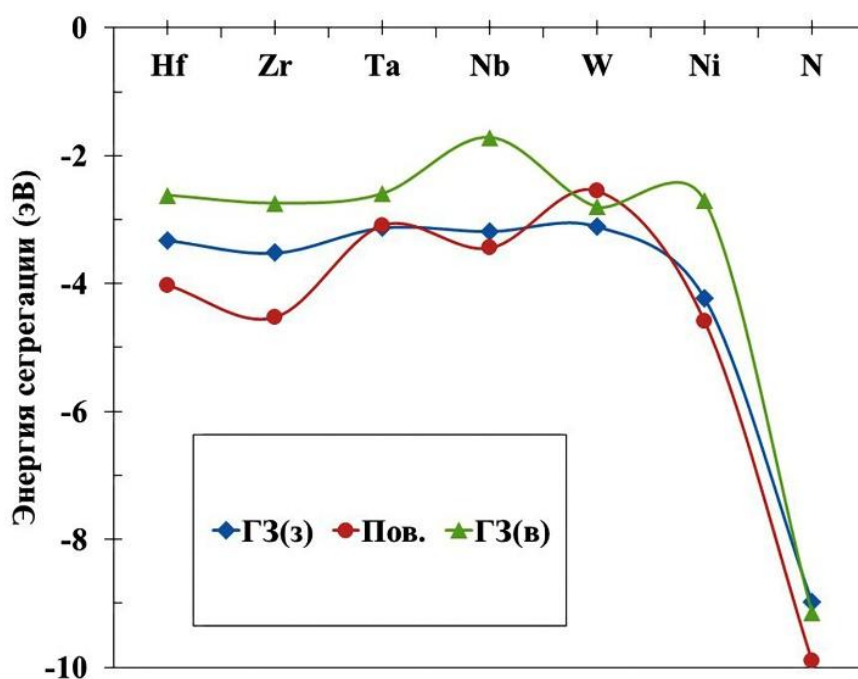


Рисунок 7.5 – Энергии сегрегации одного монослоя легирующего элемента на границе зерна в позиции внедрения (в) и замещения (з), а также на открытую поверхность хрома.

Значения параметра η (рисунок 7.6), характеризующего изменение сил межатомного взаимодействия на границах зерен хрома при сегрегации на них

исследуемых легирующих элементов, показывают, что наибольшее упрочняющее влияние на границы зерен оказывает W, Ta практически нейтрален, а остальные элементы (Hf, Zr, Ni) ослабляют силы связи. Однако роль (Hf, Zr, Ni) нельзя признать отрицательной. Локализация данных элементов на границах зерен в сплавах на основе хрома будет способствовать снижению энергии границ и их стабилизации, а небольшое ослабление связей атомов из-за сегрегации может привести в действие механизм пластифицирования, связанный с межзеренным проскальзыванием, что может оказаться эффективным инструментом повышения деформационной способности сплавов. [214].

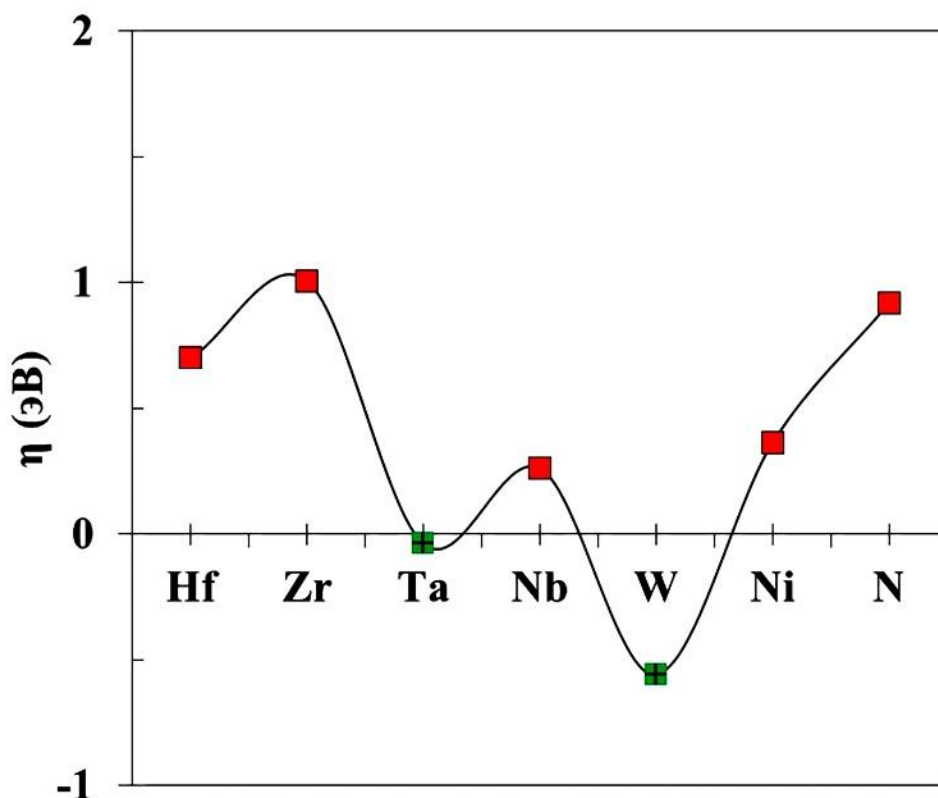


Рисунок 7.6 – Параметр η , характеризующий изменение сил межатомного взаимодействия на границах зерен хрома при сегрегации на нее легирующих элементов.

Исходя из результатов проведенных расчетов и химического состава сплава X65НВФТ сделано предположение, что для повышения характеристик жаропрочности твердого раствора на основе хрома целесообразно увеличить в сплаве X65НВФТ содержание вольфрама, добавить тантал для повышения сопротивления ползучести сплава за счет упрочнения γ -фазы дисперсными

выделениями Cr_2Ta , а для укрепления поверхностного раздела ввести в сплав гафний и ниобий.

Сравнение жаропрочности различных материалов с помощью диаграммы Ларсона-Миллера (рисунок 7.7) показывает, что дальнейшее совершенствование сплавов на основе хрома с целью повышения жаростойкости, жаропрочности и длительной прочности при температуре эксплуатации возможно за счет замены никеля в сплаве Х65НВФТ на более тугоплавкий легирующий элемент, то есть на базе системы Cr-W-Ta. Согласно диаграммам состояния Cr-W и Cr-Ta [74] температура плавления ($T_{пл}$), и, следовательно, рабочая температура сплава на основе хрома при легировании вольфрамом и танталом может быть повышена до 1400°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 М.Р. Brady на сплаве Cr-9,5Ta [19].

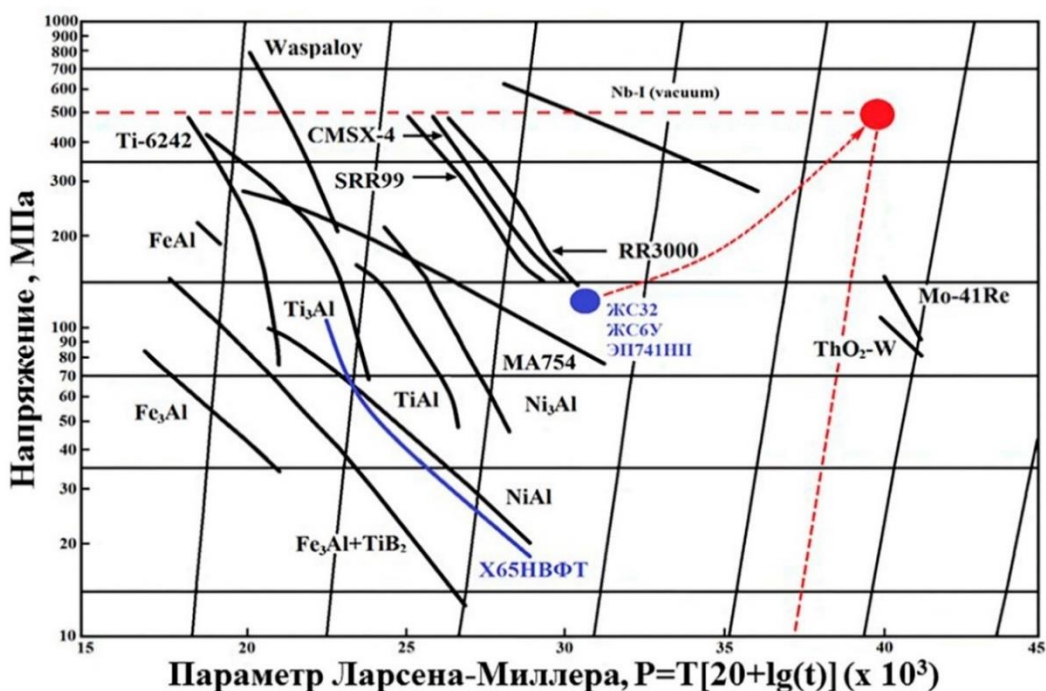


Рисунок 7.7 – Параметры нового сплава на диаграмме Ларсона-Миллера [26]

7.2 Совершенствование состава хромоникелевого сплава типа Х65НВФТ

Для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на характеристики хромоникелевых сплавов, были исследованы образцы стандартного состава №1, экспериментальных составов №2 (с повышенным содержанием вольфрама); и №3, содержащий дополнительно малолегирующие добавки Та, Nb, Hf, Zr (таблица 7.2).

Вакуумно-индукционную выплавку слитков диаметром 100мм, высотой 600мм проводили в печи ИСВ-0,16 (масса плавки 60кг), электрошлаковый переплав в слиток диаметром 110мм, высотой до 300 мм - в печи ЭШП-0,05 и горячее прессование прутка Ø28 мм из заготовки, обточенной до диаметра 100мм, на трубопрофильном гидравлическом прессе П-8439 усилием 8МН с использованием специальной капсулы, обеспечивающей защиту материала от окисления при нагреве и благоприятные условия деформирования.

Таблица 7.2 – Химический состав экспериментальных сплавов

№ сплава	содержание элементов, масс. %								
	Cr	Ni	W	Ti	V	Ta	Nb	Hf	Zr
1	основа	32.7	1.92	0.3	0.3	-		-	-
2	основа	33.0	10.0	0.20	0.29	-	-	-	-
3	основа	32.8	1.9	0.37	0.32	0.2	0.21	0.05	0.05

Сравнение механических свойств образцов (таблица 7.3) показывает, что увеличение содержания вольфрама до 10% позволило повысить прочностные свойства сплава на 15-20% при сохранении достаточно высоких значений относительного удлинения – 12-16%. Легирование сплава Х65НВФТ добавками Та, Nb, Hf, Zr при небольшом повышении предела прочности σ_B (\approx на 30 МПа) приводит к подавлению сверхпластичности при температуре свыше 1000⁰С (снижение значения δ с 140% до 20%) (рисунок 7.8) и увеличению длительной прочности при температуре 800⁰С с 13 до 28 часов при напряжении 140МПа и с 419 до 1565 часов при напряжении 60 МПа (рисунок 7.9).

Таблица 7.3 – Механические свойства экспериментальных сплавов.

Сплав	Механические свойства		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	1117 - 1166	931 - 1033	13 - 23
2	1350 - 1367	1252 - 1222	12 - 16
3	1197 - 1204	1036 - 1003	23 - 26

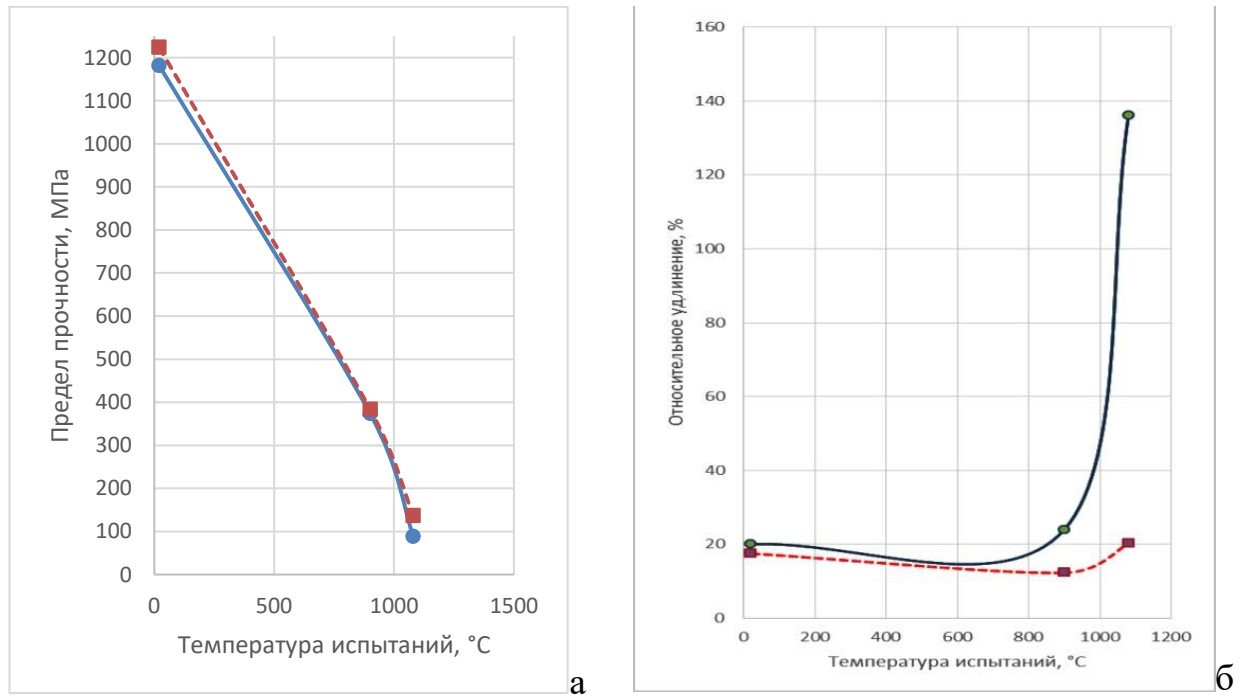


Рисунок 7.8 – Предел прочности (а) и относительное удлинение (б) в зависимости от температуры испытаний: уточненный базовый сплав X65NBFT (—●—), новый состав сплава X65NBFT+(Ta,Hf,Nb,Zr) (- -■- -)

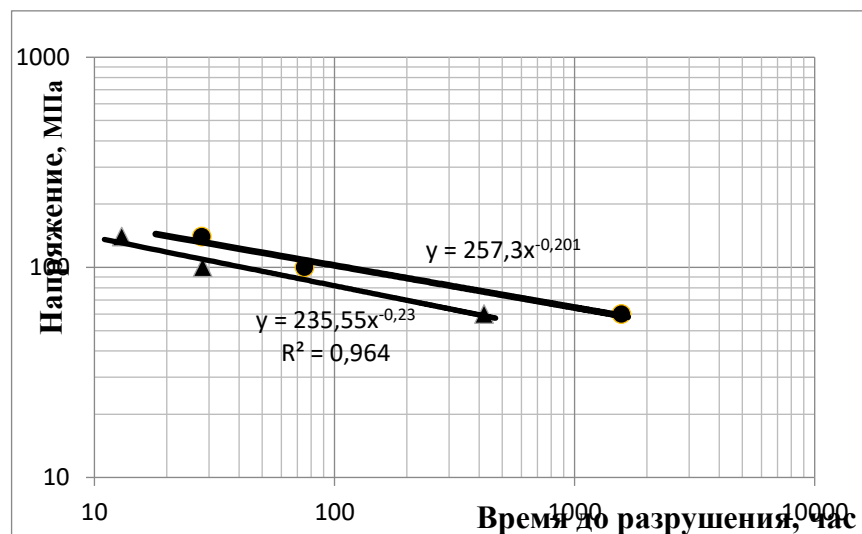


Рисунок 7.9 – Длительная прочность сплавов X65NBFT базового состава (▲), X65NBFT+(Ta,Hf,Nb,Zr) (●) при температуре 800°C

Кривая ползучести сплава Х65НВФТ базового состава (рисунок 7.10) при температуре 800°С и напряжении 140 МПа практически не имеет участка установившейся ползучести, первая стадия ползучести практически сразу переходит в третью стадию ускоренной ползучести. 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 часа нагружения (начало 3-й стадии).

Дополнительное легирование сплава добавками Та, Nb, Hf, Zr привело к повышению сопротивления ползучести: продолжительность зоны установившейся ползучести при напряжении 140МПа увеличивается до 20 часов нагружения, что практически совпадает с кривой ползучести сплава Х65НВФТ при напряжении 100 МПа, а продолжительность установившейся ползучести при напряжении 100 МПа увеличивается с 23 до 67 часов.

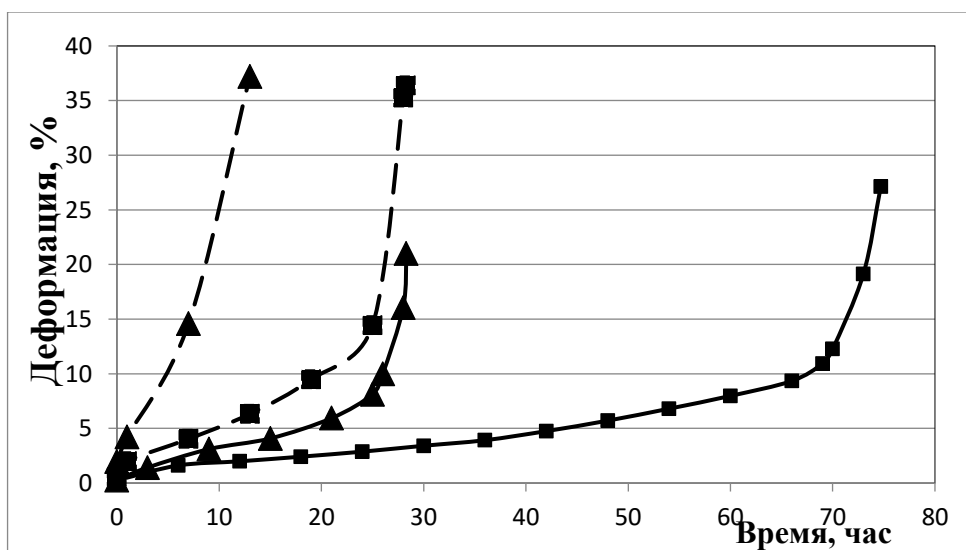


Рисунок 7.10 – Кривая ползучести сплавов Х65НВФТ (---), Х65НВФТ+ (Та, Hf,Nb,Zr) (—) при температуре 800°С и напряжении 140 МПа(▲) и 100 МПа (■)

Металлографические исследования структуры экспериментальных сплавов (рисунок 7.11) свидетельствуют, что легирование сплава Х65НВФТ 10%W привело к существенному измельчению выделений γ -фазы из твердого раствора никеля в хrome (рисунок 7.11 а,б).

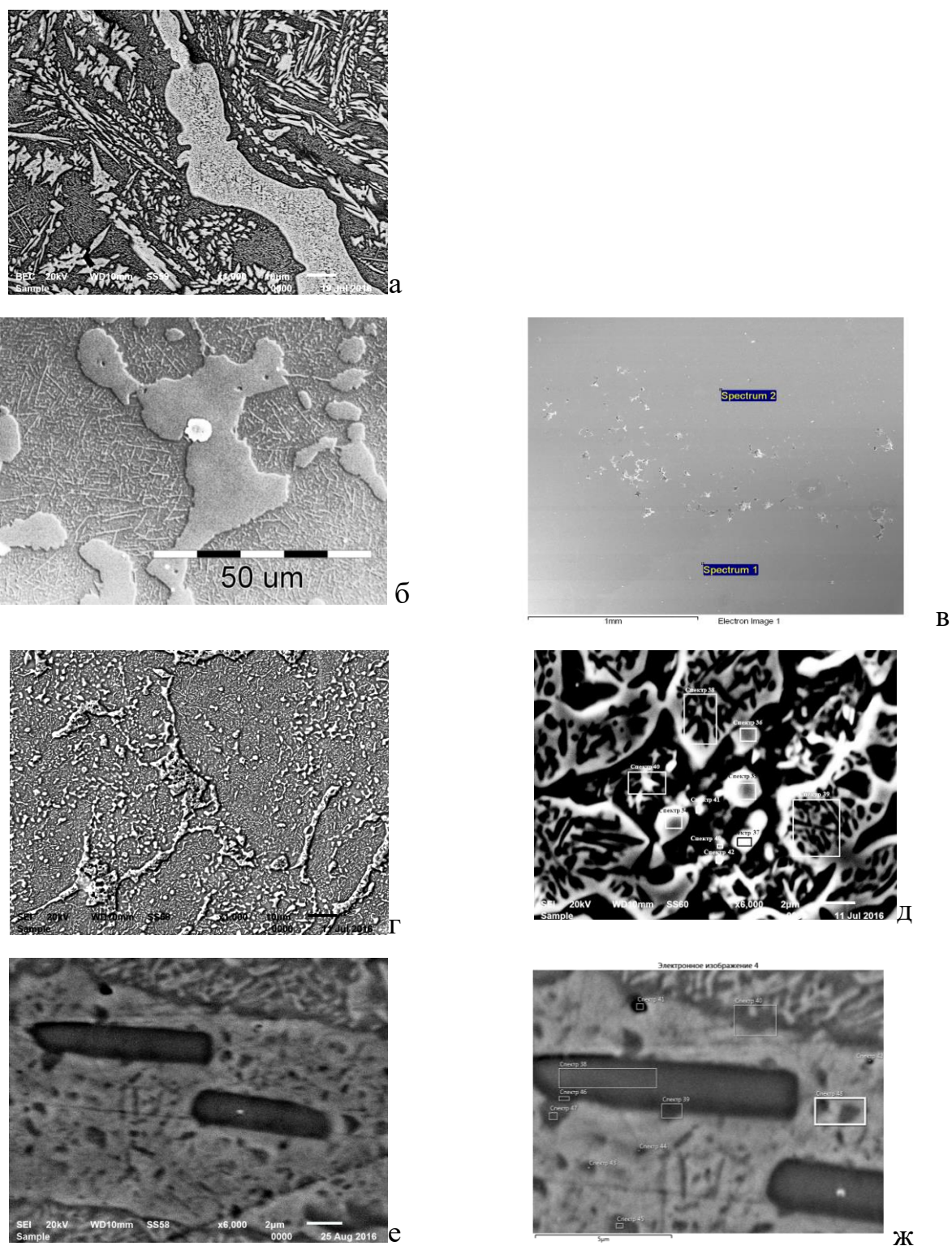


Рисунок 7.11 - Микроструктура экспериментальных хромоникелевых сплавов на основе композиции Х65НВФТ -составы согласно таблицы 2.3: 1 (а), 2 (б,в), 3 (г,д,е,ж)

Вольфрам в литой структуре сплава, в соответствии с диаграммой состояния [74], полностью находится в твердом растворе хрома (рисунок 7.11в, таблица 7.4).

Легирование сплава добавками Ta, Hf, Nb и Zr привело к изменению структуры γ -фазы – прослойка γ -фазы на границе зерна α -фазы утонилась (рисунок 7.11 г), а внутри γ -фазы имеют место выделения α -фазы на основе хрома существенно обедненной никелем (рисунок 7.11 спектры 3,4,13; рисунок 7.12 а,б,в).

Таблица 7.4 - Элементный состав фазовых составляющих экспериментальных сплавов

№ спектра	Элемент								
	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Fe	Cu
Сплав X65HВФТ+10W									
1	59,99	26,69	12,37	0,25					
2	58,42	28,09	12,71	0,32	0,06				
X65HВФТ+(Ta,Hf,Nb,Zr)									
3 (34)	86.21	7.68	4.85	0.70		0,07		0.49	
4 (35)	87.67	8.98	2.14		0.24			0.57	0.39
5 (36)	71.82	20.67	3.88	0.55		0,05		0.80	2.21
6 (37)	73.86	21.08	1.57	0.39	0.37		0,04	0.84	1.69
7 (38)	76.65	19.37	1.60	0.37			0,03	0.78	1.19
8 (39)	73.39	20.36	2.53	0.45		0,69	0,11	0.80	1.66
9 (40)	50.97	42.54	2.24	0.40		0,52		1.22	1.70
10 (41)	74.01	18.02	4.12	0.50		0,74	0,05	0.76	1.45
11 (42)	53.69	40.73	1.59	0.47		0,38		1.17	1.80
12 (43)	40.05	53.21	1.37	0.59		1,01		1.56	1.94
13 (38-2)	88.95	2.68	2.83	0.44					
14 (39-2)	68.08	22.83	2.42	0.34					
15 (40-2)	68.03	24.42	2.09						
16 (41-2)	34.75	39.64	2.03	0.38	1.00	1.14	0.40		
17 (42-2)	36.93	49.67	1.88	0.44		0.86	0.36		
18 (43-2)	38.13	49.15	2.22	0.40			0.36		
19 (44-2)	40.35	46.74	2.10	0.39		1.49	0.37		
20 (48-2)	45.11	45.34	1.92	0.33		0.58	0.35		
Примечание: Zr и Hf не обнаружены в составе сплава									

Вольфрам, тантал и ниобий практически равномерно распределены в объеме сплава (рисунок 7.12 г,д,е) в твердых растворах никеля и хрома (таблица 7.4,

спектры 6-12, 16-20) и не содержится на границе между α - и γ -фазами (таблица 7.4, спектры 14,15).

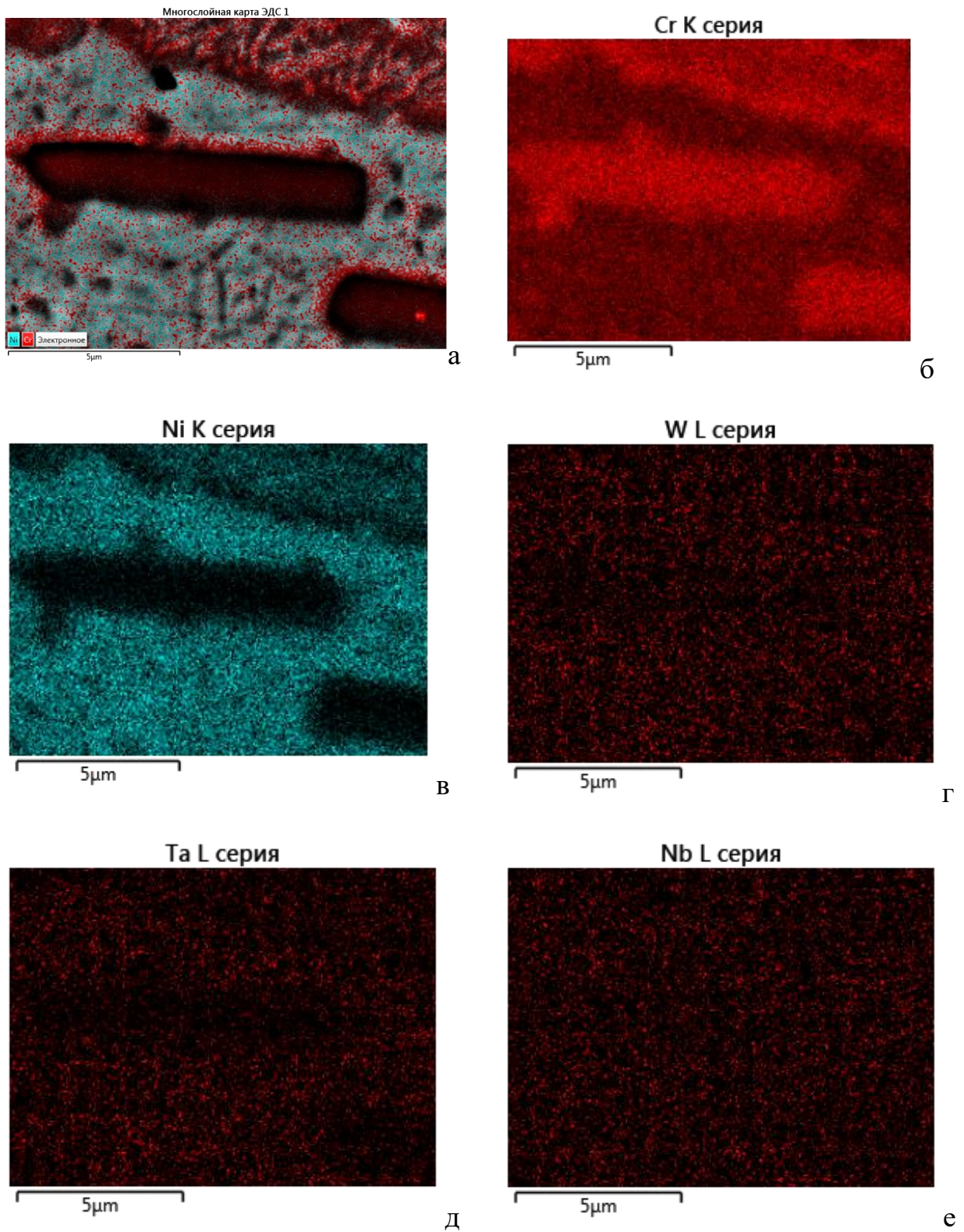


Рисунок 7.12 – Карта легирующих составляющих сплава X65NbФТ + (Ta,Hf,Nb,Zr)

Таким образом, экспериментально подтверждены результаты расчетов на основе предложенного подхода разработки сплавов:

- увеличение содержания вольфрама в сплаве Х65НВФТ до 10% масс. позволило повысить предел прочности сплава на 15-20% при сохранении достаточно высоких значений относительного удлинения – 12-16%;

- дополнительное легирование базового сплава малыми добавками тантала и ниобия способствуют увеличению сопротивления ползучести и длительной прочности при температурах свыше 800⁰С. Новые составы сплавов защищены патентами РФ [222,223].

7.3 Разработка нового класса жаростойких материалов на основе хрома для длительной эксплуатации в условиях космического пространства при температуре свыше 1250⁰С

Изложенный и опробованный выше подход к совершенствованию хромоникелевых сплавов на базе теоретической оценки влияния легирующих элементов и примесей на параметры когезии, позволил выявить и обосновать способы совершенствования состава сплавов на основе хрома. Дальнейшие экспериментальные исследования [224] посвящены анализу характеристик жаростойкости принципиально новых материалов на основе хрома для длительной эксплуатации в условиях критических температур.

Выбор составов экспериментальных сплавов

Выбор составов экспериментальных сплавов № 4-7 ограничен технологическими возможностями метода выплавки слитков в вакуумно-индукционной печи, при котором оказалась возможной замена никеля на тугоплавкие металлы (вольфрам, тантал) только в пределах увеличения их суммарного массового содержания до 18% с пропорциональным уменьшением содержания никеля.

Исследованию подвергнуты 5 составов экспериментальных сплавов типа Х65НВФТ (таблицы 7.5, 7.6):

- с массовым содержанием 10,90% вольфрама (сплав №4 – идентичен сплаву №2 - таблица 7.2);
- с увеличенным до 15,82% содержанием вольфрама (сплав №5);
- с содержанием вольфрама до 9,88% и тантала до 5,50% (сплав №6);
- с содержанием вольфрама 2,48% (на уровне базового сплава Х65НВФТ) и увеличенным до 14,71 % содержанием тантала (сплав №7);
- образец экспериментального сплава Cr-20Ta-4W (сплав №8), в котором никель был полностью заменен на тантал и вольфрам (таблица 7.6), диаметром Ø20мм и высотой 80мм был изготовлен искровым плазменным спеканием порошка, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления.

Таблица 7.5 – Химический состав образцов экспериментальных сплавов

№ п/п	сплав № 4,	сплав № 5,	сплав № 6,	сплав № 7,
Cr	59,10	60,80	61,15	61,30
Ni	27,20	20,10	17,74	16,78
W	10,90	15,82	9,88	2,48
Ta	0,54	0,27	5,50	14,71
Al	0,40	0,64	0,68	0,59
Nb	0,58	0,30	0,50	0,61
Fe	-	-	2,28	-
P	0,45	0,68	0,34	0,29
Zr	0,40	0,42	-	0,059
Ti	0,27	0,37	-	0,19
V	0,16	0,33	0,20	0,24
Si	-	-	1,58	2,68
Mo	-	0,08	0,15	-
Mn	-	0,19	-	-

Искровое плазменное спекание осуществляли при температуре 1400⁰С. Средний размер фракции порошка составлял 5 мкм. Плотность образца, определенная гидростатическим методом по ГОСТ 18898, составила 8,14 г/см³, что соответствовало относительной плотности компакта 93%. Отмечено повышенное

содержание примесей кальция и кислорода в сплаве, обусловленное особенностями метода получения сплава.

Таблица 7.6 – Химический и фазовый состав порошка Cr-20Ta-4W

Массовая доля, %					
Cr	Ta	W	Ca	Fe	Ni
основа	20,0	3,90	0,13	0,05	0,07
Газовый состав					
O	N	C		H	
0,144	0,0032	0,097		0,0102	
Фазовый состав					
Фаза	Стр. тип	% масс.	Периоды, нм		
Cr (тип α_2)	CI2/1	75	$a = 0,2887$		
TaCr ₂ (тип C15)	CF24/1	25	$a = 0,6960$		

Исследование размера зерна и твердости экспериментальных сплавов

Увеличение содержания в хромоникелевом сплаве вольфрама до 10,9% масс. при одновременном пропорциональном уменьшении содержания никеля с 33,0% масс. до 27,2% масс (сплав №4) приводит к измельчению ячеистой структуры (балл 5-6), соотношение α/γ фаз становится 70:30 (в сплаве X65НВФТ – 50:50) (таблица 7.7, рисунок 7.13а,б). Дальнейшее повышение содержания вольфрама до 15% масс. при снижении содержания никеля до 20,1% масс. (сплав №5) практически не меняет зернистость структуры (балл 5-6), однако приводит к значительному уменьшению толщины прослойки γ -фазы (рисунок 7.13в,г) - соотношение α/γ фаз - 90:10, а также к повышению твердости HV α -фазы при снижении твердости HV γ -фазы (таблица 7.7), что свидетельствует о преимущественной растворимости вольфрама в хrome.

При легирование сплава 10% масс вольфрама и 5,5% масс. тантала (сплав №6) увеличивается размер зерна α -фазы до 4-5 балла (таблица 7.7) - соотношение

α/γ фаз - 75:25, несмотря на снижение содержания никеля в сплаве до 17,74% масс. толщина прослоек γ -фазы увеличивается и в ней образуется интерметаллид Ta_3W_2 – ОЦК-решётка (структурный тип A2; пространственная группа Im3m; символ Пирсона cI2/1) и эвтектика, в состав которой входит этот интерметаллид (рисунок 7.13 д,е). Эвтектика характеризуется высокой твердостью – HV 0,01 = 1665±157- при определении твердости в углах отпечатка и по его граням образуются трещины (рисунок 7.14).

Таблица 7.7 – Структура, твердость (интегральная и структурных составляющих) экспериментальных сплавов

Сплав	Структура	Зерно, балл	Твердость, HV		
			сплав, HV2	фаз, HV0,01	
Сплав №4	Ячеистая: $\alpha Cr(Ni, W)$ -70%, прослойка по границам зерен $\gamma Ni(Cr, W)$ -30%	5-6	635±19	αCr	638±27
				γNi	1293±96
Сплав №5	Ячеистая: $\alpha Cr(Ni, W)$ -90%, прослойка $\gamma Ni(Cr, W)$ -10%, следы эвтектики [$\alpha+\gamma$] в γNi	5-6	697±21	αCr	890±33
				γNi	1075±115
				эвтектика	650±46
Сплав №6	Ячеистая: $\alpha Cr(Ni, Ta, W)$ -75%, прослойка $\gamma Ni(Cr, Ta, W)$ -20%, эвтектика [$\gamma+Ta_3W_2$] в γNi -5%	4-5	685±26	αCr	800±45
				γNi	1261±39
				эвтектика	1665±157
Сплав №7	Ячеистая: $\alpha Cr(Ni, W)$ -76%, прослойка $\gamma Ni(Cr, W)$ -13%, эвтектика [$\gamma+Ni_3Ta+NiTa_2$] в γNi -11%	7	724±20	αCr	808±73
				γNi	1328±244
				эвтектика	703±17

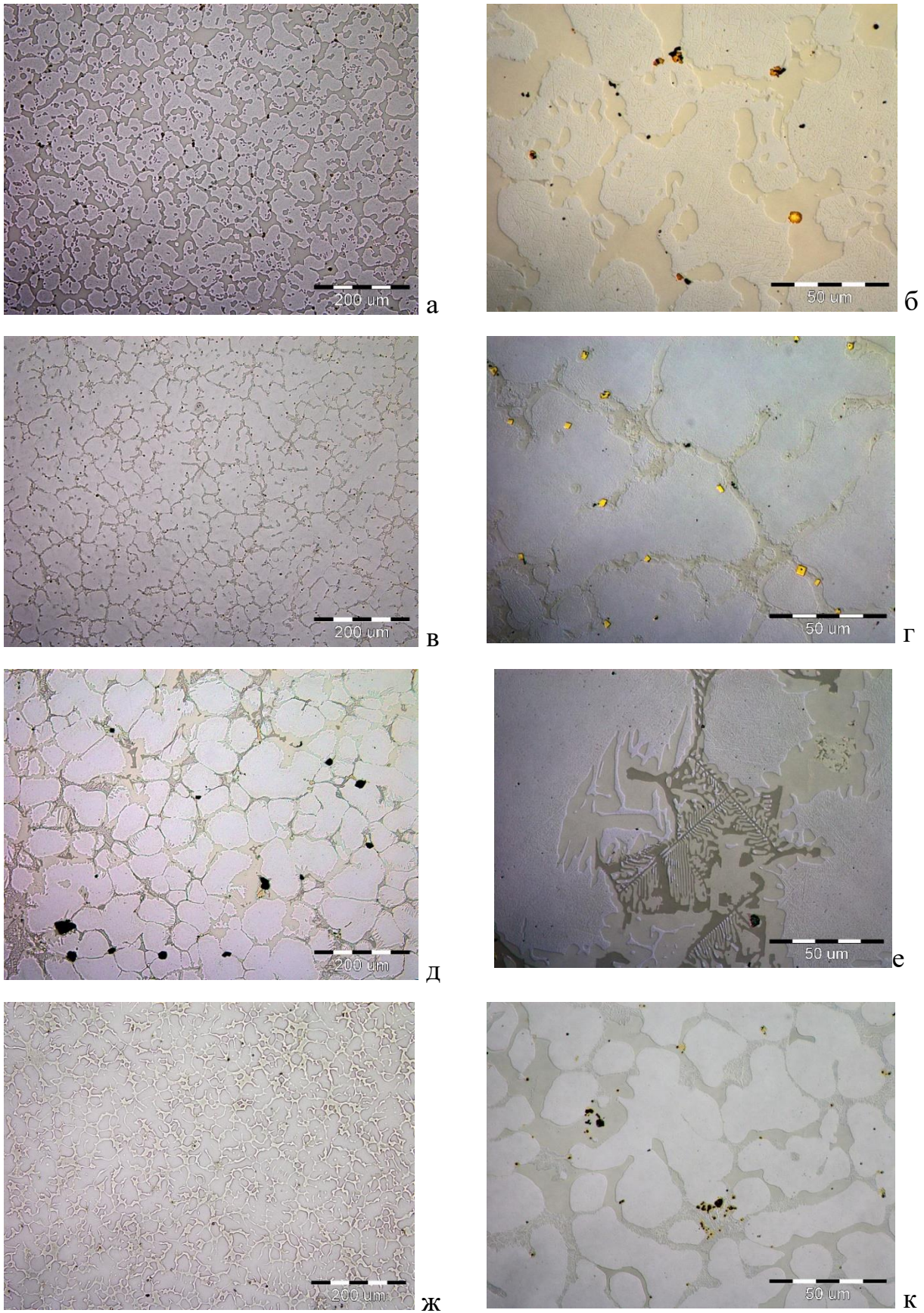


Рисунок 7.13 – Структура сплава 4 (а,б) сплава 5 (в,г), сплава 6 (д,е), сплава 7 (ж,к)

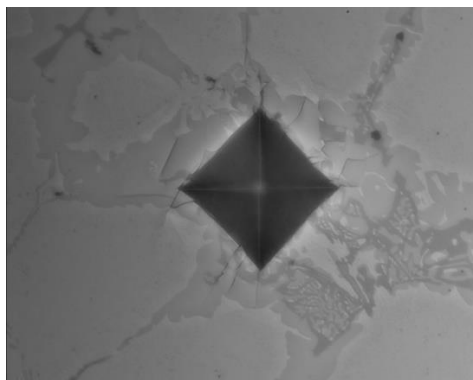


Рисунок 7.14 – Трещины в углах и по граням отпечатка при определении твердости эвтектики в сплаве №3.

Замена вольфрама на тантал в сплаве №7 (содержание тантала 14,71% масс., вольфрама – 2,48% масс., никеля – 16,78% масс.) снижает величину зерна α -фазы до 7 балла, соотношение α/γ фаз - 75:25, толщина прослойки γ фазы, содержащей эвтектику [γ +Ni₃Ta+NiTa₂], несколько уменьшается (рисунок 7.13ж,к). Твердость эвтектики снижается до HV 0,01 = 703±17 при увеличении интегральной твердости сплава HV0,2 = 724±20.

Сплав Cr-20Ta-4W (0,067моль Ta, 0,011моль W) состоит из двух фаз: твердого раствора тантала и вольфрам в хроме (тип α_2) – 75% и фазы Лавеса TaCr₂ (тип C15)-25%, что полностью соответствует тройной диаграмме состояния Cr-Ta-W (рисунок 7.15) [224].

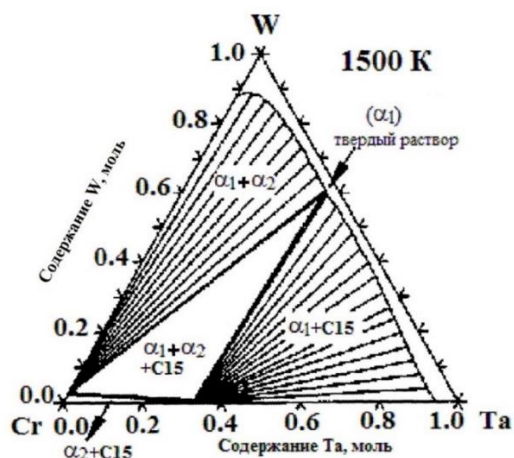


Рисунок 7.15 – Тройная диаграмма состояния Cr-Ta-W при температуре 1500К [224]

Оценка жаростойкости экспериментальных сплавов

Оценку жаростойкости экспериментальных сплавов выполняли по ГОСТ 6130, расчет показателей жаростойкости по ГОСТ 21910. Взвешивание образцов осуществляли на весах METTLER TOLEDO MS303S с точностью до 0,0001г.

Испытания проводили в печи «Накал» ПЛ 10/16 по режимам: температура 1300°C, выдержка 1 час + 1400°C, выдержка 1 час + 1500°C, выдержка 1 час, охлаждение с печью. Анализ внешнего вида и взвешивание образцов осуществляли после выдержки при заданной температуре.

После испытания на жаростойкость по режиму 1300°C, 1ч прирост массы сплавов Cr-Ni-W (сплавы №№ 4,5,6) практически одинаков и составляет около 0,3%, масса образца Cr-Ni-Ta-W (сплав №7) не изменилась, изменение массы образца Cr-20Ta-4W (сплав №8) несколько ниже – 0,269%; (таблица 7.8). На образцах сплавов №№ 4,5,6 наблюдали эрозию поверхности с образованием оксида Cr₂O₃ (рисунок 7.16 а,б,в). На поверхности сплавов №7 и №8 имеет место сплошное ровное покрытие оксида хрома (рисунок 7.16 г, д).

Таблица 7.8 – Изменение массы образцов после испытаний на жаростойкость

Режим	Сплав 4	Сплав 5	Сплав 6	Сплав 7	Сплав 8
1300 °С, 1ч	0,305%	0,299%	0,304%	0%	0,269%
1300 °С, 1ч + 1400 °С, 1ч	3,9 %	4,3 %	3,8%	0,2 %	-0,055 %
Σ	4,228 %	4,814 %	4,108%	0,2 %	0,213 %

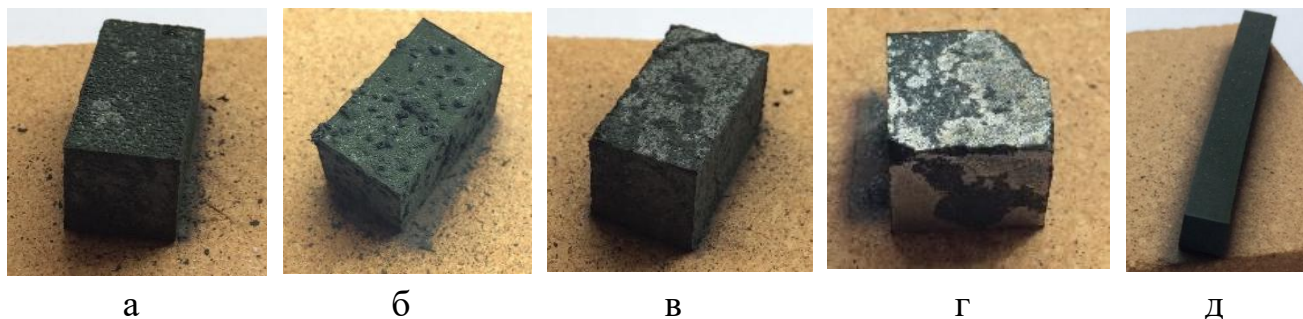


Рисунок 7.16 – Внешний вид образцов после испытаний на жаростойкость при температуре 1300 С: а - сплав №4, б - сплав №5, в - сплав №6, г - сплав №7, д – сплав №8

Испытания на жаростойкость при температуре 1400⁰С в течение 1ч показали увеличение интенсивности окисления и эрозии образцов 4-6 – прирост массы составил от 4,1 до 4,8% (см. таблицу 7.8, рисунок 7.17) Сплав №7 показал более эффективную жаростойкость – прирост массы составил 0,2%, а на образце сплава Cr-20Ta-4W(№8) зафиксирована небольшая (0,055%) потеря массы.

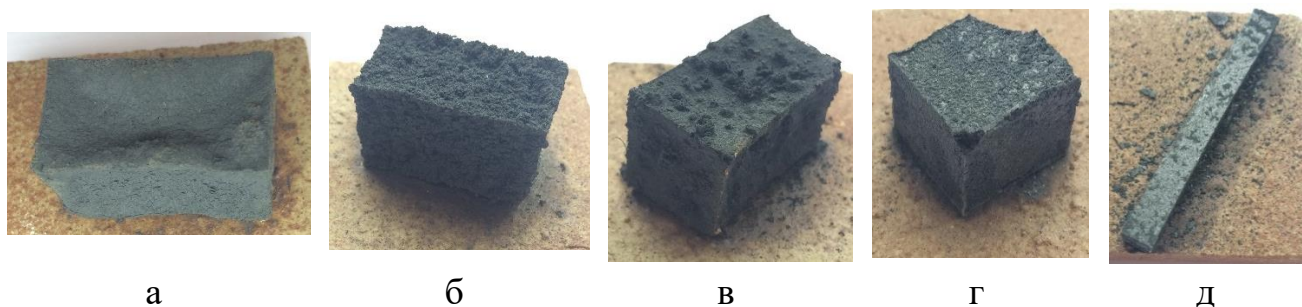


Рисунок 7.17 – Внешний вид образцов после испытаний на жаростойкость при температуре 1400 С: а - сплав №4, б - сплав №5, в - сплав №6, г - сплав №7, д – сплав №8

В ходе испытания на жаростойкость при температуре 1500⁰С образец сплава №7 полностью разрушился, что связано с образованием жидкой фазы Cr₂Ni, образец сплава №8 своей формы не потерял (рисунок 7.18).



Рисунок 7.18 – Внешний вид образца №8 после испытаний на жаростойкость при температуре 1500 С

Таким образом, частичная или полная замена никеля в сплавах на основе хрома танталом и вольфрамом существенно повышает его жаростойкость, по крайней мере, до температуры 1500⁰С.

7.4 Выводы

1. Проведена оценка влияния 4d и 5d переходных металлов на прочность основы и ГЗ в Cr и Ni. Установлено, что W, Ta, Nb, Mo, V, Si, B, Hf, Ti и Re оказывают положительное влияние на энергию когезии и укрепляют силы связи атомов в сплаве, Zr, Ir, Ge, Ni и Fe практически не влияют на силы связи атомов в сплаве, а Ce, Y, La являются легирующими элементами, которые ослабляют силы связи, разупрочняя сплавы хрома. Наибольшей склонностью к сегрегации на границах зерен из исследованных элементов (Zr, Hf, Ta, W, Nb, Ni и N) обладает азот, энергия сегрегации которого в 2-2.5 раза выше энергии сегрегации других элементов. Кроме того, уменьшение межатомной связи по ГЗ благодаря легированию может активировать скольжение ГЗ и способствовать деформации поликристаллической микроструктуры. Исходя из результатов расчетов такими полезными добавками в сплавы на основе хрома могут быть Hf, и Zr, так как они характеризуются тенденцией к выделению на ГЗ и снижению когезии ГЗ. Такой подход может предотвратить от охрупчивания ГЦК сплавы на основе тугоплавкого металла с мелкозернистой структурой.

2. Разработаны новые хромоникелевые сплавы с увеличенным содержанием вольфрама для повышения твердорастворного упрочнения и легированный малыми добавками (0,15Ta, 0,16 Nb) для упрочнения ГЗ. Показано, что увеличение содержания вольфрама в сплаве приводит к увеличению его прочностных характеристик, а легирование малыми добавками тантала и ниобия способствует повышению длительной прочности и сопротивлению ползучести хромоникелевого сплава при высоких температурах.

3. Экспериментально подтверждена возможность повышения жаростойкости при температуре эксплуатации до 1500 °С и жаропрочности сплавов системы Cr-Ta-W по сравнению с хромоникелевыми сплавами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена научно-техническая проблема, имеющая важное хозяйственное значение: модернизирован состав хромоникелевого сплава и создана комплексная технологии изготовления высококачественных полуфабрикатов для производства ответственных деталей ТКД стабилизации, ориентации и коррекции орбиты, и своевременного выполнения государственного заказа в комплектации ТКД космических аппаратов системы «ГЛОНАСС», геостационарных телекоммуникационных спутников «Экспресс», «Луч», «Sesat», спутников гидрометеорологического обеспечения «Электро» и стабильную работоспособность ТКД космических аппаратов в течение срока активного существования 7-15 лет.

Основные технологические принципы и подходы реализованы при разработке технологии и организации малотоннажного производства капиллярных трубок из высокохромистого никелевого сплава ХН50ВМТЮБ и импортозамещающего производства труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) повышенного качества в рамках межотраслевой кооперации ОАО «Композит», ОАО «ЭЛЕМАШТРУБПРОКАТ», АО «Металлургический завод «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ», АО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. академика В.П. Глушко», ООО «КОММЕТПРОМ». Опытные образцы продукции успешно выдержали стендовые испытания в составе ТКД ОКБ «Факел» (капиллярные трубки из сплава ХН50ВМТЮБ) и горячего тракта двигателей РД171 и РД191 (трубы из сплавов ХН77ТЮР и ХН43БМТЮ) ОАО «НПО «ЭНЕРГОМАШ им. академика В.П. Глушко».

На основе разработанных положений созданы новые сплавы для использования в ТКД нового поколения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Решена научно-техническая проблема, 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 термokatалитических двигателей и создания группировки космических аппаратов системы «ГЛОНАСС», геостационарных телекоммуникационных спутников «Экспресс», «Луч», спутников гидрометеорологического обеспечения «Электро», международных обязательств по оснащению зарубежных спутников «Sesat» и др.

2. 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 и размеру неметаллических включений. Электрошлаковый переплав с 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.

3. 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. На основании полученных закономерностей определены рациональные параметры обработки давлением хромоникелевого сплава Х65НВФТ: температура 1100-1220⁰С; скорость деформации менее 0,1с⁻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 ±0,1мм; отжиг и дегазацию слитка в капсуле в вакууме при степени разрежения 0,133Па и температуре 1100...1150⁰С, 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...1175⁰С со скоростью прессования менее 0,1 с⁻¹; повторный цикл подготовки к прессованию и горячее прессование на пруток диаметром (18-30) мм. Использование капсулы обеспечивает благоприятные условия 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 температуре с 6...10% до 18...23%.

5. Разработаны новые способы термической обработки сплава Х65НВФТ: закалка с температуры 1250-1320⁰С + старение при температуре 800-900⁰С, 8-16ч. обеспечивающая повышение жаростойкости сплава, и отжиг при температуре 900⁰С, с изотермической выдержкой в течение 16 ч. и последующим медленным (30-50⁰С/час) охлаждением до температуры 650-550⁰С для получения твердости, требуемой для механической обработки.

6. Установлены закономерности изменения структуры, свойств,

деформационного упрочнения и характера разрушения сплава Х65НВФТ в зависимости от режима термической обработки, количественная линейная зависимость между удельным приростом массы и временем циклического окисления при температуре 1100°C в течение 12...36 часов. Показано, что строение оксидного слоя зависит от исходной структуры сплава: минимальная величина окалины в первоначальный период окисления, развивающегося по параболическому закону, достигается для мелкозернистой структуры окисляемого сплава, минимальная скорость окисления, развивающегося по линейному закону, достигается за счет замедления диффузии кислорода для оксида, обладающего наибольшей плотностью (минимальной пористостью). Показана возможность и перспективность использования параметра Холломона для прогнозирования свойств сплава после тепловой выдержки.

7. Разработан рациональный режим обработки сплава Х65НВФТ резанием: скорость резания 30...40 м/мин, глубина резания t до 1,0 мм, подача S до 0,15 мм/об., при этом соотношение сил резания при скорости 30 м/мин составляет: $P_z: P_y: P_x = 3000:2800:1000$ Н, 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% масс. Применение сплава позволяет увеличить скорость резания до 40 м/мин и обеспечить шероховатость обрабатываемой поверхности $R_a = 1,93$ мкм.

8. 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 $\epsilon(\text{Cr})$, с повышенным содержанием хрома и азота, что способствует замедлению процесса диффузии хрома и его испарения в рабочее пространство ТКД.

9. На металлургическом участке ОАО «Композит» осуществлена модернизация оборудования и организовано малотоннажное производство прутков Ø18-28мм из сплава Х65НВФТ, обеспечивающее регулярные поставки продукции в соответствии с государственной программой производства ТКД.

10. Основные технологические принципы и подходы использованы при разработке технологии и организации малотоннажного производства капиллярных трубок Ø1,43xØвн.0,975 мм, Ø1,2xØвн.0,8 мм, Ø1,0xØ вн.0,6мм и Ø0,5xØ вн.0,18мм из высокохромистого никелевого сплава ХН50ВМТЮБ, а также импортозамещающего производства труб из жаропрочных сплавов ХН77ТЮР-ВД (Ø80x5мм) и ХН43БМТЮ-ВД(ИД) (Ø38x3мм и Ø16x2мм) повышенного качества в рамках межотраслевой кооперации. Капиллярные трубки из сплава ХН50ВМТЮБ 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.

11. Предложены теоретически обоснованные подходы создания нового сплава: увеличение прочностных свойств сплава за счет увеличения содержания вольфрама до (5-10 масс. %) в твердом растворе хрома, повышение жаропрочности за счет увеличения температуры плавления и упрочнения сплава дисперсной фазой Cr₂Ta при замене никеля на тантал, улучшение пластических характеристик сплава за счет малого легирования гафнием и цирконием. Разработаны составы новых сплавов на основе хрома: модернизированного Х65НВФТ с уточненным содержанием никеля до 31 – 33% (патент №2557438); повышенным содержанием вольфрама (патент № 2570608) и дополнительно легированного добавками Ta, Zr, Hf, Nb (патент № 2620405).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хаузнер, Г.Г. Требования к материалам для космической техники / Г.Г. Хаузнер, В. Волковиц // Тугоплавкие металлические материалы для космической техники/ Пер. с англ. и нем. Ю.В. Ефимова [и др.]– М.: Мир, 1966. - С.9-30.
- 2 Савицкий, Е.М. Предисловие к русскому изданию / Е.М. Савицкий// Тугоплавкие металлические материалы для космической техники / Пер. с англ. и нем. Ю.В. Ефимова [и др.]– М.: Мир, 1966. - С. 5-8.
- 3 Аулт, Г.М. Требования к высокотемпературным материалам для космических кораблей/ Г.М. Аулт //Жаропрочные материалы / Пер. с англ. А.С. Соболева и Ф.С. Новика. - М.: Металлургия, 1969.-С. 41-65.
- 4 Гарынин, И.В. Перспективы разработок конструкционных материалов на основе тугоплавких металлов и соединений / И.В. Гарынин, Г.С. Бурханов, Б.В. Фармаковский // Вопросы материаловедения, 2012. - №2 (70). - С. 5-15.
- 5 Воронин, Г.М. Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники / Г.М. Воронин, С.Т. Кишкин, И.О. Панасюк, В.Н. Подъячев, Е.В. Сивакова // Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков. – М.: ВИАМ,1994. - с.264-273.
- 6 Ракитский, А.Н. Успехи в разработке конструкционных сплавов на основе хрома. Возможности и ограничения/ А.Н. Ракитский, В.И. Трефилов // Конструкционные сплавы хрома. -Киев: Наукова думка, 1986, С. 5-32.
- 7 Захаров, А.М. Хрома сплавы/ А.М. Захаров// Химическая энциклопедия в пяти томах / гл. ред. И.Л. Кнунянц.- М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.-т.5. - С.313.
- 8 Панасюк, И.О. Хромовые сплавы / И.О. Панасюк // Большая Советская энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1969-1978 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.bse.sci.lib.com>.

- 9 Панасюк, И.О. Хром и его сплавы: обзор зарубежной и некоторой отечественной литературы за 1950-1960гг./ И.О. Панасюк. - М.: ОНТИ, 1961. - 40с.
- 10 Материалы в машиностроении. Справочник в 5 т., т.3. Специальные стали и сплавы / под ред. Ф.Ф. Химушина. - М.: Машиностроение, 1968. - 448 с.
- 11 История авиационного материаловедения. ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / под общ. ред. Е.Н. Каблова. – М.: Наука, 2007. - 544с.
- 12 Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – 2-е изд. – М.: Metallurgy, 1981. - 416с.
- 13 Карсанов, Г.В. Исследование структурного состояния и механических свойств двухфазного хромоникелевого сплава / Г.В. Карсанов, Г.Г. Курдюмова, Ю.В. Мильман, Ю.Н. Пономарев, Г.Ф. Саржан, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов, Т.П. Хазанова, В.Г. Юшко// Физика и химия обработки материалов. - 1971. - №5. - С. 67-74.
- 14 Карсанов, Г.В. Высокопластичный сплав на основе хрома / Г.В. Карсанов, И.О. Панасюк, А.Н. Ракицкий // Жаропрочные и тугоплавкие сплавы. - М.: ВИЛС, 1977/- вып.3/- С. 173-181.
- 15 Пономарев, Ю.Н. Механические свойства листов из сплава ВХ4А/ Ю.Н. Пономарев, Г.В. Карсанов // Жаропрочные и тугоплавкие сплавы. - М.: ВИЛС, 1977/- вып.3/-С. 196-201.
- 16 Салли, А. Хром / А. Салли, Э. Брендз. - М.: Metallurgy, 1971. - 360с.
- 17 Клопп, У.Д. Сплавы на основе хрома/ Ч. Симс, В. Хагель Жаропрочные сплавы // пер. с англ. Под ред. Е.М. Савицкого. - М.: Metallurgy, 1976. - С.166-186.
- 18 Симс, Ч.Т. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. / Ч.Т. Симс, Н.С. Столофф, У.К. Хагель // Перевод с англ. Под ред. Р.Е. Шалина. -М. Metallurgy, 1995. - кн. 1. - 384 с.; кн. 2.- 369 с.

- 19 Brady, M.P. Intermetallic Reinforced Cr Alloys for High-Temperature Use/ M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu // *Materials at high temperatures*, 1999.-vol.16.-№4.-pp.189–193.
- 20 Brady, M.P. Effects of Fe on the Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Cr₂Ta Laves Phase Reinforced Cr / M.P. Brady, C.T. Liu, J.H. Zhu, P.F. Tortorelli, and L.R. Walker // *Scripta Materialia*, 2005.-Vol.52.-№ 9.-pp 815-819.
- 21 Liu, C.T Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloy/ C.T. Liu, J.H. Zhu, M.P. Brady, C.G. McKamey, L.M. Pike // *Intermetallics*, 2000.- v8.-pp.1119-1129.
- 22 Ono, N. Formation and Stability of a Nitride with the structure of Beta Manganese in Ni-Cr-N Ternary System/ N. ONO, M.Rfjihara, M. Kikuchi // *Metallurgical Transaction A*.-1992.-v.23A.- pp. 1389-1393.
- 23 Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы хром-никель-азот/ Б.И.Леонович, К.С.Гусинская // *Вестник ЮУрГУ*. - 2010. - №13.- С. 14-18.
- 24 Перепелкин, А.В. Исследование особенностей механизма деформации и разрушения двухфазного хромоникелевого сплава ВХ-4 / А.В. Перепелкин, Г.Ф. Саржан, С.А. Фирстов, Г.Г. Курдюмова // *Физика металлов и металловедение*. - 1979. -том 48. – вып.3. - С. 588-593.
- 25 Савицкий, Е.М. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. - М.: Наука, 1967. -323с.
- 26 Reed, R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications / R.C. Reed. - New York: Cambridge University Press, 2006.-372 p.
- 27 Kittel, C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel // 7th ed.- New York: Wiley, 1996. - 689p.
- 28 Brooks M. S. S. Exchange integral matrices and cohesive energies of transition metal atoms / M.S.S. Brooks, B. Johanson // *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1983.- v. 13.-pp. L197–L202.
- 29 Rice, J.R. Embrittlement of Interfaces by Solute Segregation/ J.R. Rice, J.S. Wang // *Materials Science and Engineering A*: 1989.- v. 107.- pp. 23-40.

30 Mishin Yu. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties/ Yu. Mishin, M. Asta, J. Li // Acta Materialia, 2010. V. 58. P. 1117–1151

31 ФГУП «ОКБ «Факел» [Электронный ресурс]/ Термокаталитические двигатели. - Режим доступа: <http://www/fakel-russia.com/production/tkd>.

32 Вертаков Н.М. Создание и модернизация ГНС «ГЛОНАСС» – стимул к разработке и совершенствованию гидразиновых двигателей и двигательных установок // Новости космонавтики [Электронный ресурс]/ Двигатели ОКБ «Факел». - Режим доступа: <http://novosti-kosmonavtiki.ru>.

33 Федеральная целевая программа «Поддержание, развитие и использование системы ГЛОНАСС на 2012 - 2020 годы», утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 3 марта 2012 года №189 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.federalbook.ru/ОРК-9/V/Glonass.pdf>

34 История создания и перспективы развития космической навигации в России/ Н.А. Тестоедов, В.Е. Косенко, С.В. Сторожев [и др.] // Исследования наукограда. - 2013. -№2. - С.3-15.

35 Нестеренко А.Н., Солодова С.В. Перспективные монотопливные термокаталитические двигатели // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. - 2008.- №5.- С. 80-84.

36 Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов / А.Ф. Белов., Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков [и др.]/ Под ред. акад. Белова А.Ф., докт. техн. наук, проф. Николенко В.В.- М.: Металлургия, 1989. -368 с.

37 Корнилов Н.Н. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. - М.: Изд. Академии наук СССР, 1961. - 516с.

38 Navier C. L. M. Experiens sur la resistance de divers substances a la rupture cause par une tencion longitudinale / C. L. M. Navier // Annales de chimie et de physique, 1826. - v33. - pp. 228 – 229.

- 39 Vicat L. J. Note sur l'allongement progresiff du fil de soumis a divers tensions / L. J. Vicat // Annales des ponts et chaussées, 1834.- pp. 40-44
- 40 Екобори, Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел/ Т. Екобори // Пер. с англ. К.С. Чернявского. -М.: Металлургия,1971.-264 с.
- 41 Физическое металловедение. Т.3. Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. - М.: Мир, 1968. - 484 с.
- 42 Мак Лин, Д. Механические свойства металлов/Д. Мак Лин. Пер.с англ. Л.И. Миркина. -М.: Металлургия, 1965. - 432 с.
- 43 Золотаревский, В.С. Механические испытания и свойства металлов / В.С. Золотаревский. - Изд. 3. - М.: МИСИС, 1998. - 400 с.
- 44 Штремель, М.А. Прочность сплавов. В 2 кн. Часть 2. Деформация: моногр. / М.А. Штремель. -М.: МИСиС, 1997. -527с.
- 45 Штремель, М.А. Разрушение. В 2 кн. Кн.2 Разрушение структур: моногр. / М.А. Штремель. -М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. - 976с.
- 46 Арзамасов, Б.Н. Материаловедение/ Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин [и др.]. Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. -8-е изд.- М. Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. -648 с.
- 47 Розенберг, В.М. Ползучесть материалов / В.М. Розенберг // Физическая энциклопедия. В 5-ти томах. Гл. ред. А.М. Прохоров. - М.: Советская энциклопедия, 1994. - т.4. - С.10-13.
- 48 Бернштейн, М.Л. Структура и механические свойства металлов / М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. - М.: Металлургия. -472 с.
- 49 Ван Флек, Л. Теоретическое и прикладное материаловедение/ Л. Ван Флек. Пер. с англ. О.А. Алексеева. - М.: Атомиздат, 1975. - 472 с.
- 50 Шульце, Г. Металлофизика/ Г. Шульце. - М.: Мир, 1971. -503 с.
- 51 Бернштейн, С.З. Свойства и строение металлических сплавов/ С.З. Бернштейн, М.Л. Бернштейн. - М.: Металлургия, 1971. - 498 с.

- 52 Свойства элементов. Справочник/ Под общ. Ред. М.Е. Дрица. –М: Металлургия, 1983. - 671 с.
- 53 Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. - М. Металлургия, 1977. - 647 с.
- 54 Фридман, Я.Б. Механические свойства металлов/ Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1972. -Т. 1 Деформация и разрушение. - 472 с.
- 55 Фридман, Я.Б. Механические свойства металлов/ Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1972. -Т.2 Механическое испытание конструкций на прочность. - 368 с.
- 56 Химушин, Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф.Ф. Химушин. - М.: Металлургия, 1969. - 752с.
- 57 Масленков, С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочник/ С.Б. Масленков. - М. Металлургия, 1988. - 191с.
- 58 Справочник по редким металлам / Пер. с англ. под ред. В.Е. Плющева, 1965. - М.: Мир. - 922с.
- 59 Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В. Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
- 60 Конструкционные материалы. Справочник /Под. ред. Б.Н. Арзамасова. - М. Машиностроение. - 687 с.
- 61 Основы теории тепловых ракетных двигателей. Теория, расчет и проектирование: учебник/ А.А. Дорофеев– 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 571с.
- 62 Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс //Пер. с англ. В.А. Алексеева. -2-е изд. - М.: Металлургия, 1965. -428с.
- 63 Масленков, С. Б. Легирование и термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов/ С. Б. Масленков // Металловедение и термическая обработка стали. Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. - Т.2. Основы термической обработки. - М.: Металлургия, 1983.- С. 329 – 340.

- 64 Тумарев, А.С., Механизм окисления сплавов никеля с хромом / А.С. Тумарев, Л.В. Панюшин, А.В. Гуц // Изв. вузов. Черная металлургия, 1963. - №3. - С.26-33.
- 65 Amano, T. High temperature oxidation of Ni-Cr alloys / T. Amano, O. Momose // High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 1992.- pp.111-114.
- 66 Каблов, Д.Е. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ / Д.Е. Каблов, Е.Б. Чабина, В.В Сидоров., П.Г. Мин // Металловедение и термическая обработка металлов, 2013. - №8. -С. 3-7.
- 67 Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник / Р. С. Амбарцумян [и др.]; под ред. А. Т. Туманова, К. И. Портного. - М.: Машиностроение, 1967. - 392 с.
- 68 Панасюк, И.О. Хромовые сплавы // Энциклопедия современной техники. Конструкционные материалы, под ред. А.Т. Туманова, т. 3, М.: Советская энциклопедия, 1965. - С.423-424.
- 69 Сварка и свариваемые материалы. Справочник в 3 т, т.1 Свариваемость материалов/ под. Ред Э.Л. Макарова, 1991. - М.: Металлургия.- 528с.
- 70 Сплавы хромовые и высокохромистые. Марки. Технические условия ТУ 1-809-321-87. - М.: ВИЛС, 1987. - 4с.
- 71 Панасюк, И.О. Вопросы технологии изготовления и эксплуатации изделий новой техники из сплава хрома. Свойства и применение сплавов хрома / И.О. Панасюк, Г.М. Воронин, О.А. Баранова // Конструкционные сплавы хрома: Сб. науч. тр. / Редкол.: В.И. Трефилов (отв. ред.) и др.- Киев, Наукова думка, 1986. - С.76-81.
- 72 Тугоплавкие металлы и сплавы/ под ред. Г.С. Бурханова и Ю.В. Ефимова .- М.: Металлургия, 1986.- 352с.
- 73 Тугоплавкие металлы и сплавы / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов, Г.С. Поварова, [и др.]. – М.: Металлургия, 1963. – 352с.

- 74 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т.2/ Под общ.ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1997. - 1024с.
- 75 Cr-base alloy excellent in balance between strength and ductility at high temperature, United States Patent 7,037,467, US Cl. 75/134F, Int.Cl. C22c 19/00 / Abiko Kenji, Japan Science and Technology Corporation, 02.05.2001.
- 76 Kanou, G. Mechanical properties of a High-Purity 60 mass% Cr-Fe Alloy / G. Kanou, N. Harima, S. Takaki, K. Abiko // Materials Transaction, JIM, 2000.- Vol.41.- №1.- pp.197-202.
- 77 Isozaki, S. Role of Tungsten in the Mechanical Properties of a High-Purity Fe-50mass% Cr Alloy at 293-773 K / S. Isozaki, K. Abiko // Materials Transaction, JIM, 2000.- Vol.41.-№1.- pp.194-196.
- 78 Сплав на основе хрома, А.с. 1756371 СССР, МПК С22с 27/06 / П.М. Василюк, Л.И. Бутренко, В.С. Гаврилюк, Тернопольский фил. Львовского политех. ин-та. - №4850372/02, заявл.30.05.90, опубл. 23.08.92, Бюл. №31.
- 79 Сплав на основе хрома, пат. 1475177 РФ, МПК С22с 27/06 / В.К. Кондратьев, А.П. Квартальнов, Ю.А. Петров, В.Л. Крохин, ОКБ ИВТ АН СССР. - №4373384/02, заявл. 01.02.1988, опубл. 27.08.1996, изв. Бюл. №16, 1997.
- 80 Massalski, T.V. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.V. Massalski. - Materials Park, OH: ASM International, 1990.-3589p.
- 81 Bhowmik, A Microstructure and Mechanical Properties of two-phase Cr-Cr₂Ta alloys/ A. Bhowmik, H.J.Stone // Metallurgical and materials transactions A, 2012.- vol. 43A.- pp. 3283-3292.
- 82 Bhowmik, A. Microstructural evolution and interfacial crystallography in Cr-Cr₂Ta/ A. Bhowmik, K.M. Knowless, H.J. Stone // Intermetallics, 2012.- v.31.- pp.34-47.
- 83 Brady, M.P. Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites/ M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Intermetallics, 2000.-v. 8.- pp.1111-1118.

84 Алфинцева, Р.А. Исследование и разработка двойных эвтектических сплавов хрома с карбидами и боридами ниобия и тантала/ Р.А. Алфинцева [и др.] // Конструкционные сплавы хрома: Сб. науч. тр. / Редкол.: В.И. Трефилов (отв. ред.) [и др.]. - Киев, Наукова думка, 1986. - С.59-66.

85 Сплав на основе хрома, А.с. 1475177 СССР, МПК С22с 27/00 / Г.В. Карсанов, Т.П. Хазанова, В.С. Золоторевский, А.Г. Фридман [и др.]. - №1735059/22, заявл. 06.01.1972, опубл. 15.11.1974, Бюл. №6.

86 Сплав на основе хрома, А.с. 556192 СССР, МПК С22с 27/06 / В.Н. Гриднев, Л.Н. Ларииков, А.П. Рудой, Л.М. Бакланова, Инст. металлофизики АН УССР. - №2150367/02, заявл. 25.06.1975, опубл. 30.04.1977, Бюл. №16.

87 Сплав на основе хрома, А.с. 556192 СССР, МПК С22с 27/06 / В.Н. Гриднев, Л.Н. Ларииков, А.П. Рудой, Л.М. Бакланова, Инст. металлофизики АН УССР. - №2165760/01, заявл. 12.08.1975, опубл. 25.10.1976, Бюл. №39.

88 Савицкий, Е.М. Сплавы редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В.Буров, И.А. Маркова, О.П. Наумкин. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.- 268с.

89 Kohn, W. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review.- 1965.- 140(4A).- pp. A1133--A1138.

90 Свечников, В.Н. Особенности диаграммы равновесия и выделения в системе Cr -Ni / В.Н. Свечников, В.М. Пан // Вопросы физики металлов и металловедения, 1962. - №15. - С. 164-178.

91 Саржан, Г.Ф. Изучение распада пересыщенного твердого раствора на основе хрома в системе Cr-Ni / Г.Ф. Саржан, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов // Физика металлов и материаловедение. - 1971. – том 31. - вып.2. - С. 294-298.

92 Landolt-Bornstein. Ternary Alloy Systems Phase Diagramm, Crystallographic and Thermodynamic Data. Group IV Physical Chemistry Vol.11, part 3 / MSIT, Materials Science International Team. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.- 583 p.

93 Прутки прессованные из сплавов ВХ4, ВХ4Ш, ВХ4А. Технические условия ТУ 1-809-358-79. - М.: ВИЛС, 1979. - 5с.

94 Конструкционные материалы. Энциклопедия современной техники / гл.ред. А.Т. Туманов. - М.: Советская энциклопедия, т.3. - 1965. - 528с.

95 Панасюк, И.О. Выплавка сплавов хрома в вакууме / И.О. Панасюк, Г.М. Воронин, В.С. Фирсов // Конструкционные сплавы хрома. Металлургия: Сб. науч. тр. / Редкол.: В.И. Трефилов (отв. ред.) [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1988. - С.105-107.

96 Воронин, Г.М. Влияние некоторых металлургических факторов на механические свойства хромовых сплавов / Г.М. Воронин // Жаропрочные и тугоплавкие сплавы. М.: ВИЛС, 1977, вып.3, с. 219-223.

97 Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ». 1932-2002 / Юбилейный научно-технический сборник // Под общей редакцией Е.Н. Каблова. – М.: Изд. ВИАМ, МИСИС, 2002. -426 с.

98 Каблов, Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей/ Е.Н. Каблов. - М.: МИСиС, 2001. -632с.

99 Кононов, С. А. Структура и механические свойства гранулированного сплава ЭП741НП, полученного по технологии, включающей горячее изостатическое прессование и обработку давлением / С.А. Кононов, А.С. Перевозов, Б.А. Колачев // Металлы, 2007. -№5. - С. 86-89.

100 Razumovskiy, V.I. First-principles-aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion / V.I. Razumovskiy, A.Y. Lozovoi, I.M. Razumovskii // Acta Materialia, 2015.- v. 82.- p.369-377.

101 Разумовский, В.И. Исследование влияния химического состава на свойства жаропрочных никелевых сплавов методами электронной теории/ В.И. Разумовский, А.Г. Береснев, И.М. Разумовский, В.Н. Бутрим, А.И. Логачева // Конструкции из композиционных материалов, 2011.- № 4.- С. 71-76.

102 Razumovskii, I.M. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations / I.M. Razumovskii, A.V. Ruban, V.I. Razumovskiy, A.V. Logunov, V.N. Larionov, O.G. Ospennikova, V.A. Poklad, B. Johansson, *Material Science Engineering A*, 2008.-v. 497.-p. 18-24.

103 Razumovskiy, V. I. Analysis of the alloying system in Ni-base superalloys based on ab initio study of impurity segregation to Ni grain boundary / V. I. Razumovskiy, A. Y. Lozovoi, I. M. Razumovskii, A. V. Ruban // *Advanced Materials Research*, 2011.-v. 278. - p. 192–197.

104 Береснев, А.Г. Развитие теории легирования для создания нового поколения жаропрочных никелевых сплавов, получаемых методами порошковой металлургии / А.Г. Береснев, В.И. Разумовский, А.Ю. Лозовой, А.И. Логачева, И.М. Разумовский // *Технология легких сплавов*, 2012. - №2. - с.52-61.

105 Береснев, А.Г. Жаропрочный гранулированный сплав на основе никеля / А.Г. Береснев, А.В. Логунов, А.И. Логачева, П.В.Таран, А.В. Логачев, И.М. Разумовский // пат. RU2386714-C1, С22С 19/05; заявл. 25.12.2008 № 2008151168/02; опубл. 20.04.2010, бюл. № 11.

106 Логачев, И.А. Разработка теоретической процедуры оценки сбалансированности химического состава жаропрочного титанового сплава нового поколения и создание на этой основе методики оптимизации составов титановых сплавов / И.А. Логачев, В.И. Разумовский, И.М. Разумовский, К.Л. Косырев, А.И. Логачёва // *Титан*, 2012. - №4. - С. 27-31.

107 Береснев, А.Г. Жаропрочный титановый сплав / А.Г. Береснев, В.И. Кобелева, А.В. Логунов, А.И. Логачева, А.В. Логачев, И.М. Разумовский, В.С. Соколов // пат. RU2396366-C1, С22С 14/00; заявл. 02.03.2010 № 2009107424/02; опубл. 10.08.2010, бюл. № 22.

108 Разумовский, В.И. Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах / В.И. Разумовский, Ю.Х. Векилов, И.М. Разумовский, А.В. Рубан, В.Н. Бутрим, В.Н. Мироненко // *Физика твердого тела*, 2011. - т. 53. - вып.11. - с. 2081-2085.

109 Razumovskiy, V. I. The effect of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminium alloys: An ab initio study. / V. I. Razumovskiy, I.M. Razumovskii, V.N. Butrim, A.V. Ruban, Yu.Kh. Vekilov // *Advanced Materials Research*, 2012.- v. 409/- p. 417-422.

110 Razumovskiy, V. I. The influence of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminum alloys: ab initio study / V. I. Razumovskiy, A.V. Ruban, I.M. Razumovskii, A.Y. Lozovoi, Yu.Kh. Vekilov, V.N. Butrim // *Scripta Materiale*, 2011.-v.65.- p. 926-929.

111 Логунов, А.В. Теоретический анализ системы легирования и разработка новых жаропрочных никелевых сплавов / А.В. Логунов, И.М. Разумовский, Г.Б. Строганов [и др.] // *Доклады Академии наук*, 2008. - Т. 421, №5. - С. 621-624.

112 Ракицкий, А.Н. Возможности и технологии выплавки пластичных малолегированных сплавов хрома. / А.Н. Ракицкий // *Конструкционные сплавы хрома: Сб. науч. тр. / Редкол.: В.И. Трефилов (отв. ред.) и др.- Киев, Наукова думка, 1986. - С.82-98.*

113 Поволоцкий, Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, М.А Рысс, А.И. Строганов, М.А. Ярцев // *Учебник для вузов. Изд. 2-е, переработ. и доп.– М.: Металлургия, 2008г.– 568с.*

114 Способ выплавки высокохромистого никелевого сплава. Пат. 2070228 Российская Федерация, МПК С21С 5/52. / Богданов С.В.; Сисев А.А.; Ольхович Ю.В. и др., Электрометаллургический завод "Электросталь" им. И.Ф.Тевосяна. - опубл. 10.12.1996.

115 Пономарев, Ю.Н. Исследование некоторых параметров и разработка технологии индукционной и вакуумной дуговой выплавки высоколегированных хромовых сплавов ВХ4 и ВХ4А. Дис. ... канд.техн. наук 05.323/ Ю.Н. Пономарев. ВИЛС. - М.,1970. -33с.

116 Пономарев, Ю.Н. Исследование процесса выплавки слитков из хромового сплава ВХ4 в индукционных и дуговых печах / Ю.Н. Пономарев, Г.В.

Карсанов, Л.М. Довгяйло, К.С. Туманская // Тугоплавкие и жаропрочные сплавы. - М.: Металлургия, 1968. - С. 25-33.

117 Ракицкий, А.Н. Газонасыщение сплавов хрома при плавке и разработка способов его уменьшения / А.Н. Ракицкий и др. // Конструкционные сплавы хрома. Металлургия: Сб. науч. тр. / Редкол.: В.И. Трефилов (отв. ред.) и др. - Киев, Наукова думка, 1988. - С.107-116.

118 Тигли керамические для индукционной плавки металлов и сплавов. Технические условия ТУ 1501-159-11773998-2014. - М.: Бакор, 2014.

119 Пенокерамика [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://ekokataliz.ru/penomaterialyi/penokeramika>.

120 Ткачев, С.Д. Выплавка хрома в вакууме / С.Д. Ткачев // Свойства тугоплавких металлов и их сплавов. – М.: ОНТИ, 1963. – С. 63-71))

121 Шульга, А.В. Вакуумная индукционная плавка/ А.В. Шульга. - М.: НИЯУ МИФИ, 2010. - 64с.

122 Тихоновский, А.Л. Рафинирование металлов и сплавов методом электронно-лучевой плавки / А.Л. Тихоновский, А.А. Тур // под ред. Б.Е. Патона. – Киев: Наук. думка, 1984. – 272с.

123 Беленький, В.Я., Электронно-лучевая, лазерная и ионно-лучевая обработка материалов / В.Я. Беленький, В.М. Язовских. - Пермь: ПГТУ, 1995. -75с.

124 Каринский, В.Н. Плазменная дуговая плавка жаропрочных сплавов/ В.Н. Каринский, Е.Н. Морозов, Г.М. Раковщик // Тугоплавкие и жаропрочные сплавы. - М.: Металлургия, 1968. - С.11-14.

125 Латаш, Ю.В. Электрошлаковый переплав / Ю.В. Латаш, Б.И. Медовар. – М.: Металлургия, 1970. – 240 с.

126 Чуманов, В.И. Технология электрошлакового переплава/ Учеб. пособие: [Для вузов по металлург. специальностям] / Чуманов В. И. - Челябинск: изд. ЮУрГУ, 1999. – 243 с.

127 Левков, Л.Я. Исследование влияния скорости наплавления на качество полых стальных заготовок электрошлаковой выплавки / Л.Я. Левков, Д.А.

Шурыгин, С.В. Орлов, Ю.Н. Кригер, А.В. Лазукин, Г.А. Дудка, А.С. Лесунов, А.С. Ронжин // *Металлург.* - 2014. - №8. - С.72-77.

128 Клюев М.М. *Металлургия электрошлакового переплава* / М.М. Клюев, А.Ф. Каблуковский. - М.: *Металлургия.* - 1969. - 259 с.

129 Волохонский, Л.А. *Электрошлаковый переплав на переменном токе пониженной частоты* / Л. А. Волохонский, В.Б. Гуткин, А.А. Шарапов и др. // *Теория металлургических процессов.* - М.: *Металлургия.* - 1977. - № 4. - С.57 – 62

130 Дуб В.С. *Процессы последовательного наплавления как способы получения композитов различных классов* / В.С. Дуб, Л.Я. Левков, Д.А Шурыгин., А.В. Лазукин // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 3-7 октября 2016 г./ *Сборник материалов.* – М: ИМЕТ РАН, 2016. - С.128-129

131 Глебов, А.Г. *Электрошлаковый переплав* / А.Г. Глебов, Е.И. Машкевич. – М.: *Металлургия,* 2010. – 343 с.

132 Дуб, В.С. *Основные положения технологии производства заготовок из высокохромистых жаропрочных сталей для энергоустановок суперсверхкритических параметров* / В.С. Дуб, А.В. Дуб, В.А. Дурынин, Э.Ю. Колпишон, А.П. Куликов, Л.Я. Левков [и др.] // *Тяжелое машиностроение,* 2012. - №7. -С.28-34.

133 Дуб, А.В. *Электрошлаковый переплав – способ кардинального повышения качества и свойств ответственных изделий в современном машиностроении. Технические требования и новые решения* / А.В. Дуб, В.С. Дуб., Ю.Н. Кригер, Л.Я. Левков [и др.] // *Тяжелое машиностроение,* 2012. - №6. -С. 2-6.

134 Chang, L-Z. *Effect of low-frequency AC power supply during electroslag remelting on qualities of alloy steel* / L-Z. Chang, X. Shi, H. Yang, Z. Li // *Journal of Iron and Steel Research, International.* – 2009. - № 16. - p.7-11.

135 Paar, A. *Effect of Electrical Parameters on Type and Content of Non-Metallic Inclusions after Electro-Slag-Remelting* / A. Paar, R. Schneider, P. Zeller, G.

Reiter, S. Paul, P. Würzinger // *Steel Research International*. – 2014. - v.85.-№ 4.- p. 570-578.

136 Левков, Л.Я. Теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими процессами при электрошлаковом переплаве, определяющие качество ответственных изделий: автореф. дис. ...д-ра. техн. наук: 05.16.02/ Л.Я. Левков. -М.: АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 2015. - 45с.

137 Шурыгин Д.А. Качество и свойства изделий из 9-12%-ных хромистых сталей для энергетического оборудования с суперсверхкритическими параметрами пара: дис. ... канд. техн. наук 05.16.02/ Д.А. Шурыгин/ -М.: АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 2016. -169с.

138 Погодина-Алексеева К. М. *Металловедение и термическая обработка: учеб. пособие для вузов / К. М. Погодина- Алексеева. - М.: Высшая школа, 1966. - 228 с*

139 *Свойства тугоплавких металлов и сплавов / Пер. с англ. Захарова А.М., Царева Г.Л. // Под редакцией Савицкого Е.М.- М.: Металлургия. -1968. - 328с.*

140 Parry P.J., Bridges P.J., Taylor V.A. *New Approach to the Workability of Nickel-Chromium Alloys Containing 35-70% Chromium. Journal of the Institute of Metals.*, 1969, v.97, №12, p. 373-381.

141 Карсанов, Г.В. Изменение структуры и механических свойств двухфазного сплава ВХ4 в процессе пластической деформации / Г.В. Карсанов, Г.Г. Курдюмова, Ю.В. Мильман, Г.Ф. Саржан, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов, Т.П. Хазанова // *Физика и химия обработки материалов*, 1975. - №6. - С. 77-82.

142 Карсанов, Г.В. Способ термомеханической обработки конструкционных хромовых сплавов / Г.В. Карсанов, Т.П. Хазанова, В.Г. Юшко, К.С. Туманская, Ю.Н. Понаморев, В.П. Селезнев // А.С. 312891, С22F 1/18, заявл. 17.06.1968, № 1249075/22-1, опубл. 31.08.1971, бюл. №26.

143 Келли, А. *Высокопрочные материалы / А. Келли // Пер, с англ. под ред. С. Т. Милейко. -М.: Мир, 1976. -262 с*

144 Чиркин, В.М. Способ изготовления проволоки из хрома и его сплавов / В.М. Чиркин, Е.И. Разуваев, И.О. Панасюк, Ю.А. Гранаткин [и др.] // А.С. 676348, В21С 23/08, заявл. 15.08.1977, № 2517175/25-27, опубл. 30.07.1979, бюл. №28

145 Федоров, А.А. Способ изготовления изделий из труднодеформируемых сплавов / А.А. Федоров, А.П. Петров, Ю.Д. Долбинов, В.А. Вялов, А.И. Колпашников // А.С. 549222, В21J 5/04, заявл. 21.11.1975, № 2312390/27, опубл. 05.03.1977, бюл. №9

146 Волков, М.В. Способ изготовления деталей из труднодеформируемых металлов и сплавов / М.В. Волков, Н.И. Назарцев, В.И. Маханев, Д.Н. Ганелин, С.А. Шалунов // А.С. 202699, В23К, заявл. 16.07.1964, №912455/25-27, опубл. 14.09.1967, бюл. №19

147 Бутрим, В.Н. Проблемы и опыт производства прутков из высокохромистого сплава ВХ4Ш / В.Н. Бутрим, В.В. Гаврилюк, А.М. Дембицкий [и др.] // Перспективные материалы. - М.: Интерконтакт Наука, 2008. - спец-выпуск 6. - ч.2.- С.271-275.

148 Бутрим, В.Н. Литейно-металлургические технологии ОАО Композит / В.Н. Бутрим // Литейщик России, 2010. - №7. - с.27-30.

149 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.

150 Флюсы для электрошлаковых технологий. Общие технические условия. // ГОСТ 30756-2001. - Введ. 01.07.2005. - Минск: Изд-во стандартов, 2005. - 8 с.

151 Алюминиевый порошок марки АПЖ для производства жаропрочных сплавов. Технические условия // ТУ 1791-99-024-99, 1999. - 4с.

152 Шурыгин, Д.А. Разработка способов контроля и управление окислительно-восстановительными процессами и кристаллизацией слитков ЭШП /

Д.А. Шурыгин, Л.Я. Левков, В.С. Дуб [и др.] //Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV Международной научной конференции. – Челябинск, 2013. -ч.2. - с.91-96.

153 Комплект документов технологического процесса изготовления слитков из сплава ВХ4 методом электрошлакового переплава // №932.0100.031.00-2010ТП. - Королев М.О.: ОАО «Композит», 2010.-36с

154 Слитки сплава ВХ4 электрошлакового переплава (ВХ4-Ш, Х65НВФТ-Ш). Технические условия // ТУ1984-493-56897835-2011. - Королев М.О.: ОАО «Композит», 2011. -4с

155 Бутрим, В.Н. Жаропрочный сплав на основе хрома и способ выплавки сплава на основе хрома / В.Н. Бутрим, А.Г. Береснев, В.Н. Каширцев, А.М. Адашкин // пат. RU2557438-С1, С22С 27/06, С22С 1/06; заявл. 04.07.2014 №2014127274/02; опубл. 20.07.2015, бюл. № 20.

156 Ахмедьянов, А.М. Исследование деформационного поведения стали 20Х13 в условиях горячей садки/ А.М. Ахмедьянов, С.М. Антонов, С.В.Рушиц // Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия». - Челябинск.- 2012.- вып. 19.- с. 89–93.

157 Ишимов, А.С. К вопросу выбора математической модели функции уравнения состояния для описания реологических свойств стали 20 в процессе горячей пластической деформации / А.С. Ишимов, М.П. Барышников, М.В. Чукин // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2011. -№1. - 43-52.

158 Laasraoui, A. Prediction of steel flow stresses at high temperature and strain rates / A. Laasraoui, J. J. Jonas // Metall.Trans. A.- 1991.- 22.- pp. 1545–1558

159 Wang, B. Study on hot deformation behavior of 12%Cr ultra-super-critical rotor steel/ B. Wang, W. Fua, Z. Lva, P. Jiang // Materials Science and Engineering. - 2008.- A 487/-pp. 108–113.

160 Chen, Y.L. Hot deformation behavior of Al-Cu-Li-Mg-Zr alloy containing Zn and Mn/Y.L. Chen [et al] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2007.- 17/- pp. 271–275.

- 161 Li, L.X. Flow stress behavior and deformation characteristics of Ti-3Al-5V-5Mo compressed at elevated temperatures/ L.X. Li, Y. Lou [et al] // *Materials and Design*. - 2002.-23.-pp. 451–457.
- 162 Kang, F. Hot Deformation Characteristics for a Nickel-base Superalloy GH742 / F. Kang, J. Sun [et al] // *J. Mater. Sci. Technol.*- 2009.- v.25.- №3. - pp. 373–378.
- 163 Смитлз, К.Дж. *Металлы: Справочник* / К.Дж. Смитлз // пер. с англ. - М.: *Металлургия*. – 1980. - 447 с.
- 164 Адашкин, А.М. Характер разрушения жаропрочного сплава Х65НВФТ на основе хрома / А.М. Адашкин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев, И.Ю. Сапронов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013. - №8.- С. 12-17.
- 165 Мироненко, В. Н. Структура и механизм разрушения двухфазного хромоникелевого сплава при высокотемпературной деформации / В.Н. Мироненко, А.С. Аронин, В.В. Васенев [и др.] // *Физика металлов и металловедение*, 2016. - том 117. -№9.- С. 969-976.
- 166 Мироненко, В. Н. Особенности структуры сплава ХН35В3ФТ после высокотемпературной деформации / В. Н. Мироненко, В. В. Васенев, В. Н. Бутрим // *Сб. трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции “Прочность неоднородных структур” – ПРОСТ-14. 22–24 апреля 2014 г., Москва, НИТУ “МИСИС”*. - М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА, 2014. С. 79.
- 167 Григорович, В. К. *Твердость и микротвердость металлов* / В. К. Григорович. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
- 168 Быков, Ю. А. Измерение твердости тонких пленок / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, Ю. В. Панфилов, М. К. Бойченко, В. О. Чепцов и А. В. Осипов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2003.-№ 10.- с. 32-35.
- 169 Комплект документов технологического процесса изготовления прессованных прутков из сплава ВХ4 (Х65НВФТ) // №932.0100.067.00-2012ТП. - Королев М.О.: ОАО «Композит», 2012. - 42с

170 Прутки прессованные из сплава ВХ4 (Х65НВФТ). Технические условия // ТУ1850-540-56897835-2012. - Королев М.О.: ОАО «Композит», 2012. -5с

171 Бутрим, В.Н. Способ изготовления прутков из труднодеформируемого сплава на основе хрома / В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев, А.Г. Береснев, М.М. Потапенко [и др.] // заявл. 27.07.2016 № 2016131104

172 Лариков, Л.Н. Ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов / Л.Н. Лариков, О.А. Шматко. - Киев: Наукова думка, 1976. 223с.

173 Геллер, Ю.А. Инструментальные стали / Ю.А. Геллер. - М.: Металлургия. -1983. - 526с.

174 Kremnev, L. S. Alloying theory and its use for creation of heat-resistant tool steels and alloys / L. S. Kremnev // Metal science and heat treatment, 2008. -v.50.-№ 11-12.- pp. 526-534.

175 Adaskin, A.M. Applicability of P6M5 steel / A.M. Adaskin // Russian Engineering Research, 2010. – v.30 (2), pp. 186-189.

176 Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб // Пер. с англ. Под ред. Б.Я. Любова. -М.: Мир, 1972. - 408 с.

177 Бечтолд, Дж.Х. Разрушение тугоплавких металлов / Дж. Х. Бечтолд, Б. Дж. Шоу // в кн.: Разрушение [в 7т]/ Т.6 Разрушение металлов. / Пер. с англ. под ред. М.Л. Бернштейна. – М.: Металлургия, 1976. - с. 370-394.

178 Уайэт, О. Металлы, керамика, полимеры: Введение к изучению структуры и свойств технических материалов: /Под ред. Б.Я.Любова / О. Уайэт, Д. Дью-Хьюз. Пер. с англ. - М.: Атомиздат, 1979. - 580 с.

179 Кришталл, М.М. Неустойчивость и мезоскопическая неоднородность деформации (аналитический обзор). Часть I. Феноменология зуба текучести и прерывистой текучести / М.М. Кришталл // Физическая мезомеханика, 2004. -т. 7. - № 5. - с. 5-29.

180 Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. - М.: Металлургия, 1967. - 798 с.

181 Кришталл, М.М. Неустойчивость и мезоскопическая неоднородность деформации (аналитический обзор). Часть II. Теоретические представления о механизмах неустойчивости пластической деформации. / М.М. Кришталл // Физическая мезомеханика, 2004. - т. 7. - № 5. - с. 31-45.

182 Бокштейн, С.З. Строение и свойства металлических сплавов / С.З. Бокштейн. - М. Металлургия, 1971. - 496с.

183 Brady, M.P. Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys / M.P. Brady, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Materials at High Temperatures, 2000.-17(2).- pp.235–243.

184 Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер // Пер. с англ. А.А. Штейнберга; под ред. Е.А. Ульянина, 1987. - М.: Металлургия. - 183с.

185 Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. - М.: Металлургия, 1976. - 271с.

186 Хауффе, К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. Ч.2 / К. Хауффе. // Пер. с нем. А.Б. Шехтер. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1963. -275с

187 Стандартный метод определения объемной доли путем систематического ручного подсчета точек / Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count // ASTM E562 – 11, 2011. -7p

188 Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. - М.: Металлургия, 1986. -480 с.

189 Hollomon, J.H. Ferrous Metallurgical Design / J.H. Hollomon, L.D. Jaffe. – John Wiley and Sons Inc., 1947. – pp.245-252.

190 Janjusevic, Z. The Investigation of applicability of the Hollomon - Jaffe equation on tempering the HSLA steel» / Z. Janjusevic, Z. Gulisia, M. Mihalovic, A. Pataric // Chemical Industry and chemical Engineering Quarterly, 2009.- № 15 (3). - p.p. 131-136.

191 Clauss, F.J. An examination of high-temperature stress-rupture correlating parameters/ F.J. Clauss // Proceedings ASTM, 1960.- v.60.- pp.905-927.

192 Сорокин, В. Г. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин [и др.]: Под общ. ред. В. Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

193 Шлякман, Б.М. Один способ определения константы С в параметре Холломона / Б.М. Шлякман, О.Н. Ямпольский, Д.В. Ратушев // Металловедение и термическая обработка металлов, 2010. - №9.- с. 48-51

194 Williams, R.O. Classification of Precipitation Systems / R.O. Williams // Transactions of ASM, 1958.- v.50.-pp. 562-567.

195 Фельдштейн, Э. И. Обрабатываемость сталей в связи с условиями термической обработки и микроструктурой / Э. И. Фельдштейн. - М.: Машгиз, 1953. – 256 с

196 Подураев, В. Н. Резание труднообрабатываемых материалов: Учебное пособие для вузов / В. Н. Подураев. – М.: Высшая школа, 1974.– 590с.

197 Бобров, В. Ф. Основы теории резания / В.Ф. Бобров. – М.: Машиностроение, 1975. – 344 с.

198 Макаров, А.Д. Оптимизация процессов резания. 2-е изд./ А.Д. Макаров. – М.: Машиностроение, 1976. – 278 с.

199 Верещака, А. С. Резание материалов / А. С. Верещака, В. С. Кушнер – М.: Высшая школа, 2009. – 536 с.

200 Лоладзе, Т. Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента/ Т. Н. Лоладзе. - М.: Машиностроение, 1982. 320 с.

201 Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М.: Metallurgy, 1980. – 320 с.

202 Зефирова, Н. С. Химическая энциклопедия. В 5 томах / Под ред. Н. С. Зефирова. т. 5. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.

203 Каширцев, В.В. Повышение производительности обработки при точении изделий из жаропрочного сплава на основе хрома путем применения инструмента из твердого сплава высокой теплостойкости дис. ... канд. техн. наук 05.02.07/ В.В. Каширцев, ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН». -М., 2014 .-165с.

204 Чапорова, И.Н. Исследование структуры и свойств сплавов системы «WC-Re-Co» / И.Н. Чапорова, Н.А. Кудрявцева, З.Н. Сапронова // Качество и эффективность применения твердых сплавов: Сб. науч. трудов ВНИИТС. - М.: Металлургия. - 1984. - С. 7-9

205 Чапорова, И.Н. Структура спеченных твердых сплавов / И. Н. Чапорова, К. С. Чернявский. - М.: Металлургия, 1975. - 247 с.

206 Кремнев, Л.С. Легирование и термическая обработка инструментальных сталей и сплавов / Л.С. Кремнев // Металловедение и термическая обработка стали. Справочник / год ред. М.Л Бернштейна и А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение. - 1983. –т. II.- С. 298 – 318

207 Адаскин, А.М. Твердый сплав на основе карбида вольфрама для обработки резанием труднообрабатываемых материалов/ А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, А.А. Верещака, В.Н. Каширцев [и др.] // пат. RU2521747-C1, C22C 29/08; заявл. 12.12.2012 № 2012153429/02; опубл. 10.07.2014, бюл. № 19.

208 Caldwell, W.C. The Evaporation of Molten Metals from Hot Filaments / Wallace C. Caldwell // Journal of Applied Physics.-1941.-12.- с. 779-781.

209 Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. -М.: Издательство Академии наук СССР. - 1961. -396с.

210 Вилкин, С.Б. Способ изготовления холоднодеформированных бесшовных труб (варианты) и жаропрочная бесшовная труба, изготовленная этим способом / С.Б. Вилкин, В.Г. Кравцов, Д.В. Лобанов, В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев [и др.] // пат. RU2557839-C1, B21B 19/04; заявл. 24.01.2014 № 2014102149/02; опубл. 27.07.2015, бюл. № 21.

211 Вилкин, С.Б. Способ изготовления холоднодеформированных бесшовных труб и жаропрочная бесшовная труба, изготовленная этим способом/ С.Б. Вилкин, В.Г. Кравцов, Д.В. Лобанов, В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев [и др.] // пат. RU2563566-C2, B21B 21/00, B23B 35/00, заявл. 20.12.2013 №2013156711/02; опубл. 20.09.2015, бюл. № 26.

212 Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук [Электронный ресурс]/ Суперкомпьютер «МВС-100К». - Режим доступа: <http://www.jscc.ru/hard/mvs100k.shtml>

213 Kresse, G. VASP the Guide [Электронный ресурс]/ G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller // Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, 2016. - Режим доступа: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

214 Kresse, G. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical Review, 1996.- B54.- pp. 11169-11186.

215 Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method/ G. Kresse, D. Joubert // Physical Review, 1999.- B59.- pp. 1758-1775.

216 Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // Physical Review. B, 1994.- v. 50.- pp. 17953–17979.

217 Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / Computer Material Science, 1996.- v. 6. - pp.15-50.

218 Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters, 1996.- v. 77.- pp.3865-3868.

219 Dubrovinskaia, N.A. Thermal expansion of Chromium (Cr) to melting temperature Calphad. / N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena, B. Sundman // Calphad, 1997.-v. 21.-№4.-pp. 497–508.

220 Korzhavyi, P.A. Electronic structure and effective chemical and magnetic exchange interactions in bcc Fe-Cr alloys / P.A. Korzhavyi, A. V Ruban, J. Odqvist, B. Johansson / Physical Review. B, 2009.- v/79.-№5.- 054202.

221 Slater, J.C. Atomic radii in crystals / J.C. Slater // The Journal of Chemical Physics, 1964.- vol.41, №10.- pp.3199-3204

222 Береснев, А.Г. Жаропрочный и жаростойкий сплав на основе хрома/ А.Г. Береснев, В.Н. Бутрим, В.Н. Каширцев [и др.] // пат. RU2570608-C1, C22C 37/06, заявл. 04.07.2014, №2014127275/02; опубл. 10.12.2015, бюл. № 34.

223 Бутрим, В.Н. Сплав на основе хрома и способ выплавки сплава / В.Н. Бутрим, И.М. Разумовский, В.Н. Каширцев, А.Г. Береснев [и др.] // пат. RU2620405-С1, С21D 6/00; С22С 27/06; С22С 1/06; заявл. 24.03.2016 №2016110773/02; опубл. 25.05.2017, бюл. № 15


224 Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для космической техники/ В.Н. Бутрим // Конструкции из композиционных материалов. -2017. – №2. – С.26-38.

225 Kaufman, L. Thermodynamics of the Cr-Ta-W System by Combining the Ab Initio and CALPHAD Methods / L. Kaufman, P.E.A. Turchi, W. Huang, Z.K. Liu // Calphad, 2001.- v.25.- №3.- pp. 419-433.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

АКТЫ ОПРОБОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ


 «УТВЕРЖДАЮ»
 Генеральный директор
 ОАО «Композит» _____ Береснев А.Г.
 «21» _____ 2017г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ № 0110-01

от «20» октября 2017г.

Мы, нижеподписавшиеся, представители ОАО «Композит» начальник отделения 0110 «Металлические материалы и металлургические процессы», д.т.н. Логачева Алла Игоревна и главный инженер Преснухин Владимир Адимович составили настоящий акт о том, что диссертационная работа Бутрима Виктора Николаевича «Развитие научных основ технологии производства и модернизации хромоникелевых сплавов для серийных и перспективных изделий космической техники» на соискание ученой степени доктора технических наук выполнена в ОАО «Композит» в период 2007-2017 г.г.

Комплексная технология вакуумно-индукционной выплавки слитков, электрошлакового переплава и горячего прессования прутков из хромоникелевого сплава ВХ4Ш (Х65НВФТ) и трубных заготовок из высокохромистого сплава ХН50ВМТЮБ, внедрена в опытно-промышленное производство ОАО «Композит».

С 2012г осуществляются регулярные поставки во ФГУП ОКБ «Факел» прутков Ø18-28мм из сплава ВХ4Ш (Х65НВФТ) по ТУ 1850-540-56897835-2012 и с 2013г в ООО «Элемаш СТП» промежуточная заготовка по ТУ 1740-579-56897835-2013 для изготовления капиллярных труб бесшовных из сплава ХН50ВМТЮБ-Ш по ТУ 8009-00-48.

Начальник отделения
«Металлические материалы и
металлургические процессы»

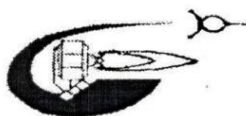


д.т.н. Логачева А.И.

Главный инженер



Преснухин В.А.



**Федеральное государственное унитарное предприятие
«ОПЫТНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО «ФАКЕЛ»
ФГУП «ОКБ «ФАКЕЛ»**

Россия 236001, г. Калининград обл., Московский проспект, 181,
Факс: 8-(4012) 538-472, e-mail: info@fakel-russia.com
ОКПО 07556982, ОГРН 1023901002927, ИНН 3906013389, КПП 390601001/392550001

«УТВЕРЖДАЮ»

И.О генерального конструктора

ФГУП ОКБ «Факел»



Корякин А.И.

04 2017г.

АКТ

№ 123/500

от «24» 04 2017г.

внедрения результатов разработок Бутрима Виктора Николаевича, представленных в диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук «Формирование структуры и свойств хромоникелевых сплавов и технологические особенности их реализации для серийных и перспективных изделий космической техники».


Прутки хромоникелевого сплава Х65НВФТ (ВХ4Ш) и капиллярные трубки из высокохромистого сплава ХН50ВМТЮБ (ВХ4А) предназначены для изготовления ответственных деталей сопла, камеры разложения топлива, трубопроводов системы подачи топлива термokatалитических двигателей (ТКД), систем регулирования подачи топлива плазменных двигателей коррекции орбиты, стабилизации и ориентации космических аппаратов (КА). Материал деталей должен обеспечить работоспособность двигателя в течение длительного (от 7 до 15 лет) срока эксплуатации КА на орбите в условиях воздействия факторов космического пространства, высоких температур (1300⁰С и выше), при наличии в продуктах разложения топлива азота, кислорода и влаги. Для выполнения корректирующих действий КА с высокой точностью материал должен обеспечить сохранение геометрических размеров и качества поверхности критического сечения сопла и

внутреннего диаметра трубопровода подачи топлива в течение всего срока эксплуатации. К материалу предъявляются высокие требования к чистоте поверхности и точности геометрических параметров деталей после механической обработки, не допускаются дефекты в виде пор, надрывов, раковин и неметаллических включений.

За счет технических решений, представленных в диссертационной работе Бутрима В.Н., в металлопродукции производства ОАО «Композит» исключены крупные неметаллические включения и другие металлургические дефекты, повышена технологическая пластичность, улучшены характеристики обрабатываемости резанием, реализована высокая точность геометрических параметров и чистота поверхности капиллярных трубок. Высокое качество металлопродукции из сплавов Х65НВФТ (ВХ4Ш) и ХН50ВМТЮБ (ВХ4А) позволило снизить трудоемкость механической обработки деталей сопла и камеры ТКД на 20%, повысить выход годных деталей на 30%, исключить из технологического процесса трудоемкую операцию ручной доводки и шлифовки внутренней поверхности капиллярных трубок, практически исключить аварии двигателей на этапах контрольных и сдаточных испытаний, что дало предприятию экономический эффект в размере 12,6 млн. руб. в год.

Разработка технологии производства и организация малотоннажного производства в ОАО «Композит» прутков из сплава Х65НВФТ (ВХ4Ш) и капиллярных трубок из сплава ХН50ВМТЮБ (ВХ4А) повышенного качества позволили в установленные сроки выполнить государственный заказ комплектации термokatалитическими двигателями в обеспечение государственной программы производства космических аппаратов системы «ГЛОНАСС», геостационарных телекоммуникационных спутников «Экспресс», «Луч», «Sesat», спутников гидрометеорологического обеспечения «Электро», и др., а также решения важной государственной задачи создания нового поколения термokatалитических и плазменных двигателей для перспективных изделий космической техники.

Начальник комплекса-
главный технолог

 В.А. Панфилов

СОГЛАСОВАНО:

Первый заместитель генерального
директора
ОАО «КОМПОЗИТ»



А.Н. Тимофеев

2014г.

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель исполнительного директора
по техническому перевооружению,
главный инженер
ОАО «ИПС ЭНЕРГОМАШ»



А.И. Вычеров

2014г.

АКТ №

внедрения труб из сплава ЭП915-ВД(ИД) (ХН43БМТЮ-ВД(ИД)) по
8009.00.047 ТУ для изготовления элементов трубопроводов

№ п/п	Наименование и (или) обозначение		Примечание
	Трубы из сплава ЭП915-ВД(ИД) (ХН43БМТЮ-ВД(ИД))	ДСЕ	
1	Труба Ø 38x3мм. В технические условия 00.0357.0009.0000.00ТУ «Замена материалов. Техниче- ские условия» внесены измене- ния, предусматривающие ис- пользование труб из сплава ЭП915-ВД(ИД) (ХН43БМТЮ-ВД(ИД)) по 8009.00.047 ТУ.	Изготовлен и апробирован элемент трубопровода 00.1967.0005.0080.00.0 для изделия РД-191	1. Изготовление труб Ø38x3мм и Ø16x2мм производится на оте- чественном предпри- ятии. 2. Отсутствуют де- фекты в виде поверх- ностных и сквозных трещин. 3. Механические свойства соответст- вуют КД. 4. При изготовлении элементов методом гибки, сварки и ГПИ трубопроводов де- фектов не выявлено.
2	Труба Ø16x2мм. В технические условия 00.0357.0009.0000.00ТУ «Замена материалов. Техниче- ские условия» внесены измене- ния, предусматривающие ис- пользование труб из сплава ЭП915-ВД(ИД) (ХН43БМТЮ-ВД(ИД)) по 8009.00.047 ТУ.	Изготовлен и апробирован элемент трубопровода 00.1968.0005.0170.00.0 для изделия РД-191	

Директор ИНМТ

В.Н. Бутрим

Заместитель директора-
главный инженер ИНМТ

В.Н. Каширцев

Главный металлург

Е.В. Воронежский

Начальник отд. 768

Б.Д. Пронюшкин

Начальник цеха 215

А.Е. Ларин

СОГЛАСОВАНО:

Первый заместитель генерального
директора
ОАО «КОМПОЗИТ»



А.Н. Тимофеев

2014г.

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель исполнительного директора
по техническому перевооружению,
главный инженер
ОАО «НПО ЭНЕРГОМАШ»



А.Н. Вычеров

2014г.

внедрения труб из сплава ЭИ437Б-ВД (ХН77ТЮР-ВД) по 8009.00.050 ТУ
при изготовлении элементов трубопроводов

№ п/п	Наименование и (или) обозначение		Примечание
	Трубы из сплава ЭИ437Б-ВД (ХН77ТЮР-ВД)	ДСЕ	
1	Труба Ø80x5мм. В технические условия 00.0357.0009.0000.00ТУ «Замена материалов. Тех- нические условия» внесе- ны изменения, предусма- тривающие использование труб из сплава ЭИ437Б-ВД (ХН77ТЮР-ВД) размером Ø80x5мм по 8009.00.050 ТУ.	Изготовлены и апробированы элемен- ты трубопроводов 00.1958.0005.0020.00.0, в количестве 2 шт. для изделия РД-171М	1. Изготовление труб про- изводится на отечествен- ном предприятии. 2. Отсутствуют поверхно- стные дефекты в виде трещин, что позволило ис- ключить проточку труб по наружному диаметру пер- ед изготовлением элемен- тов трубопроводов. 3. Механические свойства соответствуют КД. 4. При изготовлении эле- ментов методом гибки, сварки и ГПИ трубопрово- дов дефектов не выявлено.

Директор ИНМТ

В.Н. Бутрим

Заместитель директора-
главный инженер ИНМТ

В.Н. Каширцев

Главный металлург

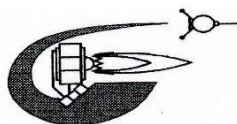
Е.В. Воронежский

Начальник отд. 768

Б.Д. Пронюшкин

Начальник цеха 215

А.Е. Ларин



ФЕДЕРАЛЬНОЕ КОСМИЧЕСКОЕ АГЕНТСТВО
Федеральное государственное унитарное предприятие
«ОПЫТНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО «ФАКЕЛ»
ОКБ «ФАКЕЛ»

Россия 236001, г. Калининград обл., Московский проспект, 181,
 Факс: 8-(4012) 538-472, e-mail: fakel@gazinter.net
 ОКПО 07556982, ОГРН 1023901002927, ИНН 3906013389, КПП 392501001

АКТ

о проведении испытаний

Настоящий акт составлен о том, что на производственных площадях ФГУП «ОКБ Факел» проведены испытания по оценке работоспособности инструмента из сплава ВР7К6.

Испытание проводили при точении прутков из сплава Х65НВФТ (ВХ4). Точение прутков проходило с использованием инструмента:

- принятых в технологической цепочке ФГУП «ОКБ Факел» сменных многогранных пластин SNUN из сплава ВК6-ОМ (базовый вариант);

- сменных многогранных пластин SNUN из экспериментального сплава ВР7К6.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний.

Наименование инструмента	Стойкость инструмента, минут	
	скорость резания – 14 м/мин; глубина резания-1 мм; подача- 0,1 мм/об.	скорость резания – 30 м/мин; глубина резания-1 мм; подача- 0,1 мм/об.
ВК6-ОМ	11,5	0,85
ВР7К6	32,0	19,0

Испытания показали высокую стойкость инструмента из экспериментального сплава ВР7К6.

Сплав ВР7К6, после проведения дополнительных специальных испытаний непосредственно в цепочке изготовления критических элементов термokatалитических двигателей, рекомендуется рассмотреть как материал инструмента для обработки резанием труднообрабатываемых жаропрочных сплавов на основе хрома и тугоплавких металлов при производстве деталей космической техники.

Главный технолог



В.А Панфилов

ПАТЕНТЫ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2557438

**ЖАРОПРОЧНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ ХРОМА И
СПОСОБ ВЫПЛАВКИ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ХРОМА**

Патентообладатель(ли): *Открытое Акционерное Общество
"Композит" (RU)*

Автор(ы): *Береснев Александр Германович (RU), Бутрим
Виктор Николаевич (RU), Каширцев Валентин Николаевич
(RU), Адаскин Анатолий Матвеевич (RU)*

Заявка № 2014127274

Приоритет изобретения **04 июля 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **25 июня 2015 г.**

Срок действия патента истекает **04 июля 2034 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522994

СПЛАВ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Патентообладатель(ли): **Открытое акционерное общество
"Композит" (ОАО "Композит") (RU)**

Автор(ы): **с.м. на обороте**

Заявка № **2013131698**

Приоритет изобретения **09 июля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **21 мая 2014 г.**

Срок действия патента истекает **09 июля 2033 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 522 994** (13) **C1**(51) МПК
C22C 27/06 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2013131698/02, 09.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1756371 A1, 23.08.1992. SU 425963
A, 08.10.1974. DE 3620167 A, 17.12.1987. JP
3933213 B2, 20.06.2007. US 3811960 A,
21.05.1974

Адрес для переписки:

141070, Московская обл., г. Королев, ул.
Пионерская, 4, ОАО "Композит", патентная
группа

(72) Автор(ы):

Бутрим Виктор Николаевич (RU),
Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Мироненко Виктор Николаевич (RU),
Васнев Валерий Валерьевич (RU),
Береснев Александр Германович (RU),
Верстаков Николай Михайлович (RU),
Дембицкий Александр Марьянович (RU),
Мурашко Вячеслав Михайлович (RU),
Панфилов Виталий Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Композит"
(ОАО "Композит") (RU)**(54) СПЛАВ НА ОСНОВЕ ХРОМА****(57) Формула изобретения**Сплав на основе хрома, содержащий никель, вольфрам, ванадий, титан,
отличающийся тем, что он дополнительно содержит железо при следующем соотношении
компонентов, мас. %:

никель	20,0-40,0
вольфрам	0,5-5,0
ванадий	0,05-1,0
титан	0,05-1,0
железо	0,1-5,0
хром	остальное.

при этом отношение содержания хрома к сумме содержаний никеля и железа Cr/(Ni+
Fe) составляет от 1,5 до 2.

R U 2 5 2 2 9 9 4 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2570608

**ЖАРОПРОЧНЫЙ И ЖАРОСТОЙКИЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ
ХРОМА**

Патентообладатель(ли): *Открытое Акционерное Общество
"Композит" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014127275

Приоритет изобретения 04 июля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 12 ноября 2015 г.

Срок действия патента истекает 04 июля 2034 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU⁽¹¹⁾2570608⁽¹³⁾ C1

(51) МПК
C22C37/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 18.04.2016 - действует

(21), (22) Заявка: 2014127275/02, 04.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.07.2014

(45) Опубликовано: 10.12.2015

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2515145 C1, 10.05.2014. SU 1756371 A1,
23.08.1992. RU 2485200 C1, 20.06.2013. EP 570072 A3,
18.11.1993. DE 3620167 A, 17.12.1987.

Адрес для переписки:

119311, Москва, ул. Строителей, 5, корп. 1, кв. 59,
Адашкин Анатолий Матвеевич

(72) Автор(ы):

Береснев Александр Германович (RU),
Бутрим Виктор Николаевич (RU),
Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Разумовский Игорь Михайлович (RU),
Вертаков Николай Михайлович (RU),
Дембицкий Александр Марьянович (RU),
Мурашко Вячеслав Михайлович (RU),
Панфилов Виталий Алексеевич (RU),
Адашкин Анатолий Матвеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое Акционерное Общество
"Композит" (RU)

(54) ЖАРОПРОЧНЫЙ И ЖАРОСТОЙКИЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ ХРОМА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано для изготовления деталей, работающих при высоких температурах и в агрессивных средах. Для увеличения прочностных характеристик сплава, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств, а именно длительную прочность, сплав на основе хрома содержит никель, вольфрам, ванадий, титан при следующем соотношении компонентов, мас. %: никель 25-29, вольфрам 5-10, ванадий 0,1-0,4, титан 0,05-0,3; кислород не более 0,08, азот не более 0,04, кремний не более 0,1, алюминий не более 0,06, железо не более 0,5, хром остальное. 1 ил., 3 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2514899

СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ЖАРОПРОЧНОГО И ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА
Х65НВФТ

Патентообладатель(ли): *Адашкин Анатолий Матвеевич (RU),
Бутрим Виктор Николаевич (RU), Каширцев Валентин
Валентинович (RU), Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Сапронов Илья Юрьевич (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013103889

Приоритет изобретения 30 января 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 11 марта 2014 г.

Срок действия патента истекает 30 января 2033 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.И. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2515145

**СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ЖАРОПРОЧНОГО И ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА
Х65НВФТ**

Патентообладатель(ли): *Адашкин Анатолий Матвеевич (RU), Бутрим Виктор Николаевич (RU), Каширцев Валентин Валентинович (RU), Каширцев Валентин Николаевич (RU), Сапронов Илья Юрьевич (RU), Кубаткин Владимир Сергеевич (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013125065

Приоритет изобретения **30 мая 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **12 марта 2014 г.**

Срок действия патента истекает **30 мая 2033 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2557839

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ
(ВАРИАНТЫ) И ЖАРОПРОЧНАЯ БЕСШОВНАЯ ТРУБА,
ИЗГОТОВЛЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ (ВАРИАНТЫ)**

Патентообладатель(ли): *Общество с ограниченной
ответственностью "КОММЕТПРОМ" (ООО
"КОММЕТПРОМ" "СОММЕТПРОМ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014102149

Приоритет изобретения 24 января 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 30 июня 2015 г.

Срок действия патента истекает 24 января 2034 г.

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 557 839** (13) **C1**(51) МПК
B21B 19/04 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014102149/02, 24.01.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.01.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 24.01.2014

(45) Опубликовано: 27.07.2015 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2322314 C2, 20.04.2008. RU 2119395 C1, 27.09.1998. RU 2454286 C2, 27.06.2012. RU 2180874 C2, 27.03.2002. US 4798071 A, 17.01.1989

Адрес для переписки:
101000, Москва, ул. Маросейка, 6/8, стр. 4,
МООО ВОИР, Дяченко Е.В.

(72) Автор(ы):
Вилкин Сергей Борисович (RU),
Кравцов Станислав Григорьевич (RU),
Лобанов Дмитрий Викторович (RU),
Бутрим Виктор Николаевич (RU),
Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Егоров Михаил Валентинович (RU),
Митрошенков Александр Викторович (RU),
Недашковский Константин Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью
"КОММЕТПРОМ" (ООО
"КОММЕТПРОМ" "СОММЕТПРОМ") (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ (ВАРИАНТЫ) И ЖАРОПРОЧНАЯ БЕСШОВНАЯ ТРУБА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:
Изобретение относится к трубному производству. Способ изготовления холоднодеформированных бесшовных труб заключается в том, что из сплава ХН43БМТЮ-ИД сначала производят выплавку в ВИ печах при температуре 1500-1520°C для получения расходуемого электрода, после производят вакуумно-дуговой переплав расходуемого электрода в ВД печах для получения слитка двойной вакуумной выплавки, ИД-слитка. После чего производят горячую деформацию ИД-слитка на горизонтальном прессе с предварительным нагревом в кольцевой нагревательной печи для получения промежуточной заготовки $\varnothing 95$ мм, на полунепрерывном среднелескоротнопроволочном стане «350/250» изготавливают трубную заготовку $\varnothing 65$ мм,

которую обтачивают на токарно-винторезном станке до $\varnothing 57$ мм. Просверливают внутреннее отверстие $\varnothing 40$ мм или $\varnothing 051$ мм по всей длине трубной заготовки, получая гильзу, при этом частота вращения сверла, продольная подача сверла регламентированы, после чего производят прокатку гильзы по меньшей мере в два перехода на станах холодной прокатки труб ХПТ-55 и ХПТР 30-60 или по меньшей мере в четыре перехода - на станах ХПТ-55, КРВ-50 и ХПТ-30. Жаропрочная бесшовная труба имеет полый профиль постоянного сечения немерной длины регламентированного размера и изготовлена из сплава ХН43БМТЮ-ИД регламентированного состава. Изобретение обеспечивает возможность предотвращения возникновения трещин, плен, закатов и т.п. 4 н. и 14 з.п. ф-лы.

RU 2 5 5 7 8 3 9 C 1

RU 2 5 5 7 8 3 9 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2563566

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ И
ЖАРОПРОЧНАЯ БЕСШОВНАЯ ТРУБА,
ИЗГОТОВЛЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ**

Патентообладатель(ли): *Общество с ограниченной
ответственностью "КОММЕТПРОМ" (ООО
"КОММЕТПРОМ" "СОММЕТПРОМ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013156711

Приоритет изобретения 20 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 25 августа 2015 г.

Срок действия патента истекает 20 декабря 2033 г.

Заместитель руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 563 566** (13) **C2**(51) МПК
B21B 21/00 (2006.01)
B23B 35/00 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013156711/02, 20.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2015 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.09.2015 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2386500 C2, 20.04.2010. RU
2386493C2, 20.04.2010. RU 2239502C1, 10.11.2004.
RU 2322314 C2, 20.04.2008. RU 2454286 C2,
27.06.2012.

Адрес для переписки:
107996, ГСП-6, Москва, ул. Щепкина, 42, ООО
"КОММЕТПРОМ"

(72) Автор(ы):
Вилкин Сергей Борисович (RU),
Кравцов Станислав Григорьевич (RU),
Лобанов Дмитрий Викторович (RU),
Бутрим Виктор Николаевич (RU),
Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Егоров Михаил Валентинович (RU),
Митрошенков Александр Викторович (RU),
Недашковский Константин Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью
"КОММЕТПРОМ" (ООО
"КОММЕТПРОМ" "КОММЕТПРОМ") (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ И
ЖАРОПРОЧНАЯ БЕСШОВНАЯ ТРУБА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к прокатному производству. В открытых дуговых печах производят выплавку сплава ХН77ТЮР-ВД при температуре 1470-1520°C для получения расходоемого электрода. Производят вакуумно-дуговой переплав расходоемого электрода в ВДП печах для получения ВД-слитка и осуществляют горячую деформацию ВД-слитка на прессе с предварительным нагревом в кольцевой нагревательной печи для получения трубной заготовки. Трубную заготовку обтачивают, просверливают внутреннее отверстие с частотой

вращения сверла 160-200 об/мин и продольной подачей сверла 6-16 мм/мин. Производят прокатку полученной гильзы, по меньшей мере, в два перехода на стане холодной прокатки труб. Жаропрочная бесшовная труба получена из сплава ХН77ТЮР-ВД, содержащего следующие химические элементы, мас. %: хром - 20; титан - 2,7; алюминий - 0,9; железо - 0,9; кремний - 0,3; марганец - 0,2; никель - основа. Обеспечивается повышение качества механических свойств трубы. 2 н. и 5 з.п. ф-лы.

RU 2 563 566 C 2

RU 2 563 566 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2620405

СПЛАВ НА ОСНОВЕ ХРОМА И СПОСОБ ВЫПЛАВКИ
СПЛАВА

Патентообладатель: *Открытое Акционерное Общество
"Композит" (RU)*

Авторы: *Бутрим Виктор Николаевич (RU), Разумовский Игорь
Михайлович (RU), Каширцев Валентин Николаевич (RU),
Береснев Александр Германович (RU), Трушников Анна
Сергеевна (RU), Варламова Софья Борисовна (RU), Мурашко
Вячеслав Михайлович (RU), Дембицкий Александр
Марьянович (RU), Панфилов Виталий Алексеевич (RU),
Адашкин Анатолий Матвеевич (RU)*

Заявка № 2016110773

Приоритет изобретения 24 марта 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 25 мая 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 марта 2036 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2625361

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРУТКОВ ИЗ
ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ
ХРОМА**

Патентообладатель: *Открытое Акционерное Общество
"Композит" (ОАО "Композит") (RU)*

Авторы: *Бутрим Виктор Николаевич (RU), Каширцев
Валентин Николаевич (RU), Береснев Александр Германович
(RU), Потапенко Михаил Михайлович (RU), Гнидочкин
Андрей Юрьевич (RU), Каширцев Валентин Валентинович
(RU), Адашкин Анатолий Матвеевич (RU)*

Заявка № 2016131104

Приоритет изобретения 27 июля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 июля 2036 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Дубл.							
В зам.							
Подл.							
Для служебного пользования Экз. №		Приложение №		ГОСТ 3 1105-84		Форма 2	
		к письму ОАО «Композит»					
		от №					
						17 1	
		ОАО «Композит»		932.0100.017.00-2010ТП			
		Слитки из сплава ВХ4 на основе хрома					
		Федеральное космическое агентство		ОАО «Композит»			
		ОАО «Композит»		УТВЕРЖДАЮ			
				Первый заместитель			
				генерального Директора			
				ОАО «Композит»			
				А.Н. Тимофеев			
				« _____ » 2010г.			
№ Гос. Регистрации – У90810							
		ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС					
		932-836-М102/09-2-0100-017-2010					
		Комплект документов					
		технологического процесса изготовления слитков сплава ВХ4 методом					
		вакуумно-индукционного переплава					
		(госконтракт от 26.06.2009 №836-М102/09, эт.2, п.2.3.1. ТЗ)					
Начальник БНИОС - 8		Директор по экологии		Главный технолог		Директор ИНМТ	
А.А. Зотов		охране Труда и		С. В. Игнатов		В.Н. Бутрим	
А.С. Евсеев		промышленности		В.И. Казаков			
« _____ » 2010г.		« _____ » 2010г.		« _____ » 2010г.		« _____ » 2010г.	
ТЛ						1	

ГОСТ 3.1105-84. Форма 2

Приложение № 2
к письму ОАО "Композит"
от 16.06.12 № 0361.09

Для служебного пользования Экз. № 3

Дубл.					
Взам.					
Подл.					

Федеральное космическое агентство				
№ госрегистрации – 490810	ОАО "КОМПОЗИТ"	932.0100.067.00-2012 ТП	932.0100.067.00-2012 ТП	45
			932.0100.067.00-2012 ТЛ	1

СОГЛАСОВАНО

Директор института новых
металлургических технологий

[Подпись] В.Н. Бутрим
" 7 " 07 2012г.

СОГЛАСОВАНО


И.О. директора по экологии, охране
труда и промышленной

[Подпись] А.В. Богомолова
" 8 " 08 2012г.

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель
генерального директора
ОАО "Композит"

[Подпись] К.Н. Тимофеев
" 08 " 08 2012г.



Комплект документов

опытный технологический процесс изготовления прессованных прутков из сплава ВХ4
(госконтракт от 26.06.2009 № 836-М102/09 НИР "Пруток", этап 7)

СОГЛАСОВАНО

И.О. научная БНИОС-8

[Подпись] Е.Ю. Габрючин
" 9 " 08 2012г.

Начальник ОТК

В.Л. Сухарев
" 05 " 08 2012г.

Главный метролог

А.В. Шакин
" 08 " 08 2012г.

**Зам. Директор института
новых металлургических
технологий**

[Подпись] В.Н. Каширцев
" 6 " 08 2012г.

Главный технолог

[Подпись] С.В. Изнатов
" 08 " 08 2012г.

ТЛ

Открытое акционерное общество «Композит»

ОКП 174000

Группа В51
ОКС 49.025.99



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев

» _____ 2013 г.

Слитки из высокохромистого сплава на
основе никеля марки ХН50ВМТЮБ (ВХ4А)
электрошлакового переплава

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 1740-~~578~~-56897835-2013

Дата введения – 2013-06-24

РАЗРАБОТАНО


Директор Института новых
металлургических технологий
ОАО «Композит»


« _____ »

В.Н. Бутрим

2013 г.

Начальник БНИОС-8


« _____ »

Е.Ю. Гаврючин

2013 г.

Королев Московской области
2013

Инв. № подл.	Подп. и дата
000113	06.06.13
Взам. № подл.	Инв. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Код ОКП 185000

ОАО «Композит»

Группа В51

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель
генерального директора
ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев
« 10 » _____ 2012 г.

Номер госрегистрации: У90810

Прутки пресованные из сплава ВХ4

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 1850-540-56897835-2012

Дата введения 2012.12.01

Директор Института
новых металлургических
технологий

В.Н. Бутрим
В. Н. Бутрим

Начальник БНИОС-8

Е.Ю. Гаврючин
Е.Ю. Гаврючин

Королев Московской обл.
2012

Инд. № подлин.	Взам. инв. №	Инд. № дубл.	Подпись и дата
008011			<i>М.И. Сидоров</i>

Открытое акционерное общество «Композит»

ОКП 174000

ОКС 49.025.99

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

[Signature]
А.Н. Тимофеев
06 2013 г.

**Опытная партия капиллярных трубок из
высокохромистого сплава на основе никеля
марки ХН50ВМТЮБ (ВХ4А)**

**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 1740-577-56897835-2013**

Дата введения – 2013-06-24

РАЗРАБОТАНО

Директор Института новых
металлургических технологий

[Signature]
В.Н. Бутрим
« 24 » 06 2013 г.

Начальник БНИОС-8

[Signature]
Е.Ю. Гаврючин
« 24 » 06 2013 г.

Королев Московской области
2013

Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. № подл.	
Подп. и дата	
Ив. № подл.	

ФЕДЕРАЛЬНОЕ КОСМИЧЕСКОЕ АГЕНТСТВО

Открытое акционерное общество «Композит»

ОКП 174000

Группа В51
ОКС 49.025.99

Номер госрегистрации: У91292



УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев
» _____ 2013 г.

**Промежуточная заготовка
из сплава ХН50ВМТЮБ (ВХ4А)**


**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 1740-579-56897835-2013**

Дата введения – 2013-06-24



РАЗРАБОТАНО
Директор Института новых
металлургических технологий
ОАО «Композит»

«  _____ В.Н. Бутрим
» _____ 2013 г.

Начальник БНИОС-8

«  _____ Е.Ю. Гаврючин
» _____ 2013 г.

Королев Московской области
2013

Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. № подл.	
Подп. и дата	
Инв. № подл.	

Код ОКП 13 6300

Группа В 62

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

ОАО «Композит»

Зам. директора В.Н. Каширцев

исх. № 0100-146 от 09.11.2012 г.
« 09 » 11 2012 г.

Технический директор

ОАО «МСЗ»

А.В. Жиганин

2012 г.



**ТРУБЫ БЕСШОВНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ
ИЗ СПЛАВА ХН50ВМТЮБ-ВИ(ВХ4А-ВИ)и
ХН50ВМТЮБ-Ш(ВХ4А-Ш)**

**Технические условия
8009.00.048 ТУ**

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «ЭЛЕМАШ-СТП»

М.В. Егоров

« 09 » 11 2012 г.

Начальник ОГК ОАО «МСЗ»

Н.М. Аксенов

« 09 » 11 2012 г.

Начальник ЦЗЛ ОАО «МСЗ»

А.М. Галикеев

« 09 » 11 2012 г.

Инд. № подл.	Подп. и дата
87536	12.11.12
Взам. инв. №	Подп. и дата
Инд. № дубл.	Подп. и дата

ДИПЛОМЫ И СЕРТИФИКАТЫ



XV МЕЖДУНАРОДНАЯ
ПРОМЫШЛЕННАЯ
ВЫСТАВКА
МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2009
XV-TH INTERNATIONAL
INDUSTRIAL
EXHIBITION
METAL-EXPO'2009

Награждается коллектив
ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»,
ОАО «Композит»,
ФГУП ОКБ «Факел»

за разработку и освоение технологии производства
 ответственных деталей двигателей коррекции орбиты
 космических аппаратов из высокохромистого сплава ВХ4Ш

СЕРЕБРЯНОЙ
МЕДАЛЬЮ
 лауреата международной выставки
Металл-Экспо

(Берман Л.И., Левков Л.Я., Кригер Ю.Н., Егоров М.Ю., Ульянов М.В.,
 Анискин В.Н., Береснев А.Г., Тимофеев А.Н., Бутрим В.Н.,
 Каширцев В.Н., Денисов В.Н., Лобжанидзе Р.Б., Мурашко В.М.,
 Панфилов В.А., Дембицкий А. М., Мищенко И.О.)

Председатель
Совета директоров «Металл-Экспо»


 _____ А.Г. Романов

Директор Департамента
базовых отраслей промышленности


 _____ В.В. Семенов

г. Москва, 12 ноября 2009 г.

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ
ПРОМЫШЛЕННАЯ
ВЫСТАВКА
МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2011



XVII-TH INTERNATIONAL
INDUSTRIAL
EXHIBITION
METAL-EXPO'2011

Награждается коллектив
ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»,
ОАО «Композит»,
ОАО «ВНИИНМ им. А.А.Бочвара

за разработку и внедрение в производство комплексной
технологии малотоннажного металлургического производства
прутков из сплава на основе хрома для ответственных деталей
ракетной техники

ДИПЛОМОМ
лауреата международной выставки
Металл-Экспо

(Дуб А.В., Дуб В.С., Берман Л.И., Левков Л.Я., Кригер Ю.Н.,
Ульянов М.В., Береснев А.Г., Бутрим В.Н., Тимофеев А.Н.,
Каширцев В.Н., Лобжанидзе Р.Б., Протапенко М.М., Головчанов Е.В.,
Сергеев С.Г., Гедевонов Г.В.)

Сопредседатель
оргкомитета «Металл-Экспо» _____ *А.Г. Романов* А.Г. Романов

Директор Департамента
базовых отраслей промышленности _____ *В.В. Семенов* В.В. Семенов

ХІХ МЕЖДУНАРОДНАЯ
ПРОМЫШЛЕННАЯ
ВЫСТАВКА
МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2013



XIX-TH INTERNATIONAL
INDUSTRIAL
EXHIBITION
METAL-EXPO'2013

Награждается коллектив

**ОАО «Композит»,
ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»,
ФГУП «ОКБ «Факел»,
ООО «ЭЛЕМАШ-СТП»**

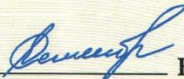
За разработку и внедрение в производство комплексной технологии металлургического производства капиллярных трубок из высокохромистого сплава для ответственных деталей термokatалитических двигателей космической техники

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

лауреата международной выставки
«Металл-Экспо»

(Бутрим В.Н., Каширцев В.Н., Береснев А.Г., Тимофеев А.Н.,
Гнидочкин А.Ю., Дуб А.В., Берман Л.И., Левков Л.Я., Орлов С.В.,
Кригер Ю.Н., Ульянов М.В., Мурашко В.М., Панфилов В.А.,
Дембицкий А.М., Егоров М.В., Митрошенков А.В., Лукчинский Д.Г.)

Председатель
оргкомитета «Металл-Экспо» _____  А.Г. Романов

Директор Департамента металлургии
и тяжелого машиностроения _____  В.В. Семенов

XX МЕЖДУНАРОДНАЯ
ПРОМЫШЛЕННАЯ
ВЫСТАВКА
МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2014



XX INTERNATIONAL
INDUSTRIAL
EXHIBITION
METAL-EXPO'2014

Награждается коллектив

ОАО «Композит», ОАО «НПО Энергомаш»
имени академика В.П. Глушко,
ООО «ЭЛЕМАШ-СПЕЦТРУБПРОКАТ»,
ООО «Комметпром», ОАО «Металлургический
завод «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ»

За разработку технологии и внедрение в производство труб из
жаропрочных сплавов ХН43БМТЮ-ВД (ИД) и ХН77ТЮР-ВД для
элементов трубопроводов горячего тракта ЖРД

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

лауреата международной выставки
«Металл-Экспо»

(Бутрим В.Н., Каширцев В.Н., Береснев А.Г., Тимофеев А.Н.,
Вычеров А.Н., Недашковский К.И., Ларин А.Е., Вилкин С.Б., Кравцов
С.Г., Лобанов Д.В., Егоров М.В., Митрошенков А.В., Прохоренков
К.В., Кабанов И.В., Воробьева И.М.)

Сопредседатели Оргкомитета «Металл-Экспо»

Президент Российского союза
поставщиков металлопродукции _____

А.Г. Романов

Директор Департамента металлургии,
станкостроения и тяжелого машиностроения
Минпромторговли России _____

А.А. Михеев

Certificate of Completion

SCIENCE AND ENGINEERING INSTITUTE

THIS CERTIFICATE IS PROUDLY AWARDED TO

VICTOR BUTRIM

Paper Title: Effect of alloying elements and impurity (N) on bulk and grain boundary cohesion in Cr-base alloys (M3006)

for your excellent poster presentation at the conference and your significant contribution to the success of 2015 The 4th International Conference on Manufacturing Engineering and Process (ICMEP 2015), Paris, France during April 13-14, 2015.

Chair

For and on behalf of
AMERICAN ENGINEERING INSTITUTE
Dr. Alice Wu
Conference Executive
SCIEI.ORG
Authorized Signature(s)

