

Санин Виталий Владимирович

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

**Научный руководитель:** **Филонов Михаил Рудольфович**  
доктор технических наук, профессор,  
проректор по науке и инновациям НИТУ «МИСиС»

**Официальные оппоненты:** **Амосов Александр Петрович**  
доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов» Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара.

**Прохоров Дмитрий Владимирович**  
кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических основ кристаллизации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики твердого тела Российской академии наук», г. Черноголовка.

**Ведущая организация:** Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие «**Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина**», г. Москва.

Защита диссертации состоится « 27 » мая 2020 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[http://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/sanin.pdf](http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/sanin.pdf).

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.т.н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

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

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

Перспективными представляются исследования, направленные на поиск новых междисциплинарных научно-технических направлений исследования в области материалообразующих процессов. Относительно новым материалообразующим процессом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Одним из технологических направлений развития СВС является направление по получению литых высокотемпературных материалов, имеющее название СВС-металлургия и представляющее из себя комбинацию металлотермии и СВС. Основной технологический этап (синтез в режиме горения) основан на использовании тепловой энергии, выделяемой в ходе протекания высокоэкзотермических реакций между порошковыми исходными компонентами. Успешные исследования, проводимые в последние годы в области СВС-металлургии под руководством профессора В.И. Юхвида, позволили получить ряд новых материалов с уникальным набором востребованных свойств и характеристик. Метод СВС позволяет упростить технологию получения литых материалов за счет использования более простого оборудования, снижения затрат на электроэнергию и уменьшения количества стадий получения конечного материала.

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

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

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 — 2020 годы», соглашение № 14.578.21.0040 от «22» июля 2014 года по теме «Разработка нового поколения жаропрочных материалов, в том числе наномодифицированных, на основе интерметаллидов для аддитивных 3D-технологий».
- Стипендия Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. СП-180.2018.1 по теме: «Разработка основ энерго- и материалосберегающей технологии получения высоколегированных сплавов на основе Co, Ni и Fe, включающий синтез сплавов в режиме фронтального горения и стадию рафинирующего вакуумно-индукционного переплава».

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

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

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

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

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

– Разработать технологические режимы интегральной технологической цепочки получения сферических микрогранул композиционного состава  $\text{NiAl} - \text{Fe}$ , включающие 3 основные стадии: (i) — синтез нового интерметаллидного сплава  $\text{CompNiAl}$  (на основе  $\text{NiAl}$ ) методом центробежной СВС-металлургии, (ii) — ВИП СВС-сплава с последующей разливкой в металлический кристаллизатор и получение слоевого электрода — стальная оболочка/ $\text{CompNiAl}$  (расходуемый электрод), (iii) — плазменное центробежное распыление (ПЦР) слоевого электрода и получение микрогранул композиционного состава. Выявить оптимальные параметры синтеза и обработки исследуемых материалов на каждом этапе металлургического передела.

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

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

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

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

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

#### **Практическая значимость полученных результатов:**

Полученные результаты всего комплекса исследований в рамках диссертационной работы, направленной на выявление перспектив использования комбинированной технологии и апробации всех основных этапов технологической цепочки, включающей синтез литых материалов методом центробежной СВС-металлургии → вакуумно-индукционный переплав (ВИП) СВС-продуктов → конечный передел продуктов для получения изделий, могут существенно расширить возможности применения СВС-продуктов и при этом сократить количество времени обработки и циклов для формирования новых продуктов методами ВИП.

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

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

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

#### **На защиту выносятся следующие основные положения и экспериментальные результаты:**

– Закономерности синтеза и формирования микроструктуры двухкомпонентного сплава  $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$  с ограниченной растворимостью на стадиях СВС, после ВИП и после механотермической обработки (волочение);

– Результаты исследований влияния температурно-временных режимов одностадийного ВИП и анализа двухфазной области для сплавов ХТН-61-Ц (СВС-Ц) и  $\text{CompoNiAl}$ , полученных методом СВС-металлургии, позволяющие максимально близко воспроизводить мелкозернистую структуру СВС-сплава;

– Результаты исследований по получению длиномерных электродов малого диаметра при ВИП сплава ХТН-61 СВС-Ц с использованием инновационного метода вакуумного вытягивания непосредственно из ванны с расплавом в кварцевую трубку;

– Способ получения слоевых расходных электродов, включающий синтез (СВС) литого легированного сплава на основе NiAl ( $\text{CompoNiAl}$ ), последующий рафинирующий переплав СВС-сплава и его разливку в металлический (стальной) трубчатый кристаллизатор;

– Результаты экспериментальной апробации полученных слоевых расходных электродов для получения композиционных микрогранул (NiAl-Fe) на промышленной установке при распылении методами ПЦР;

– Результаты оптимизации режимов ПЦР при распылении полученных слоевых расходных электродов, исследований гранулометрии и микроструктуры полученных сферических композиционных (Fe-NiAl) микрогранул.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (2014–2019, г. Черноголовка); II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (2015, г. Москва); XIV Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов «МИШР-14» (2015, г. Екатеринбург); International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (2015, 2017, 2019); VIII Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии» (2015, г. Москва); научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов» (2016, г. Москва); International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations «EPNM» (2016, 2018); VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (2016, 2018, г. Суздаль); III International Conference Nonisothermal Phenomena & Processes: from Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics (2016, г. Черноголовка); International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment (2017, г. Севастополь); VII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2015, г. Москва); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (2018, г. Улан-Удэ); Twentieth Annual Conference YUCOMAT (2018, Herceg Novi, Montenegro); XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2018, г. Москва); International Conference on Synthesis and consolidation of Powder Materials «SCPM-2018» (2018, г. Черноголовка); Школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов» (2019, г. Белгород).

#### **Публикации по теме диссертации**

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

#### **Достоверность полученных результатов**

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

#### **Личный вклад автора**

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

#### **Структура и объем работы**

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** изложена актуальность исследования и обоснован выбор темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлены экспериментальные результаты и положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна и практическая значимость исследования.

**В первой главе** выполнен аналитический обзор научных и информационных источников, затрагивающих научно-техническую проблему. В литературном обзоре представлено описание основных технологических схем производства высоколегированных сплавов и композиционных металлических материалов, включая как для уже ставших традиционными металлургическими технологиями (открытая плавка, вакуумно-индукционная плавка, вакуумно-индукционная плавка в холодном тигле, вакуумно-дуговой переплав, электроннолучевая технология плавки, электрошлаковый переплав и др.), так и для новых и интенсивно разрабатываемых технологий, относящихся к группе аддитивных технологий (АТ). Рассмотрены основные достоинства и недостатки каждого из способов. Отмечается, что многие физико-химические характеристики металлических материалов закладываются именно на металлургической стадии и в дальнейшем определяют требуемое качество материалов и изделий из них. Обоснована перспективность исследований, направленных на поиск новых междисциплинарных научно-технических направлений в области материалообразующих процессов. На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** представлено общее описание разрабатываемой технологической схемы получения композиционных сплавов различного состава, включающей стадии синтеза методами СВС-металлургии и ВИП. Изложено описание основных характеристик используемых исходных порошковых компонентов для СВС. Химический состав сплавов, исследуемых в работе, представлен в таблице 1.

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

Компоненты сплава	Содержание, масс. %										
	Fe	Cu	Co	Cr	Nb	Mo	Al	W	Ni	C	Hf
<b>Cu<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub></b>	30,0 ±0,5	осн.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>ХТН-61 СВС-Ц</b>	–	–	осн.	19,5 ±0,5	15,5 ±0,5	2,0 ±0,2	1,0 ±0,2	3,0 ±0,3	–	2,2 ±0,1	–
<b>CompoNiAl</b>	–	–	6,5 ±0,5	11,5 ±0,3	–	–	23,7 ±0,9	–	осн.	–	0,9 ±0,1

Представлены иллюстрации, схемы и описание используемых в работе установок, среди них экспериментальные центробежные СВС-установки, модернизированная установка (ВИК-ВМР) для измерения высокотемпературной вязкости расплавов, ВИ-печь (Leybold Heraeus), вакуумная индукционная плавильная установка (ВИПИ-5-18), установка плазменного центробежного распыления (УЦР-6К), установка неразрушающего контроля на базе ультразвукового дефектоскопа УСД-60 фирмы Kropus (Россия) и др.

Химический (элементарный) состав сплавов проводился с помощью искровых оптико-эмиссионных спектрометров Q2 ION и Q8 MAGELLAN, OBLF, предназначенных для проведения элементного экспресс-анализа сплавов на основе Cu, Fe, Al, Ni, Co и т.д. Содержание газовых примесей определялось на анализаторе ТС-436, предназначенном для анализов металлов, сплавов и неорганических материалов с большой точностью. Углерод определяли на автоматическом анализаторе серы и углерода CS-230 ИН фирмы LECO.

Микроструктуру (SEM) литых материалов на различных стадиях исследований определяли на электронном сканирующем микроскопе S-3400N (Hitachi) и Zeiss Ultra plus на базе «Ultra 55». Изучение структуры малоразмерных структурных компонентов сплавов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на приборе JEM-2100 производства JEOL.

**В третьей главе** на модельном сплаве Cu-70/Fe-30 (% масс.) проводилась апробация новой технологической схемы получения литых материалов, включающей стадии синтеза сплава методами СВС-металлургии и ВИП. Сплавы медь-железо имеют низкую (ограниченную)

растворимость и их можно охарактеризовать как систему с несмешивающимися компонентами (НК).

Для синтеза литого сплава Cu-Fe были использованы порошковые компоненты оксидов Cu, Fe, а также Al в качестве металла восстановителя. Предварительно для оценки температуры горения составов в системе Cu-Fe был проведен термодинамический анализ при помощи программного комплекса Thermo для различного соотношения компонентов Fe/Cu. Данные анализа адиабатической температуры горения ( $T_{ad}$ ) показали, что во всем исследуемом диапазоне соотношения Fe/Cu  $T_{ad}$  заметно превышает температуры плавления исходных и конечных компонентов (выше 2500 °C). Это позволяет получить продукты в литом состоянии.

Для получения сплава с равномерно распределенными и несприкасающимися между собой частицами железа в медной матрице был использован метод центробежной СВС-металлургии и проведены исследования по влиянию уровня создаваемой перегрузки на формирование структуры и состава исследуемого сплава.

Визуальный анализ образцов сплава, синтезированных в исследуемом интервале значений от 1 до 50g, показал, что все они имели литой вид. При этом сравнительный анализ масс полученных образцов выявил, что слитки, синтезированные при перегрузке более чем 30g, обладали массой, близкой к расчетной (~ 98 масс. %), а разброс смеси ( $\eta_l$ ) в процессе горения не превышал 1,5 масс. %. Компьютерный анализ видеоматериала, полученного в процессе горения образцов, показал существенное увеличение скорости горения ( $U$ ) от 4 до 9 см/с по мере повышения значений перегрузки.

Образцы, полученные при значениях перегрузки < 15g, имели нечетко оформленную геометрическую форму. Вследствие неполного протекания процесса фазоразделения для таких образцов наблюдалось затруднительное отделение металлической (целевой продукт) и оксидной фаз (оксид алюминия). После разрезки полученных слитков на поперечном срезе были также заметны газовые включения (рисунок 1а). Образцы, синтезированные в условиях действия перегрузки >30g, имели сплошной литой вид и бездефектную структуру (рисунок 1б). Исходя из этого, для последующих исследований были наработаны слитки сплава, сформированные при 50g. Эти образцы были подвергнуты в дальнейшем исследованию микроструктуры. Микрофотографии структуры (SEM) образцов представлены на рисунке 2.

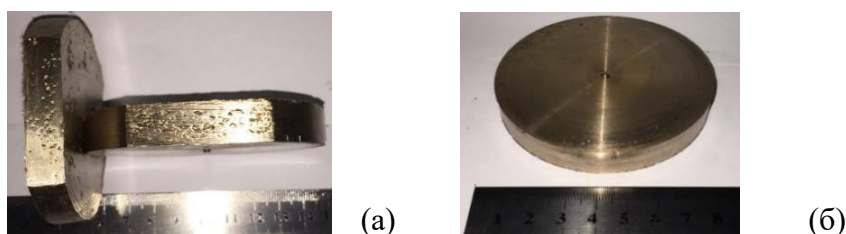
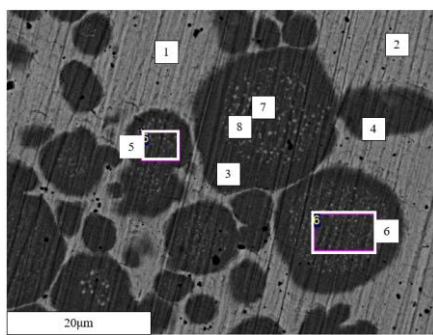
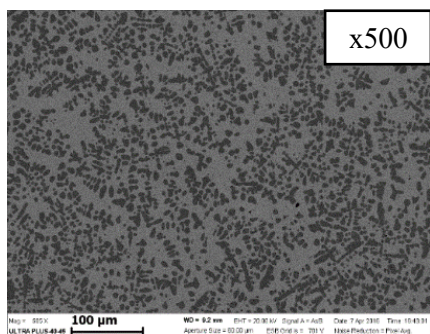


Рисунок 1 — Внешний вид синтезированных образцов Cu-Fe (а) при 15g, (б) при 50g



Spec.	Fe	Cu
1	5,64	94,36
2	4,76	95,24
3	86,56	13,44
4	85,56	14,44
5	78,95	21,05
6	78,05	21,95
7	53,51	46,49
8	60,05	39,95

Рисунок 2 — Микроструктура (а) полученного сплава  $Cu_{70}Fe_{30}$  и микроанализ (EDS) (б, в)

Анализ структуры показал, что сплав имеет выраженную дисперсную структуру с равномерным распределением структурных составляющих, каплевидных частиц железа (Fe) в медной (Cu) матрице (прямая «эмульсия»). Следует отметить, что микроанализ показал наличие обоих компонентов в зонах анализа. Учитывая малую взаимную растворимость компонентов



сплава, этот результат представляется несколько необычным. Для объяснения данного результата были проведены исследования по изучению тонкой микроструктуры сплава методами просвечивающей микроскопии (рисунок 3). Видно, что во всем объеме матрицы, помимо наблюдаемых ранее дисперсных выделений микронного уровня, присутствуют сферические выделения наноразмерного уровня. Именно их наличие и объясняет присутствие Fe при микроанализе областей матрицы (спектр 1 и 2, рисунок 2).

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

- первый уровень формирует равномерное распределение каплевидных железных частиц (прямая «эмульсия») со средним размером 10–30 мкм в медной матрице;
- второй уровень формирует выделения меди (обратная «эмульсия»), наблюдаемые внутри выделений частиц железа первого уровня, с размером в интервале 200–400 нм;
- третий уровень формируют наноразмерные выделения железа в Cu матрице размером 20–30 нм. Эти выделения также наблюдаются в объеме медных частиц второго уровня.

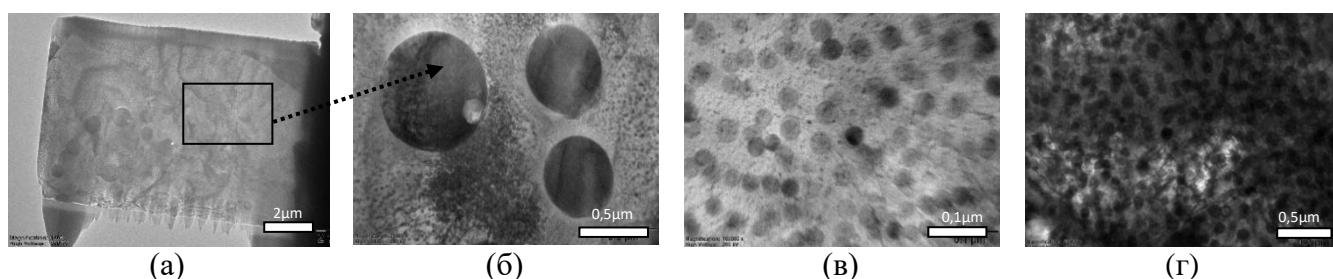


Рисунок 3 — Микрофотографии исследования (ТЕМ) пленки СВС-сплава  $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ : (а) — подготовленная пленка; (б, в, г) — структура различных участков образца

Выявленные морфологические особенности структуры не характерны для сплавов этой системы и впервые обнаружены именно на сплавах, полученных методом СВС. Полученные СВС-слитки были подвергнуты одностадийному ВИП с целью дегазации и получения длинномерных стержней.

Предварительно на экспериментальном высокотемпературном комплексе ВИК-ВМР были установлены точные значения температуры полного растворения железа в медной матрице. Для СВС-сплава она составила  $T_{\text{расплав}} = 1450 \pm 2$  °С. Из зависимости декремента следует, что появление жидкой фазы и растворение в ней железа происходит на 100–120 °С больше —  $T_{\text{sol.}(СВС)} = 1280$ – $1300 \pm 2$  °С, чем в сплавах, полученных методом ВИП:  $T_{\text{sol.}(ВИП)} = 1180 \pm 2$  °С. Такое заметное отличие, по-видимому, является следствием полученной мультимодальной, иерархической микроструктуры синтезированного сплава методом СВС-металлургии.

Далее была произведена апробация метода, вытягивание из расплава в цилиндрическую кварцевую трубку и получение стержня из исследуемого СВС-сплава  $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$  при ВИП. Характерный внешний вид полученного длинномерного стержня ( $\varnothing$  8 мм и  $L$  — 350 — 400 мм) после извлечения его из кварцевой трубки представлен на рисунке 4.



Рисунок 4 — Внешний вид длинномерного стержня из сплава  $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ , полученного из переплавленной СВС-заготовки

Сравнительный анализ структуры СВС-сплава и полученного стержня показал, что благодаря правильно подобранному экспериментальным параметрам ВИП, полученным на предварительном этапе исследования, удалось воспроизвести иерархическую структуру СВС-сплава.

На заключительном этапе работ по данному разделу полученный стержень был подвергнут однократному волочению при различной степени деформации с прямолинейным движением по 2 режимам: с 6 мм до 3,4 мм (степень деформации  $\epsilon = 69\%$ ) и волочение с 6 мм до 1,7 мм ( $\epsilon = 92\%$ ). Анализ микроструктуры (рисунок 5) деформированных стержней показал, что при  $\epsilon = 69\%$  сохраняются морфология и выявленная ранее структура СВС-сплава, состоящая из относительно

крупных (до 10–20 мкм) выделений Fe. А при большем увеличении заметно, что они состоят из множества наноразмерных частиц железа и меди. Напротив, при степени деформирования  $\epsilon = 92\%$  наблюдается явно выраженное структурное упорядочение вдоль оси волочения образца, что усиливает перспективность практического использования таких структурно упорядоченных материалов, как магнитных.

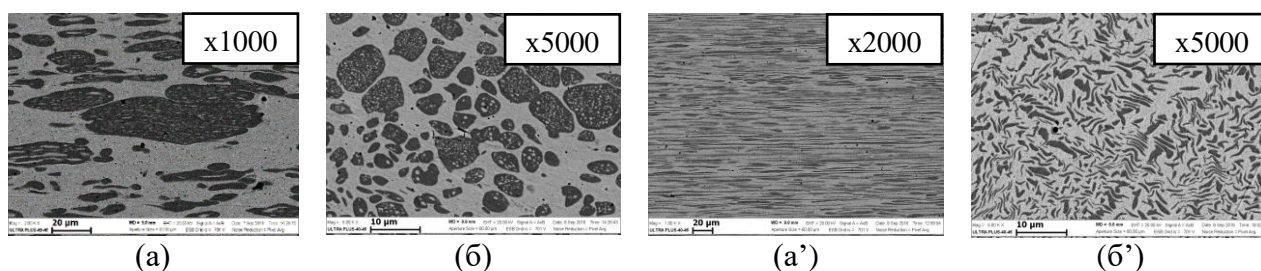


Рисунок 5 — Микроструктура прутковых образцов после волочения: продольный (а) и поперечный (б) срезы ( $\epsilon = 69\%$ ), продольный (а') и поперечный (б') срезы ( $\epsilon = 92\%$ )

**Четвертая глава** посвящена отработке технологической схемы получения высоколегированного жаропрочного сплава на Co-основе, включая стадию СВС и последующего ВИП. Сплав ХТН-61 является эвтектическим сплавом на основе системы Co-NbC. Сплав обладает высокой термостабильностью и износостойкостью до  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  и ранее нашел свое применение при производстве авиадвигателей. Согласно принятой технологии, сплав выплавляют в высокочастотных (ВЧ) плавильных печах.

В начале 2000-х годов, в рамках совместных исследований ИСМАН и ФГУП ММП «Салют», сплав ХТН-61 (СВС-Ц) был впервые получен методами центробежной СВС-металлургии и был использован при производстве авиадвигателей в качестве износостойкого жаропрочного покрытия на бандажные полки лопаток газотурбинного двигателя.

Дальнейшим развитием вышеуказанных работ являлись исследования, направленные на поиск оптимальных технологических режимов и апробацию комбинированной технологии получения сплава ХТН-61 (СВС-Ц), включающей стадию синтеза сплава (СВС) и последующий ВИП с целью получения готовых для промышленной реализации литых, шихтовых прутковых заготовок ЛПЗ ( $\varnothing 30\text{--}80\text{ мм}$ ) и получения длиномерных электродов малого диаметра (2–3 мм), применяемых для нанесения упрочняющих покрытий методами аргодуговой или лазерной наплавки, электроискровым легированием и др.

Исследуемая схема получения продукта включает следующие этапы:

- получение литых заготовок (ЛЗ-СВС) методом центробежной СВС-металлургии;
- исследование двухфазной области на высокотемпературном комплексе ВИК-ВМР с целью оптимизации температурно-временных режимов ВИП и исследование их влияния на структуру сплава;
- одностадийный рафинирующий ВИП и последующее получение готового продукта.

В предварительной серии плавов сплава ХТН-61 (СВС-Ц) (на малых образцах) было отмечено, что при ВИП наблюдаются изменения (снижение) концентраций отдельных компонентов. Наибольшее снижение было отмечено для Nb (снижение на 1% масс.) и углерода (C) (снижение до 0,3 масс. %). Была проведена корректировка исходного СВС-состава, что позволило получить слитки с концентраций Nb и C на уровне верхних предельно допустимых концентраций Nb — 16 масс. % и C — 2,30 масс. % (см. табл. 1) и избежать критически низких концентраций Nb и C после ВИП.

Откорректированный состав смеси был использован для дальнейшей наработки материала при оптимальных условиях синтеза ( $60\pm 10\text{ г}$ ). Полученные слитки после СВС представляли собой цилиндры  $\varnothing 80\text{ мм}$  и  $h = 20\text{--}25\text{ мм}$ . Средний вес одного слитка составлял  $m_{\text{ср}} \approx 0,85\text{ кг}$ . Слитки синтезированных сплавов были разрезаны и подвергнуты микроструктурному анализу.

На рисунке 6 представлены данные оптической металлографии полированных шлифов синтезированного сплава. Анализ микрофотографий показал, что в структуре содержится значительное количество карбидов, объемная доля которых составляет  $\approx 27\pm 0,2\%$ . Травление микроструктуры выявило дендритную структуру. Твердость составила 58 HRC.

Выявленная равномерная и мелкозернистая структура СВС-сплава объясняется тем, что столь высокие температуры синтеза (недостижимые для ВИП) дают возможность полного растворения компонентов в расплаве за короткие времена синтеза, а воздействие перегрузки при центробежной СВС-металлургии обеспечивает выравнивание химического состава по объему слитка вследствие возникаемого интенсивного конвективного движения расплава внутри тугоплавкой формы. Совокупность параметров СВС приводит к формированию уникальной мелкозернистой структуры, характерной именно для СВС-сплавов.

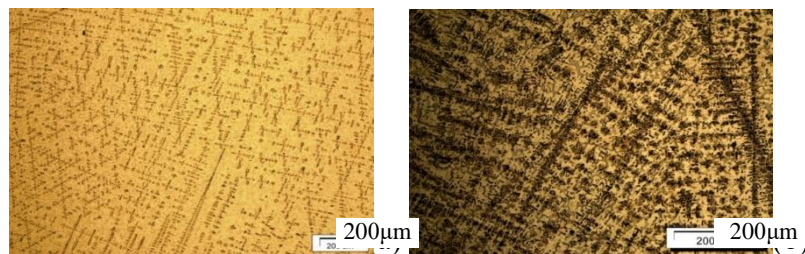


Рисунок 6 — Микроструктура сплава ХТН61: (а) — без травления, (б) — после травления

На следующем этапе были проведены исследования двухфазной области на высокотемпературном комплексе ВИК-ВМР с целью отработки и оптимизации температурно-временных режимов ВИП и определения их влияния на структуру сплава. Графический анализ полученных данных (методом крутильных колебаний) по изучению мультифазной области при нагреве и охлаждении сплава представлен на рисунке 7.

В зоне (I) происходит нагрев образца до температуры солидус ( $T_s = 1310\text{ }^\circ\text{C}$ ). Зона (II) является мультифазной, в ней происходит растворение карбидов Nb(Mo)C в матрице на основе Co. Обнаружено немонотонное увеличение декремента, что свидетельствует о непостоянстве скорости растворения карбидов. В интервале  $T = 1320\text{--}1330\text{ }^\circ\text{C}$  декремент перестает расти, что свидетельствует о значительном снижении скорости растворения, далее в системе наблюдается стабилизация значений декремента (зона III). Установлено, что температура плавления (ликвидус) сплава составила  $T_L = 1340\text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует требованиям ТУ.

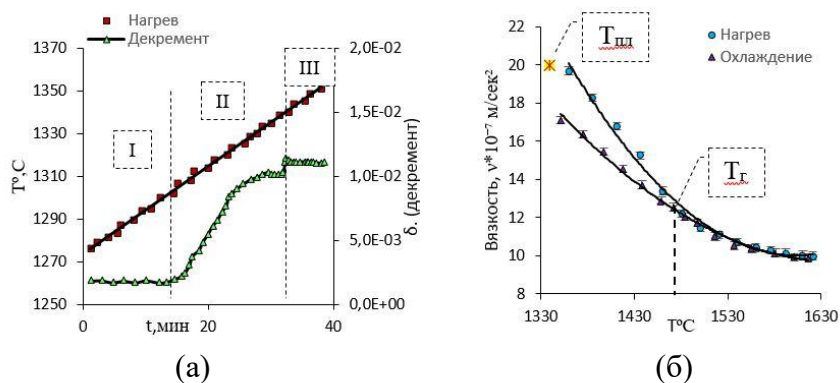


Рисунок 7 — Политермы зависимости: (а) — декремента до температуры плавления, (б) — вязкости расплавленного ХТН-61 (СВС-Ц), где  $T_{пл}$  — температура плавления;  $T_g$  — температура гистерезиса (переход системы в равновесную)

Для получения устойчивых эксплуатационных характеристик большинства жаростойких сплавов важным является понижение газовых примесей. Известно, что ВИП приводит к снижению примесных газов, поэтому была проведена серия плавов и исследованы концентрации  $O_2$  и  $N_2$  в образцах.

Отработка режимов переплава проводилась в установленном ранее диапазоне (не выше  $T_g = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), далее нагрев останавливали с целью проведения частичной кристаллизации — «заморозки». В момент повторного оплавления наблюдалось заметное выделение газа в расплаве. С целью выявления оптимальных режимов дегазации данная операция проводилась несколько раз.

Установлено, что при 10-минутной выдержке СВС-заготовок на  $0,7 T_{пл}$  содержание  $O_2$  и  $N_2$  снижается до 0,0092 и 0,0031 масс. % соответственно. Также наблюдается заметное снижение кислорода и в сплавах после проведения полного ВИ-переплава с 0,018 до 0,0042 масс. %.

Последующая однократная обработка сплава с применением методики «заморозки» понижает процент содержания кислорода и уменьшает его практически в два раза с 0,0042 до 0,0024 масс. %. Для  $N_2$  в ходе эксперимента также наблюдается снижение значений с начального 0,0042 до 0,0017 масс. %.

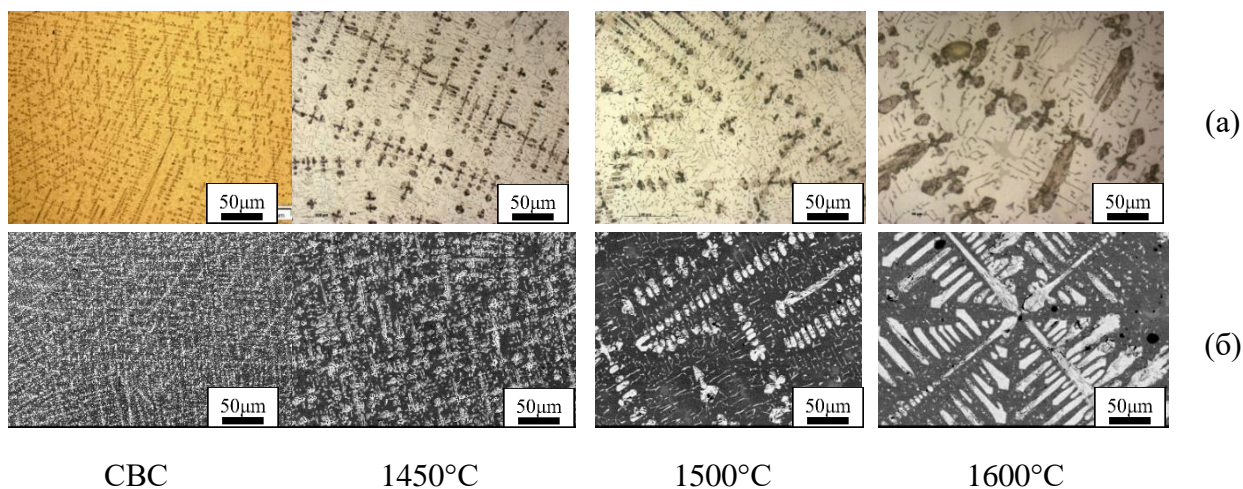


Рисунок 8 — Микрофотографии сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после СВС и ВИП при различных температурах: (а) — оптическая микроскопия, (б) — электронная микроскопия

При выборе режимов ВИП СВС-заготовок важным представляется сохранение микроструктуры исходного сплава. Для этого была проведена серия одностадийных переплавов при разных температурах:  $T_1 = 1450 \pm 5$  °С,  $T_2 = 1500 \pm 5$  °С,  $T_3 = 1600 \pm 5$  °С. Анализ микроструктур полученных образцов представлен на рисунке 8.

Видно, что наиболее мелкозернистую структуру имеет сплав в исходном состоянии (СВС). После ВИП при температуре  $1450 \pm 5$  °С, при кристаллизации эвтектики формируется равномерная композиционная структура, в которой металлическая матрица (на основе Со) армирована дисперсными дендритными выделениями карбидной фазы —  $Nb(Mo)C$  с толщиной ветвей 5–8 мкм. При температуре  $1500 \pm 5$  °С также сохраняется схожесть в принципе формирования карбидов по объему слитка, однако их размер увеличивается, и нет равномерности распределения по объему. При  $T = 1600 \pm 5$  °С наблюдается значительное укрупнение структурных составляющих.  $Nb(Mo)C$  формируется в виде объемных дендритов с ветвями толщиной до 300 мкм. Согласно данным РФА, все образцы имели неизменный фазовый состав и состояли из твердого раствора на основе  $\beta$ -Со с ГЦК-решеткой и  $\alpha$ -Со с ГПУ-решеткой. Вторую фазу формируют карбиды —  $Nb(Mo)C$ .

Из полученных выше данных сделано заключение о том, что рекомендуемым режимом одностадийного переплава СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) является постепенный нагрев, выдержка 5–7 мин на  $0,5-0,7T_{пл}$ . Далее расплавление, проведение одной стадий временной кристаллизации («заморозки») расплава с целью дегазации, далее нагрев, не превышая  $T_r = 1500 \pm 5$  °С, и последующая разливка в изложницу-кристаллизатор.

Следуя установленным режимам, был проведен переплав синтезированных СВС-заготовок сплава ХТН-61 (СВС-Ц) в вакуумно-индукционной плавильной установке (ВИПИ-5-18). Внешний вид полученных ЛПЗ после ВИП представлен на рисунке 9.



Рисунок 9 — Внешний вид партии ЛПЗ после ВИП (а) и ЛПЗ после мехобработки (б)

Отливки ЛПЗ представляли собой усеченный конус  $\varnothing_1 = 86$  мм и  $\varnothing_2 = 82$  мм (по форме изложницы) и длиной  $\sim 300$  мм. Удаляемая прибыльная часть составляла 18–20 % массы слитка и затем использовалась в плавке следующей партии СВС-заготовок. Готовая отливка подвергалась поверхностной механической обработке на установке ленточного бесцентрового шлифования (Grit GH150). Для выявления наличия дефектов литья в полученном отшлифованном слитке был проведен ультразвуковой контроль (УЗК), который показал отсутствие дефектов в слитке.

Типичная микроструктура образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП, представлена на рисунке 10. Видно, что структура полученных ЛПЗ очень близка к исходным структурам СВС-сплава.

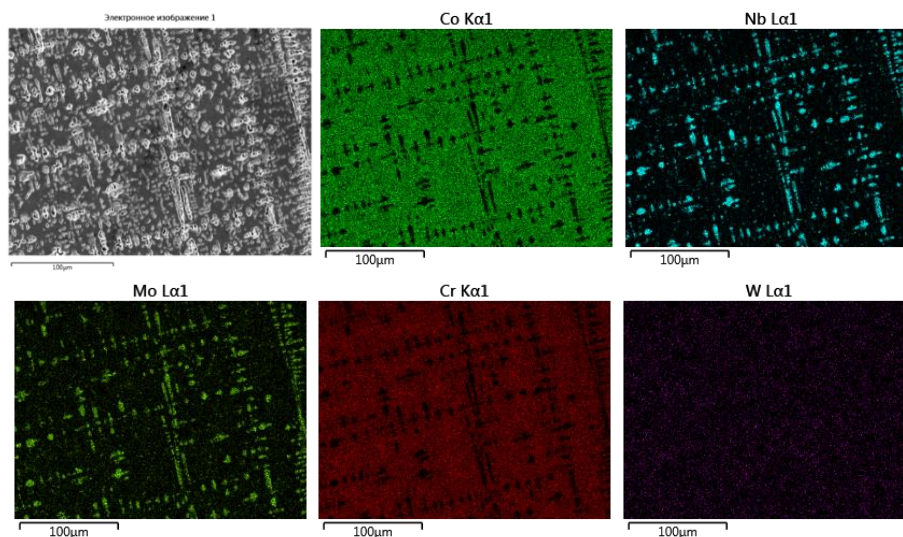


Рисунок 10 — Характерная микроструктура и карта распределения структурных составляющих образцов, вырезанных из ЛПЗ сплава ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП

Полный химический анализ образцов ЛПЗ (усредненный по 4 образцам) представлен в таблице 2. Наблюдается соответствие требованиям ТУ, при этом нужно отметить пониженное (до 3-го знака) содержание газовых примесей.

Таблица 2 — Усредненный химический состав полученных ЛПЗ из сплава ХТН-61 (СВС Ц)

Компонент	Co	Cr	Nb	W	Mo	Al	C	O	N
масс. %	56,685	19,541	15,422	3,110	2,083	1,076	2,083	0,0024	0,0017

Апробированная выше методика получения ЛПЗ из СВС-сплава послужила основой для реализации и получения конечного продукта в виде длинномерных прутков малого диаметра (3 мм) непосредственно из ванны с расплавом при ВИП. Оценочные расчеты показали, что скорость охлаждения при вытягивании в кварцевую трубку составляет 50–55 °С/сек, что почти в 2 раза превышает скорость охлаждения сплава относительно изучаемых ранее.

Длина полученных электродов составляла  $500 \pm 30$  мм, диаметр — 3 мм. На рисунках 11 и 12 представлены фотографии общего вида, а также микро- и макроструктуры для полученного длинномерного электрода малого диаметра (поперечное сечение). Ликвации по объему не наблюдается. При большем увеличении видно, что наблюдается наследственность СВС-сплава, что подтверждает правильность выбранных температурно-временных режимов. Отмечено, что размер структурных выделений комплексного карбида (Nb(Mo)C) составляет 20–25 мкм, что в два раза меньше, чем в структурах изучаемых ЛПЗ ХТН (СВС-Ц). Данный факт можно связать с более быстрой (на 15–20 °С/мин) скоростью охлаждения электродов.

В таблице 3 представлены результаты механических испытаний образцов, вырезанных из ЛПЗ. Сравнительный анализ механических свойств показывает, что ЛПЗ не только соответствует существующим аналогам, но и превосходит их по механическим показателям. Связано это с равномерным распределением мелкодисперсных комплексных карбидов по всему объему сплава и оптимальным выбором параметров ВИП СВС-заготовок (слитков), позволяющих максимально

сохранить мелкогазразмерную структуру СВС-сплава и при этом существенно понизить содержание газовых примесей.



Рисунок 11 — Внешний вид электродов, вытянутых из расплава ХТН-61Ц (Ø 3мм)

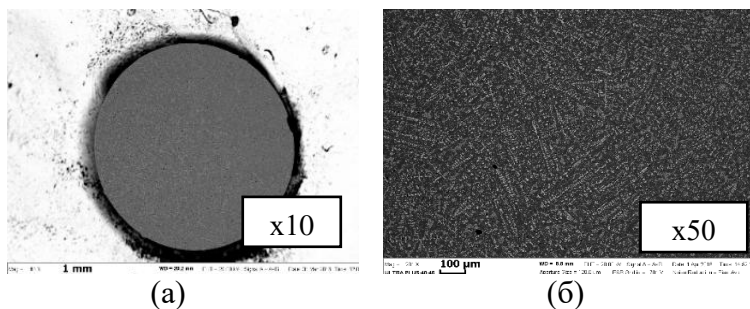


Рисунок 12 — Характерная макроструктура электрода малого диаметра на поперечном срезе при различном увеличении

Таблица 3 — Результаты механических испытаний образцов ХТН-61 (СВС-Ц) после ВИП

Т, °С	Предел прочности, $\sigma$ , МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, $\epsilon$ , %	Объемная доля карбидов, $\% \pm 0,2$	Твердость HRC
950	407,4	338,4	50	19,6	68
1000	304,6	254,8	50	18,3	55
1050	247,2	187,1	30	16,4	43

**Пятая глава** посвящена обработке интегральной технологической схемы получения композиционных сферических микрогранул (на примере сплав  $\text{CoCrNiAl}$ /сталь) для аддитивных технологий, включающей: (i) — синтез литого интерметаллидного сплава  $\text{CoCrNiAl}$  (центробежная СВС-металлургия) (ii) — одностадийный рафинирующий вакуумно-индукционный переплав (ВИП) и последующая разливка высокотемпературного расплава  $\text{CoCrNiAl}$  в цилиндрическую стальную оболочку-кристаллизатор для получения слоевого электрода, (iii) — плазменное центробежное распыление (ПЦР) отлитого электрода  $\text{CoCrNiAl}$ /стальная оболочка.

Логическим продолжением применяемых технических решений, заложенных в основе гранульной металлургии, является одна из самых быстро развивающихся современных технологий — аддитивные 3D-технологии (АТ). Общим признаком этих технологий является использование гранул, а отличительными признаками являются разные подходы к формированию конечных изделий из гранульных композиций. На сегодняшний день в организациях Российской Федерации, занимающихся производством изделий методами АТ, закуплены SLS и SLM-установки от ведущих мировых производителей, при этом, в силу разных ограничительных мер, поставляются гранулы несложных составов, и не прошедшие сертификацию в РФ.

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

Ранее в рамках ФЦП, выполненной исследователями из НИТУ «МИСиС», ИСМАН и АО «Композит» при участии автора диссертации, были получены литые цилиндрические электроды при ВИП из СВС-слитков из разработанного и запатентованного сплава  $\text{CoCrNiAl}$  (сплав на основе NiAl). Однако наблюдалась сложность в получении сферических микрогранул целевой мелкогазразмерной фракции (40–80 мкм) методами ПЦР. Основной причиной этого была невозможность увеличения количества оборотов свыше 15000 об/мин, так как повышение оборотов вызывало его разрушение.

В развитии этих исследований был предложен новый подход к получению литых электродов для ПЦР. Новизна заключалась в том, что при ВИП СВС-сплава производилась разливка в специально подготовленный цилиндрический металлический кристаллизатор (трубу) с целью формирования пластичной внешней оболочки, механически сопряженной с литым электродом. Это обеспечит возможность более точной подготовки поверхности (центровки) электрода, являющейся очень важным параметром для увеличения числа оборотов при

распылении. А также это открывает новую возможность получать композиционные интерметаллидные гранулы, состоящие из материала расходуемого электрода (сплав на основе NiAl) и материала оболочки (Fe, Ni и др.).

На первом этапе была проведена модернизация оснастки центробежной установки. Это позволило увеличить массу сжигаемой экзотермической смеси с 1,5 кг до 1,9 кг. Анализ процесса горения и образцов с увеличенной массой, полученных при различных значениях перегрузки  $g$  (1–300g), показал, что слитки сплава, синтезированные при 50–150 ( $\pm 5g$ ), обладали массой, близкой к расчетной ( $\sim 98$  масс. %), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 масс. %. Интенсивный рост скорости горения ( $U$ ) (более чем в 20 раз) наблюдался в интервале от 10 до 150 g. Слитки, синтезированные в интервале перегрузок 70–300g, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости.

Химический элементный анализ образцов сплава, синтезированных в условиях воздействия перегрузки свыше 50g, не имели заметных отклонений от заданного состава. Оптимальным значением перегрузки был выбран интервал  $70 \pm 5g$ . Затем был проведен синтез и наработка опытной партии сплава СВС-CompoNiAl для дальнейшего металлургического передела методами ВИП. Сравнительный анализ отклонений по составу сплава для различных партий (наработано 10 партий по 15 кг) выявил стабильность по составу сплава. Полученные слитки сплава имели размер 80 мм и высоту до 40 мм.

Состав синтезированного и исследуемого в работе сплава (CompoNiAl) на основе NiAl представлен в таблице 4.

Таблица 4 — Химический состав исследуемого сплава CompoNiAl

Компонент	Ni	Al	Cr	Co	Hf
масс. %	Осн.	23,7 $\pm$ 0,9	11,5 $\pm$ 0,3	6,5 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,1

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что полученный СВС-сплав формируется на основе интерметаллидной фазы NiAl и фазы твердого раствора на основе Cr. Последующий анализ микроструктуры (рисунок 13) образцов показал, что фаза, обогащенная Cr, находится как по границам зерен, так и входит в состав интерметаллида, образуя твердый раствор замещения Ni(Cr)Al.

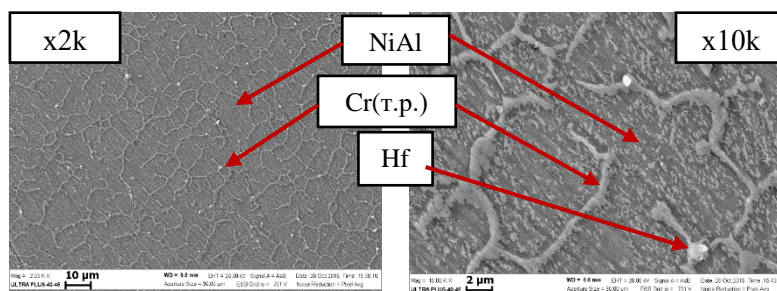


Рисунок 13 – Микроструктура сплава CompoNiAl после травления

Как показали исследования на установке ВИК-ВМР, описанные в предыдущих главах диссертации, высокая чувствительность используемого метода измерения декремента затухания (логарифма отношения амплитуды предыдущего колебания к амплитуде последующего) позволяет активно применять его при изучении поведения расплавов вблизи  $T_{пл}$

Из анализа материалов видно, что температура начала плавления наиболее легкоплавкой фазы сплава составляет  $T_S = 1520 \pm 5$  °C (окончание зоны I), так называемой квазибинарной эвтектики NiAl-Cr. Далее отмечается существование двухфазной области (зона II). В этой температурной области происходит постепенное растворение остаточных наиболее тугоплавких частиц фазы NiAl, что, соответственно, отражено графиком в виде постепенного увеличения декремента затухания. При  $T_L = 1550$  °C (зона III) происходит полное расплавление исследуемого образца. Отмечается заметное снижение высокотемпературной вязкости расплава, что является положительным результатом для последующего процесса разлива и формирования отливок сложной конфигурации. В процессе исследований была получена зависимость кинематической вязкости расплава от температуры в режиме нагрева и охлаждения (рисунок 14в).

Полученная термограмма нагрева образца сплава  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$  и зависимость логарифмического декремента затухания представлена на рисунке 14 (а, б).

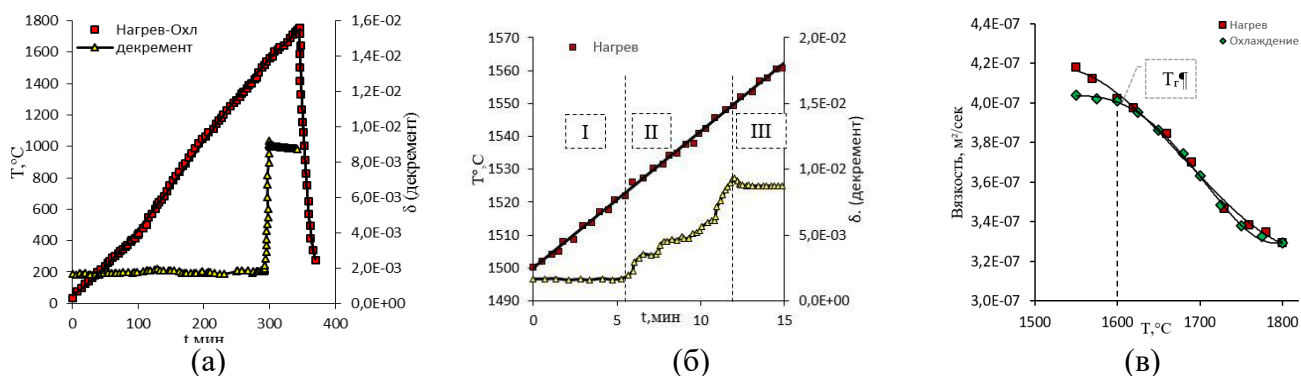


Рисунок 14 — Результаты исследований двухфазной области сплава  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$ :

- (а) — общая термограмма нагрева образца ( $T$  от  $t$ ) и зависимость логарифмического декремента затухания, (б) — детализированная термограмма нагрева образца и зависимость логарифмического декремента затухания колебаний в области температуры плавления, (в) — зависимость кинематической вязкости расплава ( $\nu$ ,  $\text{м}^2/\text{сек}$ ) от температуры  $T$ ,  $^\circ\text{C}$

Определено, что политермы вязкости нагрева и охлаждения характеризуются наличием гистерезиса. Нагреваемый от плавления до температуры начала гистерезиса  $T_L$  расплав не равновесен. Обратная ветвь, полученная в ходе измерений кинематической вязкости ( $\nu$ ) при охлаждении системы, соответствует ее равновесному состоянию. Такой гистерезис часто наблюдается в гетерогенных системах, в данном случае, по-видимому, он связан с дорастворением или всплыванием на поверхность оставшейся в малом количестве интерметаллидной фазы  $\text{NiAl}$ , имеющей  $T_L$  согласно диаграмме состояния  $1638^\circ\text{C}$ . Из полученных данных можно сделать предположение, что при перегреве сплава  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$  не выше  $T_L \sim 1600^\circ\text{C}$  существует вероятность воспроизводимости микроструктуры переплавляемого СВС-сплава.

На рисунке 15 представлены результаты исследований влияния температуры ВИП СВС-сплава  $T_1 = 1600^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 1700^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 1800^\circ\text{C}$  на формирование микроструктуры.

Видно, что исходная структура сплава (после СВС) имеет равноосную структуру, состоящую из выделений зерен  $\text{NiAl}$  и находящихся между ними тонких выделений в виде слоевой пограничной прослойки на основе твердого раствора хрома ( $\text{Cr}_{SS}$ ). Сравнительный анализ микроструктуры и карт распределения элементов после ВИП выявил, что увеличение температуры «перегрева» расплава приводит к изменению морфологии зерен  $\text{NiAl}$  с укрупнением их размера и толщины межзеренных прослоек  $\text{Cr}_{SS}$ . В дальнейшем это может способствовать понижению физико-механических свойств данного сплава. Из полученных данных видно, что предпочтительным режимом плавки является незначительный перегрев относительно  $T_{пл}$  и разливка при  $\sim 1580\text{--}1600^\circ\text{C}$ .

Для получения слоевого (литой стержень из  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$  / стальная оболочка) электрода, используемого при ПЦР, предстояло решить задачу в проведении разливки высокотемпературного расплава  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Al}$  в цилиндрический кристаллизатор, зафиксированный внутри вакуумной камеры. Для исследований был выбран стальной кристаллизатор (далее — трубчатая оболочка), который представлял из себя трубу из стали Ст.20 с различной толщиной стенки. Масса одной плавки составляла 12–15 кг. Экспериментальные работы проводились на промышленной ВИПИ-5-18.

С точки зрения металлургии разливка высокотемпературных расплавов в металлический кристаллизатор — это достаточно прецизионная задача, которая требует точного соблюдения температурно-временных параметров плавки с учетом теплофизических данных материалов кристаллизатора и расплава. Следует отметить, что у сплава на основе  $\text{NiAl}$  достаточно большой коэффициент термического расширения ( $11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ), а наличие значительного градиента в момент кристаллизации приводит к растрескиванию слитка внутри цилиндра из интерметаллидного хрупкого сплава.



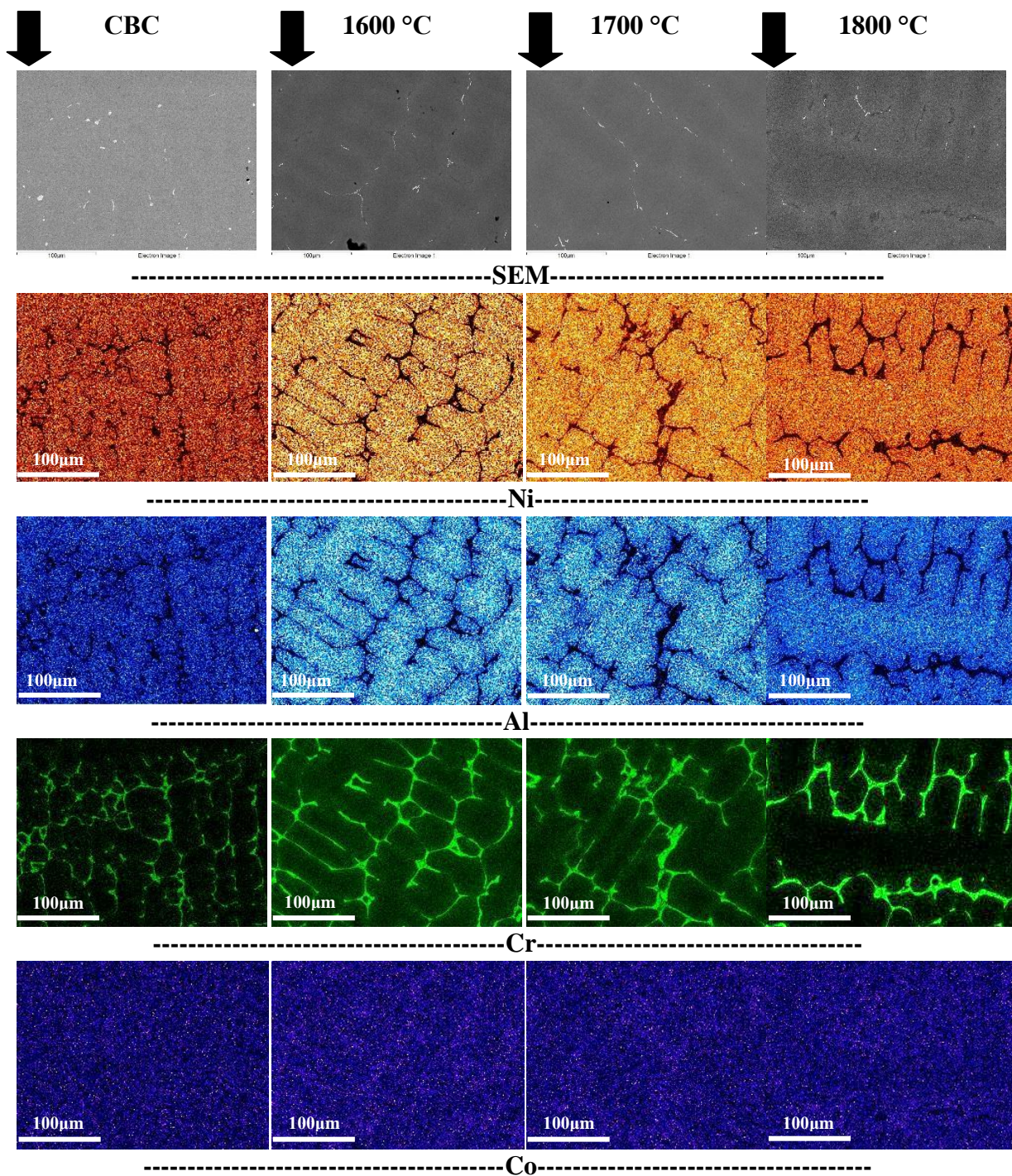


Рисунок 15 — Карты распределения составных элементов CBC-сплава ComproNiAl и образцов сплава, подвергнутых последующему переplаву при различных температурах ( $T_1=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2=1700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3=1800\text{ }^\circ\text{C}$ )

При сравнительном теплофизическом анализе охлаждения цилиндра ComproNiAl в массивной изложнице будут наблюдаться значительные градиенты температур, что нежелательно. Предпочтительным является тонкостенный кристаллизатор, но с технологической точки зрения это может быть крайне опасно при работе с вакуумным оборудованием, так как температура ликвидус для стали Ст.20 меньше температуры сплава на основе NiAl и, естественно, меньше температуры разлива. Оценочные расчеты показали, что минимальная толщина стенки кристаллизатора в экспериментальных исследованиях должна составлять 3–4 мм.

Первоначально были проведены плавки, где трубчатая оболочка имела толщину стенки  $\delta = 3\text{ мм}$ . В результате проведенного переplаву и разлива при  $T = 1600 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  в трубе было зафиксировано сильное размытие в нескольких местах исследуемой оболочки. Такой режим

разливки в «тонкую» трубчатую оболочку признан недопустимым, так как высока вероятность повреждения донной части вакуумной камеры.

На второй стадии работ была исследована трубчатая оболочка толщиной  $\delta = 5$  мм. Визуальный анализ отлитых образцов не выявил наличия внешних дефектов оболочки. Были получены цельные слоевые электроды (без сквозных проплавлений).

После поверхностной механической обработки образца был проведен ультразвуковой контроль (УЗК), который выявил наличие внутренних дефектов в центральной части отлитого электрода. Связано это с минимальным теплоотводом и образованием локального сплавления оболочки с расплавом  $\text{CoCrNiAl}$ .

Далее была исследована трубчатая оболочка толщиной  $\delta = 6$  мм. На рисунке 16 представлен внешний вид (б) полученного слоистого электрода ( $\text{CoCrNiAl}$  / сталь) и трубчатой оболочки-кристаллизатора (а). Визуально полученный электрод не имел внешних видимых дефектов. После механической обработки внешней поверхности и УЗК не выявили внутренних дефектов ни в центральной части, ни в краевых областях отлитого электрода.



Рисунок 16 — Внешний вид трубчатой оболочки-кристаллизатора ( $\delta = 6$  мм) до разливки (а) и отлитого слоевого электрода (б)

В отсутствии сплавления на границе раздела отливка/трубчатая оболочка важным фактором является механическое сопряжение поверхностей контакта слоев, обеспечивающее требуемый уровень прочностных характеристик при ПЦР. Оригинальным решением для улучшения сопряжения было нанесение на внутреннюю часть стальной трубы сплошной винтовой насечки глубиной 0,5 мм и шагом 2 мм. Таким образом, при оптимальных параметрах разливки расплав принимал форму внутренней полости трубчатой оболочки, и формировалась отливка с четким геометрическим сопряжением поверхности отливки и внутренней поверхности стальной оболочки. Геометрическое сопряжение обеспечивало четкую фиксацию слитка интерметаллидного сплава внутри материала оболочки. Стальная оболочка обеспечивала необходимые прочностные свойства при высокоскоростном вращении электрода.

В перспективе представляет интерес проводить исследования по уже отработанной методике для разливки в трубчатые кристаллизаторы, состоящие из других металлов и сплавов на их основе, среди них Ni, Mo, Nb, Ti и др.

Данные химического анализа образцов отлитого электрода по содержанию газовых примесей ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) в исследуемом сплаве выявили явное снижение кислорода и азота ( $\text{O}_2$ , масс. % с 0,0530 до 0,0096 и  $\text{N}_2$  масс. % с 0,0044 до 0,0002). Пониженное содержание газовых примесей способствует увеличению жаропрочности, что является очень важным фактором.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что литой электрод не имеет заметных ликвационных неоднородностей, а сравнение химического состава с исходным синтезированным сплавом  $\text{CoCrNiAl}$  (СВС) не выявило заметной разницы концентраций компонентов в исследуемых образцах. Следует особо отметить, что проведенный микроанализ не показал наличия Fe в отлитой части электрода из сплава  $\text{CoCrNiAl}$ , что подтверждает тот факт, что химического взаимодействия с материалом оболочки при разливке не происходит.

Полученные в работе литые слоевые электроды  $\text{CoCrNiAl}$  / стальная оболочка были подвергнуты ПЦР на установке УЦР-6К в АО «Композит». Все работы по ПЦР слоевых электродов проводили для среднего значения толщины стальной стенки электрода — 3 мм (после внешней механической обработки). Под действием плазмы и центробежных сил расплав в тонкой пленке движется к периферии в торцевой части электрода. Центральная часть электрода проплавляется быстрее, поэтому профиль торцевой части электрода имеет вогнутую форму. Это обстоятельство обеспечивает обязательный контакт образуемых капель расплава

интерметаллидного сплава с оболочкой электрода. Длительность контакта зависит от скорости вращения электрода и мощности плазмы. Таким образом, на кромке электрода при вращении происходит смешивание составов и образование композиционного сплава. Установлено, что использование слоевого электрода  $\text{CoCrNiAl}$ /стальная оболочка позволяет получать композиционные микрогранулы

Представляло интерес исследование зависимости среднего размера микрогранул и массового содержания железа (масс. %) в получаемых микрогранулах от скорости вращения слоевого электрода  $\text{CoCrNiAl}$ /стальная оболочка (рисунок 17).

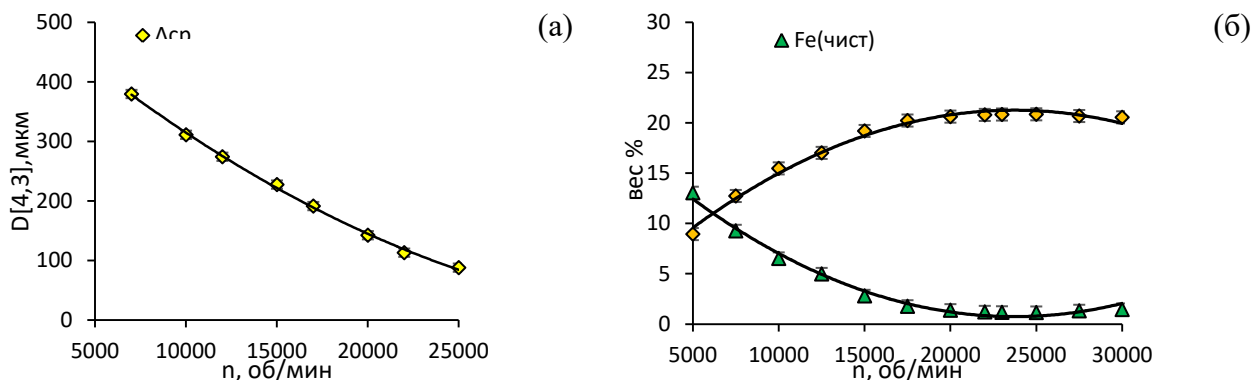


Рисунок 17 — Зависимость среднего размера микрогранул (а) и массовой доли железа в составе микрогранул ( $\delta=3\text{мм}$ ) (б) от количества оборотов  $n$  (об/мин) электрода при ПЦР

Из представленных данных на рисунке выше видно, что при малых оборотах (до 15000 об/мин) происходит практически равное распределение между долями железа, которое в одном случае участвует в процессе перемешивания с интерметаллидным сплавом, где происходит образование композиционной сферической микрогранулы, а во втором случае происходит свободное оплавление тепловым потоком (плазмы) и образование сферических частиц чистого железа (марка Ст.20) в конечной массе микрогранул.

По мере увеличения числа оборотов (при 17000–25000 об/мин) наблюдается практически полное участие всей массы оболочки железа в процессе образования микрогранул. Интересной особенностью является факт последующего незначительного уменьшения участвующего железа в образовании микрогранул при увеличении оборотов свыше 25000 об/мин. Основным объяснением наблюдаемого факта является увеличение центробежной силы и, как следствие, уменьшение времени на стадии перемешивания разнородных составов при формировании композиционного материала. Нежелательное присутствие (1–1,2 масс. %) чистых (некомпозиционных) железных микрогранул устранялось с помощью магнитной сепарации.

Была проведена серия наработок гранульного материала в виде сферических микрогранул для дальнейшего изучения.

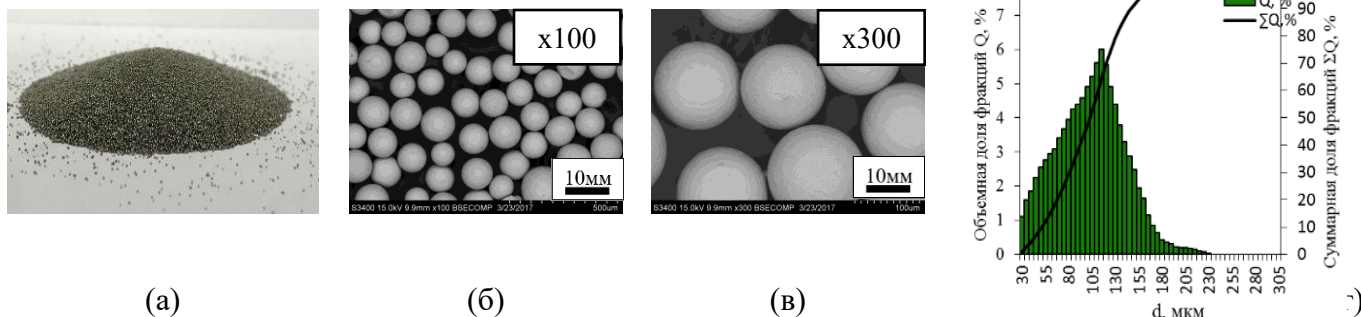


Рисунок 18 — Внешний вид отсеянной фракции микрогранул (а); микрофотографии гранул (SEM) при разном увеличении (б); фракционный состав композиционных микрогранул  $\text{NiAl} / \text{Fe}$  (в)

Фотографии микрогранул, полученных из слоевого электрода  $\text{CoCrNiAl}$ /стальная оболочка представлены на рисунке 18 (а, б). Как видно из фотографий, большинство микрогранул

обладает сферической формой. На поверхности гранул не наблюдается сателлитных частиц, что является одним из преимуществ ПЦР. Также микрогранулы не имеют дефектов кристаллизации в виде углублений (пор). Результаты гранулометрического анализа полученных микрогранул представлены на рисунке 18 (в).

Видно, что в ходе ПЦР основная часть полученных композиционных микрогранул находится в изначально планируемом диапазоне размеров частиц для АТ (50–150 мкм). На рисунке 19 представлена типичная микроструктура композиционных микрогранул.

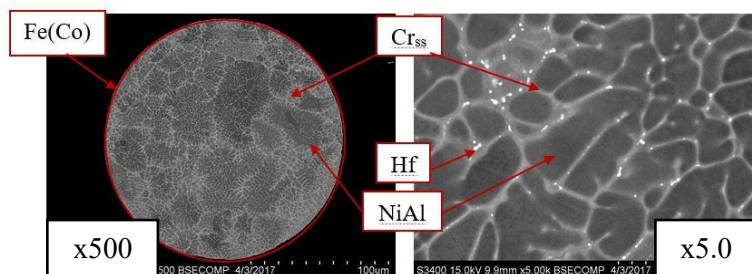


Рисунок 19 — Характерная микроструктура композиционных гранул при разном увеличении

Сравнительный анализ полученной микроструктуры показал, что в целом наблюдается схожесть (воспроизводимость) микроструктуры с синтезируемым и переплавляемым сплавом CompoNiAl, однако заметно существенное измельчение всех структурных составляющих. Основой являются дендритные зерна NiAl, распределенные по всей области исследуемой микрогранулы с средним размером дендритных ветвей 2–15 мкм. В междендритном пространстве кристаллизуется твердый раствор (Cr<sub>ss</sub>) на основе хрома (светло-серая область). Характерная толщина прослоек твердого раствора на основе хрома 0,5–2 мкм. В области данных прослоек наблюдаются дисперсные выделения фазы на основе Hf. Кобальт (Co) равномерно распределяется по всему объему микрогранул. Cr и Fe имеют схожую зонную локализацию, что подтверждается и картой распределения структурных составляющих на рисунке 20.

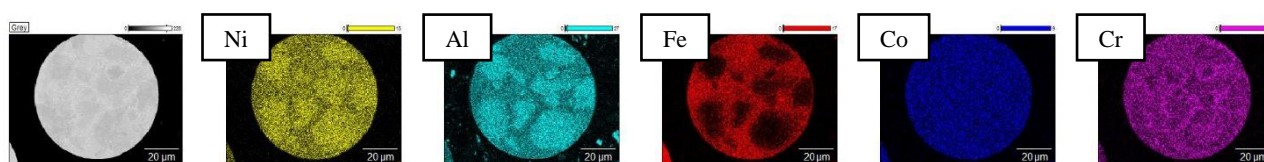


Рисунок 20 — Карта распределения элементов в композиционной микрогрануле

### Выводы по работе:

1. Впервые на примере сплава  $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$  с несмешивающимися компонентами экспериментально апробирована технологическая последовательность получения материалов, включающая стадию синтеза сплава методами центробежной СВС-металлургии, последующего ВИП и получения литых прутковых заготовок непосредственно из расплава. Выявлено, что СВС-сплав имеет иерархическую структуру.
2. Разработаны и экспериментально апробированы технологические приемы получения литых прутковых заготовок (ЛПЗ) диаметром 80 мм и длиной 350 мм из сплава ХТН-61 (СВС-Ц) и длинномерных электродов малого диаметра ( $\varnothing$  3 мм и длиной  $500 \pm 30$  мм). Исследуемая технологическая последовательность включала синтез литых заготовок сплава заданного химического состава методами центробежной СВС-металлургии и последующий одностадийный, рафинирующий ВИП с разливкой в цилиндрический кристаллизатор (для ЛПЗ) или вытягиванием длинномерных стержней непосредственно из расплава при ВИП. Сравнительный анализ высокотемпературной прочности образцов ЛПЗ показал превосходство показателей по сравнению с промышленным аналогом сплава ХТН-61.
3. Проведена глубокая модернизация высокотемпературного комплекса измерения вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) с компьютерной регистрацией параметров. Впервые

выполнены исследования высокотемпературной вязкости сплава ХТН-61 (СВС-Ц). Установлено, что температура плавления (ликвидус) сплава составила  $T_L = 1340$  °С, а температура солидус ( $T_S$ ) составляет 1310 °С. В жидком состоянии обнаружено явление гистерезиса, в интервале температур 1320–1330 °С наблюдается двухфазная область (твердое — жидкое), в которой происходит постепенное растворение карбидов Nb(Mo)C. Микроструктурные исследования образцов сплава ХТН-61 (СВС-Ц), полученных при ВИП, в интервале температур 1450–1600 °С выявили структурную наследственность СВС-сплава. Показано, что повышение температуры перегрева и времени выдержки приводит к укрупнению структурных составляющих сплава.

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

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

6. Микроструктурный анализ по сечению гранул показал, что структурные составляющие равномерно распределены по объему микрогранул. Низкие значения по газовым примесям (кислорода и азота) в полученных композиционных микрогранулах являются положительным фактором для их применения в гранульной металлургии и получения готовых изделий методами аддитивных технологий.

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

#### Основные публикации по теме работы:

1. **Sanin, V.V.** Structural Heredity of Alloys Produced by Centrifugal SHS: Influence of Remelting Temperature / V.V. Sanin, Yu. A. Anikin, V.I. Yukhvid, M.R. Filonov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 210–214.

DOI: 10.3103/S106138621504010X.

2. **Sanin, V.V.** Investigation into the influence of the remelting temperature on the structural heredity of alloys fabricated by centrifugal SHS metallurgy / V.V. Sanin, M.R. Filonov, V.I. Yukhvid, Y.A. Anikin, A.M. Mikhailov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2016. – Vol. 57, № 2, – P. 124–130. DOI: 10.3103/S1067821216020097.

3. **Санин, В.В.** Получение литых шихтовых заготовок из сплава на основе алюминиды никеля с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и методов электрометаллургии / В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид, Ю.А. Аникин, А.М. Михайлов // *Перспективные материалы*. 2016. – № 8. – С. 74–83.

4. **Sanin, V.V.** Structural investigation of 70Cu/30Fe based cast alloy obtained by combined use of centrifugal casting-SHS process and forging / V.V. Sanin, M.R. Filonov, V.I. Yukhvid, Y.A. Anikin // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 129. – P. 1–4. DOI: org/10.1051/mateconf/201712902020.

5. **Sanin, V.** Production of cast electrodes from SHS-alloy based on NiAl in a metal shell, plasma rotating electrode process and getting composite microgranules for additive technologies / V. Sanin, M. Filonov, E. Levashov, V. Yuhvid, Zh. Sentyurina, A. Logacheva // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134 (012051). DOI:10.1088/1742-6596/1134/1/012051.

6. **Санин, В.В.** Получение сплава 70%Cu–30%Fe методами СВС-металлургии и электрометаллургии. Сравнительный анализ микроструктур / В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид, Ю.А. Аникин, Д.М. Икорников // Известия Высших Учебных Заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. – № 2. – С. 33–41.

7. Филонов, М.Р. Исследование двухфазного состояния расплавов системы Fe-Cu при их охлаждении в вискозиметре / М.Р. Филонов, **В.В. Санин**, Ю.А. Аникин, Е.В. Костицина, С.Н. Видинеев // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2019. – Т. 62, – № 11. – С 852–859. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-852-859.

[EN] Filonov M.R., Investigation of Two-Phase State of Fe - Cu Melts during Cooling in a Viscometer / M. R. Filonov, **V.V. Sanin**, Yu.A. Anikin, E.V. Kostitsyna and S.N. Vidineev // Steel in Translation. – 2019, – Vol. 49, – № 11, – P. 732–737. DOI: 10.3103/S0967091219100073.

8. Филонов, М.Р. Исследование микроструктуры сплава Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub> полученного по разным технологиям / М.Р. Филонов, **В.В. Санин**, Э.Л. Дзидзигури, Ю.А. Аникин, Е.В. Костицина // «Сталь» ООО «Интермет Инжиниринг», 2019 – № 10. – С. 60–65.

[EN] Filonov, M.R. Research of the Microstructure of Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub> Alloy Obtained by Different Technologies / M.R. Filonov, **V.V. Sanin**, E.L. Dzidziguri, Yu.A. Anikin, and E.V. Kostitsina // Steel in Translation. – 2019. – Vol. 49, – № 10. – P. 720–725. DOI: 10.3103/S0967091219100073.

#### Патенты:

1. Левашов Е.А., Зайцев А.А., **Санин В.В.**, Погожев Ю.С., Капланский Ю.Ю., Санин В.Н., Юхвид В.И., Сентюрин Ж.А. Способ получения электродов из сплавов на основе алюминид никеля: Патент РФ 2 644702. от 25.04.2017.

2. **Санин В.В.**, Юхвид В.И. Способ получения борсодержащих лигатур. Положительное решение по заявке на изобретение №2017119227 (033350) от 02.06.2017.

3. **Санин В.В.**, Аникин Ю.А. Способ получения заготовок из сплава на медной основе. Подана заявка №2017113513 (023632) от 19.04.2017;

4. **Санин В.В.**, Филонов М.Р., Аникин Ю.А. Свидетельство о регистрации Ноу-Хау, 07.04.2013 проведена регистрация секрета производства (Ноу-Хау): Технологический цикл изготовления литых шихтовых заготовок (ЛШЗ) из высоколегированных сплавов, включающий синтез литых полуфабрикатов методом СВС-металлургии и последующий переплав методами ВИП. Правообладатель: ФГАОУ НИТУ МИСиС. Зарегистрирован 23.11.2015, №46-367-2015 ОИС.