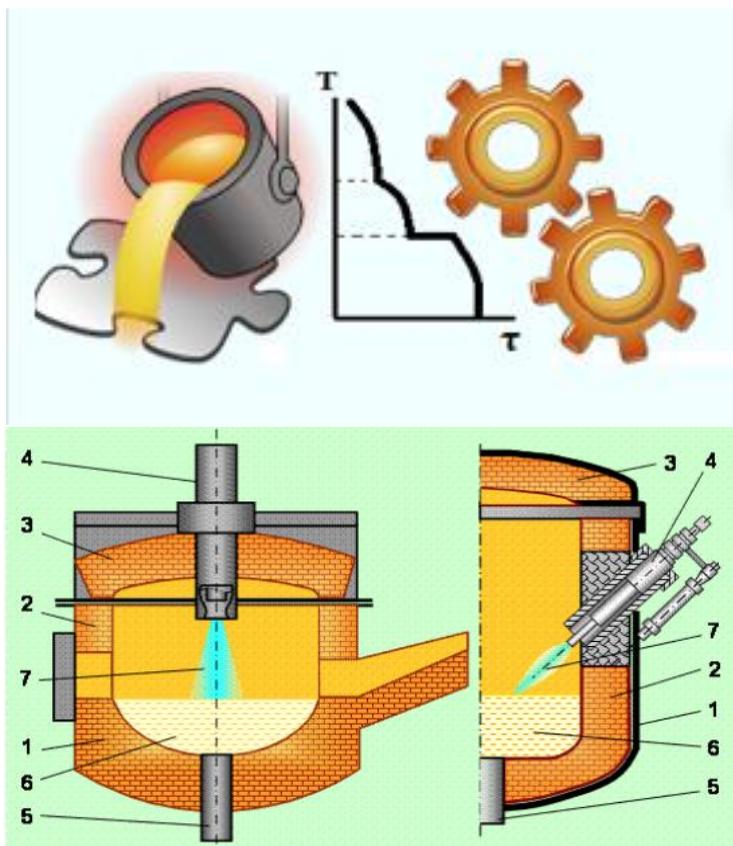


В.А. БЕЛЕВИТИН

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЛЕГИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**



**ЧЕЛЯБИНСК
2025**

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный
гуманитарно-педагогический университет»

В.А. БЕЛЕВИТИН

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЛЕГИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

**Челябинск
2025**

УДК 669.1 (021)

ББК 34.23 я73

Б 43

Белевитин, В.А. Теория и практика легирования металлов и сплавов конструкционных материалов: учеб. пособие / В.А. Белевитин; Министерство просвещения РФ, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2025. – 402 с. – ISBN 978-5-907869-72-1. – Текст: непосредственный.

Учебное пособие посвящено описанию отдельных разновидностей энергетических воздействий (химико-термического, лазерного, плазменного, электронно-лучевого и др.), которые активно изучаются и используются для изменения и контроля свойств конструкционных материалов в обеспечение перехода черной и цветной металлургии, машиностроения Российской Федерации к новому технологическому укладу. Наибольшее внимание уделено возможностям технико-технологической модернизации упрочняющего воздействия полезных свойств конструкционных материалов (износо-, коррозионно- и жаростойкость) за счет комбинированного воздействия различных разновидностей энергетических воздействий с использованием нано- и микродобавок редкоземельных металлов как для всего объема модифицируемого конструкционного материала или изделия, так и для обработки его отдельных компонентов.

Пособие адресовано студентам, обучающимся по программе бакалавриата направления подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям), профиль «Транспорт».

Рецензенты: М.С. Дмитриев, д-р техн. наук, доцент

К.Н. Семендяев, канд. техн. наук

ISBN 978-5-907869-72-1

© В.А. Белевитин, 2025

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
Часть 1. ЛЕГИРОВАНИЕ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ, ВИДЫ	9
1.1. Легирование как влияние химических элементов на свойства металлов и сплавов	9
1.2. Классификация и маркировка легированных сплавов	15
1.2.1. <i>Классификация и маркировка легированных сталей</i>	15
1.2.2. <i>Классификация и маркировка чугунов</i>	20
1.2.3. <i>Классификация и маркировка цветных сплавов</i>	23
1.2.2.1. Медь и ее сплавы	23
1.2.2.2. Алюминий и его сплавы	28
1.2.2.3. Магний и его сплавы	31
1.2.2.4. Титан и его сплавы	32
1.2.2.5. Никель и его сплавы	32
1.2.2.6. Цинк и его сплавы	37
Контрольные вопросы.....	40
Часть 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОБЪЕМНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	42
2.1. Основные виды и назначение легированной стали	42
2.2. Общие технологические методы производства легированной стали	46
2.2.1. <i>Производство стали в электродуговых печах</i>	47
2.2.2. <i>Производство стали в индукционных печах</i>	51
2.2.3. <i>Специальные виды электрометаллургии</i>	53
2.2.3.1. Электрошлаковый переплав	53
2.2.3.2. Плавка в вакуумной дуговой печи	60
2.2.3.3. Плавка в вакуумных индукционных печах	63
2.2.3.5. Плазменно-дуговой переплав	65

2.3. Производство ферросплавов в электрических печах ..	68
2.4. Методы производства жаропрочных сплавов	71
2.4.1. <i>Виды жаропрочной стали</i>	71
2.4.2. <i>Производство жаропрочной стали</i>	74
2.4.3. <i>Технология получения лигатур повышенной чистоты для легирования жаропрочных сплавов</i> ..	78
2.4.4. <i>Технология получения состава, структуры и свойств механически легированных жаропрочных сталей</i>	87
2.5. Методы производства нержавеющей стали	101
2.5.1. <i>Виды нержавеющей стали</i>	101
2.5.2. <i>Методы и способы современного производства нержавеющей стали</i>	105
2.5.2.1. <i>Выплавка коррозионностойкой стали в индукционной плавильной печи</i>	106
2.5.2.2. <i>Выплавка нержавеющей стали в конвертере с продувкой кислородом сверху и снизу – в КВОР-процессе</i>	108
2.5.2.3. <i>Выплавка коррозионностойкой стали в ДСП</i>	111
2.5.2.4. <i>Выплавка коррозионностойкой стали методом AOD</i>	116
2.5.2.5. <i>Комбинированная выплавка нержавеющей стали с вакуумно-кислородным обезуглероживанием VOD</i>	128
2.5.2.6. <i>Современные подходы производственного процесса выплавки нержавеющей стали</i>	138
2.6. Технологии выплавки подшипниковой стали	144
2.6.1. <i>Требования к материалам подшипников</i>	144
2.6.2. <i>Технологии выплавки подшипниковой стали</i>	146
2.7. Технологии выплавки алюминиевых сплавов	153
2.7.1. <i>Алюминий и его сплавы</i>	153

2.7.1.1. Общая характеристика литейных алюминиевых сплавов	157
2.7.1.2. Поршневые литейные силумины	159
2.7.1.3. Общая характеристика конструкционных деформируемых алюминиевых сплавов.....	165
2.7.1.4. Редкоземельные металлы в составе алюминиевых сплавов и лигатур в металлургическом производстве	174
2.7.1.5. Технологии выплавки алюминиевых сплавов..	183
2.8. Технологии выплавки и применения никелевых сплавов	215
2.8.1. <i>Никель и его сплавы</i>	215
2.8.2. <i>Выплавка и обработка жаропрочных сплавов</i> ..	218
2.8.2.1. Влияние методов выплавки и разливки на жаропрочные свойства стали	218
2.8.2.2. Выплавка жаропрочных сталей и сплавов в вакууме	223
2.8.2.3. Никелевые и железные самофлюсующиеся сплавы для покрытий.....	224
Контрольные вопросы	231
Часть 3. ОСНОВЫ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	232
3.1. Основные виды, назначение микролегирувания и модифицирования стали и сплавов	232
3.2. Основные концепции микролегирувания и модифицирования чугуна	239
3.3. Основные концепции микролегирувания и модифицирования стали	270
3.4. Концепции микролегирувания и модифицирования сплавов цветных сплавов	275
Контрольные вопросы	290

Часть 4. МЕТОДЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	292
4.1. Технологии объемного и поверхностного легиrowания конструкционных материалов	292
4.2. Технологии процессов поверхностного легиrowания в комплексном сочетании с химико-термической обработкой	295
4.2.1. ХТО с насыщением неметаллами	297
4.2.1.1. Цементация изделий стальных и из цветных металлов	297
4.2.1.2. Азотирование изделий стальных и из цветных металлов	303
4.3. Технологии методов твердофазного поверхностного легиrowания	306
4.3.1. Лазерное поверхностное легиrowание деталей из конструкционных сталей и сплавов	307
4.3.1.1. Лазерное поверхностное легиrowание	310
4.3.1.2. Плазменное поверхностное легиrowание	326
4.3.1.3. Финишное плазменное упрочнение	336
4.3.1.4. Электронно-лучевая обработка металлических материалов	344
4.3.1.5. Технологии прецизионной электронно- лучевой обработки материалов	349
4.3.1.6. Технологии электронно-лучевой выплавки и переплавки металлических материалов	351
4.3.1.7. Технологии электроэрозийного легиrowания металлических материалов	361
Контрольные вопросы	365
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	367
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	368

ВВЕДЕНИЕ

Реализация мероприятий по созданию нового поколения конструкционных материалов в рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки до 2030 года» станет стимулом для трансформации российского автопрома, позволит обеспечить создание инновационных образцов изделий двигателестроения и в полной мере будет способствовать переходу чёрной и цветной металлургии Российской Федерации к новому технологическому укладу, включающему:

- проведение технико-технологической модернизации производств посредством внедрения прогрессивных российских технологий и оборудования;

- подготовку высококвалифицированных кадров – инженерно-технического, педагогического и научного профиля с одновременным сохранением и развитием существующих научных и производственных коллективов.

В современной ситуации непрерывно изменяющихся реалий настоящего времени один из основных стратегических национальных приоритетов Российской Федерации – переход к цифровой экономике, стержневые принципы которого, отраженные в Стратегии развития информационного общества в Российской Федерации на 2017–2030 гг. и Стратегии экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 г., свидетельствуют о стремлении

государства к высокому уровню развития технологичности образования и науки.

Известно, что большая часть техники попадает в ремонт не из-за поломок, а из-за износа рабочих поверхностей. Поэтому повышение износостойкости и долговечности деталей является важной и актуальной задачей. Реализация мероприятий по созданию нового поколения конструкционных материалов в свете такого подхода выходит на первый план. Ключевым фактором при этом становится трансформация технологий легирования металлов и сплавов конструкционных материалов. В современном автотранспортном транспорте (АТ) различных видов все шире применяются детали из алюминиевых сплавов: только за последнее десятилетие применение алюминиевых сплавов при производстве АТ увеличилось более чем в 3 раза; применяются десятки наименований деталей из алюминиевых сплавов – головки и блоки цилиндров двигателей, картеры рулевых механизмов, корпуса водяных насосов и компрессоров, картеры сцепления, поршни двигателей, крышки генераторов, кронштейны, радиаторы двигателей и кондиционеров и т.д. Расширению сферы использования алюминиевых сплавов для изготовления пар трения препятствуют невысокие эксплуатационные свойства – низкая твердость и износостойкость поверхности, вследствие чего насущной стала необходимость экономно-модифицирующих технологий поверхностного упрочнения микролегированием с использованием высокоэнергетических технологий обработки конструкционных материалов АТ.

Часть 1. ЛЕГИРОВАНИЕ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ, ВИДЫ

1.1. Легирование как влияние химических элементов на свойства металлов и сплавов

Чистые металлы не обладают набором свойств, которые предъявляются к конструкционным, инструментальным, а тем более, к специальным материалам. Поэтому широкое применение в технике получили сплавы, преимущество которых состоит в том, что они могут быть получены с почти любыми заданными свойствами. *Металлическими сплавами* называются кристаллические тела, полученные в процессе сплавления с основной матричного металла дополнительных металлических или неметаллических элементов (легирующих добавок, примесей), являющихся легирующими добавками. Сплавы могут состоять из двух, трех, четырех и более компонентов, являясь многокомпонентными. Составляющие сплав элементы называются *компонентами*. Внутреннее строение сплавов отличается от строения компонентов и зависит от характера взаимодействия компонентов в жидком и твердом состояниях [1].

Легирование – обобщающее понятие ряда технологических процедур. В разных отраслях применяются разные технологии легирования [2].

В металлургии легирование производится на различных этапах получения металлического материала (металла или сплава) введением в расплав или шихту дополнительных элементов (легирующих добавок, примесей), улучшающих в итоге механические, физические и химические

свойства сплава, т.е. для повышения качества (конструкционной прочности, износостойкости и др.) металлургической продукции. Под легирующими добавками понимаются компоненты, улучшающие механические и физико-химические характеристики металлов и сплавов. Введение присадок называется легированием. Различают объемный и поверхностный способ введения примесей [2–3]. Примеры влияния легирующих добавок приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Влияние легирующих добавок (металлов) [2]

Название добавки (металла)	Воздействие на металл
Марганец, кадмий	Придают устойчивости к износу
Цинк, титан, хром, никель	Делают материал намного прочнее и добавляют инертность к процессам коррозии
Молибден, вольфрам, алюминий	Придают термостойкость, жаропрочность
Марганец, кобальт	Увеличивают ударостойкость
Ванадий	Делает сплавы твердее
Ниодим, цирконий, церий	Упорядочивают структуру сплавов и металлов с зёрнами

Марганец и кремний являются постоянными спутниками практически в любой стали, их вводят при её производстве. Кремний, наряду с марганцем и алюминием является основным раскислителем стали. Марганец также используется для «связывания» находящейся в стали серы и устранения явления краснеломкости (охрупчивание сталей при высоких температурах, вызываемое оплавлением примесей по границам кристаллов примесью серы). Содержа-

ние элементов обычно находится в пределах 0,30–0,70 % Mn, 0,17–0,37 % Si и порядка 0,03 % Al. В этих пределах они называются *технологическими примесями* и не являются легирующими элементами. Специальное введение марганца, кремния и алюминия вышеуказанных диапазонов для придания стали определенных потребительских свойств уже будет являться легированием. Кремний не является карбидообразующим элементом, и его количество в стали ограничивают до 2 %. Он значительно повышает предел текучести и прочность стали и при содержании более 1 % снижает вязкость, пластичность и повышает порог хладноломкости. Кремний структурно не обнаруживается, т.к. полностью растворим в феррите, кроме той части кремния, которая в виде окиси кремния не успела всплыть в шлак и осталась в металле в виде силикатных включений. Современные взгляды о влиянии на свойства стали различных химических элементов начали складываться с развитием химии во второй четверти XIX века [2].

Подвергаемые легированию металлические сплавы могут содержать один или несколько легирующих компонентов, которые придают им специальные свойства. Легирующие компоненты даже при малом процентном содержании придают металлическим сплавам положительные характеристики.

В качестве легирующих компонентов применяют металлы и неметаллы. Дополнительные примеси разделяют на ферросплавы и лигатуры. *Ферросплавы* – промежуточные сплавы железа с высоким процентом содержания ле-

гирующих примесей. Из-за низкой температуры плавления и меньшей стоимости, чем металлы без примесей, ферросплавы широко применяются в металлургии. *Лигатуры* – дополнительные сплавы из двух и более компонентов. В них не содержится железа, в сравнении с ферросплавами. Лигатуры применяют для введения в сплав в небольших дозах жаропрочных примесей [2].

Наиболее часто в качестве улучшающих составляющих, подвергаемых легированию металлических сплавов, используют металлы: сталь и чугун улучшают такими металлами, как ванадий, вольфрам, титан, молибден, марганец и хром; в алюминий вводят литий, цинк, медь, марганец, магний. Магниевые сплавы легируют цирконием, кадмием, марганцем, алюминием, а медные сплавы – бериллием, цинком, свинцом, никелем, алюминием, марганцем, железом. В медные сплавы допустимо добавление неметаллов: фосфора, редко – азота, бора, углерода. Эти дополнительные добавки сольватируются с металлами при сплавлении, образуя соответствующие соединения. Для стали, чугуна, алюминия и меди применяют добавление кремния [2].

Виды легирования в зависимости от процентного содержания примесей представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Виды легирования [2]

ВИД ЛЕГИРОВАНИЯ	ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ, %
Модифицирование	Менее 0,2
Микролегирование	От 0,1 до 0,2
Обычное легирование	От 0,2

Легирование позволяет создавать стали с определенными характеристиками, что делает их очень востребованными в различных отраслях промышленности, автомобильном производстве, аэрокосмической области, судостроении, производстве инструментов [3]. При этом важное значение имеет тот факт, что процессы кристаллизации сплавов существенно отличаются от процессов кристаллизации чистых металлов. Основное отличие состоит в том, что сплавы кристаллизуются не при одной, строго определенной температуре, а в интервале температур, т.е. имеются температуры начала и конца кристаллизации. Температуры, при которых происходят фазовые превращения, приводящие к изменению структуры и свойств сплавов, называются *критическими точками*. Процессы кристаллизации сплавов играют очень важную роль: они определяют режимы термической обработки, выбор сплавов для литья,ковки и т.д. Сплавов с различной концентрацией легирующих компонентов можно получить тысячи: в технической отрасли используется свыше пяти тысяч сплавов. Для анализа поведения всей совокупности сплавов при изменении их состава и температуры используются специальные диаграммы состояния сплавов [1; 6].

Влияние легирующих элементов на структуру сталей приведено на рисунке 1.1 [9].

Особенности легирования заключаются в современных возможностях, позволяющих выплавлять легированные металлы любого состава. Основные принципы такой технологии [5]:

1. Объемное легирование – это введение компонентов в расплавленную субстанцию металлургического производства, тогда как поверхностное легирование – способ диффузионного насыщения поверхностного слоя необходимыми химическими элементами при высоких температурах.

2. Компоненты считаются легирующими только в том случае, если они вводятся целенаправленно, а содержание каждого превышает 1 %.

3. Сера, водород, фосфор считаются примесями. В качестве неметаллических добавок используются бор, азот, кремний, редко – фосфор.

4. В ходе металлургического производства добавки изменяют кристаллическую структуру «дочернего» материала, создавая растворы проникновения или исключения, механическую смесь зерен путем размещения на границах металлической и неметаллической структур. Большую роль тут играет степень растворимости элементов друг в друге.

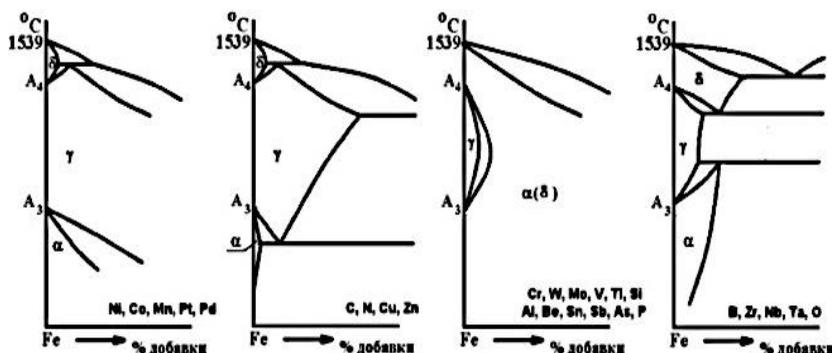


Рисунок 1.1 – Влияние добавок на структуру сталей [9]

Влияние легирующих элементов на твердость НВ и ударную вязкость a_n легированных сталей приведено на рисунке 1.2 [9].

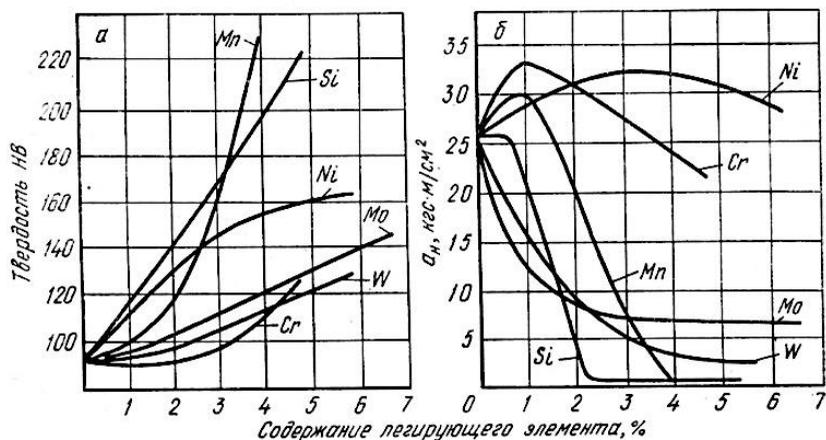


Рисунок 1.2 – Влияние добавок на твердость НВ и ударную вязкость a_n легированных сталей [9]

1.2. Классификация и маркировка легированных сплавов

1.2.1. Классификация и маркировка легированных сталей

Сталь называют углеродистой, если содержание углерода в ней находится в пределах 0,25–2,14 %, и ее классификация производится следующим образом:

- высокоуглеродистая: 0,6–2,0 %;
- среднеуглеродистая: 0,3–0,60 %;
- низкоуглеродистая: до 0,25 %.

В легированной стали углеродная составляющая обозначается в сотых долях процента и для нее предусмотрена классификация по общей массе присадок:

- низколегирующая – до 2,5 %;

- среднелегированная – 2,5–10 %;
- высоколегированная – от 10 %.

Введение легирующих присадок влечет за собой рекристаллизацию и образование новой структуры в результате их влияния (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Влияния основных легирующих добавок [7]

Элемент	Влияние
Хром	Значительно защищает от коррозии, способствует повышению твердости, а также ударопрочности. Показательно то, что много хрома добавляется в нержавейку
Никель	С добавлением никеля сплав становится более вязким и пластичным, уменьшается его хрупкость, что очень важно перед обработкой прессовнием или штамповкой
Титан	Снижает зернистость, делает структуру более однородной, а значит менее подверженной трещинами. Дополнительно улучшается восприимчивость к металлообработке и устойчивость к ржавлению
Ванадий	Как и после внедрения титана, наблюдается менее зернистая форма. Также увеличиваются текучесть и порог прочности на разрыв
Молибден	После его введения намного эффективнее процесс закалки, а еще снижается хрупкость, увеличивается выносливость к ржавлению
Вольфрам	Кроме повышения твердости помогает при термообработке. Зернистость при нагреве не увеличивается, а при отпуске не сильно страдает ломкость
Кремний	Его задача – одновременное увеличение прочности и сохранение уровня вязкости. Но если его более 15 %, то повышается магнитная проницаемость и сопротивляемость электричеству, сталь становится более хрупкой
Кобальт	Хорошо защищает от быстрого разрушения под воздействием высоких температур. Повышает ударопрочность

Легирующие элементы, входящие в состав легированной стали, подвергаются обозначениям следующими русскими буквами:

А – азот	К – кобальт	Т – титан
Б – ниобий	М – молибден	Ф – ванадий
В – вольфрам	Н – никель	Х – хром
Г – марганец	П – фосфор	Ц – цирконий
Д – медь	Р – бор	Ю – алюминий
Е – селен	С – кремний	Ч – редко- земельные металлы



Рисунок 1.3 – Схема расшифровки с пояснениями маркировки стали 38XN3MF [8]

Если после буквы, обозначающей легирующий элемент, стоит цифра, то она указывает содержание этого элемента в процентах. Если цифры нет, то сталь содержит 0,8–1,5 % легирующего элемента, за исключением молибдена и ванадия (содержание которых в сталях обычно до 0,2–0,3 %), а также бора (в стали с буквой Р его должно быть не менее 0,0010 %) и некоторых других элементов.

Примеры маркировок легированных конструкционных сталей: 40X15N7Г7Ф2МС – качественная, высоколегированная, среднеуглеродистая сталь, содержащая 0,40 %

углерода, 15 % хрома, 7 % никеля, 7 % марганца, 2 % ванадия, менее 1,5 % молибдена, менее 1,5 % кремния. Как правило, легирующие элементы указываются в маркировке в последовательности уменьшения их количества. 60С2А – высококачественная, высокоуглеродистая, низколегированная сталь, содержащая 0,60 % углерода, 2 % кремния. 110Г13 – качественная, высокоуглеродистая, высоколегированная сталь, содержащая 1,10 % углерода, 13 % марганца. Возможны некоторые отклонения от этой, кажущейся стройной, системы маркировки. Например, сталь Х12Ф1. Это качественная, высоколегированная сталь, содержащая 12 % хрома и 1 % ванадия. Во-первых, в маркировке указано количество ванадия 1 %, хотя по общему правилу маркировки количество легирующего элемента, если оно меньше 1,5 %, не указывается. Во-вторых, в маркировке не указано количество углерода. Возникает неопределенность: либо эта сталь инструментальная, тогда углерода в ней $\approx 1\%$; либо это сталь конструкционная, тогда в ней просто не указано количество углерода. Некоторые разновидности легированных сталей имеют свою, заметно отличающуюся от общей, систему маркировки [12].

Быстрорежущие инструментальные стали (стали, из которых изготавливают металлорежущий инструмент) маркируют буквой Р. Например: Р9, Р18, Р6М5, Р10К5Ф2. Букву Р следует читать: «сталь быстрорежущая». Цифра, стоящая вслед за буквой Р, указывает количество легирующей стали вольфрама в процентах. В стали Р9 содержится 9 % вольфрама, в стали Р18 содержится 18 % вольфрама. Если в

быстрорежущей стали содержатся в дополнение к вольфраму другие легирующие элементы, то они указываются вслед за цифрой, обозначающей количество вольфрама, точно так же, как в уже рассмотренных маркировках легированных сталей. Например: Р6М5 – быстрорежущая сталь, содержит 6 % вольфрама и 5 % молибдена, Р10К5Ф2 – быстрорежущая сталь, содержащая 10 % вольфрама, 5 % кобальта, 2 % ванадия.

Подшипниковые стали (стали из которых изготавливают подшипники качения) маркируются буквой Ш. Например: ШХ6, ШХ9, ШХ12, ШХ15. Букву Ш следует читать: «сталь подшипниковая». После буквы Ш стоит буква Х, означающая, что сталь легирована хромом. После буквы Х стоит цифра (цифры), указывающая количество хрома в десятых долях процента.

Маркировки, приведенные выше, расшифровываются так: ШХ6 – сталь подшипниковая, легирована хромом в количестве 0,6 %, ШХ9 – сталь подшипниковая, легирована хромом в количестве 0,9 %, ШХ12 – сталь подшипниковая, легирована 1,2 % хромом, ШХ15 – сталь подшипниковая, содержит 1,5 % хрома. Подшипниковые стали выплавляют, как правило, высококачественные. Это в их маркировке не обозначается. Реже выплавляют особо высококачественные подшипниковые стали. Их особо высокое качество обозначают буквой Ш, которую ставят в конце маркировки. Например, ШХ15Ш – сталь подшипниковая, содержит 1,5 % хрома, особо высококачественная [12].

Основной способ объемного легирования – металлургический. В ходе него в расплавленный металл добавляют нужное количество легирующих примесей. Затем задаются дополнительные температурные, в частности, условия, в которых диффузия или иные реакции проходятся с более высокой скоростью.

1.2.2. Классификация и маркировка чугунов

Чугунами называют сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % углерода. Как правило, в чугунах от 3 до 5 % углерода. Кроме двух основных компонентов (железо и углерод), в сплаве «чугун» содержатся в значительных количествах постоянные примеси: кремний, марганец, фосфор и сера. Эти примеси содержатся в сплаве «чугун», как и в стали, но в большем количестве. Для улучшения механических характеристик, придания чугунам особых свойств (коррозионной стойкости, жаропрочности, окислительной стойкости) в них вводят никель, хром, медь, алюминий, титан, ванадий. Получаются легированные чугуны [12].

В зависимости от состояния углерода в чугуне различают белый чугун, в котором весь углерод находится в связанном состоянии в виде карбида, и чугун, в котором углерод в значительной степени или полностью находится в свободном состоянии в виде графита. В зависимости от формы выделившегося графита, что определяет прочностные свойства сплава, чугуны подразделяются на: а) *серые* – пластинчатая или червеобразная форма графита; б) *высоко-*

прочные – шаровидный графит; в) *ковкие* – хлопьевидный графит (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схематическое изображение формы графитных включений и реальные микроструктуры чугунов с различной формой графита в феррите [13]

Углерод в металлической матрице чугуна может выделяться либо в виде зерен графита, либо в виде зерен химического соединения Fe_3C . Чугуны, в которых углерод присутствует в виде зёрен графита, называют серыми. Чугуны, в которых углерод присутствует в виде зёрен химического соединения Fe_3C , называют белыми. Названия «белый» и «серый» даны чугунам по цвету излома образцов. Зерна графита подкрашивают излом в темно-серый цвет, поэтому чугун называют серым. Зерна химического соединения Fe_3C подкрашивают излом в светло-серый (почти белый) цвет, поэтому чугун называют белым. Как конструкци-

онный, машиностроительный материал серый чугун используется много чаще, чем белый.

Механические свойства серых чугунов очень сильно зависят от формы и размеров графитовых частиц, вкрапленных в металлическую матрицу. Графит, в сравнении с железом, имеет невысокие механические свойства. Ясно, что зерна графита, присутствующие в железной матрице, будут снижать свойства серого чугуна. Ясно, что степень влияния графитовых частиц на свойства серого чугуна зависит от их количества, размеров и формы. Наиболее сильно ослабляют (надрезают) железную матрицу частицы графита в форме тонких пластинок. Такие чугуны называются серыми чугунами с пластинчатым графитом или просто серыми.

Чугуны маркируют двумя буквами и двумя цифрами, соответствующими минимальному значению временного сопротивления (σ_B) при растяжении в МПа $\times 10^{-1}$. Серый чугун обозначают буквами «СЧ» (ГОСТ 1412-85), высокопрочный – «ВЧ» (ГОСТ 7293-85), ковкий – «КЧ» (ГОСТ 1215-85).

СЧ10 – серый чугун с пределом прочности при растяжении $\sigma_B = 100$ МПа; *ВЧ70* – высокопрочный чугун с пределом прочности при растяжении $\sigma_B = 700$ МПа; *КЧ35* – ковкий чугун с пределом прочности при растяжении $\sigma_B = 350$ МПа.

Для работы в узлах трения со смазкой применяют отливки из антифрикционного чугуна *АЧС-1*, *АЧС-6*, *АЧВ-2*, *АЧК-2* и др., что расшифровывается следующим образом: АЧ – антифрикционный чугун, С – серый, В – высокопрочный, К – ковкий; цифры обозначают порядковый номер сплава согласно ГОСТ 1585-79.

1.2.3. Классификация и маркировка цветных сплавов

На рисунке 1.4 приведены обозначения компонентов сплавов цветных металлов.

М – медь	Су – сурьма
А – алюминий	К – кремний
Мц – марганец	Н – никель
С – свинец	Т – титан
Б – бериллий	Кд – кадмий
Мг – магний	О – олово
Ср – серебро	Ф – фосфор
Ж – железо	Х – хром
Мш – мышьяк	Ц – цинк

Рисунок 1.4 – Компоненты сплавов цветных металлов [10]

1.2.2.1. Медь и ее сплавы

Технически чистая медь обладает высокими значениями показателей пластичности, коррозионной стойкости, малым удельным электросопротивлением и высокой теплопроводностью. По чистоте медь подразделяют на марки согласно ГОСТ 859-78 (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Процентное содержание меди марок М00, М0, М1, М2, М3 и М4 [10–11]

Марка меди	МВЧк	М00	М0	М1	М2	М3	М4
Содержание меди в %	99,993	99,99	99,95	99,90	99,70	99,50	99,00

После обозначения марки указывают способ изготовления меди: к – катодная (МВЧк), б – бескислородная и р – раскисленная. Медь огневого рафинирования не обозначается.

М00к – технически чистая медь, содержащая не менее 99,99 % меди и примеси серебра.

МЗ – технически чистая медь огневого рафинирования, содержит не менее 99,5 % меди и примеси серебра.

Медные сплавы разделяют на бронзы, латуни и медно-никелевые сплавы (рисунок 1.5), а бронзы и латуни, в свою очередь, – на деформируемые и литейные сплавы [12].



Рисунок 1.5 – Классификация медных сплавов [12]

Бронзы – это сплавы меди с оловом (4–33 % Sn, хотя бывают безоловянные бронзы), свинцом (до 30 % Pb), алюминием (5–11 % Al), кремнием (4–5 % Si), сурьмой и фосфором (ГОСТ 493-79, ГОСТ 613-79, ГОСТ 5017-74, ГОСТ 18175-78). При этом цинк и никель в бронзе не являются вторыми по значимости компонентами.

Латуни – сплавы меди со вторым по значимости компонентом – цинком (до 50 % Zn) и небольшими добавками алюминия, кремния, свинца, никеля, марганца (ГОСТ 15527-70, ГОСТ 17711-93).

Медно-никелевый сплав – сплав меди, в котором второй по значимости компонент – никель. Это сплавы на медной основе, при этом никель является в них основным

легирующим элементом. Смешение никеля и меди гарантирует высокую прочность, электросопротивление и устойчивость к коррозии.

В качестве элементов медно-никелевых сплавов могут также выступать алюминий, железо, марганец, цинк, титан, свинец, кремний. Согласно ГОСТ 492-73, допускается не более 2 % примесей, для некоторых сплавов – не более 0,15 %. Наиболее распространенные медно-никелевые сплавы – это:

– копель – МНМц43-0,5 с содержанием 0,1–1 % марганца, 42,5–44 % никеля, до 0,6 % примесей, остальная масса приходится на медь; имеет большую термоэлектродвижущую силу, выпускается в виде проволоки, которая применяется для компенсационных проводов, а также для изготовления термопар;

– константан – МНМц40-1,5 – термостабильный сплав с высоким удельным электросопротивлением, который состоит из 1–2 % марганца, 39–41 % никеля, примерно 59 % меди и не более 0,9 % примесей; выпускается в виде проволоки, полос и лент; используется для изготовления приборов высокого класса точности, реостатов и электронагревательных элементов, компенсационных проводов и термопар;

– мельхиор – МНЖМц30-1-1 – конструкционный медно-никелевый сплав с содержанием 18–22 % никеля, примерно 80 % меди и не более 0,6 % примесей; обладает высокой пластичностью и коррозионной стойкостью; хорошо поддается обработке давлением в холодном и горячем виде —

штампуется, режется, чеканится; легко полируется; применяется для изготовления трубных досок кондиционеров, конденсаторных труб; используется в приборостроении;

– нейзильбер – МНЦ15-20 – содержит 18–22 % цинка, 13,5–16,5 % никеля, около 38 % меди и не более 0,9 % примесей; применяется для производства паровой и водяной арматуры и деталей точных приборов; выпускается в виде ленты, труб, полос, проволоки и прутков;

– куняль – дисперсионно-твердеющий сплав меди, никеля и алюминия – МНА13-3 с содержанием 2,3–3 % алюминия, 12–15 % никеля, около 80 % меди и $\leq 1,9$ % примесей. Куняль Б (МНА6-1,5) – 1,2–1,8 % алюминия, от 5,5 до 6,5 % никеля, около 90 % меди и не более 1,1 % примесей;

– манганин – МНМц3-12 – термостабильный сплав, содержащий 11,5–13,5 % марганца, 2,5–3,5 % никеля, около 85 % меди и не более 0,9 % примесей; выпускается в виде листов и проволоки; находит применение в измерительной технике; из манганина делают шунты, катушки, добавочные сопротивления, магазины сопротивлений и др.

Медные сплавы, предназначенные для изготовления деталей методами литья, называют литейными. Сплавы, предназначенные для изготовления деталей пластическим деформированием, – сплавами, обрабатываемыми давлением. Деформируемые бронзы и латуни имеют пластичность, достаточную для получения из них заготовок методами обработки давлением (прокатка, ковка, штамповка, прессование, волочение). Многие литейные бронзы и латуни хрупкие (непластичные) и не могут подвергаться обра-

ботке давлением. Заготовки из них получают литьем. Все медно-никелевые сплавы пластичные. Заготовки из них можно получать и обработкой давлением, и литьем.

Медные сплавы обозначают начальными буквами их названия (Бр или Л), после чего следуют первые буквы названий основных элементов, образующих сплав, и цифры, указывающие количество элементов в процентах.

Примеры обозначений бронзы и латуни [11]:

БрА9Мц2Л – бронза, содержащая 9 % Al, 2 % Mn, остальное – Cu (буква «Л» указывает, что сплав литейный);

ЛЦ40Мц3Ж – латунь, содержащая 40 % Zn, 3 % Mn, ≈ 1 % Fe, остальное – Cu;

БрОФ8,0-0,3 – бронза, наряду с медью содержащая 8,0 % олова и 0,3 % фосфора;

ЛАМш77-2-0,05 – латунь, содержащая 77 % меди, 2 % алюминия, 0,05 % мышьяка, остальное цинк (в обозначении латуни, предназначенной для обработки давлением, первое число указывает содержание меди).

В несложных по составу латунях указывают только содержание в сплаве меди: Л96 – латунь, содержащая 96 % меди и ≈ 4 % цинка (томпак), Л63 – латунь, содержащая 63 % меди и ≈ 37 % цинка.

Медно-никелевые сплавы маркируются буквами МН. Буквы МН следует читать: «медно-никелевый». Вслед за буквами МН идут цифры, указывающие содержание никеля в сплаве в процентах. МН 19 – медно-никелевый сплав, например, содержит 19 % никеля, остальное (81 %) – медь;

МН 70 – медно-никелевый сплав, содержит никеля 70 %, остальное (30 %) – медь.

Если в медно-никелевом сплаве имеются легирующие добавки, то это отражается в маркировке. Например: МНЦ 15–20 – медно-никелевый сплав, содержащий 15 % никеля, 20 % цинка, остальное (65 %) – медь; МНМц 3–12 – медно-никелевый сплав, содержащий 3 % никеля, 12 % марганца, остальное (85 %) – медь; МНЖМц 30–0,8–1 – медно-никелевый сплав, содержит 30 % никеля, 0,8 % железа, 1 % марганца, остальное (62,2 %) – медь.

1.2.2.2. Алюминий и его сплавы

Алюминий – легкий металл, обладающий высокими тепло-, электропроводностью, стойкий к коррозии.

В зависимости от степени чистоты первичный алюминий согласно ГОСТ 11069-74 бывает особой (A999), высокой (A995, A95) и технической чистоты (A85, A7E, A0 и др.). Алюминий маркируется буквой А и цифрами, обозначающими доли процента свыше 99,0 % Al. Буква «Е» обозначает повышенное содержание железа и пониженное кремния.

A999 – алюминий особой чистоты, в котором содержится не менее 99,999 % Al;

A5 – алюминий технической чистоты, в котором 99,5 % Al.

Алюминиевые сплавы разделяют на деформируемые и литейные (рисунок 1.6). Те и другие могут быть не упрочняемые и упрочняемые термической обработкой.

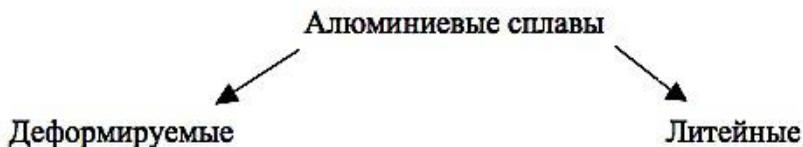


Рисунок 1.6 – Классификация алюминиевых сплавов [12]

Деформируемые алюминиевые сплавы хорошо обрабатываются прокаткой, ковкой, штамповкой. Их марки приведены в ГОСТ 4784-74. К деформируемым алюминиевым сплавам, не упрочняемым термообработкой, относятся сплавы системы *Al-Mn* и *Al-Mg*: *АМц*, *АМцС*, *АМг1*, *АМг4*, *АМг5*, *АМг6*. Аббревиатура включает в себя начальные буквы входящих в состав сплава компонентов и цифры, указывающие содержание легирующего элемента в %.

Чистый деформируемый алюминий обозначается буквами «АД» и условным обозначением степени его чистоты: АДоч (99,98 % Al), АД000 (99,80 % Al), АД0 (99,5 % Al), АД1 (99,30 % Al), АД (98,80 % Al).

К деформируемым алюминиевым сплавам, упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы системы *Al-Cu-Mg* с добавками некоторых элементов (дуралюмины, ковочные сплавы), а также высокопрочные и жаропрочные сплавы сложного химического состава. Дуралюмины маркируются буквой «Д» и порядковым номером: Д1, Д7, Д16, Д17 – Д1 – дуралюмин марки 1, Д7 – дуралюмин марки 7, Д16 – дуралюмин марки 16, Д17 – дуралюмин марки 17.

Наиболее пластичные алюминиевые сплавы предназначены для штамповки заготовок сложной формы. Они

маркируются буквами *AK*, которые следует читать: «алюминиевый ковочный». За буквами *AK* стоит цифра – номер (марка) сплава. Например: *AK 4* – алюминиевый ковочный, 4 марка; *AK 8* – алюминиевый ковочный, марка 8.

Высокопрочные алюминиевые сплавы маркируются буквой *B*, которую следует читать: «высокопрочный деформируемый алюминиевый сплав». Вслед за буквой *B* стоят две цифры – порядковый номер (марка) сплава. Например: *B95* – высокопрочный деформируемый алюминиевый сплав 95 марки, *B96* – высокопрочный деформируемый алюминиевый сплав 96 марки.

Сплав алюминия с марганцем маркируется буквами *AMц*, которые следует читать: «алюминий-марганцевый сплав, деформируемый».

Литейные алюминиевые сплавы (ГОСТ 2685-75) обладают хорошей жидкотекучестью, имеют сравнительно небольшую усадку и предназначены в основном для фасонного литья. Эти сплавы маркируются буквами *AL* с последующим порядковым номером: *AL2*, *AL9*, *AL13*, *AL22*, *AL30*. Иногда маркируют по составу: *AK7M2*; *AK21M2*; *AK4MЦ6*. В этом случае «*M*» обозначает медь, «*K*» – кремний, «*Ц*» – цинк, «*H*» – никель, цифра – среднее процентное содержание элемента, т.е. существует и параллельно используется две системы маркировки литейных алюминиевых сплавов: старая и новая.

Из алюминиевых антифрикционных сплавов (ГОСТ 14113-78) изготавливают подшипники и вкладыши как литьем, так и обработкой давлением. Такие сплавы маркиру-

ют буквой «А» и начальными буквами входящих в них элементов: *А09-2*, *А06-1*, *АН-2,5*, *АСМТ*. В первых двух сплавах присутствуют указанное количество олова и меди (первая цифра – олово, вторая – медь в %), в третьем – 2,7–3,3 % Ni и в четвертом – медь, сурьма, теллур.

1.2.2.3. Магний и его сплавы

Среди промышленных металлов магний обладает наименьшей плотностью (1700 кг/м³). Магний и его сплавы неустойчивы против коррозии, при повышении температуры магний интенсивно окисляется и даже самовоспламеняется. Он обладает малой прочностью и пластичностью, поэтому как конструкционный материал чистый магний не используется. Для повышения химико-механических свойств в магниевые сплавы вводят алюминий, цинк, марганец и другие легирующие добавки.

Магниевые сплавы подразделяют на деформируемые и литейные (рисунок 1.7) соответственно ГОСТ 14957-76 и ГОСТ 2856-79. Первые маркируются буквами «МА», вторые – «МЛ». После букв указывается порядковый номер сплава в соответствующем ГОСТе. Например:

МА1 – деформируемый магниевый сплав No 1;

МЛ19 – литейный магниевый сплав No 19.

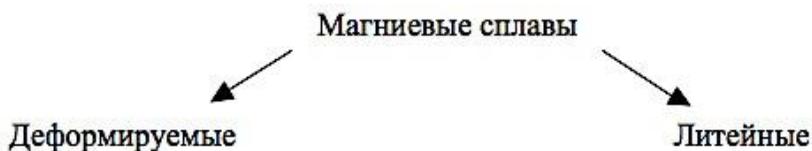


Рисунок 1.7 – Классификация магниевых сплавов [12]

1.2.2.4. Титан и его сплавы

Титан – тугоплавкий металл с невысокой плотностью. Удельная прочность титана выше, чем у многих легированных конструкционных сталей, поэтому при замене сталей титановыми сплавами можно при одинаковой прочности уменьшить массу детали на 40 %. Титан хорошо обрабатывается давлением, сваривается, из него можно изготовить сложные отливки, но обработка резанием затруднительна. Для получения сплавов с улучшенными свойствами его легируют алюминием, хромом, молибденом. Титан и его сплавы маркируют буквами «ВТ» и порядковым номером:

ВТ1-00, ВТ3-1, ВТ4, ВТ8, ВТ14.

Пять титановых сплавов обозначены иначе:

ОТ4, ОТ4-0, ОТ4-1, ПТ-7М, ПТ-3В.

1.2.2.5. Никель и его сплавы

Никель – твердый и вязкий металл с ферромагнитными свойствами. Он хорошо поддается сварке, ковке, штамповке и прокатке. Отличается устойчивостью в химически активных средах, в том числе в щелочах. В атмосферных условиях покрывается защитной оксидной пленкой и не окисляется даже при температуре 800 °С. Никель химически малоактивен. Он образует поверхностную оксидную пленку, из-за чего устойчив в атмосфере, щелочи, многих кислотах и воде. Металл не подвергается коррозии. Образует два оксида (NiO и Ni_2O_3) и два гидроксида ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$). Благодаря своим свойствам никель в чистом виде и особенно в сплавах широко применяется в различных областях про-

мышленности. Металл образует твердые растворы со многими элементами.

Жаропрочность, жаростойкость и повышенная механическая прочность (давление до 440 МПа) – наиважнейший плюс никеля и его сплавов [17].

Согласно ГОСТ 849-2008, выпускается семь марок никеля – Н0, Н1Ау, Н1у, Н1, Н2, Н3 и Н4. В их составе содержится от 97,6 до 99,99 % никеля в сумме с небольшим процентом кобальта (Со) – от 0,005 до 0,7 %. Остальную массу занимают примеси: углерод (есть во всех марках никеля), магний, алюминий, кремний, фосфор, сера (есть во всех марках), марганец, железо, медь (есть во всех марках), цинк, мышьяк, кадмий, олово, сурьма, свинец, висмут. Химический состав никеля разных марок представлен в таблице 1.5 [14–15].

Таблица 1.4 – Химический состав никеля разных марок [14]

Марка	Химический состав, %																		
	Ni и со, не менее	В том числе Со, не более	Примеси, не более																
			C	Mg	Al	Si	P	S	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi	
Н0	99,99	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001
Н1Ау	99,95	0,1	0,001	0,001	–	0,002	0,001	0,001	–	0,01	0,1	0,001	0,001	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0001
Н1у	99,95	0,1	0,01	0,001	–	0,002	0,001	0,001	–	0,01	0,015	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0003	
Н1	99,93	0,1	0,01	0,001	–	0,002	0,001	0,001	–	0,02	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,0006	
Н2	99,8	0,15	0,02	–	–	0,002	–	0,003	–	0,04	0,04	0,005	–	–	–	–	0,1	–	
Н3	98,6	0,7	0,1	–	–	–	–	0,03	–	–	0,6	–	–	–	–	–	–	–	
Н4	97,6	0,7	0,15	–	–	–	–	0,04	–	–	1,0	–	–	–	–	–	–	–	

В сплавах никель (вместе с кобальтом) соединяется с алюминием, кремнием, марганцем, железом и хромом. Согласно ГОСТ 492-73, в них допускается не более 1,4 % при-

месей. В составе примесей содержится незначительная доля магния, свинца, серы, углерода, висмута, мышьяка, сурьмы, кадмия, олова. Отдельной группой выступают медно-никелевые сплавы.

Наиболее широкая область применения никеля – изготовление сплавов различных металлов. Его сплавляют [15]:

- Со сталью. Это повышает химическую стойкость сплава: все нержавеющие стали содержат в своем составе никель.

- С железом. Этот сплав имеет низкий коэффициент термического расширения, благодаря чему он успешно используется для изготовления различных деталей для электроприборов.

- С кобальтом и магнием. Образуется жаростойкий сплав, который выдерживает высокие температуры до величины 500 °С и отличается устойчивостью к коррозии.

- С золотом и серебром. Это так называемое «белое золото» – прочный ювелирный сплав.

- С хромом. В результате образуется нихром – жаропрочный, крипоустойчивый, пластичный сплав, который хорошо держит форму.

- С железом, медью и хромом. Этот сплав характеризуется высокой магнитной восприимчивостью.

Сплавы никеля отличаются высокой степенью вязкости, благодаря чему находят применение при изготовлении брони. Многие сплавы используются в газотурбинных установках, конструкциях атомных реакторов. Из них также делают нагревательные элементы и монеты. Сплавы получили широкое применение в производстве аккумуляторов.

Марганцевый никель (сплав никеля и марганца) выпускается четырех марок – НМц1, НМц2, НМц2,5 и НМц5. Проволока из сплавов НМц2,5 и НМц5 используется в свечах двигателей – автомобильных, авиационных и тракторных.

Алюмель (НМцАК 2-2-1) – сплав никеля, алюминия, марганца и кремния. Он содержит 1,60–2,40 % алюминия, 1,80–2,70 % марганца, 0,85–1,50 % кремния, до 0,7 % примесей, остальная часть – никель с кобальтом (кобальта – до 1,2 %). Алюмель применяется для изготовления термопар, которые используются для измерения температуры в различных областях промышленности, системах автоматизации.

Хромель-сплавы: хромель Т (НХ 9,5) – сплав никеля и 9-10 % хрома с содержанием примесей в количестве не более 1,4 %. Из этого сплава изготавливают проволоку для термопар. Хромель К (НХ 9) содержит 8,5–10 % хрома и до 1,4 % примесей. Проволока из данного сплава используется для компенсационных проводов. В состав хромеля ТМ (НХМ 9,5) входит 9–10 % хрома, 0,1–0,6 % кремния и до 0,15 % примесей. Сплав используется для изготовления термопар. Хромель КМ (НХМ 9) – это сплав никеля, 8,5–10 % хрома, 0,1–0,6 % кремния с содержанием не более 0,15 % примесей. Применяется для изготовления проволоки компенсационных проводов [14].

Никельсодержащие сплавы с присадками титана, алюминия, молибдена, вольфрама, ниобия и бора, у кото-

рых упрочнение достигается вследствие образования и выделения при повышенных температурах интерметаллидных фаз типа $Ni_3(TiAl)$, и Ni_3Al относятся к группе жаропрочных сплавов на никелевой основе: ЭИ437, ЭИ437А, ЭИ437Б, сложнолегированные сплавы на никелевой основе марок ЭИ 617, ЭИ598, ЭИ445, ЭИ826 и др. Наиболее распространенной фазой, играющей основную роль в упрочнении жаропрочных сплавов на никелевой и ряда сплавов на никельжелезной основах, является γ' -фаза. Она имеет упорядоченную кубическую гранецентрированную решетку, по химическому составу приближается к химическому соединению типа Ni_3Ti с небольшим количеством алюминия [$Ni_3(Ti, Al)$], но отличается от последнего кристаллическим строением. Введение бора в малых количествах в жаропрочные никелевые сплавы оказывает очень сильное влияние на повышение жаропрочности [17].

Жаропрочные и эксплуатационные свойства жаропрочных сплавов в основном зависят от технологии их производства: чистоты применяемых шихтовых материалов, методов выплавки, условий разливки и кристаллизации, технологии горячей обработки давлением, условий механической обработки и последующей дополнительной термической и химико-термической обработки, применяемых для снятия наклепа и повышения стойкости против окисления. Поглощение при выплавке кислорода, азота и водорода – одна из причин пониженной жаропрочности сплавов и их плохой технологичности. Поэтому уделяется особое внимание полному раскислению сплава, устранению контакта

расплавленного металла с кислородом и азотом в процессе плавки и разливки. Это достигается различными способами (обработка шлаками) и особенно выплавкой и разливкой жаропрочных сплавов в вакууме, когда обеспечивается более полное удаление кислорода и азота из металла; для ряда сложнoleгированных сплавов с содержанием $Ti+Al \geq 5\%$ этот метод является обязательным. Выплавленный и разлитый в вакууме сплав имеет лучшую способность к горячей обработке давлением, обладает лучшим сочетанием жаропрочности и пластичности и высокой эксплуатационной стойкостью [17].

1.2.2.6. Цинк и его сплавы

В батарейках, аккумуляторах и других химических источниках тока цинк используется как материал для отрицательного электрода. В производстве электромобилей применяются цинк-воздушные аккумуляторы, которые обладают высокой удельной энергоемкостью. В покрышки автомобильного транспорта добавляют окись цинка, которая повышает качество резины. Сплавы на цинковой основе используют для оформления декора автомобильного салона, в производстве ручек дверей, замков, зеркал и корпусов стеклоочистителей [115].

В автомобильной промышленности цинк и его сплавы применяются для создания разнообразных компонентов узлов и механизмов, включая топливные баки, защитные крышки багажника, карбюраторов, глушители, топливные насосы, радиаторы и фурнитуру, а также для металлизации

и оцинковки различных поверхностей. На осуществление процедуры цинкования приходится примерно 60 % от общего производства цинка.

Чистый цинк применяется для восстановления благородных металлов, которые добываются подземным выщелачиванием – золото, серебро. Также при помощи цинка происходит извлечение серебра, золота и других металлов из черного свинца.

В сочетании с другими металлами цинк создает несколько промышленно важных сплавов: литейные сплавы, латуни, бронзы и другие. Благодаря свойствам литейных сплавов, в основе которых содержится цинк, удается получать изделия сложнейших форм, обладающих высокими механическими характеристиками и качественной поверхностью. Цинк в различных пропорциях используется в производстве медного сплава – латуни, обладающей хорошей коррозионной стойкостью; широко применяется в промышленности. В обеспечение практического предназначения цинковые сплавы подразделяются на деформируемые, литейные, защитные, антифрикционные и припои [116].

Содержание алюминия деформируемых Zn-сплавах: 13–17 %, меди 4,5–5 % и 0,05 % магния. Подобные соединения имеют механические свойства, сходные с латунью. В их основе твердый раствор легирующих присадок с гексагонально-плотным кристаллическим строением. Величина предела прочности составляет от 300 до 480 МПа, относительное удлинение 8–30 %, твердость по шкале Бринелля – от 750 до 1150 МПа. Слитки деформируемых Zn-сплавов

производят методами наполнительного литья и полуавтоматического формования, затем из них получают различные полуфабрикаты.

Содержание алюминия в литейных Zn-сплавах: примерно 3,5–4,3 % алюминия, 0,6–3,5 % меди и 0,03–0,06 % магния. Соединения характеризуются высокой текучестью при плавлении, качественным наполнением формы литья, не реагируют с материалами пресс-камеры и формы, что обеспечивает получение деталей сложной формы и точных размеров, не требующих дополнительной обработки поверхности. В промышленности применяют следующие цинковые сплавы для литья:

1. Системы Zn-Al – ЦА4, ЦА15 и пр.
2. Системы Zn-Cu – ЦМ 1, ЦАМО и пр.
3. Системы Zn-Al-Cu – ЦАМ 4-1, ЦАМ 10-4.
4. Системы Zn-Al-Me – ЦП2, ЦП3 и пр.

Изделия из этих сплавов обычно изготавливаются методом литья под давлением, иногда используется литье в песчаные или металлические формы. В составе данных соединений, помимо твердого раствора на основе цинка, имеются различные эвтектические компоненты.

Антифрикционные сплавы на основе цинка содержат 9–12 % алюминия, 1–5,5 % меди и 0,03–0,06 % магния. В структуре данных соединений присутствуют мягкие (в основе алюминий) и твердые (на базе цинка и меди) компоненты, обеспечивающие низкий коэффициент трения величиной $\mu = 0,009$ и необходимую адаптивность подшипника скольжения к валу. В сравнении с бронзой и баббитами они

обладают более высоким коэффициентом α – термического расширения. Получают данные сплавы методом литья под давлением. Из них делают моно- и биметаллические подшипники скольжения, втулки, направляющие, замещают оловянно-бронзовые соединения и баббиты в узлах трения металлообрабатывающих станков, прессов, подъемно-транспортных машин и др. устройств. ГОСТ 25140-93 предусматривает две марки антифрикционных сплавов – ЦАМ 9-1 и ЦМ 10-5.

Припои. Имеют различный состав. Кроме алюминия (2–21 %) и меди (3–16 %), они могут включать кадмий (20–41 %), олово (0,5–40 %), а также серебро (4–5 %), свинец (0,5–1,5 %) и другие элементы. В структуре данных материалов присутствуют различные компоненты одновременной кристаллизации. Ее температура варьируется в пределах от +163 до +346 °С (сплав с кадмием и оловом) до +480–490 °С (с алюминием и медью). Припои применяются для пайки изделий из алюминиевых, магниевых и цинковых сплавов. Наивысшую прочность и достаточную пластичность имеют при содержании в составе более 30 % олова, однако во влажной среде места пайки требуют защиты от коррозии с использованием красок и лаков.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность превращений, происходящих при легировании?
2. Каковы механизмы легирования?
3. Что называется модифицированием? Какова его цель?
4. Охарактеризуйте методы упрочнения их сплавов.

5. Каково практическое значение легирования?
6. На каких этапах получения металлического материала в металлургии производится легирование?
7. Что понимается под легирующими добавками?
8. Назовите виды легирования в зависимости от процентного содержания примесей.
9. Каковы принципы классификации легированных сталей легирования?
10. Каковы принципы маркировки легированных сталей?
11. Каковы принципы маркировки цветных металлов и сплавов?
12. Назовите принципы маркировки чугунов.
13. На какие разновидности подразделяются алюминиевые сплавы?
14. На какие разновидности подразделяются медные сплавы?
15. Чем отличается латунь от бронзы?

Часть 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОБЪЁМНОГО ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Основные виды и назначение легированной стали

Сплав, в котором содержится не менее 45 % железа, называют сталью. В обычную сталь, кроме железа, входят углерод и различные примеси. В составе легированной стали есть дополнительные элементы, так называемые легирующие. Они дополнительно вводятся в состав стали, чтобы придать ей различные свойства. В зависимости от этих добавок легированная сталь получает характеристики, способствующие её более широкому применению. За счет легирующих элементов она становится устойчивой к внешней среде, повышается ее пластичность, прочность, появляются качества, которые требуются для решения определенных задач. Легирование решает ряд задач:

- делает структуру однородной;
- препятствует окислению;
- предотвращает водородную болезнь;
- одновременно увеличивает прочность и ударную вязкость;
- придает дополнительные физические и химические характеристики.

Дополнительные компоненты в составе стали, помимо обычных примесей, позволяют ей отвечать определенным химическим и физическим требованиям. Существуют разные степени легирования, но даже небольшое

содержание подобных элементов значительно повышает качественные характеристики металлического сплава – легированной стали [19].

Существует три основных категории таких сталей, при классификации которых учитывают долю примесей, легирующих добавок.

1. Низколегированная сталь – в ее составе примерно 2,5 % легирующих элементов.

2. Среднелегированная сталь – включает в себя от 2,5 до 10 % легирующих веществ.

3. Высоколегированная сталь – содержит более 10 % интересующих потребителей добавок, причём их содержание может достигать до 50 %.

За счёт содержания присадок в легированной стали происходят рекристаллизация и образование новой структуры. В процессе рекристаллизации металлическая кристаллическая решетка в легированной стали организуется в виде фаз – чаще всего присутствуют сразу две фазы: аустенит и феррит, в частности. Нужную фазу увеличивают путем регулирования присадок и термических воздействий. Влияние величины процента добавок оказывает влияние, представленное в таблице 2.1.

На основании назначения легированные стали классифицируются на конструкционные, инструментальные (режущие и штамповые) и стали с особыми свойствами, а именно высокопрочные, нержавеющие, износостойкие, жаропрочные, жароустойчивые и прочие. Современные легированные стали представляют собой

комплексно-легированные составы, обладающие уникальными характеристиками. Так, сталь 15X2НМФА призвана обеспечивать на протяжении 100 лет радиационный ресурс реакторной установки, а 17ХНГТ применяют как материал для пружин специального назначения.

Таблица 2.1 – Влияние величины процента добавок легированных сталей [7]

Название	Процент добавок
Низколегированная	Около 2,5 %. Положительные качества прибавились, но при этом ковкость и прочие характеристики для металлообработки не сильно поменялись
Среднелегированная	От 2,5 % до 10 %. Используется такое соединение чаще всего
Высоколегированная	От 10 % до 50 %. Отличительные черты таких изделий – максимальная прочность и дороговизна

Условия работы, которым должны удовлетворять конструкционные стали, предназначенные для изготовления деталей машин, следующие [20]: высокие статические, динамические и знакопеременные нагрузки; большие концентрации напряжений и в ряде случаев низкие температуры, способствующие хрупкому (внезапному) разрушению и снижению надежности исполнения безотказной работы. В связи с этим для обеспечения необходимой работоспособности конструкционные стали должны иметь [20]:

- высокий комплекс механических свойств, определяемых при стандартных испытаниях (σ_{02} , σ_B , ψ , δ , a_n , HB);
- должны иметь хорошие технологические свойства: хорошо обрабатываться давлением, резаньем, свариваемо-

стью; обладать высокой прокаливаемостью, малой склонностью к обезуглероживанию;

– для деталей, работающих в условиях знакопеременных нагрузок – высоким сопротивлением усталости; в условиях трения – износостойкостью;

– должны обладать, кроме того, высокой конструктивной прочностью с учетом действия охрупчивающих факторов.

Из всех конструкционных материалов, применяемых в настоящее время и прогнозируемых в ближайшем будущем только сталь позволяет получить сочетание высокого комплекса механических свойств с хорошей технологичностью при сравнительно невысокой стоимости. Поэтому сталь является основным и наиболее распространенным конструкционным материалом. В качестве конструкционных используются углеродистые и легированные стали, процент углерода у которых обычно $\leq 0,5-0,6$ % (иногда Mn, для пружинных изделий, может достигать до 0,8 %), т.е. это доэвтектоидные стали и близкие к эвтектоидным, т.к. с увеличением процентного содержания углерода увеличивается хрупкость. Вместе с тем легированные стали по сравнению с углеродистыми имеют преимущества вследствие того, что легирование позволяет повысить комплекс свойств легированной стали за счет:

- упрочнения феррита;
- повышения прокаливаемости;
- уменьшения склонности к росту зеренной структуры, т.е. получения более мелкого зерна;
- повышения ударной вязкости;

- повышения устойчивости аустенита из-за возможности применения более мягких охладителей при закалке со снижением закалочных напряжений;

- устойчивости против отпуска;

- замедления диффузионных процессов, позволяющего проводить отпуск при более высокой температуре с обеспечением более полного снижения закалочных напряжений и достижения, тем самым, меньшей хрупкости.

Перечисленные преимущества появляются, в основном к тому же, в результате термической обработки.

К группе легированных сталей со специальными свойствами относятся:

- нержавеющие (коррозионностойкие) стали X18H10T, X22H6T и др.;

- жаропрочные X25H20C2, X14H14B2M и др.;

- износостойкие 35ХГФ, 30ХГСА и др.;

- шарикоподшипниковые ШХ6, ШХ9, ШХ15, ШХ15СТ и др.

2.2. Общие технологические методы производства легированной стали

Легированные стали выплавляют различными методами [21]:

- в электродуговых печах емкостью до 5 т и, в отдельных случаях, – до 20 т;

- в вакуумных и открытых индукционных печах емкостью 0,5–1,2 т;

- в вакуумных электродуговых печах с расходуемым электродом;

– в электродуговых печах с расходуемым электродом под слоем специального шлака (электрошлаковый переплав) и, в особых случаях, когда требуется очень высокая чистота, методом электронно-лучевой плавки.

Плавильные электропечи имеют преимущества по сравнению с другими плавильными агрегатами [21]:

а) легко регулировать тепловой процесс, изменяя параметры тока;

б) можно получать высокую температуру металла,

в) возможность создавать окислительную, восстановительную, нейтральную атмосферу и вакуум, что позволяет раскислять металл с образованием минимального количества неметаллических включений.

Предпосылкой для более быстрого развития электросталеплавильного производства стала возможность работы на твердой шихте. Вторая важная предпосылка развития выплавки стали в электропечах – всё возрастающая потребность в легированных сталях и чистом металле из металлизированных окатышей.

2.2.1. Производство стали в электродуговых печах

Электродуговая печь (рисунок 2.1) питается трехфазным переменным током. Имеет три цилиндрических электрода 9 из графитизированной массы, закрепленных в электрододержателях 8, к которым подводится электрический ток по кабелям 7. Между электродом и металлической шихтой 3 возникает электрическая дуга. Корпус печи имеет форму цилиндра.

Снаружи он заключен в прочный стальной кожух 4, внутри футерован основным или кислым кирпичом 1. Плавленное пространство ограничено стенками 5, подиной 12 и сводом 6.

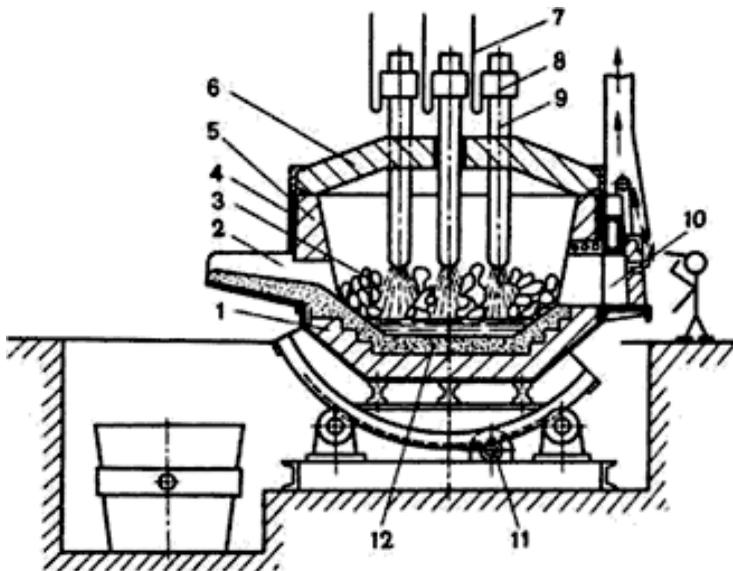


Рисунок 2.1 – Схема электродуговой печи [21]

Съемный свод 6 имеет отверстия для электродов. В стенке корпуса рабочее окно 10 (для слива шлака, загрузки ферросплавов, взятия проб), закрытое при плавке заслонкой. Готовую сталь выпускают через сливное отверстие со сливным желобом 2. Печь опирается на секторы и имеет привод 11 для наклона в сторону рабочего окна или желоба. Печь загружают при снятом своде.

Вместимость печей составляет 0,5–400 тонн. В металлургических цехах используют электропечи с основной футеровкой, а в литейных – с кислой.

В основной дуговой печи осуществляется плавка двух видов:

а) на шихте из легированных отходов (методом переплава),

б) на углеродистой шихте (с окислением примесей).

Плавку на шихте из легированных отходов ведут без окисления примесей. После расплавления шихты из металла удаляют серу, наводя основной шлак, при необходимости науглероживают и доводят металл до заданного химического состава. Проводят диффузионное раскисление, подавая на шлак измельченные ферросилиций, алюминий, молотый кокс. Так выплавляют легированные стали из отходов машиностроительных заводов.

На рисунке 2.2 представлена дуговая печь постоянного тока (ДППТ) с одним графитированным электродом 3 (катодом), расположенным по центру свода, и одним охлаждаемым металлическим электродом 1 (анодом), устанавливаемым в подине печи.

Сводовой электрод 3 может вводиться в печь на водоохлаждаемом держателе 4 через экономайзер 5, расположенный в центре свода.

Подовый электрод 1 представляет собой систему металлических стержней, расположенных в набивной магнетитовой подине. Верхняя часть подового электрода 1 соприкасается с расплавленным металлом, а к противоположной части снизу непосредственно присоединяется токоподвод.

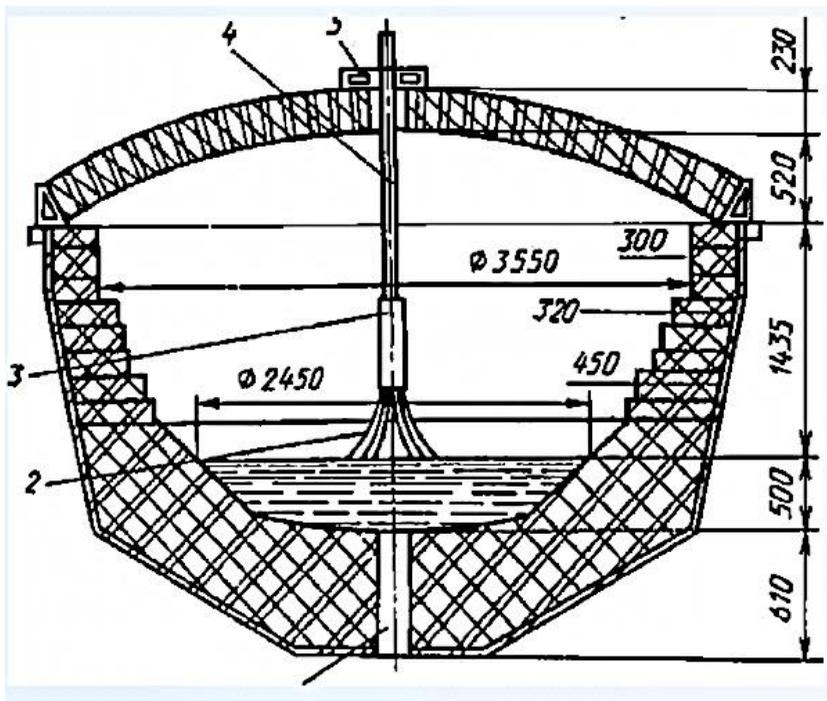


Рисунок 2.2 – Дуговая печь постоянного тока (ДППТ) [23]

Верхним концом стержни подового электрода 1 контактируют с расплавленным металлом в печи, а противоположные концы стержней заделаны в общую охлаждаемую водой или воздухом плиту, к которой присоединен токоподвод. Для нормальной эксплуатации электрода 1 в печи при выпуске оставляют немного жидкого металла, закрывающего электрод при последующей загрузке шихты. Электрическая дуга 2 между сводовым электродом 3 и расплавом металла в печи имеет форму спирали, радиус витков которой увеличивается по направлению от электрода 3 к расплавляемому металлу. Взаимодействие тока дуги с соб-

ственным магнитным полем приводит к интенсивному вращению столба дуги вокруг центральной оси спирали, так что дуга визуально воспринимается в виде усеченного конуса.

При выплавке легированных сталей в дуговых печах в сталь вводят легирующие элементы в виде ферросплавов.

В дуговых печах выплавляют высококачественные углеродистые стали – конструкционные, инструментальные, жаростойкие и жаропрочные.

2.2.2. Производство стали в индукционных печах

В индукционных тигельных плавильных печах (рисунок 2.3) вместимостью от десятков килограммов до 30 т выплавляют наиболее качественные коррозионностойкие, жаропрочные и другие стали и сплавы.

Печь состоит из водоохлаждаемого индуктора 3, внутри которого находится тигель 4 (основные или кислые огнеупорные материалы) с металлической шихтой, через индуктор от генератора высокой частоты проходит однофазный переменный ток повышенной частоты (500–2000 Гц).

При пропускании тока через индуктор в металле 1, находящемся в тигле, индуцируются мощные вихревые токи, что обеспечивает нагрев и плавление металла. Для уменьшения потерь тепла печь имеет съемный свод 2.

Тигель изготавливают из кислых (кварцит) или основных (магнезитовый порошок) огнеупоров.

Для выпуска плавки печь наклоняют в сторону сливного желоба.

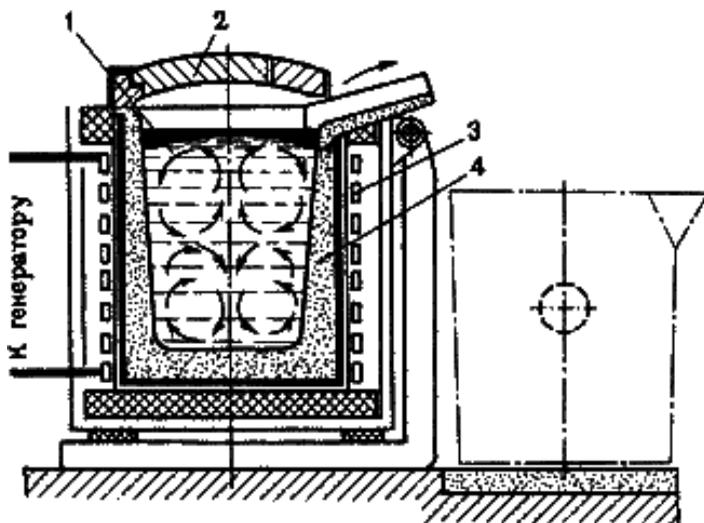


Рисунок 2.3 – Схема индукционной тигельной печи [21]

Под действием электромагнитного поля индуктора при плавке происходит интенсивная циркуляция жидкого металла, что способствует ускорению химических реакций, получению однородного по химическому составу металла, быстрому всплыванию неметаллических включений, выравниванию температуры.

В индукционных печах выплавляют сталь и сплавы из легированных отходов *методом переплава*, или из чистого шихтового железа и скрапа с добавкой ферросплавов *методом сплавления*.

После расплавления шихты на поверхность металла загружают шлаковую смесь для уменьшения тепловых потерь металла и уменьшения угара легирующих элементов, защиты его от насыщения газами.

При плавке в кислых печах, после расплавления и удаления плавильного шлака, наводят шлак из боя стекла SiO_2 . Для окончательного раскисления перед выпуском металла в ковш вводят ферросилиций, ферромарганец и алюминий.

В основных печах раскисление проводят смесью из порошкообразной извести, кокса, ферросилиция, ферромарганца и алюминия.

В основных печах выплавляют высококачественные легированные стали с высоким содержанием марганца, титана, никеля, алюминия, а в печах с кислой футеровкой – конструкционные, легированные другими элементами стали.

В печах можно получать стали с незначительным содержанием углерода и безуглеродистые сплавы, так как нет науглероживающей среды.

При вакуумной индукционной плавке индуктор, тигель, дозатор шихты и изложницы, помещают в вакуумные камеры. Получают сплавы высокого качества с малым содержанием газов, неметаллических включений и сплавы, легированные любыми элементами.

2.2.3. Специальные виды электрометаллургии

Для получения сталей и сплавов особо высокого качества и наиболее ответственного назначения применяют плавку в вакуумных дуговых и индукционных печах, а также электрошлаковый и другие методы переплава.

2.2.3.1. Электрошлаковый переплав

Электрошлаковый переплав (ЭШП) применяют для выплавки высококачественных сталей для подшипников, жа-

ропрочных сталей. Переплавляемый (рафинируемый) металл подается в установку в виде расходующегося электрода и плавится в слое шлака, нагретого до 2000 °С. Проходя через слой шлака, мелкие капли металла рафинируются. Под слоем шлака накапливается жидкий металл, постепенно заполняя весь кристаллизатор-изложницу. Затвердевший слиток опускают вместе с поддоном и устанавливают новый поддон для последующей плавки. Для переплава используют переменный ток (около 20 А на 1 мм диаметра электрода) с рабочим напряжением 45–60 В.

Переплавляемые электроды представляют собой кованные или катаные прутки (штанги) круглого или квадратного сечения из рафинируемой стали, обычно выплавленной в электродуговых печах.

Схема электрошлакового переплава представлена на рисунке 2.4.

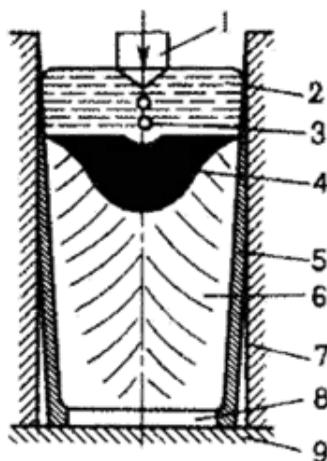


Рисунок 2.4 – Схема электрошлакового переплава [21]

В общем виде технологическую схему получения высококачественных заготовок с использованием метода электрошлакового переплава можно представить как показано на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема этапов электрошлакового переплава [24]

Первый этап плавки состоит в получении стали в сталеплавильном агрегате (дуговая электропечь, мартеновская печь, кислородный конвертер) по традиционной технологии с возможно низким содержанием вредных примесей, газов и неметаллических включений.

Второй этап состоит в изготовлении из выплавленной стали длинномерных заготовок – электродов для последующего переплава в установках ЭШП. Эти электроды (круглого, квадратного или прямоугольного сечения) отливают в специальных изложницах или непрерывной разливкой стали на МНЛЗ. В некоторых случаях электроды получают путем прокатки обычных слитков квадратного или прямоугольного сечения.

Поверхность полученных электродов подвергают механической обработке с целью удаления слоя оксидов, образовавшихся в процессе отливки или прокатки заготовок.

Третий этап состоит в переплаве электродов в установках ЭШП и получении слитка, отличающегося низким содержанием примесей, высокой плотностью металла и отсутствием внутренних дефектов, характерных для обычных слитков.

Последняя стадия процесса состоит в обработке слитка ЭШП для получения требуемых заготовок.

Переплаву подвергается выплавленный в дуговой печи и прокатанный на пруток металл. Источником теплоты является шлаковая ванна, нагреваемая электрическим током. Электрический ток подводится к переплавляемому электроду 1 (см. рисунок 2.4), погруженному в шлаковую ванну 2, и к поддону 9, установленному в водоохлаждаемом кристаллизаторе 7, в котором находится затравка 8. Выделяющаяся теплота нагревает ванну 2 до температуры выше 1700 °С и вызывает оплавление конца электрода. Капли жидкого металла 3 проходят через шлак и образуют под шлаковым слоем металлическую ванну 4. Перенос капель металла через основной шлак способствует удалению из металла серы, неметаллических включений и газов. Металлическая ванна пополняется путем расплавления электрода, и под воздействием кристаллизатора она постепенно формируется в слиток 6. Содержание кислорода уменьшается в 1,5–2 раза, серы в 2–3 раза. Слиток отличается плотностью, однородностью, хорошим качеством поверхности,

высокими механическими и эксплуатационными свойствами. Слитки получают круглого, квадратного и прямоугольного сечения, массой до 110 т.

Флюс (шлак) является неотъемлемой составляющей любого процесса ЭШП. Результативность и эффективность процесса ЭШП во многом зависит от свойств применяемых флюсов, которые прежде всего определяются их составом. В процессе ЭШП шлак выполняет несколько функций [24]:

1. Энергопреобразующая функция определяется тем, что шлак является участком электрической цепи с высоким омическим сопротивлением. Именно на этом участке происходит преобразование электрической энергии в тепловую.

2. Теплопередающая функция. Эффективность процесса ЭШП тем выше, чем полнее и интенсивнее шлак передает тепло электроду и металлической ванне.

3. Рафинирующая функция. Расплавленный шлак должен обеспечить удаление из переплавляемого металла вредных примесей (сера, кислород) и неметаллических включений.

4. Защитная функция. Шлак должен обеспечить защиту переплавляемого металла от взаимодействия с окружающей атмосферой.

5. Обеспечение хорошей поверхности слитка. Затвердевание наплавленного слитка происходит в шлаковой оболочке (гарнисаж), которая образуется на водоохлаждаемых стенках кристаллизатора. Именно свойства гарнисажа во многом определяют качество поверхности получаемого

слитка, особенно когда реализуется схема ЭШП с подвижным кристаллизатором.

Для выполнения указанных функций шлак должен отвечать ряду требований:

- иметь температуру плавления ниже, чем переплавляемый металл;
- обеспечивать легкое начало ЭШП и высокую стабильность процесса;
- давать возможность поддержания умеренных скоростей наплавления слитка, чтобы обеспечить направленную кристаллизацию слитка и небольшую глубину ванны жидкого металла;
- минимизировать расход электроэнергии;
- сохранять неизменность состава при хранении и в процессе ЭШП.

Для обеспечения эффективной очистки металла от примесей шлак должен:

- иметь минимальную окислительную способность;
- иметь высокую десульфурисующую способность;
- хорошо очищать металл от неметаллических включений;
- надежно предохранять жидкий металл от окружающей атмосферы.

Кроме того, компоненты шлака должны быть дешевыми и недефицитными. Разнообразные требования, предъявляемые к шлакам ЭШП, в ряде случаев оказываются противоречивыми, и при выборе состава шлака часто приходится принимать компромиссные решения.

В наибольшей степени отвечают указанным выше требованиям шлаки на основе фтористого кальция CaF_2 . Фторидные шлаки свободны от кислорода, имеют сравнительно низкую температуру плавления. Вследствие относительно низкого электрического сопротивления процесс идет при умеренных температурах. Существенными недостатками CaF_2 следует считать его экологическую (биологическую) токсичность при достаточно высокой стоимости.

В настоящее время разработан большой сортамент флюсов для ЭШП на основе фторидно-оксидных систем. Химический состав различных флюсов, применяемых при ЭШП, приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химические составы флюсов, %

Флюсы	CaF_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	TiO_2	ZrO_2	NaF
АНФ-5	80	—	—	—	—	—	—	20
АНФ-6	70	30	—	—	—	—	—	—
АНФ-7	80	—	20	—	—	—	—	—
АНФ-8	60	20	20	—	—	—	—	—
АНФ-9	80	—	—	20	—	—	—	—
АНФ-19	80	—	—	—	—	—	20	—
АНФ-20	80	—	—	—	20	—	—	—
АНФ-21	50	25	—	—	—	25	—	—
АН-29	—	55	45	—	—	—	—	—
АН-291	18	40	25	17	—	—	—	—
АН-292	—	60	35	5	—	—	—	—

Для всех шлаков, применяемых при ЭШП, содержание SiO_2 и FeO не должно превышать 0,3 %, содержание серы – 0,05 %, а углерода в шлаке АНФ-21 для переплава низкоуглеродистых сталей и сплавов – не более 0,02 % [25].

Получению высококачественного бездефектного металла во многом способствуют также чрезвычайно благоприятные условия кристаллизации. В водоохлаждаемом кристаллизаторе происходит довольно быстрая кристаллизации металла, направленная в основном снизу вверх. Это приводит к получению плотного слитка с однородным строением, без усадочной пористости, зональной ликвации и других дефектов структуры, присущих обычным слиткам. Электрошлаковый переплав является значительно более простым способом по сравнению с другими способами получения высококачественных сталей.

2.2.3.2. Плавка в вакуумной дуговой печи

Плавка в вакуумной дуговой печи – по существу переплав стали требуемого состава, выплавленной в открытой дуговой или другой печи. Вакуумно-дуговой переплав (ВДП) применяют в целях удаления из металла газов и неметаллических включений.

Процесс осуществляется в вакуумно-дуговых печах с расходуемым электродом. Катод изготовляют механической обработкой слитка выплавляемого в электропечах или установках ЭШП.

Схема вакуумно-дугового переплава представлена на рисунке 2.6.

Расходуемый электрод 3 закрепляют на водоохлаждаемом штоке 2 и помещают в корпус печи 1 и далее в медную водоохлаждаемую изложницу 6.

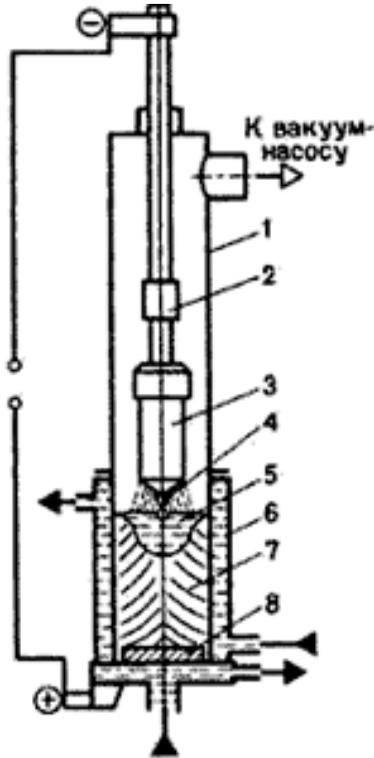


Рисунок 2.6 – Схема вакуумно-дугового переплава [21]

Из корпуса печи откачивают воздух до остаточного давления 0,00133 кПа. При подаче напряжения между расходуемым электродом (катодом) 3 и затравкой 8 (анодом) возникает дуга. Выделяющаяся теплота расплавляет конец электрода. Капли жидкого металла 4, проходя зону дугового разряда, дегасируются, заполняют изложницу и затвердевают, образуя слиток 7. Дуга горит между электродом и жидким металлом 5 в верхней части слитка на протяжении всей плавки.

Охлаждение слитка и разогрев жидкого металла создают условия для направленного затвердевания слитка, вследствие чего неметаллические включения сосредотачиваются в верхней части слитка, усадочная раковина мала. Слиток вакуумно-дугового переплава характеризуется высокой степенью равномерности химического состава, повышенными механическими свойствами. Изготавливают детали турбин, двигателей, авиационных конструкций. Масса отливаемых слитков достигает 50 т.

Влияние вакуумно-дугового переплава на свойства сталей и сплавов [24]:

1. *Жаропрочные стали и сплавы.* Повышается технологическая пластичность, увеличивается выход годного металла при ковке и прокатке слитков, увеличивается жаропрочность, уменьшается анизотропия пластических свойств, снижается разброс служебных характеристик.

2. *Нержавеющие стали.* Повышается технологическая пластичность, что очень важно для получения труб. Улучшается сопротивление коррозии, повышаются механические свойства.

3. *Конструкционные стали.* Уменьшается анизотропия механических свойств, повышается пластичность, надежность в работе, увеличивается хладостойкость. Кроме того, снижается число внутренних дефектов, выявляемых ультразвуковым контролем, улучшается свариваемость, устраняются дефекты, связанные с образованием флокенов.

4. *Подшипниковые стали.* Главная задача ВДП этих марок стали состоит в значительном снижении неметалличе-

ских включений. Это приводит к повышению надежности и долговечности работы подшипников качения, ресурс работы которых увеличивается в 1,5–2,0 раза.

Таким образом, ВДП оказывается исключительно важным при производстве сталей разного назначения для тех отраслей промышленности, где предъявляются наиболее высокие требования к надежности и специальным свойствам стали. Преимущества металла ВДП состоят в высокой однородности химического состава и структуры по всему объему слитка, отсутствии грубых загрязнений, высокой чистоте по содержанию газов и неметаллических включений.

2.2.3.3. Плавка в вакуумных индукционных печах

Такая плавка дает возможность выплавлять сталь и сплавы с незначительным содержанием газов и неметаллических включений строго заданного состава. Принцип работы вакуумно-индукционных печей такой же, что и при открытой индукционной плавке. Различие состоит лишь в том, что печное пространство герметизируется, в нем создается вакуум примерно до 0,133 Па. Разливку металла в основном проводят в вакууме. Индукционные вакуумные печи сложны по устройству, стоимость переплава высокая и этот способ не получил широкого распространения.

2.2.3.4. Электронно-лучевой переплав (ЭЛП)

ЭЛП – плавление металла под действием потока электронов, излучаемых высоковольтной пушкой. На облучаемый

мой поверхности их кинетическая энергия переходит в тепловую.

В плавильном пространстве создается глубокий вакуум. На рисунке 2.7 приведена схема электронно-лучевой печи, снабженной шестьюдесятью электронными пушками.

Излучаемые электроны направляются на проплавляемый металл (расходуемый электрод) с помощью электромагнитов. Образующийся слиток вытягивается из кристаллизатора.

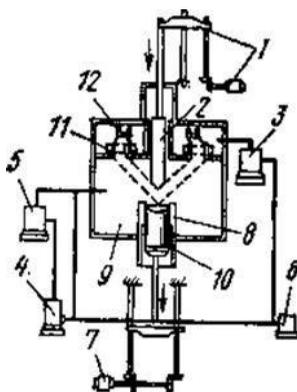


Рисунок 2.7 – Схема электронно-лучевой печи [21]:

- 1 – механизм подачи электрода; 2 – переплавляемый электрод;
- 3–6 – вакуумные насосы; 7 – механизм вытягивания слитка;
- 8 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 9 – камера печи;
- 10 – слиток; 11–12 – электронные пушки и системы фокусирования пучка электронов

Глубокий вакуум и выгодные условия затвердевания в охлаждаемом кристаллизаторе обеспечивают получение особо чистого металла. Электронно-лучевую плавку применяют для выплавки сталей особо высокой чистоты, а также вольфрамовых и других сплавов.

2.2.3.5. Плазменно-дуговой переплав (ПДП)

ПДП – один из способов получения сталей и сплавов очень высокой чистоты. При плазменно-дуговом переплаве можно вести активный металлургический процесс с помощью газовой и шлаковой фаз. Можно раскислять металл (плазменно-водородное раскисление), десульфурить (плазменно-шлаковый переплав), легировать азотом из азотосодержащей плазмы и очищать сталь от неметаллических включений и вредных микропримесей газов и цветных легколетучих металлов. Не исключена возможность и ведения окислительного процесса [24].

Плазменно-водородному раскислению подвергают прецизионные железоникелевые сплавы, не имеющие в своем составе сильных оксидообразующих элементов (типа пермаллой, инвар и др.), и слитки железа или никеля высокой чистоты для приборов электронной техники.

Как правило, рафинирующий переплав в атмосфере аргона применяют для обработки шарикоподшипниковых, нержавеющей, содержащих сильные нитридообразующие элементы, жаропрочных сплавов на железной и никелевой основе, конструкционных сталей и многих сплавов.

Процесс переплава с легированием азотом применяют для класса хромоникелевых, хромоникельмарганцевых сталей. Плазменно-шлаковый переплав используют для обработки тех металлов и сплавов, где необходимо провести глубокую десульфурацию и очистку последних от оксидных и нитридных включений.

Установка ПДП (рисунок 2.8 [25]) имеет водоохлаждаемый кристаллизатор с подвижным дном, обеспечивающим вытягивание слитка из кристаллизатора в процессе плавки. Плазмотроны могут располагаться перпендикулярно или под наклоном к переплавляемому электроду.

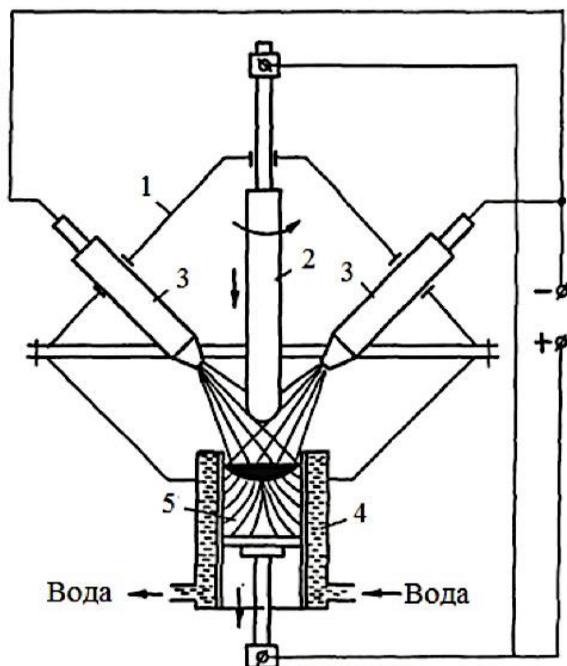


Рисунок 2.8 – Схема установки плазменно-дугового переплава:

- 1 – плавильная камера; 2 – переплавляемый электрод;
- 3 – плазмотроны; 4 – водоохлаждаемый кристаллизатор;
- 5 – наплавленный слиток

Плазменные дуги регулируют с таким расчетом, чтобы обеспечить равномерное оплавление вращающегося электрода и одновременный подогрев зеркала жидкого металла в кристаллизаторе. Установки ПДП с водоохлаждае-

мым кристаллизатором используют для рафинирования переплавляемого металла. Свойства металла улучшаются за счет повышения чистоты металла по вредным примесям и принудительной направленной кристаллизации наплавленного слитка в водоохлаждаемом кристаллизаторе.

Плазменно-дуговые сталеплавильные печи с керамическим тиглем отличаются от дуговых сталеплавильных печей наличием плазмотронов для подвода энергии в печь вместо графитовых электродов (рисунок 2.9).

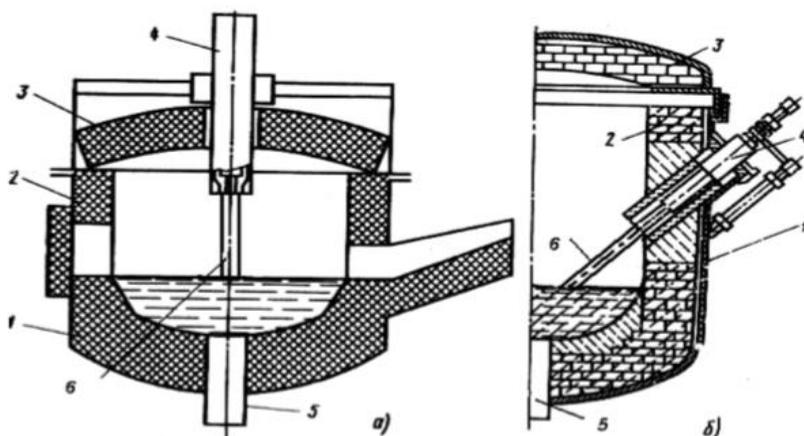


Рисунок 2.9 – Плазменно-дуговая сталеплавильная печь с керамическим тиглем и одним плазмотроном в своде (а) и с плазмотронами, установленными в стенах (б) [22]:

- 1 – кожух;
- 2 – футеровка;
- 3 – свод;
- 4 – плазмотрон;
- 5 – подовый электрод;
- 6 – дуга

Достоинствами плазменно-дугового переплава являются: высокая температура, высокий коэффициент теплопередачи к расплавляемому металлу, возможность изме-

нения скорости давления в широких пределах, простота обслуживания установки.

2.3. Производство ферросплавов в электрических печах

Различают электрические печи для производства ферросплавов по:

- конструкции печи подразделяют на открытые (без свода) и закрытые;
- способу установки – на стационарные и вращающиеся;
- числу электродов – на трехэлектродные и шестиэлектродные;
- форме – на цилиндрические и прямоугольные.

В печах закрытой конструкции возможно улавливание отходящих газов. Во вращающихся печах улучшаются условия расплавления шихты. Мощность современных ферросплавных печей составляет 48–63 МВ·А с тенденцией к дальнейшему увеличению до 100 МВ·А.

Исходные материалы (руды, коксик, металлическую дробленую стружку, кварцит и т. д.) доставляют в отделение железнодорожным транспортом и разгружают в приемные бункера. Подготовленную шихту подают из шихтового отделения в главное здание ленточными конвейерами.

Электродная печь закрытого типа с набивными электродами. Подина печи выложена угольными блоками, стены – алюмосиликатными плитами и блоками. Доставку и загрузку электродной массы в кожух электрода производят машиной кранового типа. Непосредственно над печью установлены

механизмы перемещения и перепуска электродов и зонты для улавливания газов и пыли с вытяжной трубой.

Для подачи и загрузки шихты в электропечи в цехе установлены три однотипные конвейерные системы с течками, каждая из которых обслуживает две смежные печи. В систему входят тракт подачи шихты из шихтового отделения, приемная воронка, стационарный реверсивный конвейер с распределительными течками, расходные бункера и блоки трубопроводов, установленные на каждой печи.

Шихта из расходных бункеров к электродам подается трубопроводами, проходящими сквозь свод печи. В трубопроводах всегда находится шихта, препятствующая проходу газов.

Вскрытие летки для выпуска ферросплава из печи осуществляют прожиганием ее электрической дугой. После выпуска летку забивают огнеупорной массой. Эти операции выполняют машиной для вскрытия и забивки летки, управляемой дистанционно. Ферросплав выпускают в приемный ковш, установленный вместе со шлаковым ковшом на передаточной тележке. При заполнении приемного ковша шлак по его носку сливается в шлаковый ковш. Передача тележки из печного пролета в разливочный и ее возврат осуществляются канатной лебедкой.

В трансформаторном пролете главного здания установлены печные трансформаторы, аппаратура управления, охладители масла и оборудование газоочистки с трубами Вентури.

Ненауглероженные ферросплавы повышенной чистоты выплавляют в рафинировочных ферросплавных печах, которые по конструкции подобны дуговым трехфазным электропечам для производства стали.

На ферросплавных печах применяют набивные самоспекающиеся электроды, представляющие собой цилиндрический кожух из листовой стали, набиваемый электродной массой. Массу готовят из смеси антрацита (или термоантрацита), кокса, каменноугольного пека или смолы. По мере расхода электрода металлический кожух наращивают путем приварки новых секций. Электроды набивают в среднем один раз в сутки.

Для перемещения электродов применяют механизмы канатного, винтового и гидравлического типов. Недостатками канатных механизмов являются быстрый износ проводочных канатов, работающих в абразивной атмосфере, значительные габариты лебедок, необходимость снабжать механизм специальным постоянно действующим тормозным устройством, ограничивающим скорость опускания электрода при использовании электроприводов переменного тока. Винтовые механизмы имеют низкий КПД и малую стойкость червячных редукторов и винтовых пар. Гидравлические механизмы широко применяют на мощных рудно-термических печах вследствие их компактности при большой массе электродов, надежности и ремонтпригодности. Этому способствует также удобство их компоновки с пружинно-гидравлическими механизмами перепуска электродов.

На каждом электроде установлено отдельное гидравлическое подъемно-перепускное устройство, состоящее из двух механизмов перемещения и перепуска электрода. Механизм перемещения электрода обеспечивает его большой ход и требуемое положение в ванне печи, а механизм перепуска — опускание электрода под действием собственного веса на ограниченную величину по мере сгорания.

2.4. Методы производства жаропрочных сплавов

2.4.1. *Виды жаропрочной стали*

Отправной точкой для удовлетворения в важном промышленном применении высоких технических требований использования специальных материалов и сплавов, характеризующихся высокой прочностью, высокой термо- и теплостойкостью, высокой коррозионной стойкостью и стойкостью к окислению являются результаты устойчивости железохромового сплава к некоторым кислотам, обнаруженные в 1821 году французом Бертье [26] как основы зарождения нержавеющей стали.

Жаропрочная сталь – это вид стали, который используется в условиях высоких температур в течение определенного времени, а также в условиях сложнапряжённого состояния. Хромистые, хромоникелевые, а также хромомарганцевые стали с молибденовыми, титановыми и вольфрамовыми присадками – это жаропрочные сплавы на основе железа. В большинстве случаев процент добавления присадок в сталь достигает от 15 до 50 %. В химическом составе жаропрочных сплавов необходимо учитывать не толь-

ко основные легирующие элементы, но и то, что попадает в продукцию как примеси или остается в результате химических реакций, протекающих во время плавки. Специально добавленные легирующие элементы вводятся для получения необходимых технологических, физических и механических свойств, а примеси и образовавшиеся при плавке химические элементы могут ухудшать свойства высоколегированного металла. Для хромоникелевых сталей опасно присутствие серы более 0,005 %, следов олова, свинца, сурьмы и других легкоплавких металлов [27].

Под жаропрочностью понимают способность металлических материалов не поддаваться разрушению и пластической деформации при высоких температурных режимах работы. Жаропрочная сталь характеризуется двумя основными показателями – длительной прочностью и ползучестью. Длительная прочность подразумевает способность материала противостоять негативному внешнему воздействию в течение длительного периода времени. Ползучесть жаропрочной стали означает действие непрерывной деформации материала при работе в неблагоприятных условиях. Это очень важный показатель, от которого зависит возможность применения той или иной марки жаропрочной стали на определенном производстве. Ползучесть указывается как предельно допустимый процент деформации за отведенный срок эксплуатации. Она составляет от 5 % на 100 часов до 1 % на 100000 часов. Способность противостоять высоким температурам достигается при помощи добавления хрома и никеля. Содержание других металлов в спла-

ве незначительно. Марки жаропрочной стали различаются по процентному соотношению различных составляющих в структуре материала. Сталь Р-193 содержит до 1 % углерода, не более 0,6 % марганца и кремния, по 30 % никеля и хрома, около 2 % титана [28].

Чтобы улучшить такое свойство стали, как жаропрочность, в её химический состав вводят хром, алюминий и кремний. Соединяясь с кислородом, эти элементы способствуют формированию в структуре металла плотных и надежных кристаллических структур, что и улучшает его способность к сохранению первоначального уровня прочностных характеристик при высоких температурах. Тип и количество легирующих элементов, вводимых в состав жаропрочной стали зависит от температуры, в которой эксплуатируется изделие из него. Наилучшая жаропрочность у жаропрочной стали, легирование которых выполнялось на основе хрома. Наиболее известные марки этих силхромов: 15Х25Т, 08Х17Т, 36Х18Н25С2, Х15Х6СЮ. За жаропрочные стали отвечают разные ГОСТы, в зависимости от металла: ГОСТ 5632-72*, ГОСТ 5632-2014, ГОСТ 20072–74.

Виды жаропрочной стали:

1. Перлитная жаропрочная сталь – обладает средними показателями коррозионной стойкости. Плохо обрабатывается. К перлитным разновидностям принадлежат марки жаропрочной стали: 12МХ, 15ХМ, 20ХМЛ, 12Х1МФ, 15Х1М1Ф, 20ХМФЛ, 12Х2МФСР.

2. Мартенситный жаропрочный металл – имеет низкое содержание хрома и среднее углерода. Обладает посред-

ственной пластичностью. Мартенситы характеризуют такие марки: Х5, 3Х13Н7С2, 40Х10С2М, 4Х9С2, 1Х8ВФ.

3. Мартенситно-ферритный жаропрочный металл – обладает свойствами ферритного и мартенситного металла, из-за чего получила улучшенные характеристики. Содержит 10–14 % хрома, легирующие добавки ванадий, молибден, вольфрам. Марки этого ряда: Х6СЮ, 1Х13, 1Х11МФ, 1Х12В2МФ, 1Х12ВНМФ, 2Х12ВМБФР.

4. Аустенитная жаропрочная сталь – сплав с низким содержанием углерода, имеет немагнитные свойства, содержат никель. Стойка к коррозии при значительных температурах и деформациям. Марки дисперсионно-твердеющего ряда Х12Н20ТЗР, 4Х12Н8Г8МФБ, 4Х14Н14В2М и марки гомогенного ряда 1Х14Н16Б, 1Х14Н18В2Б, Х18Н12Т, Х18Н10Т, Х23Н18, Х25Н20С2, Х25Н16Г7АР.

Жаропрочную сталь подразделяют еще на два типа:

- ферритная жаропрочная сталь;
- аустенитно-ферритный жаропрочный металл.

2.4.2. Производство жаропрочной стали

Производят жаропрочные нержавеющие стали в основном из вторичного сырья. При этом сталь и хром загружают в печь одновременно. Сжигаемый кислород быстро разогревает металл до температуры плавления, при этом в процессе выплавки происходит окисление выделяющегося углерода, который как раз и необходимо убрать из состава стали. Для защиты хрома от окисления добавляют небольшое количество кремния. Никель добавляют в завалку уже

после начала процесса плавания. Остальные примеси присаживают в самом конце процедуры выплавки. Протекает процесс плавания при температуре около 1800 °С.

Технология получения жаропрочной стали прошла длительное и успешное развитие. Сложное легирование предъявляет повышенные требования к чистоте металла, что требует использования методов вакуумной плавки, стоимость которой значительно превышает стоимость открытой плавки, однако свойства выплавленного в вакууме металла намного выше. Большая часть жаропрочной стали, содержащей повышенные количества активных элементов, не может быть получена без вакуумной плавки. Традиционно переплав большей доли жаропрочной стали производится в вакуумных индукционных печах ёмкостью 0,5–1,2 т при глубине вакуума 10^{-1} – 10^{-2} [29]. Имеет место также выплавка жаропрочной стали в дуговых печах методом сплавления чистого шихтового железа и скрапа с добавкой ферросплавов; раскисление проводят осаждением посредством подачи в печь силикокальция и/или силикомарганца, а также диффузионным методом – ферросилицием [30].

Индукционные печи имеют ряд преимуществ перед дуговыми. Основными их них являются:

- отсутствие электрической дуги, что позволяет выплавлять сталь с низким содержанием углерода, газов и малым угаром элементов;

- наличие электродинамических сил, которые перемешивают металл в печи и тем самым способствуют выравни-

ванию химического состава, всплыванию неметаллических включений;

– небольшие размеры печей позволяют помещать их в камеры, где можно создать любую атмосферу или вакуум.

К недостаткам индукционных печей можно отнести: недостаточную температуру шлака для протекания металлургических процессов между металлом и шлаком; малую стойкость футеровки с частыми ремонтными остановками.

Современное производство жаропрочных сплавов и коррозионностойкой стали особо ответственного назначения обычно основывается на применении выплавки в вакуумных индукционных печах (ВИП) с последующим вакуумным дуговым переплавом (ВДП). Такое сочетание обеспечивает минимальную загрязнённость металла примесями газов, цветных металлов, неметаллическими включениями. Вакуумный дуговой переплав гарантирует получение слитка с однородной плотной структурой, без каких-либо дефектов ликвационного происхождения. Тем не менее, технология ВИП + ВДП имеет ряд уязвимых мест, устранение которых позволит улучшить качество металла и сделать более эффективным его производство в целом [31]:

– расходующий электрод, отливаемый в вакуумной индукционной печи, физически неоднороден, его осевая зона поражена по всей высоте усадочными пустотами, вскрытие которых при вакуумном дуговом переплаве приводит к нарушению стабильности процесса, изменению тепловых условий в зоне плавления, нередко вызывающему появле-

ние в слитке дефектов экзогенного происхождения – так называемой «короны» и «белых пятен»;

– на стадии подготовки расходоуемого электрода к переплаву значительная часть металла переходит в обрезь и стружку, что приводит к дополнительному увеличению себестоимости продукции.

Создание альтернативной технологии, позволяющей исключить указанные выше недостатки, а также добиться высокой чистоты металла по вредным примесям и неметаллическим включениям. Разработанная ООО «ЛАСМЕТ» и ОАО «НИИМ» совместно с ОАО «Мечел» новая технология включает в себя [31]:

– проведение глубокого рафинирования металла при ВИП;

– фильтрацию металла от шлаковых включений при отливке в вакуумной индукционной печи расходоуемых электродов;

– применение двойного вакуумного дугового переплава расходоуемых электродов.

С применением альтернативной технологии в крупнотоннажных вакуумных индукционных печах с тиглями вместимостью 6 и 12 т выплавлены большие партии дисковых высоколегированных жаропрочных сплавов на никелевой основе с отливкой расходоуемых электродов необходимой массы и длины в обеспечение реализованного двойного вакуумного дугового переплава. В итоге разработана и освоена новая технология производства особо чистой стали и сплавов на основе выплавки в вакуумных индукционных

печах и последующего двойного вакуумного дугового переплава. Двойной ВДП наряду с высокой степенью чистоты металла от примесей гарантирует отсутствие в нем включений экзогенного происхождения. Улучшение использования легирующих материалов компенсирует затраты на дополнительный переплав. Альтернативная технология рекомендуется к широкому практическому применению при производстве стали и сплавов ответственного назначения, включая жаропрочные сплавы и коррозионностойкие стали особо ответственного назначения [31].

2.4.3. Технология получения лигатур повышенной чистоты для легирования жаропрочных сплавов и сталей

На металлургических заводах отрасли при выплавке сплавов и ряда специальных сталей для их легирования традиционно применяют чистые материалы, такие как вольфрам, молибден и хром (таблица 2.3), за исключением менее ответственных марок сталей, где применяют лигатуры тугоплавких элементов с железом.

Таблица 2.3 – Пример состава металлической завалки при выплавке жаропрочных сплавов [32]

Материал	Нормативная документация	Содержание элемента, % (по массе)
Никель первичный марки Н-1У	ГОСТ 849–2008	Основа
Хром металлический марки Х99Н1	ГОСТ 5905–2004	До 28
Вольфрам металлический	ТУ48-19-76–90	До 15
Молибден металлический марки МШ-В	ТУ48-19-102–82	До 15

Используемые шихтовые материалы являются одним из основных источников примесей при выплавке жаропрочных никелевых сталей и сплавов, а процессы получе-

ния прутков чистых материалов усложнены многими технологическими трудностями.

Применяемые в качестве шихтовых материалов молибденовые и вольфрамовые штабики изготавливают по многоступенчатой трудоемкой технологии, включающей следующие стадии:

1 – получение загрязненных концентратов, содержащих примеси других элементов;

2 – обжиг концентрата (для вольфрама – с предварительным выщелачиванием);^[1]_{SEP}

3 – получение чистых оксидов за счет выщелачивания аммиачной водой, получения раствора, его нейтрализации, выпаривания и прокалки (гидрометаллургическое промышленное оборудование, необходимое для проведения отмеченных операций, в РФ практически отсутствует);

4 – восстановление оксидов в водороде, получение порошка металлов;^[1]_{SEP}

5 – прессование порошка с добавлением связующего в пресс-формах;^[1]_{SEP}

6 – предварительное спекание в атмосфере водорода;^[1]_{SEP}

7 – высокотемпературное спекание, в том числе с нагревом до 3000 °С и пропусканием электрического тока через штабик.^[1]_{SEP}

Процесс получения прутков чистого тантала, например, состоит из следующих операций (за исключением процессов получения оксида тантала или других соединений тантала высокой чистоты):

1. Восстановление тантала из соединений (карботермический, электролитический или натриетермический способ), получение танталового порошка.

2. Спекание предварительно спрессованных из порошка заготовок посредством пропускания электрического тока или нагревания в вакууме.

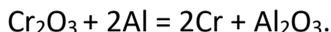
3. Электронно-лучевой переплав (одно-, двух-, трехкратный).

4. Деформационный передел слитков тантала и механическая обработка под необходимый размер.

Операции по восстановлению чистых оксидов порошков в среде водорода сопряжены как с высокой стоимостью процесса, так и со взрывоопасностью, сопровождающей применение водорода высокой концентрации в больших объемах. Отмеченные особенности производства в первую очередь приводят к формированию высокой стоимости чистых вольфрама и молибдена.

Наряду с вольфрамом и молибденом широко применяемым легирующим элементом в жаропрочных никелевых сплавах и специальных сталях является хром.

Хром основных марок Х99 получают алюмотермическим методом, представляющим собой процесс восстановления оксида хрома порошком алюминия первичного, присутствующего в качестве легирующего элемента в большинстве марок жаропрочных сплавов, по реакции:



Такой метод не предусматривает дополнительной защитной среды при производстве вольфрамового и мо-

либденового штабиков. Процесс представляет собой внепечную выплавку и проводится на открытом воздухе (реже в установках с разрежением) под защитой флюсов. Требования к продукции, получаемой этим методом, указаны в ГОСТ 5905–2004 (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Химический состава металлического хрома серии Х99 [32]

Марка металлического хрома	Содержание элементов, % (по массе)								
	Cr	Si	Al	Fe	C	S	P	N	Cu
	(не менее)	не более							
Х99Н1	99	0,2	0,5	0,5	0,01	0,02	0,005	0,01	0,005
Х99Н2	99	0,2	0,2	0,5	0,03	0,02	0,01	0,02	0,008
Х99Н4	99	0,2	0,2	0,5	0,03	0,02	0,02	0,04	0,01
Х99Н5	99	0,2	0,5	0,5	0,03	0,02	0,02	0,05	0,01
Х99	99	0,2	0,5	0,5	0,03	0,02	0,02	–	0,02

От одного производителя к другому может меняться чистота исходных компонентов, технология производства, процент извлечения и, как следствие, качество продукции.

Большинство производителей как хрома алюмотремического, так и вольфрама и молибдена, не обладают собственными производственными мощностями (гидрометаллургическими цехами) по выпуску компонентов и технологиями для их изготовления: высокочистых оксидов и доочищенных от примесей стандартных оксидов, а используют либо зарубежное сырье, либо применяют при производстве недоочищенные концентраты и оксиды [33].

Обладая гидрометаллургическим цехом с линией по доочистке исходных компонентов) и компетенциями в области пирометаллургии предприятием ООО «Молирен»,

разработаны технологии получения алюмотермическим методом лигатур вольфрам-хромовой, тантал-никелевой, молибден-хромовой, а также других различных лигатур повышенной чистоты, предназначенных для легирования жаропрочных сплавов и сталей [32–33].

Предложенный метод сочетает в себе как основные преимущества алюмотермического метода, так и недостатки. К преимуществам можно отнести высокую производительность, низкую себестоимость технологии производства по сравнению с технологиями изготовления чистых металлов и, как следствие, более низкую стоимость [34].

Недостатком технологии является более низкое рафинирование материала по сравнению с технологией получения чистых шихтовых материалов, в первую очередь от газов, кислорода и азота.

Хромсодержащие вольфрамовые и молибденовые лигатуры по уровню содержания примесей соответствуют хрому марки Х99Н1, одному из основных легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах, несколько уступая металлическому молибдену и вольфраму.

По результатам внедрения технологии производства и начала серийного производства вольфрам- и молибден-хромовых лигатур установлено, что экономический эффект по снижению стоимости на 1 кг чистого компонента (W, Mo) в лигатуре составил $\approx (1,5-2)$ долларов, по сравнению с чистыми элементами, т.е. ≈ 2000 долларов с тонны. Таким образом, при потребностях металлургических заводов 6–10 т

вольфрама и молибдена в месяц экономия может составлять до 15–20 млн руб. в год.

Таблица 2.5 – Химический состав лигатур и металлических молибдена, вольфрама и тантала [33]

Марка металла	Содержание элементов, % (по массе)										
	Mo	W	Si*	Al	Fe	C	S	P	Cu	O*	N*
			не более								
МХр-00	50–65	≤0,05	0,15	2,0	0,25	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02
ВХр-00	≤0,05	40–65	0,15	2,0	0,25	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02
МШ-В	Основа	≤0,5	–	0,02	0,04	0,01	0,01	0,005	0,005	0,008	0,001
ШВ-В	≤0,3	Основа	0,04	0,3		0,015	0,008	0,005	0,002	0,003	–

*В настоящее время в лигатурах МХр-00 и ВХр-00 ужесточены требования по содержанию примесей: кремния ≤0,05; кислорода ≤0,004 и ≤0,015; азота ≤0,003 и ≤0,01.

Помимо низкой себестоимости положительный экономический эффект оказывает более низкая температура плавления лигатур по сравнению с чистыми тугоплавкими W и Mo (рисунок 2.10), что приводит к существенному снижению затрат на электроэнергию, сокращению времени выплавки, обеспечивает быстрое расплавление и равномерное распределение элементов в расплаве [35]. Содержание вольфрама в лигатуре 40–65 % (по массе), молибдена 50–65 % (по массе).

Опробование вышеотмеченных лигатур осуществлено на мощностях предприятий ФГУП «ВИАМ», ЧФ ПАО «Уралкуз» и АО МЗ «Электросталь» на сталях и сплавах, выплавленных по серийным технологиям, включающим выплавку в открытых дуговых, плазменных, индукционных и вакуумных печах; вакуумный дуговой переплав (при необходимости); деформацию и изготовление полуфабрикатов и образцов. Все технологические процессы выполняли в соот-

ветствии с действующей на предприятиях нормативно-технической документацией с целью технологического освоения новых лигатур на основе хрома по сравнению с чистыми тугоплавкими W и Mo при выплавке жаропрочных никелевых сплавов и сталей. Опробование лигатур проведено с целью технологического освоения новых лигатур на основе хрома по сравнению с чистыми тугоплавкими W и Mo при выплавке жаропрочных никелевых сплавов и сталей в рамках комплексного научного направления 10: «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [36].

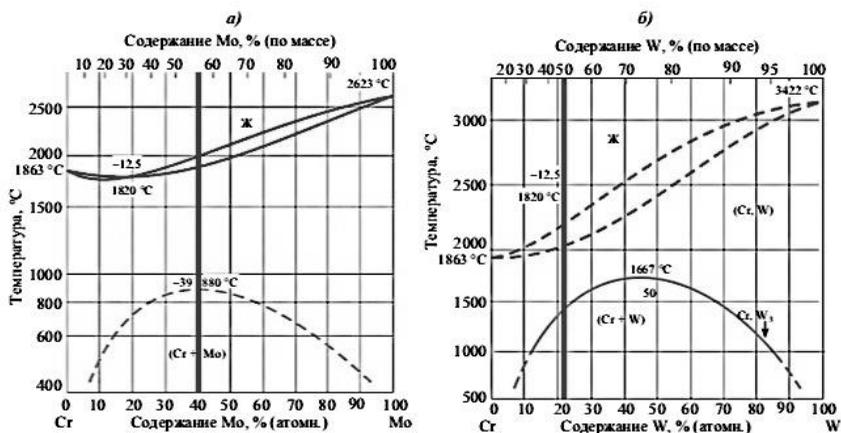


Рисунок 2.10 – Содержание молибдена в молибден-хромовой (а) и вольфрама в вольфрам-хромовой (б) лигатурах и температура плавления лигатуры [33]

Для опробования новых лигатур были выбраны марки сплавов, приведенных в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Выбор марки сплавов для опробования новых лигатур [33]

Сплав	Марка применявшейся лигатуры
ЭП708-ВД	МХр-00, ВХр-00
ЭП202-ВД	МХр-00, ВХр-00
ЭИ698-ВД	МХр-00
ЭП742-ИД	МХр-00

Результаты испытаний качества сплавов ЭИ698-ВД, ЭП708-ИД, выплавленных с использованием лигатур молибден- и вольфрам-хромовой вместо молибдена и вольфрама металлических, и сплава ВЖ179-ИД, выплавленного с использованием лигатуры тантал-никелевой вместо тантала металлического приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты испытаний образцов сплавов при температурах 20 °С и 800 °С [34]

Сплав	Способ произв.	Кратковременная прочность при T=20°С				Длительная прочность		
		σ_n , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	ψ , %	τ , час. до разр., среднее	σ , МПа	T исп, °С
ЭП698-ВД	с лигатурой MoCr	1248	789	27	35,2	98	412	750
	Серийный	1249,5	796,4	28,8	37	98	412	750
ЭП708-ВД	с MoCr и WCr	1195	808	28	37,5	93	284	800
	Серийный	1183	793	29,7	36,1	74	284	800
ВЖ179-ИД	с лигатурой TaNi	1435	1000	18,2	18,7	246	490	800
	на чистом Ta	1400	970	18,5	19,5	207	490	800

Перед опробованием новых лигатур в условиях металлургических заводов отрасли во ФГУП «ВИАМ» проведена арбитражная оценка содержания примесей в лигатурах ВХр-00 и МХр-00. Проведенный химический анализ показал наличие примесей цветных металлов (As, Sn, Sb, Pb, Bi, Cd и некоторых других) в диапазоне от 0,00001 до 0,0005% (по массе), что находится на уровне требований как к алюмотермическому хрому, так и к чистым вольфраму и молибдену [8]. Содержание остальных элементов представлено в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Содержание основных легирующих элементов и примесей в арбитражных пробах лигатур МХр-00 и ВХр-00 [33]

Лигатура	Содержание элементов, % (по массе)										
	Cr	Mo	W	Al	C	S	O	N	Cu	Fe	Si
МХр-00	Основа	56,7	–	2,61	0,023	0,0026	0,010	0,019	0,0047	0,16	0,12
ВХр-00	Основа	–	44,5	0,90	0,010	0,0012	0,012	0,019	0,0002	0,085	0,16

Содержание примесей кремния, железа, фосфора находится на уровне содержания в серийном металле и обеспечивает требования, предъявляемые к сплавам ЭП708-ВД, ЭП202-ВД, ЭИ698-ВД и ЭП742-ИД. При выплавке сплава ЭИ698-ВД отмечено более низкое содержание мышьяка, чем в серийном металле, содержание остальных элементов (Sn, Sb, Pb, Bi) находится на уровне содержания в серийном металле (таблица 2.9).

Исследование содержания газов ([N], [O]) в металле серийно производимых сплавов ЭП708-ВД, ЭП202-ВД, ЭИ698-ВД и ЭП742-ИД показало, что в экспериментальных

плавках, выплавленных с применением вольфрамовой и молибденовой лигатур, содержание газов находится на уровне средних значений их содержания в серийно производимом металле [37].

Таблица 2.9 – Содержание примесей в опытном и серийном металле сплава ЭИ698-ВД [33]

Металл	Содержание элементов*, % (по массе)				
	Si	Pb	Sn	Sb	As
Серийный	0,20–0,36	0,00010–0,00076	0,00015–0,00048	0,00010–0,00027	0,00020–0,00090
	0,27	0,00028	0,00031	0,00013	0,00041
Опытный	0,23–0,27	0,00014–0,00029	0,00025–0,00039	0,00010–0,00022	0,00020–0,00034
	0,24	0,00019	0,00034	0,00014	0,00021

*В числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее.

Лигатуры молибден-хромовая, вольфрам-хромовая и танталникелевая производства ООО «Молирен» внесены в документацию ФГУП «ВИАМ», а также заводов АО «МЗ «Электросталь» и ПАО ЧФ «Уралкуз» для производства сталей и сплавов открытой выплавки, а также для ряда жаропрочных никелевых сплавов вакуумной выплавки.

2.4.4. Технология получения состава, структуры и свойств механически легированных жаропрочных сталей

Фундаментально-организационными этапами производственной инновационно-комбинированной технологии изготовления механически легированных высокопрочных материалов для производства деталей машин, инструментальной оснастки и изделий различного функционального назначения с заданным комплексом физико-механических свойств, работающих в жестких температурно-силовых условиях, являются [38]:

- выбор легирующих компонентов; обработка шихты в механореакторе;
- холодное прессование гранулированной композиции;
- термическая обработка холоднопрессованных брикетов; горячее прессование (экструзия) и получение полуфабрикатов;
- отжиг полуфабрикатов.

Триедино взаимосвязанная схема технологии получения материалов, а еще наиболее значимые процессы и характеристики продуктов на всех этапах ее реализации представлена на рисунках 2.11–2.12 первых двух этапов [38].

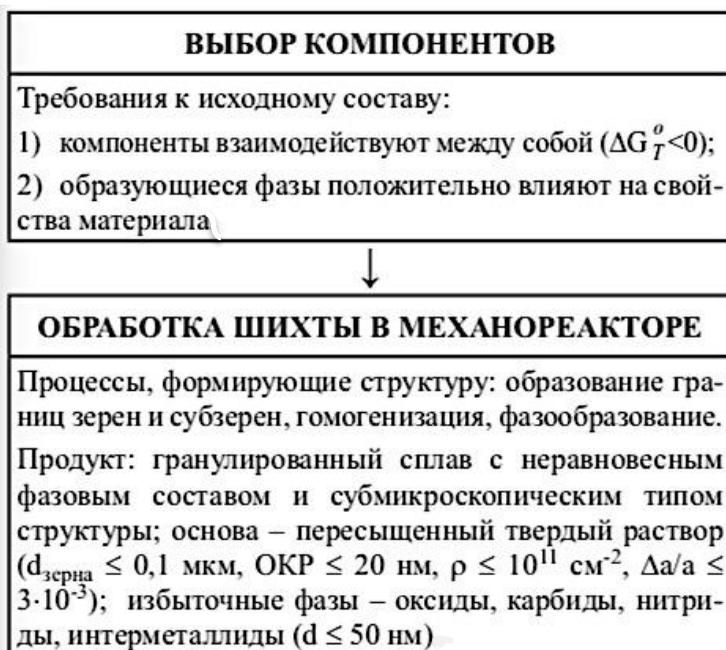


Рисунок 2.11 – Выбор компонентов и обработка шихты в механическом реакторе [33]

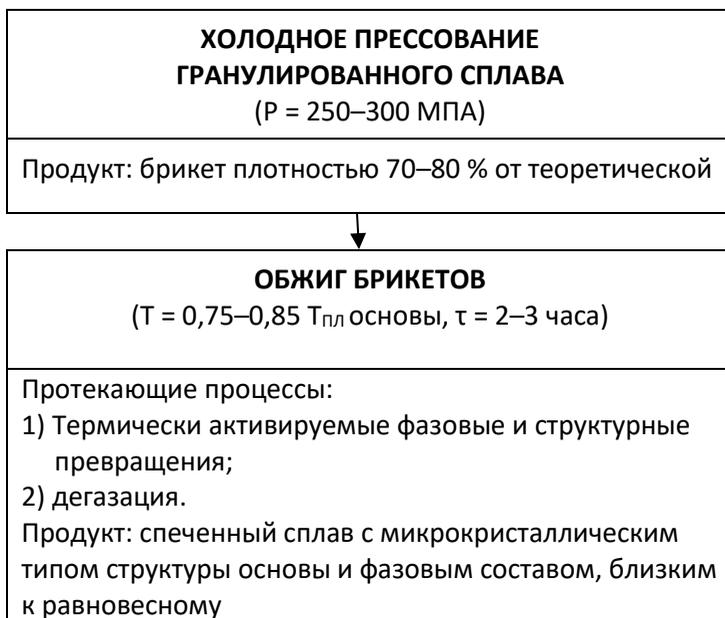


Рисунок 2.12 – Холодное прессование гранулированного сплава и отжиг брикетов [33]

Требования выбора компонентов на первом этапе триедино-взаимосвязанной технологии обусловлены их положительным взаимодействием и взаимовлиянием на процессы формирования механической обработкой структуры продукта – гранулированного сплава с неравновесным фазовым составом (пересыщенного твердого раствора в качестве матричной основы и наличия избыточной фазы – оксидов, карбидов, нитридов, интерметаллидов эквивалентного диаметра $d \leq 50$ нм) и субмикроскопическим типом структуры. На втором этапе сформированный в процессе реализации первого этапа продукт – гранулированный сплав брикетируется посредством холодного прессования с последую-

щим проведением при температуре $T_{отж} = 0,75-0,85 T_{пл}$ в течение 2–3 ч отжига брикетов, результатом которого является продукт – спеченный сплав с микрокристаллическим типом структуры основы и фазовым составом, близким к равновесному [38]. Третий этап (рисунок 2.13) в результате горячего прессования при температуре T , идентичной $T_{отж}$, брикетов спеченного сплава и отжига завершает процессы их фазовых и структурных превращений, стабилизации структуры и необходимых свойств.

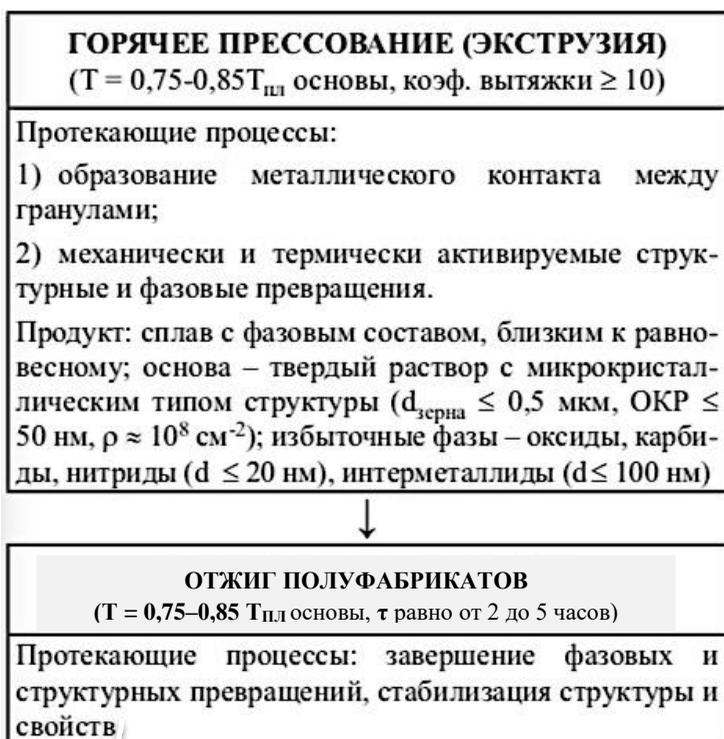


Рисунок 2.13 – Горячее прессование (экструзия) и отжиг брикетированных полуфабрикатов [33]

Разработанные механически легированные жаропрочные стали по химическому составу представляют собой аналоги классических литым, относящимся по структуре после нормализации к перлитному (12X1MФ – 0,12 % С, 1,1 % Cr, 0,3 % Мо, 0,2 % V), мартенситному (15X11MФ – 0,15 % С, 11 % Cr, 0,7 % Мо, 0,3 % V) и аустенитному (12X18Н10Т – традиционной нержавеющей стали – 0,14 % С, 18 % Cr, 10 % Ni, 0,5 % Ti) классам, а также конструкционной стали общего назначения 12Х2Н4 (0,14 % С, 1,5 % Cr, 3,5 % Ni). При этом исходными компонентами в разработанных авторами сталях служили стандартные порошки железа ПЖ2М2 (ГОСТ 9849–74), никеля ПНК-ОТ2 (ГОСТ 9722–79), порошки технически чистых металлов с размером частиц менее 150 мкм: хрома, молибдена, титана, ванадия, алюминия. Хром вводился в виде порошка ПХ-30 (ГОСТ 13084–88). Концентрация кислорода и углерода в железном порошке ПЖ2М2 составляла 0,15–0,25 % и учитывалась при определении состава композиции. Дополнительно с целью связывания кислорода, находящегося в виде примеси в порошке ПЖ2М2 в количестве примерно 0,25 %, в стабильный оксид в шихту вводили 0,3 % алюминия. Согласно расчету, это обеспечивало образование 0,57 % Al_2O_3 , эффективно выполняющего роль упрочняющей фазы. Кроме того, наряду с имеющей близкий к классическому химический состав сталью 12X18Н10Т исследовали сталь, дополнительно легированную Al (1,0 %) и MoO_3 (5,3 %), взятыми в количестве, стехиометрически необходимом для связывания первого в Al_2O_3 (3,8 %).

В результате протекания механически и термически активируемых превращений элементы, имеющие высокое сродство к кислороду (Al и Cr) или углероду (Cr, V и Ti), связывают кислород и углерод в термодинамически стабильные оксиды (Al_2O_3 и Cr_2O_3) и карбиды (Cr_7C_3 , VC, TiC), обеспечивающие дисперсное упрочнение.

Механическое легирование проводили в энергонапряженной вибромельнице при оптимальных параметрах процесса обработки: ускорение рабочих тел – $140 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, степень заполнения камеры помола рабочими телами – 80 %, отношение объемов рабочих тел и шихты – 10, температура в помольной камере – $50 \text{ }^\circ\text{C}$, время обработки – 8 ч. Для сравнительного анализа использовали также материалы, изготовленные из шихты, полученной в смесителе типа «пьяная» бочка. Продолжительность смешивания составляла 2 ч.

Производство брикетов плотностью 70 % от теоретической осуществляли холодным двухсторонним прессованием шихты в стальной пресс-форме.

Полуфабрикаты (прутки диаметром 10 мм) изготавливали методом горячего прессования (экструзией) с коэффициентом вытяжки $\mu = 12$. Температура нагрева брикетов составляла $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, матрицы – $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

В итоге получен равновесный фазовый состав сплавов посредством расчета для адиабатических условий протекания процесса. Согласно результатам термодинамического анализа (таблица 2.10), стали имеют сложный фазовый состав, непосредственно включающий, кроме твердого

раствора легирующих элементов в основе (железе), ряд оксидов и карбидов [38].

Таблица 2.10 – Фазовый состав материалов [38]

Обозначение	Исходный состав, мас. %	Фазовый состав	
		равновесный	МП и ТО (отпуск $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$) композиции
15X2H4	94,3% Fe, 0,15% C, 1,5% Cr, 3,5% Ni, 0,3% Al, 0,25% O	97,6% (96,4% Fe + 3,6% Ni) _{ss} + 0,58% Cr ₂ O ₃ + 0,57% Al ₂ O ₃ + 0,86% Cr ₇ C ₃ + 0,40% Cr ₇ C ₃	α -Fe (Ni), Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , (Cr, Fe) ₃ C ₂
15X1MФ	97,7% Fe, 0,15% C, 1,1% Cr, 0,3% Mo, 0,2% V, 0,35% Al, 0,25% O	97,49% Fe + 0,57% Al ₂ O ₃ + 0,58% Cr ₂ O ₃ + 0,30% Cr ₇ C ₃ + 0,48% Cr ₇ C ₃ + 0,32% Mo ₂ C + 0,25% VC	α -Fe, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , (Fe, Mo, V) ₃ C
15X11MФ	87,9% Fe, 0,15% C, 11% Cr, 0,7% Mo, 0,3% V, 0,3% Al, 0,25% O	97,6% (89,24% Fe + 10,04% Cr + 0,72% Mo) _{ss} + 0,57% Al ₂ O ₃ + 0,58% Cr ₂ O ₃ + 0,88% Cr ₇ C ₃ + 0,37% VC	α -Fe (Cr), Cr ₇ C ₃ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
15X18H10T	70,8% Fe, 0,15% C, 18% Cr, 10% Ni, 0,5% Ti, 0,3% Al, 0,25% O	97,42% (72,47% Fe + 17,27% Cr + 10,26% Ni) _{ss} + 0,57% Al ₂ O ₃ + 1,3% Cr ₇ C ₃ + 0,55% Ti ₂ O ₃ + 0,17% TiC	γ -Fe (Ni, Cr), Cr ₇ C ₃ , Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃
15X18H10T (ДУ)	65,5% Fe, 0,15% C, 18% Cr, 10% Ni, 0,5% Ti, 2,4% Mo, 1,3% Al, 2,15% O	93,61% (72,47% Fe + 17,27% Cr + 10,26% Ni + 2,4% Mo) _{ss} + Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + 1,3% Cr ₇ C ₃ + 0,55% Ti ₂ O ₃ + 0,17% TiC	γ -Fe (Ni, Cr), Cr ₇ C ₃ , Al ₂ O ₃

Примечание: ss – твердый раствор (solid solution).

В стали 15X1MФ все легирующие элементы в железе связаны в карбиды и оксиды, а основой ее является железо.

Сталь 15X2H4 содержит Cr₃C₂ (0,86 %), Cr₇C₃ (0,40 %), Cr₂O₃ (0,58 %) и Al₂O₃ (0,57 %). Никель растворяется в α -Fe. Суммарное содержание упрочняющих фаз составляет 2,4 %.

В стали 15X11MФ, как и в предыдущих системах, в равновесных условиях образуются небольшие количества упрочняющих фаз: оксидов алюминия и хрома (по $\approx 0,57\%$); карбидов Cr₇C₃ (0,88 %), VC (0,37 %). Остальной хром растворяется в ОЦК-железе. Суммарное содержание упрочняющих фаз составляет 2,4 %.

В стали 15X18H10T вероятно образование оксидов алюминия Al_2O_3 и титана Ti_2O_3 (по $\approx 0,57\%$), карбида хрома Cr_7C_3 (1,3 %) и титана TiC (0,17%). Остальная часть хрома и весь никель растворяются в γ -Fe. Суммарное содержание упрочняющих фаз составляет 2,6 %.

Сталь 15X18H10T (ДУ) по фазовому составу отличается от стали 15X18H10T более высоким содержанием оксида алюминия Al_2O_3 (4,3 %), являющегося основной фазой, определяющей степень дисперсного упрочнения. Суммарное содержание упрочняющих фаз составляет 6,7 %.

Таким образом, согласно расчету, содержание термически стабильных фаз, определяющих жаропрочность исследуемых сталей, не велико и находится в пределах от 1,4 до 2,6 %. Исключение составляет сталь 15X18H10T (ДУ), в которой их концентрация достигает 6,7 %.

Основными отличиями фазового состава механически легированных порошков сталей от равновесного являются наличие промежуточных соединений, мартенсита, аустенита в ферритных и ферритоперлитных сталях и феррита в аустенитных, а также оксидных и карбидных рентгеноаморфных кластеров. Качественные и количественные отличия в содержании этих фаз в композициях определяют разный характер превращений при отжиге и их влияние на твердость механически легированных порошков (рисунок 2.14). Порошки сталей, полученных механическим легированием, являются комплексно-упрочненными. Они сочетают твердорастворное, дисперсионное, зернограничное и дисперсное упрочнение при превалировании в большин-

стве случаев двух последних, что определяет высокую твердость материалов (670–840 HV) и снижает ее зависимость от термического воздействия.

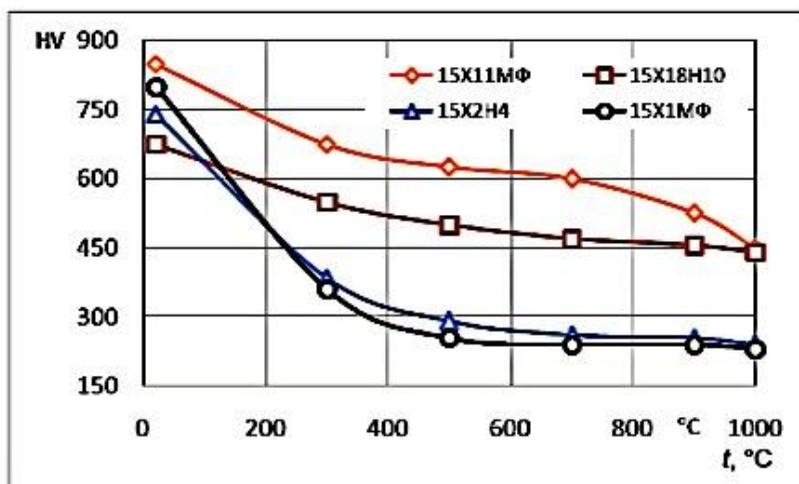


Рисунок 2.14 – Зависимость микротвердости частиц механически легированных композиций от температуры отжига с выдержкой в течение $\tau = 5$ ч [38]

Анализ влияния температуры отжига на микротвердость механически легированных композиций позволяет сделать вывод, что одними из основных видов упрочнения низколегированных сталей 15X1MΦ и 15X2H4 являются твердорастворное и дисперсионное, связанные с образованием и последующим распадом субмикроструктурных областей мартенсита. Твердорастворное упрочнение является результатом многократного ударного воздействия на обрабатываемую в механическом реакторе композицию, вызывающего пластическую деформацию, разогрев микрообъемов с их последующим охлаждением. Дисперсионное

упрочнение имеет место в процессе отжига в области температур, верхнее значение которой достигает 500 °С и приводит к снижению твердости с величины 650 до 250 HV. Отжиг при 500 °С практически снимает эффект, вызванный мартенситным превращением, в то время как зернограничный и дисперсный виды упрочнений, характерные для механически легированных порошков сталей 15X18H10T и 15X11MФ, сохраняются при нагреве до температур, превышающих 1000 °С.

Суммарная величина твердорастворного и дисперсионного упрочнений существенно зависит от содержания компонентов, способных образовывать термодинамически стабильные фазы, имеющие высокое значение модуля сдвига. К ним относятся хром и алюминий. С увеличением в композиции их концентрации эффект дисперсного упрочнения повышается, что объясняется более полным связыванием этими элементами кислорода и углерода в упрочняющие фазы (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Cr_7C_3), сохраняющиеся в ультрадисперсном состоянии до температур не ниже 1000 °С и надежно стабилизирующие границы зерен и субзерен. Так, низкотемпературный отжиг ($T_{нагр} \leq 500$ °С) высоколегированных сталей 15X11MФ и 15X18H10T приводит к снижению микротвердости с 840 до 620 HV и с 670 до 500 HV соответственно. При дальнейшем повышении температуры отжига до 1000 °С наблюдается тенденция к увеличению размера субзерен и упрочняющих фаз, что может быть причиной монотонного уменьшения микротвердости одной и другой стали до 450 HV. Длительность отжига, изменяющаяся в

пределах 2–10 ч, заметного влияния на твердость не оказывает.

Механически легированные композиции исследуемых сталей, подвергнутых отжигу ($T_{\text{нагр}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$), и компактные материалы, полученные из них горячей экструзией, имеют одинаковый фазовый состав.

Особенности структуры и фазового состава материалов, полученных по технологии, основанной на реакционном механическом легировании (РМЛ), определяют их механические свойства. По сравнению с традиционным смешиванием применение реакционного механического легирования приводит к увеличению твердости и предела прочности экструдированных материалов в 1,5–3,0 и 1,4–2,2 раза соответственно. Причем наибольший эффект достигается у высоколегированных сталей (таблица 2.11).

Так, механически легированная сталь 15X11МФ (М) имеет твердость 54 HRC и предел прочности при растяжении 1410 МПа, а у стали, полученной по традиционной технологии, значения этих показателей равны 18HRC и 630 МПа соответственно. У механически легированной стали аустенитного класса твердость достигает 46 HRC, а предел прочности – 1140 МПа.

Результаты исследования влияния отжига на механические свойства (см. таблицу 2.11 и рисунок 2.15) позволяют сделать однозначный вывод, что стали, полученные с использованием технологии, основанной на РМЛ, стойки против рекристаллизации при нагреве до температур выше 800–1000 °С.

Таблица 2.11 – Механические свойства легированных сталей [38]

Обозначение	Механические свойства					
	после эвтрузии			после эвтрузии и отжига (800 °С)		
	HRC	σ_B , МПа	δ , %	HRC	σ_B , МПа	δ , %
15X2H4	15	540	17	12	510	21
15X2H4(M)	24	764	14	23	754	16
15X1MФ	15	510	21	12	470	24
15X1MФ(M)	26	770	14	24	740	14
15X11MФ	18	630	16	14	560	24
15X11MФ(M)	54	1410	3	49	1337	7
15X18H10T	26	690	17	26	764	26
15X18H10T(M)	46	1140	6	42	1150	12

Примечание. (M) – материал получен механическим легированием.

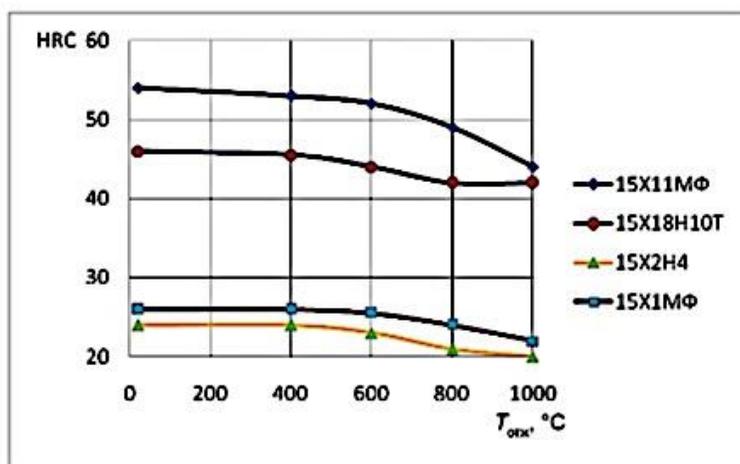


Рисунок 2.15 – Влияние температуры отжига на твердость механически легированных сталей [38]

Недостатком механически легированных материалов является их пониженная пластичность, однако он в значительной мере устраняется отжигом при 800 °С (см. таблицу

2.11). Подобное сочетание свойств обусловлено их структурой, характеризующейся высокоразвитой границей зерен, стабилизированных дисперсными включениями термодинамически стабильных оксидов хрома и алюминия и карбида хрома, сформировавшихся в процессе реализации технологии в результате протекания механически и термически активируемого взаимодействия между хромом и алюминием, с одной стороны, и кислородом и углеродом – с другой. Наличие дисперсного упрочнения обуславливает высокую температуру рекристаллизации механически легированных сталей и, как следствие, их высокую жаропрочность.

Влияние температуры испытаний на прочность исследовано на материалах 15X1MФ и 15X18H10T (таблицы 2.12 и 2.13). Для сравнения приведены взятые из [39–40] значения кратковременной (числитель) и длительной (знаменатель) прочности классических литых сталей 15X1MФ и 08X18H10T, подвергнутых типовой термической обработке.

Таблица 2.12 – Влияние температуры испытаний на длительную прочность механического легирования материала и стандартной стали 15X1MФ [38]

Температура испытаний, °С	Прочность, МПа	
	механического легирования материала σ_{10}	стандартной стали σ_{100}
500	660/600	510/400
550	420/300	340/250
600	280/180	200/120

Таблица 2.13 – Влияние температуры испытаний на прочность механического легирования стали 15X18H10T и стандартной стали 08X18H10T [38]

Температура испытаний, °С	Прочность, МПа	
	механического легирования стали σ_{10}	стандартной стали σ_{100}
600	690/350	380/250
700	530/300	240/120
800	410/250	160/–

Из таблиц 2.12 и 2.13 следует, что материалы на основе железа, полученные с применением РМЛ, по прочности и жаропрочности превосходят классические литые стали, что особенно очевидно на сталях аустенитного класса. Механически легированная сталь 15X18H10T, относящаяся, исходя из состава к классу гомогенных сталей, неупрочняемых термической обработкой, в результате дисперсного упрочнения не уступает, а при высоких температурах превосходит лучшие дисперсионно-твердеющие аустенитные стали.

По сравнению с другими методами производства дисперсно-упрочненных железных материалов (смешивание тонких порошков, термическое разложение солей с последующим селективным восстановлением и др.) реакционное механическое легирование имеет технологические, экономические, экологические преимущества. Кроме того, применение его позволяет формировать комплексно-упрочненные материалы, сочетающие зернограничное, дис-

перное и дисперсионное виды упрочнения с субмикро- или микрокристаллическим типом структуры основы, обеспечивающие повышение прочности в 1,5–1,7 раза.

Приведенные результаты позволяют сделать однозначный вывод, что механическое легирование является эффективной технологией получения жаропрочных сталей со структурой основы микрокристаллического типа с размером зерен $\leq 0,4$ мкм, разделенных на блоки величиной интервалов $\leq 0,1$ мкм, закрепленных термодинамически стабильными включениями оксидов размером ≤ 20 нм, карбидов и интерметаллидов величиной ≤ 100 нм. В общем случае для них характерно комплексное упрочнение, сочетающее дисперсное, зернограничное, дисперсионное и твердорастворное, что обеспечивает их высокую жаропрочность и способность длительно эксплуатироваться в широком интервале температур, максимальное значение которой превышает $0,7T_{пл}$ основы. Материалы по своим основным механическим свойствам в 1,3–1,7 раза превышают аналоги.

2.5. Методы производства нержавеющей сталей

2.5.1. Виды нержавеющей стали

Нержавеющая сталь – это обобщенное название для сплавов железа, которые имеют повышенную устойчивость к коррозии при контакте с влажной средой и другими агрессивными средами.

К нержавеющей относят стали с содержанием хрома не менее 10,5 %. Их общее свойство – высокая коррозионная стойкость. При этом различают несколько видов и типов

нержавеющих сталей, а количество известных марок исчисляется десятками. В целом такие материалы классифицируются по нескольким признакам.

По основным свойствам нержавеющие стали делятся на три типа [41]:

1. Жаропрочные отличаются термостойкостью и способностью сохранять механическую прочность при высоких температурах. К ним относятся марки AISI 310 (20X23H18), AISI 309 (20X20H14C2), AISI 314 (20X25H20C2) и другие.

2. Коррозионностойкие хорошо переносят длительные контакты с агрессивными средами. К ним относятся марки 12X17, 40X13, 20X13 и другие.

3. Жаростойкие обладают одновременно свойствами жаропрочных и коррозионностойких сталей: они хорошо переносят длительные контакты с агрессивными средами при температуре более 500 °С. К ним относятся марки 15X25Т, 15X6СЮ, 08X17Т и другие.

В зависимости от химического состава различают три вида нержавеющих сталей [41]:

1. Хромомарганцевые и хромомарганцевоникелевые стали отличаются повышенным содержанием марганца и никеля. При добавлении этих элементов стали упрочняются и становятся износостойкими. Их удобно использовать в условиях повышенной истираемости. К таким относятся марки 07X21Г7АН5, 03X20Н16АГ6, 10X14Г14Н4Т и другие.

2. Никелевые и хромоникелевые стали содержат больше никеля. Он повышает пластичность, вязкость и ударную прочность материалов. Такие стали хорошо переносят хо-

лодную и горячую деформацию. К ним относятся марки 08X18N10, 02X18N11, 12X18N10T и другие.

3. Хромистые стали – это нержавеющие стали в чистом виде. Их главное достоинство – коррозионная стойкость. К ним относятся марки 08X13, 12X13, 15X28 и другие.

В зависимости от особенностей структуры различают четыре типа нержавеющих сталей [41]:

1. Ферритные содержат мало углерода ($\leq 0,15$ %) и до 30 % хрома. Такие материалы обладают отличными магнитными свойствами, пластичностью, способностью к холодной деформации и устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Их часто используют в химической и тяжелой промышленности, при изготовлении бытовых электроприборов или отопительных приборов. К ферритным относятся марки AISI 409 (из нее изготавливают столовые приборы), AISI 410 (из нее изготавливают емкости для продуктов, содержащих алкоголь, детали котлов, фильтры), AISI 430 (из нее изготавливают емкости для пищевых продуктов, подлежащих высокотемпературной обработке) и другие.

2. Аустенитные содержат не менее 7 % никеля и около 18 % хрома. Такие материалы обладают кислотоустойчивостью, высокой прочностью и твердостью, отличной пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью, но не имеют магнитных свойств. Их активно используют в разных отраслях промышленности. К аустенитным относятся марки AISI 321 (ее используют в технологических линиях на химических и нефтеперерабатывающих предприятиях), AISI 201 (из нее изготавливают емкости и

трубы, контактирующие с органическими кислотами), AISI 304 (ее используют для изготовления трубопроводов на химических и пищевых предприятиях) и другие.

3. Мартенситные содержат 11–13 % хрома и до 0,5 % углерода. Такие материалы обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, упругостью и коррозионной стойкостью. Они удобны для изготовления режущих инструментов, турбин и ответственных конструкций. К мартенситным относятся марки AISI 420 (ее используют для изготовления кухонного оборудования, подшипников, измерительного инструмента), AISI 431 (из нее изготавливают детали компрессорных установок и оборудование, которое эксплуатируют при низких температурах) и другие.

4. Ферритно-аустенитные содержат 18–28 % хрома и 4,5–8 % никеля. Такие материалы сочетают в себе свойства ферритных и аустенитных сталей. Они отличаются прочностью и гибкостью, хорошей свариваемостью, высокой коррозионной стойкостью, повышенной устойчивостью к механическим воздействиям. Такие стали востребованы в судостроении и машиностроении и нефтехимической промышленности. К ферритно-аустенитным относятся марки 08X22H6T (ее используют в химической и пищевой промышленности, для изготовления сварочного оборудования), 08X21H6M2T (ее используют для изготовления сварных конструкций, работающих в агрессивных средах) и другие. В состав аустенитно-мартенситного сплава входит хром (до 18 %), никель (до 8 %); при его изготовлении применяют технологию высокотемпературного отжига и быстрого отпуска.

Насчитывается несколько сотен марок нержавеющей стали. Наиболее популярные из них в сфере автомобилестроения [41–42]:

– 20X13 устойчивая к образованию коррозии, жаропрочная и жаростойкая сталь применяется для изготовления поршневых колец и др. изделий, предназначенных для эксплуатации под нагрузкой при температурах до + 500 оС;

– 95X18 оптимальна для изготовления осей, втулок, подшипников и других изделий;

– 12X15Г9НД (AISI 201), 15X17Н7 и др. – востребованы для изготовления автомобильных деталей;

– 08X13, 08X17 и др. – востребованы для изготовления клапанов и пр. деталей ДВС.

2.5.2. Методы и способы современного производства нержавеющей стали

Традиционным методом плавки долго являлся мартеновский способ. В мартеновскую печь загружали стальной лом и чугун с железной рудой, которые подвергались плавке несколько часов поддувом мазута и/или газа. На мартеновских печах последнего поколения была возможность выплавки до 900 т стали. Наиболее распространены были стационарные печи, но в литейных цехах встречались и качающиеся, которые позволяли выливать сталь небольшими порциями. В настоящее время мартеновский способ практически вытеснен более дешевыми и эффективными методами плавки – кислородно-конверторным и электросталеплавильным (электродуговыми, индукционными и плазменно-дуговыми). У электродуговых печей имеется ряд не-

достатков: местный перегрев в области электродов, трудность перемешивания, шумная работа и продукты горения, загрязняющие атмосферу. Поэтому на смену электрической дуге пришли индукционная и плазменно-дуговая плавки, которые происходят практически бесшумно и с меньшим дымовыделением. Пониженный угар позволяет экономить легирующие присадки, а плавка в условиях вакуума – получать особо чистые сплавы [43].

Каждая из вышеупомянутых технологий имеет свои особенности. Так, кислородно-конверторная томасовская технология является наиболее простым и экономичным, а поэтому популярным вариантом. В то же время, электротермическое изготовление позволяет производить максимально идеальную нержавеющую сталь и точно регулировать её состав.

2.5.2.1. Выплавка коррозионностойкой стали в индукционной плавильной печи

Электротермический принцип при использовании индукционной плавильной печи (рисунок 2.16) заключается в том, что переменный ток подаётся на индукционные катушки печи, сопровождающиеся формированием переменного магнитного поля, которое возбуждает ток во вторичной цепи (тигле с загруженным в него металлом). Под воздействием этого тока металл нагревается и плавится [44].

Отечественный и зарубежный опыт свидетельствует о том, что важнейшим условием реализации высоких технических и технологических свойств нержавеющих супер-

сплавов является технология их производства, которая должна обеспечить такие показатели материала, как:

- стабильность химического состава;
- ультранизкое содержание вредных примесей и неметаллических включений.

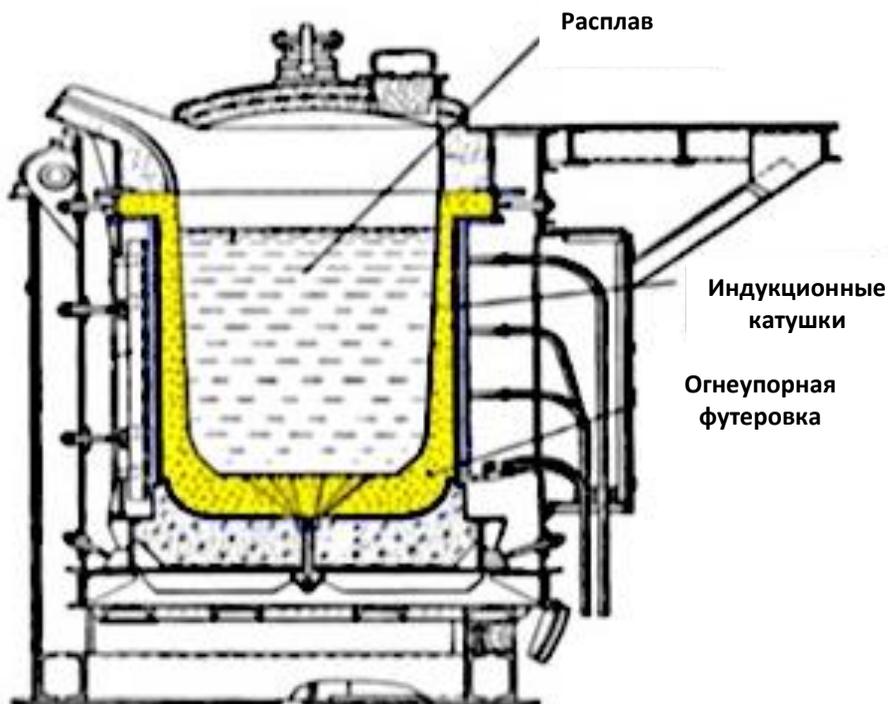


Рисунок 2.16 – Индукционная плавильная печь [44]

Основные положения:

- корректировка химического состава сплавов в процессе выплавки;
- специальная технология рафинирования металла от примесей в вакууме;

– применение фильтрации расплава от неметаллических включений. [11]
[SEP]

Производство нержавеющей стали является сложным процессом, который требует серьезного подхода. Профессиональные и опытные рабочие с профессионально-значимыми компетенциями, современное оборудование, применение безопасных и эффективных технологий – это лишь некоторые условия изготовления качественной нержавеющей стали [45]. [11]
[SEP]

2.5.2.2. Выплавка нержавеющей стали в конвертере с продувкой кислородом сверху и снизу – в KBOP-процессе

Производство стали дуплекс-процессом «дуговая электропечь – агрегат аргонокислородного рафинирования» при всех своих положительных сторонах имеют существенные недостатки:

- трудность использования жидкого чугуна;
- невозможность дефосфорации;
- необходимость синхронизации агрегатов, существенно отличающихся по производительности, что усложняет работу по производству стали.

Для устранения этих недостатков был разработан процесс плавки нержавеющей стали в конвертере с продувкой кислородом сверху и через днище [46]. Этот процесс используется на крупнейшем производителе нержавеющей стали заводах Chiba Works Kawasaki Steel Corp (Япония). Он известен под названием процесса KBOP в англоязычной литературе и K-OBM-S – в немецкоязычной (BOP или OBM –

известный конвертерный процесс с продувкой кислородом снизу). В конвертере ёмкостью 85 т продувку металла кислородом сверху ведут при расходе $2 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$. Это обеспечивает интенсивное окисление углерода, особенно при его содержании более 1,0–1,5 %, и не влияет на степень окисления хрома при содержании углерода более 0,3–0,4 %. Продувка сверху также обеспечивает частичное дожигание выделяющегося из ванны в результате окисления углерода CO. Степень этого дожигания увеличивается от 16 до 39 % при увеличении расстояния от среза фурмы до поверхности металла от 2,3 до 3,0 м. Влияние дожигания CO на угар хрома не обнаруживается. Снизу продувку ведут через фурму «труба в трубе». Через центральную (внутреннюю) трубу подают кислород ($1,2 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$) или кислород в смеси с аргоном (азотом), а через кольцо между внутренней и наружной трубами, для охлаждения, – пропан или смесь пропана с аргоном. Введение инертного газа в смеси с кислородом через центральную трубу снизу производится для разбавления CO аналогично процессу аргонокислородного рафинирования (АКР). С целью улучшения шлакообразования для лучшей десульфурации в металлическую ванну вдувают пылевидную известь ($3,5 \text{ кг}/(\text{т}\cdot\text{мин})$) [46].

Вследствие применения твердого феррохрома при использовании 70–75 % жидкого чугуна в шихте дефицит тепла составляет около 6 % его расхода на проведение процесса. Для компенсации этого дефицита в конвертер дают кокс, который вводится в виде небольших кусков сверху. Коэффициент использования тепловой энергии его сгорания

в конвертере К-ВОР составляет примерно 85 %, что обеспечивается большой мощностью перемешивания и, следовательно, интенсивной конвекцией в условиях высокой скорости подачи газа через донные фурмы. Расход кокса определяет значение повышения температуры стали в конвертере: увеличивается примерно с 50 °С до 250 °С с увеличением расхода кокса с 15 до 50 кг/т.

Применение кокса для компенсации дефицита тепла позволяет эффективно восстанавливать руду, например, марганцевую, в процессе К-ВОР. Таким образом, оказывается возможным применение марганцевой руды для легирования аустенитной нержавеющей стали марганцем. Следует, однако, учитывать, что введение такой руды в начале продувки при низкой температуре металла создает трудности в контроле содержания углерода в металле, а при введении ее в конце продувки – трудности в контроле температуры стали. Оптимальной температурой для присадки марганцевой руды по ходу плавки является ≈ 1600 °С.

Таким образом, процесс производства нержавеющей стали К-ВОР отличается следующими особенностями:

- широкими возможностями в выборе шихтовых материалов, включая жидкий чугун и руду;
- экономией электроэнергии за счет применения дешевых теплоносителей и дожигания в конвертере СО;
- применением оптимального дутьевого режима, включающего продувку сверху с вдуванием в металлическую ванну СаО в восстановительный период.

С применением процесса К-ВОР стало возможным выбирать оптимальный процесс рафинирования – с использованием дуговой сталеплавильной печи (ДСП) и без нее – в зависимости от обстоятельств, наличия той или иной шихты, состава рафинируемой нержавеющей стали [46].

2.5.2.3. Выплавка коррозионностойкой стали в ДСП

Выплавка коррозионностойкой стали в ДСП малой и средней емкости производится обычно по двум основным схемам [47]:

Схема 1 – *Переплав металлоотходов без окисления.*

Данным методом, как правило, выплавляется коррозионно-стойкая сталь с высоким (более 0,10 %) содержанием углерода. Подбором шихтовых материалов обеспечивается содержание углерода по расплавлению на 0,02 % ниже верхнего предела, оговоренного в нормативно-технической документации. В процессе завалки на поверхность металлошихты присаживается известь в количестве 15–30 кг/т, а затем феррохром.

Ферромolibден, металлический марганец, азотированный феррохром, азотированный феррованадий присаживаются во второй половине периода плавления в расплавленный металл под шлак после получения анализа на углерод из предварительной пробы металла. В случае получения в предварительной пробе повышенного содержания углерода или кремния, ферромolibден, металлический марганец, азотированный феррохром, азотированный феррованадий не присаживаются, а проводится окислительный

и восстановительный периоды как при технологии с использованием кислорода.

Для ускорения расплавления металла во второй половине периода плавления рекомендуется применять электромагнитное перемешивание.

После получения анализа на углерод из предварительной пробы и расплавления 80–90 % шихты производится осадочное раскисление металла первичным алюминием на штангах в количестве 0,8–1,0 кг/т. Шлак раскисляется порошками ферросилиция ФС75 и силикокальция из расчета получения в металле 0,25–0,35 % кремния.

После полного расплавления шихты, при получении жидкоподвижного шлака, металлическая ванна тщательно перемешивается, и отбираются две-три пробы металла с интервалом 5–10 минут на полный химический анализ.

С целью получения белого шлака после отбора проб металла на химический анализ, производится полное или частичное скачивание шлака и наведение нового шлака из извести в количестве 20–30 кг/т и плавикового шпата – от 7 до 12 кг/т или отработанного флюса ЭШП 10–15 кг/т.

К недостаткам технологии выплавки коррозионно-стойкой стали в ДСП в первую очередь относится невозможность получения содержания углерода менее 0,03 %. Реально достижимая минимальная концентрация не бывает ниже 0,05 %. Применение низкоуглеродистого феррохрома и/или металлического хрома приводит к значительному повышению себестоимости стали. Длительное время плавки

(3–4 часа) не позволяет достигнуть высокой производительности.

Схема 2 – *Переплав металлоотходов с применением кислорода.*

Шихтовка плавки производится из расчета получения по расплавлению углерода 0,35–0,50 %, никеля – ближе к нижнему пределу его содержания в готовой стали, содержание хрома в шихте может достигать нижнего предела его содержания в готовом металле. При выплавке стали с содержанием углерода до 0,06 % содержание хрома в шихте не должно превышать 11,0 %.

Для снижения содержания фосфора разрешается применять в завалку и по ходу плавки металлический хром. При отсутствии возможности обеспечить требуемое содержание углерода по расплавлению среднеуглеродистыми и углеродистыми марками феррохрома рекомендуется применять в завалку электродный бой.

Перед началом продувки металла ванна перемешивается и отбирается проба металла на экспресс-анализ, измеряется температура металла, которая должна быть не менее 1600 °С.

Окисление углерода производится продувкой металла кислородом. Продувка металла кислородом заканчивается при содержании углерода не менее чем на 0,02 % ниже верхнего предела по соответствующему стандарту.

После продувки кислородом металл раскисляется ферросилицием ФС45 из расчета введения в металл от 0,3 до 0,8 % кремния, затем присаживается охлаждающая навеска,

в состав которой входят безуглеродистые марки феррохрома, никель, другие ферросплавы и, при необходимости, металлоотходы в количестве до 300 кг/т. Рекомендуется в состав охлаждающей навески вводить металлоотходы, высоколегированных марганцем, нержавеющей сталей, а при выплавке сталей, легированных ниобием – металлоотходы ниобийсодержащих сталей. После присадки охлаждающей навески шлак раскисляется порошком ферросилиция ФС75 в количестве 2–5 кг/т; разрешается применение дробленого ферросиликохрома, порошков силикокальция и кремния. Одновременно с раскислителями рекомендуется присаживать известь в количестве 10–15 кг/т, плавиковый шпат или отработанный флюс электрошлакового переплавка (ЭШП) в количестве 3–6 кг/т.

По окончании раскисления шлака производится выдержка металла и шлака не менее 15 минут, металл тщательно перемешивается, и отбираются две-три пробы металла с интервалом 5–10 минут на экспресс-анализ для определения углерода, хрома, никеля, марганца, кремния и других элементов. Затем шлак полностью скачивается из печи.

После скачивания шлака на поверхность металла присаживается металлический марганец или ферромарганец, после чего наводится новый шлак из извести в количестве 20–30 кг/т и плавикового шпата в количестве 7–12 кг/т. Шлак восстановительного периода раскисляется порошками силикокальция и ферросилиция ФС75. Общий расход порошков – 3–5 кг/т.

Продолжительность восстановительного периода не менее 1 часа.

Наличие большого количества хрома в железоуглеродистом расплаве существенно затрудняет окисление углерода из-за снижения активности углерода и кислорода в таком расплаве [48]. При обычной температуре сталеплавильной ванны (порядка 1600 °С) и атмосферном давлении понижении концентрации углерода до концентраций менее 0,1 % реально возможно только при очень низком содержании хрома в расплаве (не более 3 %). В таких условиях использование отходов нержавеющей сталей в заметном количестве невозможно. Несмотря на то, что присутствие в расплаве никеля облегчает окисление углерода, для получения концентраций углерода порядка 0,05–0,006 %, необходимых при выплавке наиболее распространенной нержавеющей стали 12Х18Н10Т в дуговой печи, реально требуется вести обезуглероживание высокохромистого расплава (хрома более 10 %) при температуре выше 1880–1890 °С. Поэтому применение твердых раскислителей, сильно снижающих температуру ванны, для обезуглероживания высокохромистых расплавов невозможно. И лишь использование газообразного кислорода – окислителя, применение которого не только не снижает, но и существенно повышает температуру расплава за счет тепла экзотермических реакций окисления компонентов легированного расплава, дало возможность эффективно перерабатывать отходы нержавеющей сталей в дуговых печах.

Для выплавки нержавеющей стали переплавом легированных отходов лучше использовать специализированную печь. Необходимость специализации печи вызывается сравнительно длительными высокими тепловыми нагрузками на футеровку печи, причем не только на футеровку стен и свода, но и на футеровку ванны печи (температура расплава в конце периода обезуглероживания достигает 1950 °С и выше) [49]. Специализированные на выплавке нержавеющей стали печи оснащаются устройствами для интенсивной подачи в расплав газообразного кислорода – специальными водоохлаждаемыми фурмами, конструкция и место установки которых существенно влияют на процесс обезуглероживания и технико-экономические показатели производства нержавеющей стали.

Для сокращения длительности плавания и быстрого повышения температуры жидкой ванны продувку газообразным O_2 обычно начинают в завершающей стадии плавания (после расплавления 75 % шихты). Дополнительный приход тепла за счет экзотермических реакций окисления компонентов шихты кислородом позволяет заметно сократить период плавания и несколько уменьшить окисление хрома. Если продувка кислородом начинается раньше (при большом количестве нерасплавившейся шихты), то существенно возрастает угар хрома за счет окисления [50].

2.5.2.4. Выплавка коррозионностойкой стали методом AOD

Интенсивное окисление хрома при низком содержании углерода вызывает необходимость большого расхода

рафинированного феррохрома и затрудняют получение нержавеющей стали с углеродом менее 0,03 %. Глубокое обезуглероживание высокохромистого расплава при незначительном угаре хрома может быть достигнуто с применением метода пониженного парциального давления CO, образующегося при окислении углерода. Такие методы основываются на использовании аргона или вакуумирования.

В 1968 году в США был разработан процесс аргоно-кислородного обезуглероживания (AOD – Argon-Oxygen-Deoxidation) [51], широко применяющийся при производстве нержавеющей и жаропрочных сталей. При использовании этого процесса в дуговой печи металл расплавляют и затем выливают в конвертер. Конвертер футерован основными огнеупорными материалами. С одной стороны нижней боковой части конвертера установлены 3–5 фурм для продувки аргоном. Стойкость футеровки конвертера составляет 300–500 плавок, поэтому в электросталеплавильных цехах обычно на одну электродуговую печь устанавливают два конвертера. Один из них находится в работе, второй – на ремонте футеровки.

Процесс AOD, в основном используемый при производстве нержавеющей стали и других высококачественных сплавов, таких как кремнистые стали, инструментальные стали, сплавы на основе никеля и сплавы на основе кобальта с окисляемыми элементами, такими как хром и алюминий, проводят следующим образом:

– конвертер (рисунок 2.17), представляющий собой сосуд грушевидной формы, обычно футерованный основной

огнеупорной футеровкой со съёмной конической крышкой, наклоняют и заливают в него металл, расплавленный в дуговой печи (с 1,0–1,3 % С);

– затем присаживают известь для образования основного шлака и десульфурации, выводят конвертер в вертикальное положение и начинают продувку кислородом и аргоном [52–56].

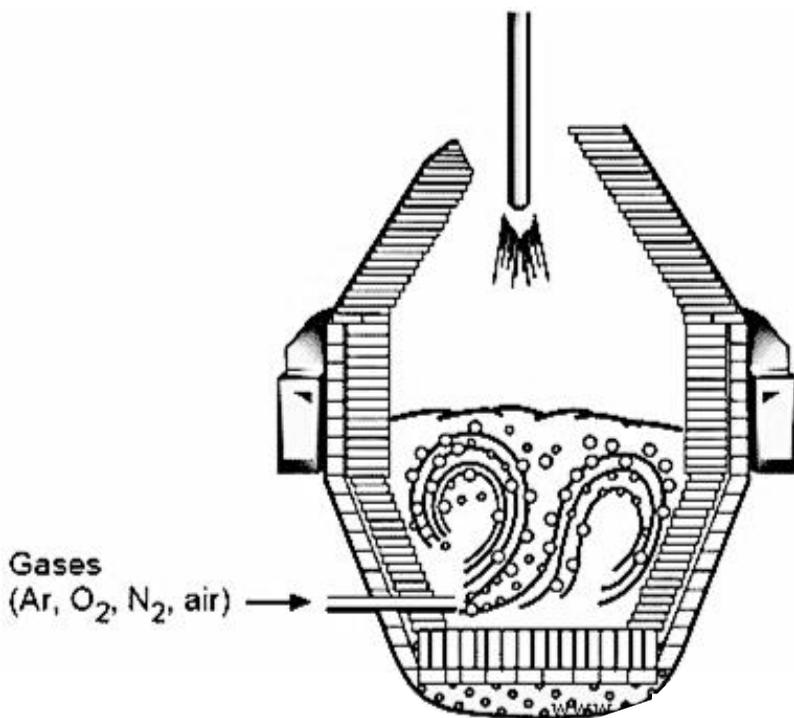


Рисунок 2.17 – Конвертер AOD [57]

Размеры конвертера для рафинирования нержавеющей стали меньше, чем у сопоставимого кислородно-конвертерного конвертера. Типичные внутренние объемы

конвертер-преобразователей процесса AOD находятся в диапазоне от 0,4 до 0,8 м³/метрическую тонну массы ванны.

Конвертер-преобразователь процесса AOD имеет фурмы, установленные в боковой стенке или в днище. Эти фурмы обычно состоят из медной трубы с внешней трубой из нержавеющей стали. Между медной и нержавеющей трубками образуется кольцевое пространство. Охлаждающие газы, продуваемые через внешнее кольцевое пространство (кожух), образуют нарост металла или оксида (называемый грибом) на конце фурмы. Этот нарост защищает фурму и окружающий огнеупор. Технологические газы кислородно-инертных смесей продуваются через внутреннее кольцевое пространство. Существуют специальные конструкции для нормализации течения в кольцевом зазоре. Размер и количество фурм зависят от конкретных параметров процесса. Обычно в сосуде AOD имеется от двух до девяти фурм.

Фурмы, установленные на боковых стенках, во время обработки погружаются в воду. При вращении сосуда фурмы находятся над ванной. В этот момент технологические газы могут быть отключены, а небольшой охлаждающий поток защищает фурмы.

Конвертеры процесса AOD с нижней продувкой имеют различные конфигурации фурм в зависимости от требуемой скорости потока. На дне обычно от двух до четырех фурм.

Основная модификация процесса AOD включает использование фурмы с верхней продувкой в дополнение к

фурмам с боковой продувкой. Фурма может использоваться для подачи кислорода с требуемой скоростью продувки для увеличения обезуглероживания и/или дожигания. Верхняя фурма также может быть предназначена для продувки смешанными газами, такими как смеси инертного газа и кислорода. Установка фурмы и введение кислорода на ранних стадиях обезуглероживания позволяет сократить время плавки. Технология может быть использована для увеличения производительности (тонн/час) сталеплавильного цеха. В большинстве последних конвертерных установок используется верхняя фурма для продувки кислородом [57].

Процесс AOD – часть дуплексного процесса, в котором лом или первичное сырье сначала плавятся в электродуговой печи (ЭДП) или индукционной печи (ДП). После подачи жидкой стали, содержащей железо, хром, углерод и никель, из ЭДП или ДП в AOD-конвертер добавляют высокоуглеродистый феррохром и начинают продувку смесью инертного газа (аргона, азота) и кислорода. На начальном этапе через боковые фурмы продувают кислород к аргону в соотношении от 5:1 до 3:1. Затем расплавленный металл обезуглероживают и очищают в конвертере AOD до содержания углерода менее 0,05 %. Период обезуглероживания ведут в три стадии, последовательно изменяя по мере снижения углерода содержания доли кислорода и аргона от 3:1 в начале продувки, до 1:1 в середине и 1:2 в конце. Это вызвано необходимостью увеличения доли аргона для понижения давления CO при низкой концентрации углерода, а также позволяет не допускать излишнего перегрева метал-

ла. Для более плавного управления процессом используют также пяти- и более ступенчатые режимы. Продувку в конвертере продолжают до достижения температуры от 0,09 % до 0,012 % С. Во время обезуглероживания вносятся добавки для получения надлежащего конечного химического состава. Эти добавки обычно состоят из требуемых количеств высокоуглеродистого феррохрома, лома нержавеющей стали, лома углеродистой стали, никеля, железа, высокоуглеродистого ферромарганца и оксида молибдена. Эти добавки также служат для снижения температуры ванны, поскольку окисление углерода и хрома является экзотермическим. Как правило, температура ванны поддерживается на уровне менее 1720 °С. Общий вес добавляемого сплава находится в диапазоне от 5 % до 30 % веса плавки. На заключительном этапе продувки соотношение кислорода и аргона изменяют от 1:3 до 1:2 для доведения углерода до желаемого значения, которое может быть $\leq 0,03$ % [57].

Технологические газы вводятся через погружные фурмы, установленные в боковой стенке или днище конвертера. Впрыск через боковую стенку обычно придает ванне максимальную энергию перемешивания для наибольшей эффективности перемешивания. Нижний впрыск обычно улучшает характеристики износа в цилиндрической части конвертера. Количество и взаимное расположение фурм частично определяется размером конвертера, диапазоном размеров плавки, скоростью потока технологического газа и типами очищаемых сплавов. Система управления газом подает технологические газы с номинальным расхо-

дом 1,0–3,0 н. м³/мин/т. Система точно контролирует скорость потока и отслеживает количество газа, впрыскиваемого в ванну, что позволяет оператору контролировать процесс и измерять общее количество впрыснутого кислорода.

Ключевой особенностью конвертера AOD является то, что кислород для обезуглероживания смешивается с инертным газом, таким как аргон или азот, и впрыскивается через погруженные в воду фурмы. Это разбавление кислорода аргонem сводит к минимуму нежелательное окисление драгоценных элементов, содержащихся в специальных сталях, таких как хром. При необходимости в конвертер для охлаждения металла присаживают металлический хром или железную руду. Период обезуглероживания заканчивают по достижении заданного содержания углерода в металле (0,03 %). Продолжительность периода обезуглероживания составляет 50–60 минут. После этого подачу кислорода прекращают и продувку ведут только аргонem [54; 57].

Следующий после обезуглероживания этап восстановления заключается в загрузке восстанавливающих добавок и перемешивании расплава с инертным газом в течение желаемого времени. Восстановительная смесь состоит из сплавов кремния, таких как ферросилиций или хром-кремний, и/или алюминия, которые добавляют для восстановления оксидов металлов из шлака и флюсов, таких как известь, доломитовая известь и плавиковый шпат. Затем ванна перемешивается с инертным газом, обычно в течение пяти-восьми минут. Дополнительное добавление кремния

необходимо, если требуется кремний для соответствия спецификации кремния для некоторых нержавеющих сталей.

Очень важно осторожно обращаться со шлаком, так как он осаждается в ходе реакции. Любой оксид хрома, не восстановленный углеродом, попадает в шлак, который может образовывать сложную шпинель. Эффективность стадии восстановления зависит от многих факторов, включая основность и состав шлака, температуру, условия смешивания в конвертере и кинетику растворения твердых добавок.

Известь и/или доломитовую известь обычно добавляют непосредственно перед продувкой кислородом для флюсования переходного шлака и кремния в металле. При продувке кислородом кремний окисляется раньше углерода. Иногда перед окончанием продувки добавляют известь и доломитовую известь для охлаждения ванны и уменьшения объема восстановительных добавок. Шлаковые флюсовые добавки, такие как известь, доломитовая известь и шпат, обычно составляют от 3 % до 7 % от общей массы ванны.

Образование высокоосновного шлака и снижение кислородного потенциала в металлической ванне являются хорошими условиями для удаления серы. Например, при исходной сере 0,03 %, восстановительной обработке 2–3 кг алюминия/т, шпата 2–3 кг/т, основности конечного шлака около 1,7 и температуре 1700 °С, конечном содержании серы 0,003 – можно получить 0,005 %.

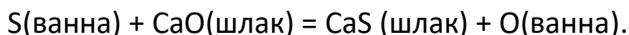
Продолжительность периода продувки определяется начальными уровнями углерода и кремния в горячем металле, загружаемом в конвертер AOD. Время обезуглероживания в современных конвертерах колеблется от 20 до 35 минут (начиная с 1,5 % до 2,5 % и целевым содержанием углерода 0,04 %). Обычно конвертер переворачивают в горизонтальное положение и берут пробу жидкой стали для анализа при содержании углерода около 0,1 %.

Удаление серы представляет собой реакцию шлак-металла, которая происходит на восстановительной стадии процесса. Фосфор, который требует окислительных условий, не может быть удален при конвертерной обработке.

Контроль азота представляет собой реакцию газ-металла. В зависимости от окончательной спецификации азота для марки нержавеющей стали инертным газом на начальных стадиях обезуглероживания может быть азот. После достижения определенного уровня углерода газообразный азот заменяется аргоном. Такой подход обычно практикуется производителями стали для снижения расхода аргона и затрат при сохранении требуемых характеристик азота. После перехода с азота на аргон азот удаляется из ванны как выделяющимся монооксидом углерода, так и аргоном. Летучие элементы с высоким давлением паров, такие как свинец, цинк и висмут, удаляются в течение периода обезуглероживания.

Образование высокоосновного шлака и снижение кислородного потенциала в ванне жидкой стали являются хорошими условиями для удаления серы. Это достигается

за счет высокой концентрации извести в шлаке и низкой активности кислорода в металлической ванне. Переход серы в шлак происходит по следующей реакции:



Добавляют известь для разбавления серы в ванне жидкой стали. Кроме того, для удаления кислорода могут быть добавлены алюминий или кремний. Например, при начальном содержании серы 0,03 %, восстановительной обработке 2–3 кг алюминия/т, 2–3 кг шпата/т, конечной основности шлака около 1,7 и температуре 1700 °С можно снизить содержание серы до 0,003–0,005 %. Если производимая марка требует сверхнизкого содержания серы, то после стадии восстановления из ванны удаляют шлак и добавляют еще один основной шлак. Затем жидкая сталь и флюсы смешиваются для завершения реакции десульфурации. В современной практике уровень содержания серы 0,001 % или менее легко достигается с помощью этой технологии двойного шлака. В конце этапа могут быть добавлены другие добавки к отделочному сплаву. После достижения уровня серы шлак удаляется из емкости AOD, и металлическая ванна готова к выпуску.

В идеале на этой стадии процесса химический состав жидкой стали должен соответствовать окончательным спецификациям, чтобы можно было отводить тепло. При необходимости может взиматься дополнительная плата за сырье для небольших химических корректировок перед выпуском. После выпуска ковш часто перемешивают для гомогенизации состава и однородности температуры, а также

флотации включений. Это делается в ковше, оборудованном мешалкой, с использованием печи-ковша или без нее. После обработки в ковше сталь готова к разливке. В первые дни процесса AOD конвертер наклоняли для добавления сырья, а также для отбора проб и измерения температуры с помощью погружных термопар. Стремление повысить производительность привело к непрерывной загрузке сырья как в период продувки, так и в период восстановления. Были разработаны современные приборы, которые могут брать пробы расплава, а также измерять температуру стали с помощью специально разработанной субфурмы с конвертером в вертикальном положении.

Преимущества процесса AOD включают высокую точность химического контроля до 0,01 % углерода и ниже, быструю десульфурацию до менее 0,001 % и удаление свинца до менее 0,001 %. Конечным результатом является более чистый металл в сочетании с повышенной производительностью [57].

Для восстановления хрома в ванну присаживают ферросилиций. Усвоение хрома составляет 98 %. В шлаке остается менее 1 % хрома. При необходимости получения низкого содержания серы (0,003–0,005 %) шлак скачивают и наводят новый, продувая одновременно ванну аргоном. Общая продолжительность процесса в конвертере AOD составляет 70–90 минут [55].

Тесный контакт газа с металлом и отличное перемешивание шлака с металлом облегчают реакции рафинирования [57].

К недостаткам технологического процесса AOD можно отнести следующее:

1. На практике очень сложно достичь содержания углерода менее 0,03 %, поэтому производство коррозионно-стойких сталей, не нуждающихся в стабилизации карбидообразующими элементами невозможно.

2. Производство коррозионнстойкой стали методом AOD требует значительного количества аргона. Этот процесс не подходит для сложившихся производств, не имеющих достаточных мощностей по производству аргона.

Вместе с тем, модификация процесса AOD, включающая применение вакуума в конвертере для снижения расхода аргона и кремния, а также времени процесса при производстве низкоуглеродистых марок, известна как AOD-VCR, которая обеспечивает экономичный способ производства нержавеющей стали с минимальной потерей драгоценных элементов. Известны триплексные процессы, потому что в них задействованы три технологические установки, такие как ЭДП, конвертер для предварительного продувки и установка вакуумного обезуглероживания для окончательного рафинирования. Стали проходят обработку для окончательного обезуглероживания, окончательной обрезки, гомогенизации и флотации включений перед подачей ковша на операцию разлива. Почти во всех этих триплексных процессах вакуумная обработка стали в разливочном ковше является последним этапом перед разливкой. На рисунке 2.18 показано сравнение дуплексных и трехпроцессорных маршрутов [57].

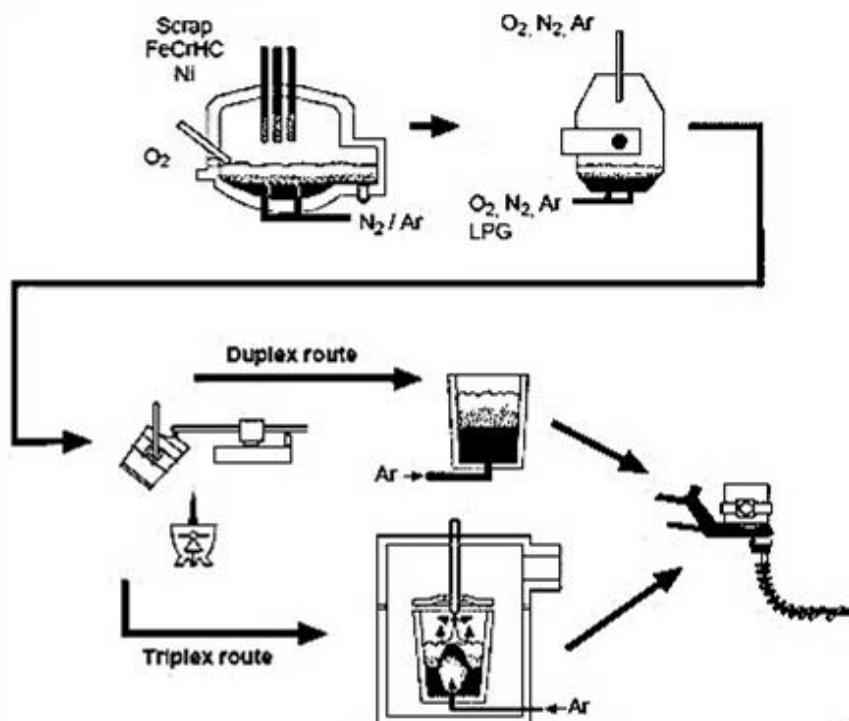


Рисунок 2.18 – Сравнение дуплексных и триплексных технологических маршрутов [57]

2.5.2.5. Комбинированная выплавка нержавеющей стали с вакуум-кислородным обезуглероживанием VOD

Первоначально способ вакуумной обработки жидкой стали ориентировался на её ковшевую дегазацию – удаление водорода, но с течением времени задачи вакуумной обработки значительно расширились до [47]:

- окончательного обезуглероживание и раскисление нелегированных сталей;
- обезуглероживание сталей, легированных хромом;

- десульфурации и удаления включений на основе взаимодействия металла со шлаком;
- реализации мероприятий по легированию и гомогенизации, выравниванию температуры и предупреждения вторичного окисления.

Достоинства вакуумной обработки жидкой стали за счёт соответствующих физических и химических реакций (циркуляционного и порционного вакуумирования, продувки инертным газом, индукционного перемешивания, дегазации, десульфурации и т. д.) поспособствовали как увеличению числа действующих установок в мире, так и совершенствованию их конструкций вместе с расширением технологических возможностей, включая непосредственное участие в дулекс-процессах: дугового нагрева в вакууме (VAD) и установки «печь-ковш», например, или продувки инертным газом и индукционного перемешивания (способ ASEA-SKF – метод, разработанный в 60-х гг. XX в. Совместно фирмами ASEA и SKF) и др. [47]. Возрастающая потребность различных областей промышленности в хромистых нержавеющих сталях с особо низким содержанием углерода привела к появлению различных методов вакуум-кислородного рафинирования, обеспечивающих наряду с прочими достоинствами вакуумной обработки, экономичное обезуглероживание стали до требуемых значений концентраций углерода при высоком усвоении хрома [47; 58–60].

Метод обработки стали кислородом при внепечном вакуумировании разработан совместно западногерманскими фирмами «Эдельштальверке Виттен» и «Стандард Мес-

со» и в различных зарубежных источниках встречаются следующие обозначения этого процесса: VOD (vacuum oxygen decarbonization – вакуумно-кислородное обезуглероживание), VOD – Witten, LD-Vac, VOR (vacuum oxygen refining – вакуум-кислородное рафинирование). Сущность традиционного способа VOD заключается в подаче кислорода на поверхность металла, перемешиваемого инертным газом. Большое количество тепла, выделяющегося при выгорании углерода, устраняет необходимость в дополнительном подогреве металла. Процесс VOD – один из наиболее гибких процессов внепечной обработки металла. Процесс проводится под вакуумом с верхней кислородной продувкой через фурму при одновременной продувке расплава инертным газом через днище. Парциальное давление CO в камере снижают в зависимости от этапа обработки и производительности вакуумных насосов [47].

Известно несколько вариантов проведения VOD – процесса. Вместимость ковшей изменяется от 10 до 150 т. Для расплавления шихты обычно применяют дуговые печи или кислородные конвертеры. Благодаря тому, что в завалке используются высокоуглеродистые шихтовые материалы, содержание углерода после расплавления составляет 1–2 %. В результате продувки расплава кислородом в печи или кислородном конвертере содержание углерода понижают до определенного уровня, после чего расплав подвергают обработке под вакуумом. Для достижения экономической эффективности длительность обработки расплава в ковше под вакуумом необходимо координировать с продолжи-

тельностью плавки в дуговой печи. Продолжительность вакуумной обработки определяется, главным образом, количеством углерода, которое необходимо удалить в этот период.

Процесс вакуумного обезуглероживания достаточно полно контролируется в процессе VOD по реализуемой технологической схеме при измерении давления в вакуумной камере, расхода кислорода и температуры металла. По видимому, необходимость в периодическом отборе проб под вакуумом отсутствует, так как воспроизводимость результатов при отработанной технологии весьма высока.

Обработка металла в процессе VOD может быть разделена на пять этапов:

1. Начало выделения CO, которое задается исходной температурой и содержанием кремния в расплаве.

2. Стабильное обезуглероживание при относительно постоянном давлении от 80 до 100 мБар, зависящем от скорости подачи кислорода.

3. Уменьшение скорости обезуглероживания, сопровождающееся снижением давления независимо от скорости подачи кислорода.

4. Прекращение подачи кислорода, при этом удаление углерода продолжается за счет реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенного в металле, что позволяет получить очень низкие содержания углерода без чрезмерного окисления хрома.

- 5) Раскисление и вакуумная дегазация при давлении менее 5 мБар для уменьшения содержания H и N в металле.

После того как все процессы завершены, металл передается на разливку.

Процесс VOD и другие разновидности процессов с использованием вакуума требуют несколько бóльших капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с AOD-процессом (аргоно-кислородного обезуглероживания в конвертере). Но процессы вакуум-кислородного рафинирования обеспечивают получение нержавеющей стали бóлее их высокого качества с низким содержанием вредных примесей и более низким содержанием углерода. Поэтому такие процессы чаще применяют для получения особонизкоуглеродистых нержавеющей сталей высокого качества, а процессы газокислородного рафинирования применяют чаще для производства обычных нержавеющей сталей [47]. К созданию современных технологических вариантов привели многочисленные исследования сложных процессов, сопровождающих совместное окисление углерода и присутствующих в расплаве легирующих, в первую очередь хрома. Решающим фактором для внедрения процессов VOD (вакуум-кислородное обезуглероживание) и AOD (аргоно-кислородный конвертер) явились их преимущества в экономичности за счет снижения безвозвратных потерь легирующих в процессе окислительного периода [47].

При обработке стали с интенсивным обезуглероживанием – процесс VOD, вследствие достижения высоких температур возникает перегрев края ковша и его последующая деформация, что приводит к преждевременному выходу ковша из строя. Даже без вдувания кислорода темпе-

ратура металлоконструкций может увеличиться до 500 °С в зависимости от высоты верхнего края ковша и уровня металла в нем. Особенно актуальна эта проблема при производстве специальных и коррозионностойких сталей с длительным циклом вакуумной обработки. Решение этой задачи с помощью принудительного охлаждения края ковша является технически сложным [47]. Разработанный принципиально новый процесс VacuumDegassingFull/Vacuum-OxygenDecarburizationFull (VDF/VODF) [61] позволяет минимизировать указанные недостатки и существенно повысить эффективность ковшового вакуумного рафинирования. Технологический процесс VDF/VODF основан на принципе локализации объема дегазируемого металла, реализуемом установкой реакционной камеры с разделением пространства вакуумной камеры на две зоны с различной степенью разрежения. Это позволяет проводить дегазацию металла исключительно в объеме реакционной камеры (рисунок 2.19). Данный процесс может быть применен как в вакууматорах камерного типа (рисунок 2.19, а), так и в вакууматорах с ковшами, непосредственно накрываемыми крышками (рисунок 2.19, б).

Опытно-промышленные испытания процесса и оборудования прошли в условиях конвертерного производства металлургического комбината ОАО «Северсталь», где удалось увеличить массу вакуумируемой плавки с обычных 320–325 т до номинальных 375 т. Вакуумная обработка серии плавов увеличенной массы, в т.ч. с целью обезуглероживания и десульфурации, обеспечила получение требуе-

мых металлургических результатов при сокращении времени обработки [62].

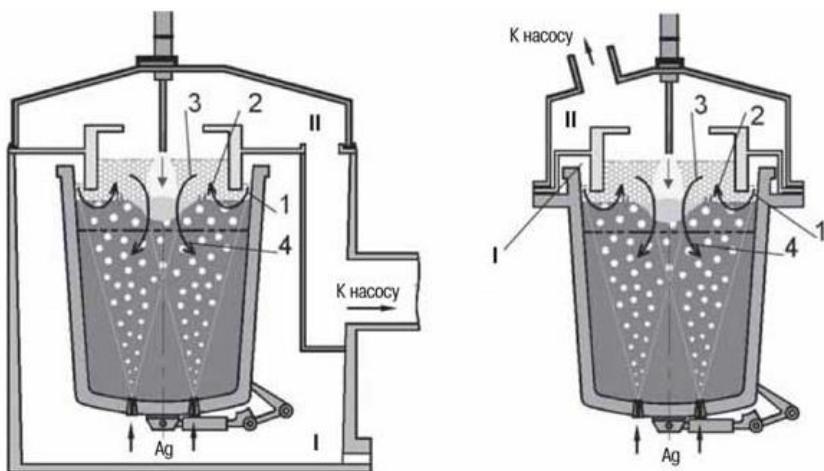


Рисунок 2.19 – Принципиальная схема процесса VDF/VODF [61]:
(а – ковшовый вакууматор камерного типа; б – вакууматор с ковшем, накрываемым крышкой)

В процессе вакуумирования в результате подъема уровня газшлакометаллической эмульсии происходит образование гидравлического затвора, разделяющего полости вакуумной камеры на две зоны с различной степенью вакуума (зоны I и II). В результате поднимающаяся шлакометаллическая эмульсия, которая при обычной технологии ковшового вакуумирования VD/VOD в случае обработки полного ковша неизбежно переливается через его борт, локализуется в дополнительном объеме камеры. При этом по периметру камеры идет интенсивная циркуляция металла по направлениям 1-2-3-4 (см. рисунок 2.18), и рафинирование

производится по всему объему, время обработки снижается.

При установке на вакууматор реакционной камеры подъем газшлакометаллической эмульсии происходит внутри нее. Перелив металла через борт исключается за счет эффекта гидравлического затвора, который гарантирует стабильное превышение уровня вакуума в зоне II по сравнению с зоной I в процессе дегазации. Из графика разности давлений в зонах I и II, полученного при проведении промышленных испытаний реакционной камеры, видно, что гидродинамические процессы, происходящие при вакуумировании, носят колебательный характер, что способствует интенсификации технологического процесса. Установка реакционной камеры меняет характер массопереноса жидкого металла в ковше. Сила, смещающая всплывающие пузыри в верхних горизонтах (2), играет значительную роль в формировании траектории подъема пузырей.

Эффект смещения приводит к вытеснению всплывающих пузырей к периферии ковша. Это явление особенно заметно в верхних горизонтах ковша, так как радиус пузырей в верхних слоях ванны растет, а сила смещения пропорциональна квадрату радиуса пузыря. Поэтому можно предположить, что потоки всплывающих пузырей вне зависимости от количества и расположения пробок для подачи аргона, будут образовывать своего рода воронку, края которой оттесняются к бортам ковша. Распределение потоков всплывающих пузырей для случая продувки аргоном через две донные пробки показано на рисунке 2.20.

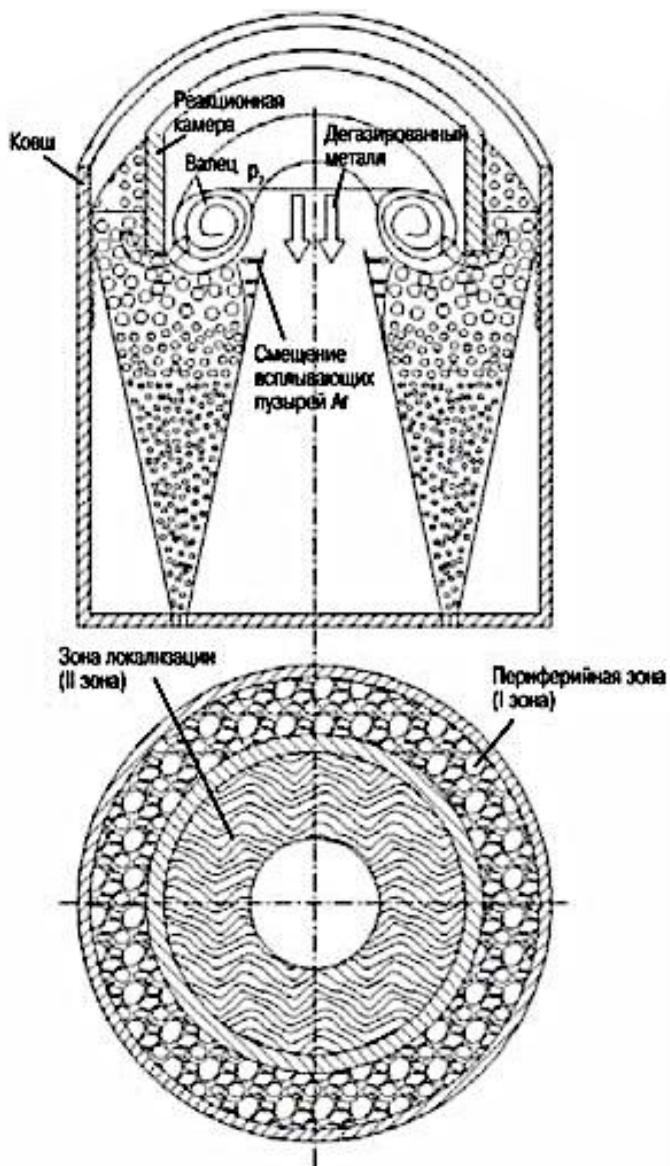


Рисунок 2.20 – Принципиальная схема массообмена при локализации рабочего объема процесса VDF/VODF [62]

Процесс перемещения газошлакометаллической эмульсии от борта ковша в реакционную камеру можно рассматривать по аналогии с гидравлическим «прыжком» в гидротехнических сооружениях.

Столб газошлакометаллической пены в зазоре между бортом ковша и наружной поверхностью удерживается перепадом давления между периферийной зоной и зоной локализации. Перепад давления, в свою очередь, вызывает истечение потока вспененного металла из-под среза реакционной камеры в область пониженного давления (из периферийной зоны в зону локализации).

Поступившая в зону локализации газошлакометаллическая фракция выходит из-под нижнего среза реакционной камеры с высокой скоростью, образуя валец. В вальце происходит вращательное движение и, поскольку жидкость насыщена газовыми пузырьками, в зоне раздела сред идет активное разрушение пузырей. Протекание этого процесса сопровождается растягиванием пленок металла и непрерывным обновлением поверхности раздела сред за счет перемещаемой с периферии газошлакометаллической пены.

При разрушении пузырей газ удаляется из объема реакционной камеры вакуумным насосом, а охлажденный дегазированный поток металла погружается в нижние горизонты ванны.

Таким образом, очевидно, что реакционная камера в ковше формирует потоки дегазированного и газонасыщенного металлов, упорядочивая их движение.

В итоге, применение технологии, основанной на принципе локализации объема дегазируемого металла, позволяет проводить вакуумную обработку полных плавов за меньшее время. В сочетании с гарантированной возможностью обработки полных плавов производительность агрегата VDF/VODF увеличивается в среднем на 15–20 % по сравнению с традиционным агрегатом VD/VOD и приближается к производительности агрегатов RH/ RH-OB при более широких (проведение десульфурации) технологических возможностях и существенно меньших капитальных и эксплуатационных затратах. Дополнительная циркуляция расплава между зонами подтверждается практически полным отсутствием настывшей на патрубке реакционной камеры [62]. Перегрев верхнего пояса ковша в случае продувки кислородом при обезуглероживании в процессе VODF существенно уменьшается за счет экранирования высокотемпературной зоны стенками реакционной камеры и циркулирующим расплавом.

Возможность быстрого, экономичного и эффективного усовершенствования существующих ковшовых вакууматоров на основе процесса и оборудования VDF/VODF имеет хорошие перспективы.

2.5.2.6. Современные подходы производственного процесса выплавки нержавеющей стали

В настоящее время в мире производственный процесс выплавки нержавеющей стали в основном делится на одноэтапный, двухэтапный и трехэтапный методы, а также на новые интегрированные методы производства [63]:

1. Одностадийная плавка: железо + AOD (аргоно-кислородная печь для рафинирования).

2. Двухэтапный метод: EAF (электродуговая печь) + AOD (аргоно-кислородная печь для рафинирования), включающий улучшение результатов выплавки высоколегированных и нержавеющей марок стали в электродуговых сталеплавильных печах EAF посредством усовершенствования продувки газом в концевых AOD-печах [64–65].

3. Трехэтапный метод: EAF (электродуговая печь) + AOD (аргоно-кислородная печь) + VOD (вакуумная печь для рафинирования), представляющий собой трансформацию двухэтапного метода EAF (электродуговая печь) + AOD за счёт завершения выплавки высоколегированных и нержавеющей марок стали в вакуумной VOD-печи.

Дополнительно один из новых в штате Пара (Бразилия) интегрированных процессов производства нержавеющей стали – RKEF (вращающаяся электрическая печь) + АОД (печь аргоно-кислородного рафинирования), комплексно сочетающий использование вращающейся электропечи для переработки никелевой латеритной руды в производстве ферроникеля и АОД-печи аргоно-кислородного рафинирования [66].

Знаковым является реализация проекта гибкой модульной технологии ЧерМК (ПАО «Северсталь») по превращению ДСП в конвертер [67–68]. Новая ДСП от итальянской компании Danieli стала одним из этапов реформатирования технологической цепочки производства металла на ЧерМК. В отличие от традиционных ДСП, рассчитанных на

переработку стального лома, и шахтных печей с предварительным подогревом шихты, которые ранее эксплуатировались на комбинате, новый агрегат допускает гибкое изменение состава шихты. В частности, в ДСП-1 появилась возможность переработки до 85 % жидкого чугуна. Такой реформатированный подход по превращению ДСП в конвертер позволит экономить дефицитный металлолом и даст возможность повысить чистоту стали за счет использования более чистого по цветным примесям сырья.

Технологии, которыми сегодня пополняется арсенал техники и производства, часто связаны с совершенно новыми явлениями и процессами.

Плазменная металлургия – это процесс выплавки металлов из подготовленных руд, которые относятся к комплексному или забалансовому типу. В качестве источника нагрева используется низкотемпературная плазма, подаваемая через плазматроны. Плавка выполняется в специально сконструированных печах, оснащаемых системами контроля. Плазменная плавка (рисунок 2.21) дает возможность получать коррозионностойкие, низкоуглеродистые, быстрорежущие стали, жаропрочные, прецизионные сплавы. Сквозь свод печи пропущен плазматрон, в котором возникает плазменный разряд. Печь работает на постоянном токе, и плазматрон выполняет роль катода, анодом же служит подовый электрод. В печи на основе аргона создается инертная атмосфера [69–71].

Процесс плазменной плавки заключается в следующем. В печь загружается шихта. Затем плазматрон и подо-

вый электрод включаются в цепь постоянного тока силой до 10 кА и напряжением 200–500 вольт. Происходит разогрев вольфрамового стержня. По полостям плазматрона начинает поступать аргон, который способствует появлению плазменного разряда между катодом и анодом. Возникает плазменная дуга с температурой 15000–30000 градусов Кельвина (температура обычной электродуги – от 3000 °С (5000 °F)). Под воздействием высокой температуры компоненты, находящиеся в печи, переходят в жидкое состояние. Плавка длится в среднем 3 часа. Каждые сутки делается 6–7 плавков.

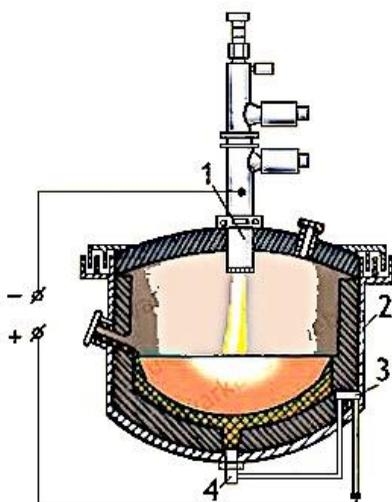


Рисунок 2.21 – Схема плазменно-дуговой печи [72]:

- 1 – плазматрон; 2 – камера в печи; 3 – соленоид;
- 4 – электрод-анод (подовый)

Плазменная плавка используется как самостоятельный вид металлургического передела, а также в сочетании с

другими способами электрометаллургии. Она уже технологически связана с рафинирующим переплавом, а именно — вакуумно-дуговым переплавом и электрошлаковым переплавом, что позволяет получать особо качественные стали. Предполагается также, что возможно сочетание плазменной и вакуумно-индукционной плавки. Возможна также технологическая взаимосвязь плазменной плавки и работы открытой дуговой печи с целью экономии легирующих добавок.

Особого количественного выигрыша плазменная плавка в сравнении с другими способами электрометаллургии не дает. Ее достоинства заключаются в том, что значительно повышается качество металла. Ведь при плазменной плавке создается возможность получения металла с минимальным содержанием примесей (кислорода, серы и других), которые ухудшают качество стали. Металл, получаемый в плазменных печах, содержит значительно меньше неметаллических включений, серы за счёт более эффективного использования раскислителей. Сокращаются потери легирующих добавок — так называемый «угар» (характерный для открытых дуговых печей, т.к. инертная атмосфера препятствует протеканию окислительных процессов. Наконец, плазменная плавка гораздо более «гигиенична», чем процесс в открытых дуговых печах. Благодаря более стабильному горению дуги при постоянном токе, а также присутствию аргона резко уменьшается объем выделяемых газов, пыли, и еще — печь работает практически бесшумно. Но

использование плазматрона прямого действия, в котором анод – это ванна, где расплавляется металл, получило широкое распространение благодаря тому, что имеет практически неограниченную возможность получения мощности, а также высокий КПД. Это и позволило плазматронам прямого действия широко использоваться в промышленной отрасли для плавки или переплавки высококачественных металлов [71].

Одним из важных направлений применения плазменной плавки низкотемпературной категории является производство рафинированных стальных сплавов. Для этих целей применяются специализированные печи с огнеупорной футеровкой, оснащенные нагревателями плазменного типа. Преимущества данного способа представлены следующими позициями [72]:

- полностью исключается попадание в выплавляемый сплав нежелательных примесей;

- использование плазменной струи позволяет регулировать характер среды внутри печи (окислительный, восстановительный, нейтральный) за счет использования различных видов газов подаваемых через плазматрон;

- получение условий дегазации расплава металла, равноценных условиям при использовании вакуумных печей, при значительно меньших затратах на выполнение процесса плавки;

- значительно меньший процент испарения основных компонентов расплава по сравнению с другими способами плавки;

- высокий уровень стабильности процесса;
- высокая скорость плавления;
- простота выполнения всех этапов технологического процесса.

2.6. Технологии выплавки шарикоподшипниковой стали

2.6.1. Требования к материалам подшипников

К подшипнику предъявляются определенные требования по обеспечению бесперебойной работоспособности автотранспортного средства в течение установленного срока его службы, заданного ресурса двигателя, в частности. Эксплуатационная стойкость стальных подшипников, т.е. способность подшипника сохранять свои свойства в процессе эксплуатации в течение определенного срока, определяется свойствами используемого материала и особенностями его изготовления.

Отрицательными факторами, влияющими на работоспособность подшипника, могут быть такие факторы, как высокие остаточные напряжения, повышенное содержание примесей и водорода, неоднородная макро- и микроструктура стали и др. [74]. Каждый из этих факторов, а также их совместное действие могут привести к разрушению изделия при эксплуатации [75 и др.].

Прежде всего, сталь для изготовления подшипников качения должна обладать высокой твердостью, для этого применяют высокоуглеродистые стали или низкоуглеродистые стали в цементованном состоянии [76].

Соответственно классификации материалов железуглеродистого состава для изготовления подшипников наиболее выделяются следующие высокоуглеродистые стали [77]:

– хромистая, хромистая с добавкой молибдена, хромомарганцево-кремнистая, хромомарганцевая с добавкой молибдена стали (для подшипников, работающих в обычных условиях) ШХ15 (иглы распылителей форсунок, обратных клапанов и валиков топливных насосов), ШХ15СГ, ШХ20СГ, ШХ4 (с регламентированной прокаливаемостью);

– коррозионностойкая, теплостойкая стали (для подшипников, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах) 95Х18-Ш, 11Х18М-ШД, ЭИ760, 8Х4В9Ф2 (ЭИ347), 8Х4М4ВФ1-Ш, 8DCV40, Z80WDCV6, 80MoCrV4216, М50 и др. [9].

Также широкое применение получили низкоуглеродистые цементируемые стали и в меньшей степени – сплавы с особыми физическими свойствами.

Надежная работа подшипников качения будет зависеть от химического состава, содержания газов, благоприятной микроструктуры.

Невыполнение данных требований может привести к снижению прочностных и физико-механических свойств материала [78].

В таблице 2.14 представлены свойства материалов для изготовления подшипников: модуля упругости, плотности, твёрдости по шкале HRC, предельной рабочей температуры в °С.

Таблица 2.14 – Свойства материалов
для изготовления подшипников [73]

Материал	Модуль упругости, МПа	Плотность, г/см ³	Коэффициент Пуассона	Коэффициент линейного расширения	Твердость (HRC)	Предельная рабочая температура, °С
Сталь 9Х18Ш	30	7,8	0,28	$5,7 \cdot 10^6$	61	300
Карбид кремния	330	3,1	0,2	$4,4 \cdot 10^6$	90	1400
Оксид алюминия	370	3,9	0,22	$9 \cdot 10^6$	92	1950
Нитрид кремния	320	3,2	0,26	$3,2 \cdot 10^6$	80	1400
Оксид циркония	200	6,1	0,3	$11 \cdot 10^6$	76	1200
Сталь ВКС5	210	7,8	0,3	$12 \cdot 10^6$	61	

2.6.2. Технологии выплавки шарикоподшипниковой стали

Наиболее распространённым способом производства шарикоподшипниковых сталей является электродуговой. Ранее полагали, что в электропечи может быть выплавлен первосортный металл даже из относительно загрязнённых серой и фосфором материалов. Поэтому единственным агрегатом для выплавки первосортной шарикоподшипниковой стали была признана электропечь, при выплавке которой применяется обработка металла в сталеразливочном ковше синтетическими известково-глиноземистыми шлаками. Физико-химические процессы, протекающие в ковше при взаимодействии жидкой стали с жидкими известково-

глиноземистыми синтетическими шлаками, в основном сводятся к тому, что при сливе жидкого металла с достаточно большой высоты в ковш происходит их интенсивное перемешивание и взаимное эмульгирование. Поверхность контакта металла и шлака при их взаимном эмульгировании чрезвычайно увеличена по сравнению с обычным способом рафинирования металла в печи [79].

Новым направлением, развиваемым в последние десятилетия в отечественной промышленности при выплавке стали в открытых дуговых электропечах, явилось [79]:

- внепечное вакуумирование в ковше;
- в установках циркуляционного или порционного вакуумирования;
- в установках вакуум-шлаковой обработки (УВСШ).

Сущность способа УВСШ состоит в следующем: металл, выплавленный в сталеплавильном агрегате, подвергается вакуумированию в струе, а затем рафинируется в шлаке, проходя через столб шлакового расплава высотой свыше 3 м. Столб шлака формируется за счет разности атмосферного и остаточного давления в вакуумной камере. Количество шлака определяется барометрической высотой и поперечным сечением шлакового столба. Согласно схеме выплавки металла с вакуум-шлаковой обработкой металл из сталеплавильного агрегата поступает в передаточный ковш, который устанавливается на вакуум-камеру, после чего начинается донный выпуск с дегазацией металла в струе. Распылённый металл стекает на дно вакуум-камеры и попадает в шлаковый рукав, заполненный шлаком, и, спуска-

ясь сквозь слой шлака вниз, рафинируется. В вакуумную камеру шлак поступает из приёмного ковша шлакоплавильной печи. Под шлаковым рукавом располагается приёмный ковш, из которого металл поступает непосредственно на разливку, которая производится либо в изложницы, либо, что предпочтительнее, в машину непрерывного литья заготовок [79].

Другим направлением, по которому совершенствовалось качество отечественной подшипниковой стали, являлась технология рафинирующих переплавов – вакуумно-дугового, электрошлакового, плазменного и электроннолучевого. Рафинирующие переплавы являются очень эффективными: благодаря принципиальному изменению процесса кристаллизации стали увеличилась плотность слитка, снизилось общее содержание газов, примесей, неметаллических включений и уменьшились размеры последних в слитке [79].

В то же время за рубежом совершенствование процесса производства стали для подшипников массового и, частично, специального применения пошло по пути внепечного вакуумирования. Сталь для особо ответственных подшипников выплавляют методами вакуумной индукционной выплавки, вакуумно-дугового переплава, электроннолучевой плавки, плазменного и электрошлакового переплава [79].

При изготовлении массовых и специальных подшипников широко используется шарикоподшипниковая сталь ШХ15СГ [80–82]. Неметаллические включения, являющиеся

концентраторами напряжения в конструкционных материалах, инициируют возникновение усталостных трещин и, как следствие, обуславливают достаточно жёсткие и высокие требования по чистоте металла подшипниковых, в частности, сталей [84–85].

В связи с безусловно высокой значимостью опасности усталостных трещин для обеспечения безопасной эксплуатации автомобильного транспорта и предупреждения непредсказуемых последствий усталостных разрушений заслуживает пристального внимания сравнительный анализ металлургического качества подшипниковой стали ШХ15СГ по загрязнённости неметаллическими включениями и содержанию элементов марочного состава, в т.ч. примесей (серы, фосфора, кислорода) разных методов выплавки, полученных [85]:

- прямым восстановлением с вакуумированием и разливкой на машинах непрерывного литья производства «ОАО ОЭМК» (марка ШХ15СГ-ПВ);

- электрошлаковым переплавом производства ЧАО ЭМЗ «Днепроспецсталь» (марка ШХ15СГ-Ш);

- с вакуумированием производства ПАО «Надежинский металлургический завод» (марка ШХ15СГ-В).

В таблице 2.15 приведен марочный состав стали ШХ15СГ сертификатов качества вышеупомянутых заводов металлургических заводов:

- ПАО «Надежинский металлургический завод» ШХ15СГ-В и ЧАО ЭМЗ «Днепроспецсталь» ШХ15СГ-Ш – по ГОСТ 801-78;

– «ОАО ОЭМК» (Оскольский электрометаллургический комбинат, г. Старый Оскол ШХ15СГ-ПВ – по ТУ 14-1-5176-92 (далее ОЭМК, ДСС, НМЗ).

Таблица 2.15 – Марочный состав стали ШХ15СГ ОЭМК, ДСС и НМЗ [85]

Марка стали	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	O
				Не более			Не более			
ШХ15СГ-В	0,95–	0,4–	0,9–	0,02	0,027	1,3– 1,65	0,3	0,25	0,01	0,0015
ШХ15СГ-Ш	1,05	0,65	1,2	0,01	0,025					
ШХ15СГ-ПВ				0,01	0,015					
Среднее	1.0	0,51	1,05	-	-	1,48	-	-	-	

Результаты проведенного с помощью программы Excel статистического анализа химического состава стали ШХ15СГ ОЭМК, ДСС и НМЗ, а именно – ШХ15СГ-ПВ, ШХ15СГ-Ш и ШХ15СГ-В соответственно, сопоставлением средних значений и характеристик распределений количества компонентов плавок свидетельствуют о следующем [85]:

- количество углерода и марганца находится практически на среднем уровне марочного состава у всех производителей стали ШХ15СГ;

- количество кремния у стали ШХ15СГ-ПВ ОЭМК – на среднем уровне, у стали ШХ15СГ-Ш ДСС – немного выше среднего уровня, а у стали ШХ15СГ-В НМЗ – немного ниже среднего уровня значений;

- количество хрома у стали ШХ15СГ-ПВ ОЭМК (на 0,05 %) и у стали ШХ15СГ-В НМЗ (на 0,1 %) – ниже среднего уровня, а у стали ШХ15СГ-Ш ДСС – чуть выше (на 0,015 %) среднего уровня значений;

– количество примесей серы и фосфора наименьшее у стали ШХ15СГ-ПВ ОЭМК (S – 0,004 %. P – 0,015 %), наибольшее – у стали ШХ15СГ-Ш (S – 0,005 %. P – 0,021 %);

– количество примесей цветных металлов у всех производителей ниже допускаемых по нормативным документам значений и наиболее низкое содержание практически по всем элементам у стали ШХ15СГ-ПВ ОЭМК (особенно по меди – в среднем 0,04 % против 0,20–0,15 %);

– количество кислорода наименьшее у плавков стали ШХ15СГ-ПВ ОЭМК;

– наименьшие доверительные интервалы и вариативность по содержанию легирующих элементов имеют плавки у стали ШХ15СГ-В НМЗ, наибольшие – у стали ШХ15СГ-Ш ДСС.

Сталь ШХ15СГ, по данным сравнительного анализа, таким образом, у всех производителей соответствует [85]:

– по химическому составу, близкому к усредненному содержанию углерода и легирующих элементов;

– по содержанию вредных примесей серы не превышает 0,008 %, фосфора – не более 0,024 %;

– состав ШХ15СГ-ПВ ОЭМК наиболее приближен к среднему содержанию компонентов марочного состава, характеризуются наиболее низким уровнем примесей и достаточно хорошей стабильностью химического состава.

Наиболее чистый металл подшипниковой стали составляет ДДС: по всем включениям балл не более 1,5, что находится на предельно допускаемом уровне требований ГОСТа. Металл производства НМЗ имеет большую загряз-

ненность: по всем показателям в отдельных плавках – до 2,5 баллов (предельно допускаяемое ГОСТом по глобулям), при этом в среднем баллы по всем неметаллическим включениям ниже допускаяемых. Плавки ОЭМК наиболее загрязнены неметаллическими включениями: в одной плавке обнаружены оксиды 3,0 балла, в другой плавке – сульфиды 2,5 балла и почти во всех плавках – глобули 2,5 балла (предельно допускаяемое значение по ТУ). Однако усредненные по всем плавкам показатели по сульфидам и оксидам ниже, чем у НМЗ, что свидетельствует о возможности изготовления ОЭМК более чистого металла: по оксидам менее 1 балла, а по сульфидам – до 1,5 балла.

Металл подшипниковой стали ДСС характеризуются наименьшим разбросом значений и доверительным интервалом, что свидетельствует о наименьшей вариативности баллов неметаллических включений. У металла подшипниковой стали ОЭМК и НМЗ названные характеристики значительно больше и примерно одинаковые.

Таким образом:

1. Наименьшую загрязненность неметаллическими включениями с наименьшей вариативностью баллов имеет сталь электрошлакового переплава производства ДСС.

2. Металл подшипниковой стали производства ОЭМК имеет бóльший усредненный балл по глобулям, но меньшие значения по сульфидам и оксидам, чем плавки производства НМЗ. При этом характеристики вариативности баллов имеют сопоставимые значения для обеих металлургических технологий производства подшипниковой стали.

3. Сталь ШХ15СГ-Ш электрошлакового переплава ДСС характеризуется наименьшей загрязненностью неметаллическими включениями по сравнению со сталью ШХ15СГ-ПВ ОЭМК и ШХ15СГ-В НМЗ.

4. Сталь ШХ15СГ-ПВ прямого восстановления с вакуумированием ОЭМК по неметаллическим включениям сопоставима или лучше вакуумированной стали ШХ15СГ-В НМЗ.

5. К достоинствам стали ШХ15СГ-ПВ прямого восстановления с вакуумированием ОЭМК можно отнести стабильность содержания легирующих элементов, низкое содержание примесей.

2.7. Технологии выплавки алюминиевых сплавов

2.7.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий и его сплавы по объемам производства и потребления занимают второе место после стали, причем сфера их потребления постоянно расширяется и в ряде областей промышленности они успешно вытесняют традиционные конструкторские материалы. Рост потребления алюминия и его сплавов обусловлен их свойствами, среди которых следует назвать высокую прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительную коррозионную стойкость, хорошую способность к формообразованию литьем и давлением.

В настоящее время используется следующая классификация алюминия по степени чистоты [85]: алюминий (Al) промышленной чистоты: %, масс. 99,5–99,79; высокочистый Al 99,80–99,949; сверхчистый Al 99,950–99,9959;

особо чистый Al 99,9960–99,9990; ультрачистый Al свыше 99,9990.

Прочность чистого алюминия не удовлетворяет современным промышленным нуждам, поэтому для изготовления любых изделий, предназначенных для промышленного использования, применяют сплавы алюминия, которых в настоящее время разработано достаточно много.

Введение различных легирующих элементов в алюминий существенно изменяет его свойства, а иногда придает ему новые специфические свойства.

При различных вариантах легирования алюминия повышаются прочность, твердость, приобретается жаропрочность и другие свойства образующегося алюминиевого сплава. При этом происходят и нежелательные изменения:

- неизбежно снижается электропроводность;
- во многих случаях ухудшается коррозионная стойкость;
- почти всегда повышается относительная плотность.

Исключение составляет легирование марганцем, который не только не снижает коррозионную стойкость, но даже несколько повышает её, и магнием, который тоже повышает коррозионную стойкость (в случае содержания магния менее 3 %) и снижает относительную плотность, т.к. как он легче, чем алюминий.

Алюминиевые сплавы по способу изготовления из них изделий делят на две группы [85]:

- деформируемые алюминиевые сплавы;
- литейные алюминиевые сплавы.

Такое деление отражает основные технологические свойства сплавов: деформируемые имеют высокую пластичность в нагретом состоянии, а литейные – хорошую жидкотекучесть. Для получения этих свойств в алюминий вводят разные легирующие элементы и в неодинаковом их количестве. Сырьем для получения сплавов обоого типа являются не только технически чистый алюминий, в котором кроме определяемых примесей (железо, кремний, медь, цинк, титан) находится более десятка металлических примесей в количествах нескольких тысячных или десятитысячных долей процента (натрий и некоторые другие щелочные или другие щелочно-земельные металлы, оказывающие влияние на свойства алюминия), но также и двойные сплавы алюминия с кремнием – *силумины*, которые содержат 10–13 % Si, и немного отличаются друг от друга количеством примесей железа, кальция, титана и марганца с общим содержанием примесей 0,5–1,7 %.

Во многих случаях наиболее прочные сплавы являются сложными многокомпонентными системами, которые включают [86–88]:

- базовый элемент (основа сплава) – преобладающий компонент, определяющий характер свойств сплава;
- легирующие элементы – специально вводимые в сплав добавки (металлы и неметаллы), обеспечивающие требуемый комплекс свойств.

Легирующие элементы, в свою очередь, можно подразделить на основные, дополнительные и микролегирующие добавки.

Основные легирующие элементы вводятся в состав алюминиевых сплавов в наибольших количествах (от 1 до 22 %) и обеспечивают основной вклад в требуемые свойства.

Дополнительные легирующие элементы входят в алюминиевые сплавы в количествах от нескольких десятых долей до одного процента и усиливают (дополняют) основные свойства сплава или сообщают ему новые (особые) свойства.

Микролегирующие элементы вводят в количестве от нескольких тысячных до нескольких десятых долей процента. Их в большинстве случаев можно рассматривать как улучшающие добавки, так как зачастую они вводятся для улучшения технологических свойств.

Модифицирующие добавки – специально вводимые элементы в тех же количествах, что и улучшающие добавки и предназначены для измельчения макро- или микроструктуры сплавов.

Примеси – элементы, которые неизбежно присутствуют в шихтовых материалах и переходят затем в сплав. Эти примеси являются постоянными. Часть из них (обычно оказывающих наиболее вредное влияние) являются определяемыми, а количество их строго ограничивается. Другая часть постоянных примесей не определяется и входит в сумму примесей. Кроме постоянных в сплаве находится то или иное количество случайных примесей, которые переходят в сплав в результате взаимодействия расплава с газами, флюсами, футеровкой печи или материалом формы. Обыч-

но это примеси, за исключением особых случаев, также не определяются.

2.7.1.1. Общая характеристика литейных алюминиевых сплавов

В зависимости от химического состава литейные алюминиевые сплавы, внесённые в ГОСТ 1583–93, разделяются на 5 групп [86].

Первую группу составляют сплавы Al-Si и Al-Si-Mg. Содержание кремния в них колеблется от 6,0 до 13,0 %, содержание Mg от нуля до 0,55 %. Структура этих сплавов включает 60–100 % эвтектики, поэтому все сплавы имеют отличные технологические свойства.

Вторая группа – сплавы на основе системы Al-Si-Cu, многие из которых дополнительно легированы магнием. Содержание легирующих в сплавах этой группы колеблется в широких пределах (кремний от 3,5 до 22,0 %, медь – от 0,5 до 8,0 %, магний – от 0 до 1,3 %). Кроме того, некоторые сплавы этой группы перешли из старой редакции ГОСТ 1583, производятся на основе вторичного сырья и содержат повышенное количество железа и суммы примесей. Благодаря разному количеству кремния структура сплавов меняется от сильно доэвтектической до сильно заэвтектической. Тем не менее, сравнительно большое количество эвтектики (от 40 до 100 %) как и в сплавах первой группы способствует высокой трещиностойкости сплавов, что позволяет получать достаточно сложные отливки всеми известными способами литья. Повышенное содержание меди обеспечивает

сплавам второй группы более высокую жаропрочность, чем у сплавов первой группы.

К недостаткам сплавов первых двух групп следует отнести пониженную обрабатываемость резанием, особенно у заэвтектических сплавов. Кроме того, большое количество меди у сплавов второй группы приводит к снижению коррозионной стойкости. Поскольку в сплавах этих групп основным легирующим элементом является кремний, то они получили название силумины.

В третью и четвертую группы включены сплавы на основе твёрдых растворов Al-Cu и Al-Mg.

Третью группу составляют сплавы на основе системы Al-Cu, содержащие от 4,5 до 5,3 % Cu, дополнительно легированные марганцем и титаном. Высокое содержание меди обеспечивает высокие прочностные характеристики после термической обработки, в т.ч. самую высокую жаропрочность среди алюминиевых сплавов. К недостаткам сплавов этой группы следует отнести пониженную коррозионную стойкость и низкие литейные свойства.

В четвертую группу входят сплавы системы Al-Mg, получившие название магниевых сплавов, которые обладают высокой удельной прочностью. Высокие пластические свойства сообщают этим сплавам способность выдерживать динамические нагрузки. Кроме того, они имеют хорошую обрабатываемость резанием и высокие коррозионные свойства. К недостаткам таких сплавов следует отнести их повышенную окисляемость при плавке, низкую жаропроч-

ность и повышенную склонность к образованию горячих трещин.

Пятую группу литейных алюминиевых сплавов составляют сплавы на основе системы «алюминий – прочие компоненты». По сравнению с ГОСТ 2685 эта группа значительно поредела, т.к. часть сплавов системы Al-Si-Cu в ГОСТе 1583 включена в третью группу. Поэтому в пятой группе остались три сплава, в составе которых в качестве легирующего в наибольшем количестве содержится цинк. Поэтому можно было бы эти сплавы классифицировать как «сплавы на основе «алюминий – цинк – прочие компоненты». В то же время два сплава из них АК7Ц9 (АЛ11) и АК9Ц6 (АК9Ц6р) относятся к цинковистым силуминам, и многое их роднит со сплавами первой группы. Третий сплав АЦ4Мг (АЛ24) можно объединить со сплавами четвертой группы, а пятую группу ликвидировать.

Относительно литейных сплавов – доэвтектических, эвтектических и заэвтектических силуминов систем Al-Si, Al-Mg, Al-Si-Mg, Al-Cu, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Si-Mg-Cu, цинковистых силуминов и новых литейных алюминиевых сплавов, в т.ч. жаропрочных, пока не нашедшим широкого применения и не включенных в ГОСТ 1583-93 интересующую информацию можно почерпнуть в учебном пособии [86].

2.7.1.2. Поршневые литейные силумины

Увеличение работоспособности двигателей внутреннего сгорания напрямую связано с физико-механическими и эксплуатационными свойствами сплавов, которые приме-

няются для изготовления поршней. Состав этих сплавов в значительной мере определяется условиями работы, основными из которых являются:

1. В большинстве случаев поршень находится в чугунном блоке или чугунной гильзе блока цилиндров. При работе происходит нагрев поршня и блока, поэтому они должны иметь близкие коэффициенты термического расширения (КТР). КТР алюминия равен $24,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, а КТР железа – от 11 до $13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, т.е. примерно в 2 раза меньше, чем у алюминия. Кроме того, цикличность нагрева поршня также обуславливает необходимость малого КТР для того, чтобы уменьшить величину напряжений и обеспечить стабильность работы. Это заставляет применять в качестве легирующих элементы, способные уменьшить КТР алюминия. Легирующие элементы по разному влияют на КТР алюминия. Магний и марганец повышают, а Cu, Si, Ni, Fe снижают КТР алюминия, причем влияние кремния проявляется в большей мере, чем влияние меди. КТР Si, равный $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, почти в 6 раз меньше КТР алюминия. Учитывая гетерогенность структуры сплавов Al-Si КТР их аддитивно уменьшается по мере увеличения концентрации кремния. Наряду с этим положительное влияние кремния на технологические свойства делает его основным легирующим элементом для поршневых сплавов и содержание его изменяется от 11 до 22 %.

2. В процессе работы поршень воспринимает значительные динамические нагрузки, меняющиеся по величине и знаку в течение каждого цикла. При этом возникают

напряжения, особенно значительные в местах их концентрации, которыми являются канавки, выступы и т. д. При этом следует иметь в виду, что работа поршня происходит при высоких температурах, которая также изменяется в течение цикла. В этих условиях важной характеристикой сплава является усталостная прочность. В материале с гетерогенной структурой при переменных нагрузках возникают напряжения, величина которых различна для каждой структурной составляющей. Чем тверже включения и выше его модуль нормальной упругости, тем большие напряжения образуются в нем. В мягкой составляющей с низким модулем упругости и высокой пластичностью напряжения не велики. С увеличением числа циклов скапливающиеся напряжения в пластичной составляющей релаксируются за счёт пластической деформации, а в твердом они могут превысить предел прочности, приводя к возникновению трещины. Установлено, что в длительно работающих при переменных нагрузках деталях из силумина трещина начинается в твердых кристаллах кремния, затем распространяется в зону твердого раствора. Обычно магистральная трещина проходит по линии, соединяющей первичные кристаллы кремния. Развитие некоторых трещин, начинающихся в кристаллах кремния, останавливается внутри дендритов твердого раствора. В связи с этим, чем мельче включения первичных кристаллов кремния и более легирован α -твердый раствор, тем выше усталостная прочность. Уменьшение размеров первичных кристаллов кремния достигает

ся за счет модифицирования. Легированность твердого раствора достигается введением в состав сплава Mg и Cu.

3. При работе сопряженной пары «поршень – чугунное поршневое кольцо» часто причиной, которая ограничивает долговечность автотракторных двигателей, является их абразивный износ. В качестве абразивных частиц выступают как внешние частицы, вносимые со смазкой, так и сами продукты износа (выкрошившиеся частицы кремния и интерметаллидных фаз). Суть абразивного износа заключается в царапании и вырыве материала чугунного кольца и силоминового поршня твердыми частицами, находящимися в контактной зоне. Повышенный износ немодифицированных заэвтектических силуминов связан с разрушением крупных кристаллов первичного кремния и увеличения таким образом количества абразивных частиц, которые увеличивают также износ чугунного кольца. Кроме того, чем крупнее кристаллы первичного кремния, тем больше промежутки твердого раствора между ними, которые легко царапаются абразивными частицами. Именно уменьшением промежутков α -твердого раствора между кристаллами первичного кремния следует объяснить повышение износостойкости силумина с повышением концентрации кремния.

4. Высокая температура продуктов сгорания топлива, которое в момент сжатия и воспламенения смеси может достигать 2000 °С, приводит к разогреву днища поршня. Для быстрого отвода тепла и снижения температуры материал поршня должен иметь возможно более высокую теплопроводность. Уменьшение размеров первичных кристаллов

кремния за счет модифицирования позволяет повысить теплопроводность силуминов примерно на 10 %. Для повышения жаропрочности в состав сплава вводят медь, никель, хром, титан. С учетом такого разнообразного комплекса свойств поршневые сплавы являются наиболее сложно легированными силуминами, которые содержат много легирующих элементов, вводимых в больших количествах (таблица 2.16).

Таблица 2.16 – Составы поршневых силуминов в отливках [86]

Марка сплава	Легирующие элементы, %					Fe, % ≤
	Mg	Si	Mn	Cu		K
AK12MMгH (АЛ30)	0,8–1,3	11–13	–	0,8–1,5	Ni 0,8–1,5	0,7
AK12M2MгH (АЛ25)	0,8–1,3	11–13	0,3–0,6	1,5–3,0	Ti 0,05–0,20 Ni 0,8–1,3	0,8
AK21M2,5H2,5 (ВКЖЛС-2)	0,2–0,5	20–22	0,2–0,4	2,2–3,0	Ti 0,1–0,3 Ni 2,2–2,8 Cr 0,2–0,4	0,9

Легирование Cu, Mn, Ni, Cr, Ti способствует значительному повышению жаропрочности. Она обеспечивается повышением степени легированности твердого раствора элементами, имеющими низкий коэффициент диффузии (Cu, Mn), а также упрочнением границ зерен частицами интерметаллидных фаз (AlMgCuSi, AlCuNi и др), которые до 300 °С практически не взаимодействуют с твердым раство-

ром. Часто поршни проходят термическую обработку по режиму T1, который исключает закалку, так как последняя приводит к коагуляции и сфероидизации кремния и нарушению сплошности каркаса интерметаллидных фаз по границам зерен.

Существенное повышение надежности и долговечности работы поршневых сплавов достигается путём модифицирования и микролегирования.

В зарубежной литературе встречаются указания возможности использования заэвтектических силуминов для отливки цельных (без чугунных гильз) блоков цилиндров. В Германии для этой цели рекомендуется сплав, которому присвоена марка Reynolds-390, имеющий состав, %:

Si	Cu	Mg	Fe
16–18	4–5	0,45–0,65	0,6–1,1

При литье в песчаные формы содержание Fe не должно превышать 0,4 %. Отмечается также, что сплав имеет низкий коэффициент линейного расширения, высокие износостойкость, статическую и динамическую прочность при повышенных температурах, теплопроводность и литейные свойства.

Для обеспечения малого износа применяется специальная подготовка поверхности (технология не раскрывается), которая заключается в последовательно выполняемых операциях механической, химической и электролитической обработок и позволяет раскрыть первичные кристаллы кремния так, что они оформляют рабочую поверхность бло-

ка цилиндров. Этот сплав используется фирмой «Шевроле» уже несколько десятков лет.

2.7.1.3. Общая характеристика конструкционных деформируемых алюминиевых сплавов

Деформируемые сплавы предназначены для получения изделий и полуфабрикатов путем пластической обработки давлением. К видам обработки давлением относятся: прокатка, прессование, волочение, ковка, штамповка. Одним из основных требований ко всем деформируемым материалам является их высокая пластичность при высоких или нормальных температурах, которая обеспечивает возможность горячей обработки давлением; высокая пластичность при нормальных температурах дает возможность упрочнения за счет холодной деформации. Составы стандартных деформируемых алюминиевых сплавов определяются ГОСТ 4784. Практически все они образованы на базе твердых растворов на основе алюминия с элементами, имеющими переменную растворимость в зависимости от температуры. Такой тип твердых растворов создает предпосылки для упрочнения за счет термической обработки, эффективность которой зависит от степени легированности твердого раствора и критерия растворимости. В зависимости от последних факторов деформируемые сплавы можно разделить на 2 группы [86]:

1) неупрочняемые термической обработкой, к которым относятся: технический алюминий и сплавы систем Al-Mn, Al-Mg, изделия из которых поставляются в основном в

отожженном состоянии или после некоторого упрочнения посредством холодной деформации;

2) упрочняемые за счет термической обработки (закалки и старения) и в таком состоянии применяются в конструкциях. При выборе условий эксплуатации для них необходимо учитывать разупрочнение, получаемое при повышенных температурах.

Чистый алюминий склонен к образованию грубозернистой столбчатой структуры, которая снижает технологическую пластичность сплавов и может явиться причиной появления трещин при пластической обработке давлением. Устранение этого недостатка может быть достигнуто путем модифицирования добавками Sc, Ti, B [89–90].

Скандий образует с алюминием соединение $ScAl_3$, которое является центром кристаллизации алюминия и твердых растворов на его основе. Однако Sc для модифицирования алюминия не применяется по экономическим соображениям, а используются Ti и B, которые вводятся в виде тройной лигатуры Al-Ti-B.

Модифицирующая способность лигатуры зависит как от химического, так и от фазового её состава. Чем мельче интерметаллиды $TiAl_3$ и TiB_2 , присутствующие в структуре лигатуры, тем выше её модифицирующая способность. В связи с этим введение лигатуры в расплав проводят в виде прутка $\Phi 5-10$ мм, получаемого путем деформирования слитков, отлитых через водоохлаждаемый лоток [90].

Относительно механизма модифицирования считается, что диборид титана (TiB_2) является подложкой для

кристаллизации на ней алюминид титана ($TiAl_3$), который выполняет роль центра кристаллизации для алюминия.

Соотношение между Ti и B , обеспечивающее наибольший модифицирующий эффект, по различным данным меняется от $(1,4-2,2):1$ до $(20-40):1$. Большинство исследователей считают соотношение $Ti/B = 5/1$ наиболее оптимальным. Содержание титана и бора в сплаве в зависимости от качества лигатуры должно составлять от $0,0025$ до $0,05\%Ti$ и от $0,0006$ до $0,01\% B$. При высоком качестве и оптимальном количестве вводимой лигатуры размер зерна в слитках любого размера составляет $0,2-0,3$ мм.

Вторая особенность связана с соотношением таких примесей в слитках, как Fe и Si .

В технических сортах алюминия в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться Si , $FeAl_3$, $AlFeSi$ фазы. Наиболее низкую температуру кристаллизации равную 577 °C имеет эвтектика $\alpha_{Al} + Si$. В неравновесных условиях кристаллизации эта эвтектика может появиться уже при содержании $Si = 0,05$ %, поэтому возможно образование горячих трещин при литье или горячей обработке давлением.

Интерметаллические соединения, как двойные, так и тройные кристаллизуются при более высоких температурах, устраняя опасность образования трещин.

Для исключения появления двойной ($\alpha_{Al} + Si$) эвтектики необходимо, чтобы содержание железа превышало содержание кремния, что предусматривается ГОСТ11069. При невыполнении по какой-либо причине этого соотноше-

ния приходится вводить железо. Уменьшить вредное влияние железосодержащих фаз можно за счёт дополнительного легирования металла элементами-компенсаторами: марганцем, хромом, ванадием и др.

Деформированный и отожженный алюминий имеет невысокие прочностные свойства: $\sigma_{0,2} = (30-40)$ МПа; $\sigma_B = (80-100)$ МПа, $HV = 200-300$ МПа. При этом пластические свойства остаются на высоком уровне: $\delta = (35-40)$ %.

Для получения деформируемых сплавов в алюминий вводят в основном растворимые в нем легирующие элементы в количестве, не превышающем предел их растворимости при высокой температуре. Деформируемые сплавы при нагреве под обработку давлением должны иметь гомогенную структуру твердого раствора, обеспечивающую наибольшую пластичность и наименьшую прочность. Это и обуславливает их хорошую обрабатываемость давлением. Основными легирующими элементами в различных деформируемых сплавах является медь, магний, марганец и цинк, кроме того, в сравнительно небольших количествах вводят также кремний, железо, никель и некоторые другие элементы. Характерными упрочняемыми сплавами этого вида являются *дюралюмины* – сплавы алюминия с медью, которые содержат постоянные примеси кремния и железа и могут быть легированы магнием и марганцем. Количество меди в них находится в пределах 2,2–7 %. Медь растворяется в алюминии в количестве 0,5 % при комнатной температуре и 5,7 % при эвтектической температуре, равной 548 °С. Термическая обработка дюралюминия состоит из двух этапов.

Сначала его нагревают выше линии предельной растворимости (обычно приблизительно до 500 °С). При этой температуре его структура представляет собой гомогенный твердый раствор меди в алюминии. Путем закалки, т.е. быстрого охлаждения в воде, эту структуру фиксируют при комнатной температуре. При этом раствор получается пересыщенным. В этом состоянии, т.е. в состоянии закалки, дюралюминий очень мягок и пластичен. Структура закаленного дюралюминия имеет малую стабильность, и даже при комнатной температуре в ней самопроизвольно происходят изменения. Процесс изменения структуры закаленного сплава при комнатной температуре носит название естественного старения, которое особенно интенсивно происходит в течение первых нескольких часов, полностью же завершается, придавая сплаву максимальную для него прочность, через 4–6 суток. Если же сплав подогреть до 100–150 °С, то произойдет искусственное старение. В этом случае процесс совершается быстро, но упрочнение происходит меньшее. Объясняется это тем, что при более высокой температуре диффузионные перемещения атомов меди осуществляются более легко, поэтому происходит завершённое образование фазы в виде кристаллов химического соединения CuAl_2 и выделение ее из твердого раствора. Упрочняющее же действие полученной θ -фазы оказывается меньшим, чем действие искаженности решетки твердого раствора, возникающей при естественном старении. Сравнение результатов старения дюралюминия при различной температуре пока-

зывает, что максимальное упрочнение обеспечивается при естественном старении в течение четырех дней.

Среди неупрочняемых алюминиевых сплавов наибольшее практическое значение приобрели сплавы на основе Al-Mn и Al-Mg. Сплавы Al-Mn имеют более высокие механические свойства, чем технический алюминий, и характеризуются высокой коррозионной стойкостью. Марганец и магний, так же как и медь, имеют ограниченную растворимость в алюминии, уменьшающуюся при снижении температуры. Эффект упрочнения при их термообработке невелик, что объясняется тем, что в процессе кристаллизации при изготовлении сплавов, содержащих до 1,9 % Mn, выделяющийся из твердого раствора избыточный марганец должен был бы образовать с алюминием растворимое в нем химическое соединение $Al_6(MnFe)$, которое в алюминии не растворяется. Следовательно, последующий нагрев выше линии предельной растворимости не обеспечивает образования гомогенного твердого раствора, сплав остается гетерогенным, состоящим из твердого раствора и нерастворимых частиц $Al_6(MnFe)$, а это приводит к невозможности закалки и последующего старения. В случае системы Al-Mg причина отсутствия упрочнения при термической обработке иная. При содержании магния до 1,4 % упрочнения не наблюдается, т.к. как в этих пределах он растворяется в алюминии при комнатной температуре и никакого выделения избыточных фаз не происходит. При большем же содержании магния (свыше 1,4 %) закалка с последующим химическим старением приводит к выделению избыточной

фазы – интерметаллидной β -фазы Mg_5Al_8 . Однако свойства этого соединения таковы, что процессы, предшествующие его выделению, а затем и образующиеся включения не вызывают заметного эффекта упрочнения. При наличии Mn и примесей Fe и Si образуются различные марганцовистые фазы ($AlMg_2Mn$, $AlFeSiMn$) и силицид магния Mg_2Si . Несмотря на это, введение и марганца, и магния в алюминий полезно. Они повышают его прочность и коррозионную стойкость (при содержании магния не более 3%). Некоторое дополнительное (10–15 %) упрочнение может быть достигнуто за счёт холодной деформации. Кроме того, сплавы с магнием более легкие, чем чистый алюминий.

Также для улучшения некоторых характеристик алюминия в качестве легирующих элементов используются: бериллий, бор, висмут, железо, индий, кальций, кремний, магний, медь, олово, титан и др.

Бериллий добавляется для уменьшения окисления при повышенных температурах. Небольшие добавки бериллия (0,01–0,05 %) применяют в алюминиевых литейных сплавах для улучшения текучести в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания (поршней и головок цилиндров).

Бор вводят для повышения электропроводимости и как рафинирующую добавку. Бор вводится в алюминиевые сплавы, используемые в атомной энергетике (кроме деталей реакторов), т.к. он поглощает нейтроны, препятствуя распространению радиации. Бор вводится в среднем в количестве 0,095–0,1 %.

Висмут. Металлы с низкой температурой плавления, такие как висмут, свинец, олово, кадмий вводят в алюминиевые сплавы для улучшения обрабатываемости резанием. Эти элементы образуют мягкие легкоплавкие фазы, которые способствуют ломкости стружки и смазыванию резца.

Галлий добавляется в количестве 0,01–0,1 % в сплавы, из которых далее изготавливаются расходные аноды.

Железо. В малых количествах (до 0,04 %) вводится при производстве проводов для увеличения прочности и улучшает характеристики ползучести. Так же железо уменьшает прилипание к стенкам форм при литье в кокиль.

Индий. Добавка 0,05–0,2 % упрочняют сплавы алюминия при старении, особенно при малом содержании меди. Индиевые добавки используются в алюминий-кадмиевых подшипниковых сплавах. Примерно 0,3 % кадмия вводят для повышения прочности и улучшения коррозионных свойств сплавов.

Кальций улучшает пластичность, при содержании 5 % которого сплав обладает эффектом сверхпластичности.

Кремний является наиболее используемой добавкой в литейных сплавах. В количестве 0,5–4,0 % кремний снижает у сплава склонность к трещинообразованию.

Сочетание кремния с магнием делают возможным термоуплотнение сплава.

Магний. Добавка магния значительно повышает прочность без снижения пластичности, повышает свариваемость и увеличивает коррозионную стойкость сплава. Медь упрочняет сплавы, максимальное упрочнение дости-

гается при содержании меди 4–6 %. Сплавы с медью используются в производстве поршней двигателей внутреннего сгорания.

Олово улучшает обработку резанием.

Титан. Основная задача титана в сплавах – измельчение зерна в отливках и слитках, что очень повышает прочность и равномерность свойств во всем их объеме.

Измельчению дендритных ячеек и β -фазы, выделяющейся в междоузльных пространствах, способствует положительная роль циркония. При высокотемпературном нагреве достигается более полное и быстрое растворение β -фазы и получение более гомогенного твердого раствора. Кроме того, цирконий связывает часть вакансий в комплексы «атом циркония – вакансия», способствуя тем самым замедлению процессов старения твердого раствора. В связи с этим появляется возможность повышения содержания магния до (7,5–8,0) % с соответствующим повышением прочностных характеристик. Самыми вредными примесями для системы сплавов Al-Mg являются щелочные металлы, особенно натрий. Поэтому для уменьшения содержания натрия производится в большинстве случаев рафинирующая обработка расплава.

Относительно деформируемых алюминиевых сплавов систем Al-Mg-Si (АД31, АД33, АД35, АВ), Al-Cu-Mg (дюралюмины – низколегированные (Д18, В65), содержащие небольшие количества Mg (0,15–0,50 %) и достаточно большое количество меди (от 2,2 % до 4,5 %), $\Sigma(\text{Cu} + \text{Mg})$ от 2,4 до 4,8 %; среднелегированные (Д1), которые содержат

большее количество магния (0,4–0,8 %) и близкое количество меди (3,8–4,8 %), $\Sigma(\text{Cu} + \text{Mg})$ от 4,2 до 5,6 %; высоколегированные (ВД17, Д16, Д19), с содержанием (2,6–4,9) % меди и (1,2–2,6) % магния, $\Sigma(\text{Cu} + \text{Mg})$ от 4,6 до 6,7 %, дюралюминов АК4, АК-4-1, АК6, АК8, дополнительно легированных никелем, железом, марганцем, кремнием и высокопрочных алюминиевых деформируемых сплавов В93, В94, В95 на основе системы Al-Zn-Cu-Mg, а также алюминиевых деформируемых сплавов специального назначения интересующую информацию можно почерпнуть в учебном пособии [86].

2.7.1.4. Редкоземельные металлы в составе алюминиевых сплавов и лигатур в металлургическом производстве

Легирование алюминиевых сплавов редкоземельными металлами приводит к повышению их термостойкости и механической прочности. Редкоземельные металлы (РЗМ), обладающие большим сходством химических свойств, подразделяются на более распространенную цериевую группу (лантан, церий, празеодим, неодим, прометей, самарий и европий) и иттриевую.

Между собой РЗМ неограниченно растворимы как в жидком, так и твердом виде, тогда как больших растворимостей с другими металлами в твердом состоянии не образуют больших областей растворимости. Являясь химически весьма активными веществами, РЗМ легко вступают во взаимодействие со многими элементами с выделением тепла.

Анализ фазовых равновесий алюминия с церием, лантаном и празеодимом (наиболее типичных РЗМ) имеют схожие диаграммы фазового равновесия (рисунок 2.22) и обладают одинаковым характером взаимодействия с алюминием как в отношении формирования химических соединений (промежуточных фаз), так и в отношении типа кристаллизации смесей в процессе эвтектических (со стороны алюминия) и перитектических превращений.

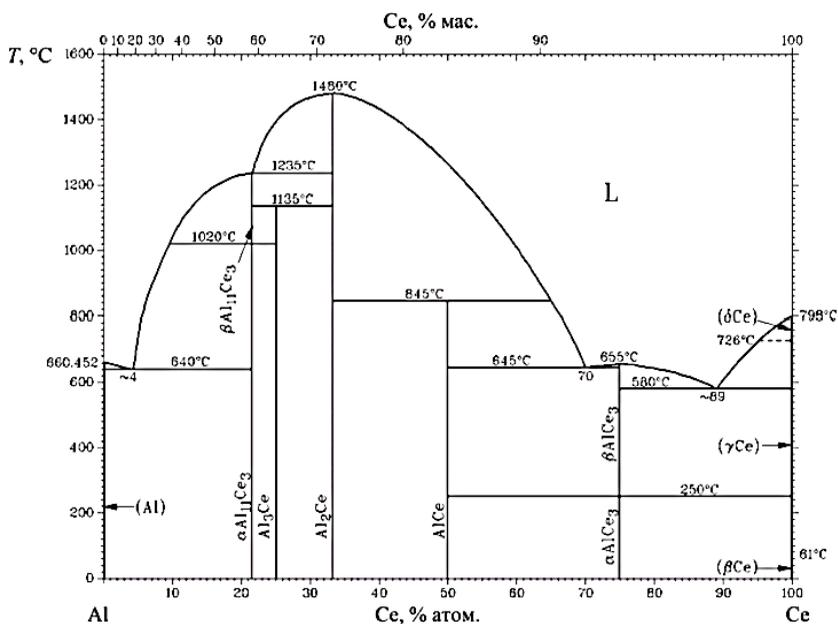


Рисунок 2.22 – Диаграмма фазового равновесия в системе Al-Ce [91]

Твердость чистого алюминия составляет ≈ 130 МПа и заметно растет с добавлением РЗМ: при содержании РЗМ около 2 %, твердость увеличивается почти вдвое, а при 5 %

в некоторых сплавах с церием и иттрием, повышается почти в три раза. Для всех сплавов алюминия с увеличением добавок РЗМ наблюдается общая тенденция возрастания их прочности и понижения пластичности: прочность алюминия с добавкой от 0,05 до 5 % церия, лантана, неодима и иттрия повышается, например, более, чем в два раза (с 50 до 106 МПа) при весьма малом снижении пластичности.

Обычно РЗМ применяется в качестве мишметалла при производстве литейных алюминиевых сплавов с целью измельчения структуры, повышения жидкотекучести и улучшения механических свойств при повышенных температурах. Среди литейных алюминиевых сплавов за рубежом и в нашей стране стандартизирован целый ряд сплавов, имеющих в своем составе РЗМ, причем процент добавок колеблется в очень широком интервале концентраций (от 0,05 до 11 %, а небольшие добавки РЗМ (0,05–0,30 %) применяются в сплавах систем Al-Cu-Si и Al-Mn (сплавы АС7 и АС15). Алюминиевый сплав с большим содержанием РЗМ – сплав SAM.

Для деталей двигателей внутреннего сгорания используются сплавы алюминия с церием (цералюмины), а также алюминиево-медные и алюминиево-кремниевомедные сплавы с добавками церия, механизм влияния которого базируется на высокой рафинирующей способности и значительном упрочнении твердого раствора на основе алюминия. Применение церия в качестве добавки в химическом составе алюминиевого сплава (таблица 2.17) обеспечивает повышение механических свойств и улучшение

некоторых литейных характеристик – уменьшении пористости и трещинообразования [91].

Таблица 2.17 – Химический состав алюминиевого сплава с церием [91]

Сплав	Химический состав, %							Области применения
	Ce	Cu	Ni	Mg	Fe	Si	Al	
Цералюмин А, С и Д	0,05–0,20	2,0	1–2	0,5–0,1	1,0–1,4	1,0–1,4	Ост.	Картер, головки и блоки ДВС, др. детали
Цералюмин В	0,05–0,20	1,0–1,75	1,0–1,75	0,05–2,0	0,3–1,0	0,8–2,5	Ост.	Поршни ДВС – двигателей внутреннего сгорания
Алюминиево-медный	0,30–0,35	4,0–12,0	–	–	–	–	Ост.	
Алюминиево-кремниво-медный	0,30–0,35	2,0	–	–	–	7,6	Ост.	

Легирование деформируемых алюминиевых сплавов РЗМ сопряжено с определенными трудностями ввиду довольно сложного фазового состава этих сплавов. Влияние добавок иттрия (до 5,0 %) на механические свойства сплава Д16 (дюралюмина – 3,8 % Cu, 1,2–1,8 % Mg, 0,3–0,9 % Mn) сопровождается понижением твердости и прочности при одновременном повышении пластичности в интервале температур 20–400 °С. Явление разупрочнения сплава Д16 связано, по-видимому, с тем, что иттрий способствует распаду твердого раствора и образованию основной упрочняющей фазы этого сплава [91].

Введение скандия приводит к образованию в структуре алюминиевых сплавов когерентных с матрицей дисперсоидов Al_3Sc и обеспечивает такие преимущества [92]:

- существенное измельчение зерна в литой заготовке и формирование недендритной структуры, связанное с сильнейшим модифицирующим действием первичных частиц Al_3Sc , что определяется изоморфностью их решетки решетке алюминия; [SEP]

- уменьшение или полное подавление поверхностной рекристаллизации; [SEP]

- повышение прочности полуфабрикатов на 20–25 %; [SEP]

- уменьшение или полное исключение образования трещин в сварных швах; [SEP]

- увеличение прочности сварного соединения и повышение усталостной долговечности [SEP] до 200 % [SEP]

Скандий повышает температуру рекристаллизации деформированных полуфабрикатов заметно сильнее других элементов антирекристаллизаторов, таких как цирконий, марганец и хром, являющихся основными добавками в алюминиевых сплавах. Это связано с высокой дисперсностью продуктов распада твердого раствора скандия в алюминии.

Добавка циркония, препятствующая коагуляции вторичных частиц, усиливает антирекристаллизационное действие скандия, повышая температуру рекристаллизации в некоторых сплавах вплоть до температуры солидуса. [SEP]

Полуфабрикаты, легированные скандием, имеют характеристики прочности намного выше, чем полуфабрикаты

из аналогичных сплавов, не содержащих скандий. Так, благодаря высокой свариваемости и хорошему сочетанию прочностных, пластических и коррозионных свойств, сплав 1570 может быть использован для сварных рамных конструкций автомобиля. Повышение прочности деформированных полуфабрикатов сплавов системы Al-Mg-Li (1421 и 1424) и улучшения характеристик свариваемости достигается за счёт сохранения их нерекристаллизованной структуры. Промышленные сплавы ВИАМ на основе системы Al-Cu-Li, легированные скандием, например 1460 и 1464, относятся к числу наиболее прочных свариваемых алюминиевых сплавов. Временное сопротивление разрыву этих сплавов составляет до 600 МПа. Введение скандия в сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu позволило нейтрализовать отрицательное влияние меди на коррозионные свойства полуфабрикатов (особенно в сварных соединениях). Скандий резко измельчает зерно в сварном шве и уменьшает склонность сплавов к образованию горячих трещин. Без РЗМ говорить о «развитии нанотехнологий» опрометчиво [92].

В настоящее время интерес к использованию редкоземельных металлов (РЗМ) для металлургического производства и создания новых материалов с исключительными свойствами в России неуклонно растет. Объемы производства и потребления РЗМ в промышленно развитых странах мира уже на протяжении нескольких десятилетий являются показателями экономического развития. Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, а также к

примесям, которые ухудшают свойства сплавов. При взаимодействии РЗМ с этими элементами происходит очистка расплава путем образования прочных тугоплавких соединений. Эта группа металлов обладает также модифицирующим действием. Черная металлургия является одним из основных потребителей редких металлов. ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» совместно с промышленными предприятиями разработана «Межотраслевая программа работ по освоению новых видов продукции металлургии с использованием редких и редкоземельных металлов на период 2020–2035 гг.». Основной ее целью является развитие производства и импортозамещение высококачественных металлических сплавов и сталей с использованием редких металлов (РМ) с существенным увеличением доли качественных сталей [93].

Подавляющее количество РЗМ (86 %) находит применение в черной металлургии, из них 50 % идет на производство чугуна и 36 % – на производство стали в качестве добавки для ее раскисления, дегазации и десульфурации. Добавки РЗМ используют в производстве чугуна для повышения его качества (модификации структуры, очистки от вредных примесей). Добавки 0,02 % церия позволяют получать высокопрочный чугун, близкий по своим свойствам к мягкой низкоуглеродистой стали. Такой чугун на 20–25 % дешевле стальных отливок и в 3–4 раза дешевле стальных поковок. Иттриевый чугун (Y 0,1 %) имеет повышенную в четыре раза износостойкость по сравнению с серым чугуном. Доля чугуна в потреблении РЗМ в металлургии состав-

ляет около 50 %, и 36 % идет на производство стали, остальное количество РЗМ потребляется в производстве цветных металлов. Для получения магниевого сплава используют неодим и иттрий. Такие сплавы обладают высокой жаропрочностью, имеют усиленное сопротивление ползучести, более высокую коррозионную стойкость, хорошие технологические и литейные свойства. Сплавы алюминия с 0,2 % скандия обладают хорошей свариваемостью, высокими механическими характеристиками. Небольшое количество РЗМ применяют в производстве жаропрочных сплавов на никелевой основе, выдерживающих воздействие агрессивных сред и высокой температуры. Кроме этого, РЗМ применяют для легирования титановых сплавов, алюминиевых сплавов электротехнической отрасли, сплавов на основе меди, прецизионных и других сплавов.

Чаще всего РЗМ применяют в литейном производстве машиностроительных, механоремонтных, металлургических заводов и цехах автомобильного и железнодорожного транспорта для обработки чугуна и стали. Модифицирование чугуна РЗМ (3–5 кг/т) позволяет получать в его структуре шаровидную форму графита, улучшая его служебные свойства. Модифицирование церием способствует повышению прочности, твердости и износостойкости за счет измельчения карбидов. Добавление лигатур, содержащих Y, La, Ce в количестве 0,3–0,5 %, приводит к перерождению структуры чугуна с преобладанием изолированных мелких карбидных включений. Повышается износостойкость, улучшается обрабатываемость режущим инструментом.

Для стали оптимальное содержание РЗМ составляет 0,02–0,05 %, а количество присаживаемых РЗМ – от 0,5 до 3,0 кг/т. В результате микролегирования достигается улучшение технологических и служебных свойств стали (горячая пластичность, свариваемость, жаропрочность, адгезия к шлаку, форма неметаллических включений, структурная неоднородность, механические свойства).

До сих пор распространенной формой добавок РЗМ в чугун и сталь остаются сплавы, полученные путем электролиза (мишметалл, ферроцерий, ферроцерий с магнием ФЦМ-5). Мишметалл представляет собой сплав легких РЗМ в их природном соотношении, иногда для его производства применяют смесь оксидов лантана и церия после отделения от них неодима и более тяжелых РЗМ. Такие сплавы, как правило, дороже ферросплавов, характеризуются низким и нестабильным усвоением РЗМ, пирофорные, требуют герметичной тары при хранении, специальных приемов при измельчении, а также специальных методов и устройств для ввода в жидкий металл. Их применение оправдано в силу исторически сложившихся обстоятельств (это первые и наиболее доступные сплавы с РЗМ), а также для ряда специальных сталей и сплавов, где строго регламентировано количество примесей, в том числе железа, например, для жаропрочных сплавов на никелевой основе.

В металлургии замечено, что индивидуальные РЗМ дают более выраженный эффект по сравнению с коллективными РЗМ. Так, в отливках из высокопрочного чугуна при использовании металлического лантана получены бо-

лее мелкие включения графита, снижена усадка при затвердевании отливок по сравнению с коллективными РЗМ. При модифицировании стали иногда также предпочитают применять церий вместо мишметалла. Сплавы никеля с РЗМ (Ni–Ce) применяют для легирования нержавеющей, мартенситностареющей, стали для отливок и др.

2.7.1.5. Технологии выплавки алюминиевых сплавов

Развитие плавильной техники и технологии плавки алюминиевых сплавов способствует ускорению научно-технического прогресса, повышению эффективности производства, росту производительности труда, улучшению качества выпускаемой продукции. Кроме сокращения безвозвратных потерь металла, экономии энергетических затрат и повышения производительности труда с позиций ресурсосбережения, наиважнейшей проблемой выплавки алюминиевых сплавов на современном этапе является сокращение до минимума вредных выбросов в атмосферу, что способствует исключению потребности в дорогостоящем оборудовании для дымоочистки [94].

В настоящее время наиболее широкое распространение для плавки алюминиевых сплавов получили пламенные отражательные и индукционные печи (рисунок 2.23). Отличительная особенность печей, используемых в заготовительном и фасонолитейном производстве, это их емкость и производительность. Если в заготовительном производстве применяются печи емкостью до 120 т и производительностью до величины 25 т/час, то в фасонолитейном

производстве их емкость составляет 0,5–30 т, а производительность достигает около 10 т/час. Печи бóльшей емкости и производительности применяются в литейных цехах крупносерийного производства с ограниченной номенклатурой используемых сплавов.

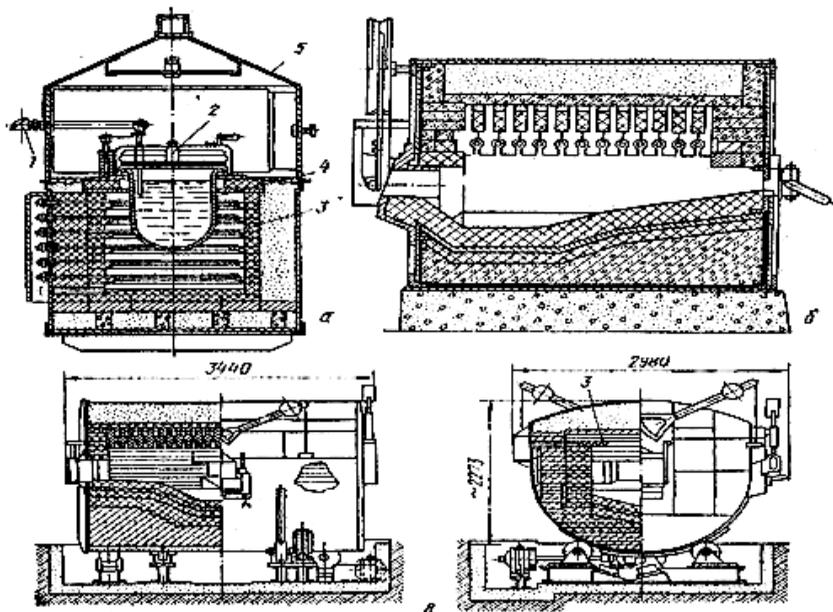


Рисунок 2.23 – Электрические печи сопротивления для плавки алюминиевых сплавов [98]:

а – тигельная печь типа САТ; б – отражательная печь типа САК;
 в – отражательная печь типа САН; 1 – терморпара; 2 – крышка;
 3 – нагреватели; 4 – тигель; 5 – вытяжной зонт

Характерной особенностью пламенных печей является то, что их емкость и производительность не связаны с какими-либо ограничениями. В связи с этим наибольшее распространение они получили в цехах крупносерийного и

массового производства. Вместе с тем, к недостаткам пламенных отражательных печей следует отнести [94]:

- большие капитальные затраты при их строительстве, включая строительство газопровода или мазутохранилища, подъездных путей, систем дымоочистки;

- значительное выделение тепла и продуктов сгорания; возможные выбросы металла при загрузке в печь влажной шихты;

- низкая стойкость подина из-за значительных ударных нагрузок при завалке шихты и резких теплосмен;

- безвозвратные потери металла до 1,5–2 % ;

- высокая насыщенность сплава газами и неметаллическими включениями.

Разработанные на базе пламенных отражательных печей шахтные печи имеют лучшие технико-экономические показатели. Они более удобны в эксплуатации в части загрузки шихты и возможности использования влажной шихты. Вместе с тем, и шахтные печи имеют недостатки:

- повышенное содержание в сплаве газовых и неметаллических включений, что свойственно пламенным отражательным печам;

- необходимость организации работы печи в непрерывном режиме;

- сложность конструкции плавильных агрегатов по сравнению с обычными пламенными отражательными печами.

Отражательные электрические печи, по сравнению с пламенными, имеют ограниченное применение. Они не от-

вечают современным требованиям, как по производительности, так и по уровню механизации. Преимущество электрических отражательных печей в том, что они чистые в экологическом отношении и не требуют установки системы дымоочистки, имеют меньшие безвозвратные потери, более высокий КПД. Выплавляемые в них сплавы отличаются более высоким качеством в связи с меньшим содержанием газа и неметаллических включений. Учитывая невысокую производительность, незначительный угар и более высокое качество выплавляемых сплавов, эти печи часто используются в качестве миксеров, так как для поддержания заданной температуры не требуется большая тепловая мощность и производительность.

Индукционные тигельные печи промышленной частоты в заготовительном производстве используются, в основном, для переплава отходов алюминия и его сплавов, что связано с низким качеством выплавляемых в них сплавов в результате его интенсивного перемешивания в процессе плавки и активного насыщения газовыми и неметаллическими включениями. В фасоннолитейном производстве, там, где не предъявляют высоких требований к качеству сплавов, индукционные тигельные печи промышленной частоты, ввиду их простоты и надежности, применяют значительно чаще. С целью повышения качества сплавов, выплавляемых в индукционных тигельных печах, процесс плавки часто ведется с неполным сливом металла (с подплавкой). Но это приводит к сокращению емкости печи и ее производительности.

Индукционные каналные печи на современном этапе являются одними из наиболее совершенных плавильных агрегатов. Они находят широкое применение, как в заготовительном, так и литейном производстве. За счет спокойного зеркала металла и его магнитогидродинамического перемешивания выплавляемые сплавы имеют достаточно высокое качество и удовлетворяют всем требованиям производства. К недостаткам этих печей можно отнести [94]:

- быстрое зарастание каналов;
- необходимость их периодической чистки;
- довольно частые футеровки и перефутеровки;
- вынужденное ограничение мощности печи с целью уменьшения зарастания каналов;
- образование пинч-эффекта – разрывов металла в каналах.

Отмеченные недостатки каналных печей в ряде случаев создают экономически невыгодные условия для их использования.

Краткое рассмотрение наиболее широко используемых печей в заготовительном и фаснолитейном производстве для приготовления алюминиевых сплавов показывает, что усилия исследователей в основном направлены на совершенствование существующих плавильных агрегатов.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом все большее внимание в технологии машиностроения уделяется вопросам использования высокоэнергетических источников, которые позволяют на их основе создавать новые высокоэффективные технологические процессы. Одним из та-

ких процессов является плавка алюминиевых сплавов дугой постоянного тока или плазменно-дуговая плавка. Данная принципиально новая технология плавки может обеспечить [94]:

- резкое повышение производительности плавильных агрегатов;
- минимальные безвозвратные потери металла;
- высокую мобильность процесса;
- повышение качества выплавляемых сплавов;
- улучшение экологических условий.

Использование дуговых печей для плавки алюминиевых сплавов открывает дополнительные возможности в развитии принципиально новых технологий приготовления легких сплавов. Реализация данной технологии стала возможной при условии получения ответа на ряд вопросов, связанных с влиянием высокотемпературной дуги постоянного тока на возможное изменение химического состава, структуры и свойств алюминиевых сплавов. По меньшей мере реализация использования дуговых печей на постоянном токе для выплавки высококачественных сталей и специальных сплавов получили большое распространение, как в нашей стране, так и за рубежом. Опыт промышленного освоения дуговых печей постоянного тока емкостью 0,5 т показал, что реализуемая в них технология имеет ряд неоспоримых преимуществ: в удельном расходе электроэнергии – 410–430 кВт.час/т, уровне безвозвратных потерь в среднем 0,4 %, высокой мобильности процесса, что позволяет в любой момент остановить печь и снова запустить ее в

работу, разовой завалке шихты и коротком времени плавки, что коренным образом улучшает организацию плавильных работ и позволяет одному рабочему обслуживать две печи. В итоге использование метода плавки алюминиевых сплавов дугой постоянного тока рекомендуется для любых видов заготовительных и фасонолитейных производств [94].

Наиболее качественный металл получается при плавке в индукционных печах. В этих печах плавка идет быстро, металл получается хорошо перемешанным и менее газонасыщенным. Отражательные печи, отапливаемые газом, применяют для плавки алюминиевых сплавов в цехах заготовительного литья, а также для переплавки отходов и стружки. В фасонолитейных цехах распространены отражательные электропечи сопротивления [95].

Для плавки алюминиевых сплавов в индукционных печах применяют преимущественно металлические сварные, литые, реже кованные тигли. При плавке в металлических тиглях имеется опасность взаимодействия сплава с тиглем и загрязнение его примесями железа. Наиболее агрессивны по отношению к чугунным тиглям алюминиевые сплавы с кремнием, затем с магнием и менее с медью и цинком. Поэтому стенки тиглей перед плавкой покрывают специальными защитными красками, кроме того, подбирают составы чугуна или стали, более стойкие по отношению к алюминию. Например, серые чугуны более стойки, если в них больше графита и он находится в сильно разветвленной форме. Кремний в чугуне (как и кремний в расплаве) способствует взаимодействию металла с материалом тигля по-

этому стремятся снижать содержание его в чугунах до нижнего предела, а в качестве графитизирующего элемента при выплавке используют алюминий (1,2–3,0 %). Алюминий, кроме того, снижает окисляемость тигля и с наружной стороны. Содержание марганца должно быть минимальным. Высокую стойкость имеют тигли из чугуна с содержанием алюминия до 8 % и с присадками хрома (0,4–1,0 %), а также никеля и молибдена.

Рекомендуются следующие общие правила приготовления алюминиевых сплавов [95]:

1. При плавке на свежих шихтовых материалах и лигатурах в первую очередь загружают (целиком или по частям) алюминий, а затем растворяют лигатуры.

2. Если плавка ведется на предварительном чушковом сплаве или на чушковом силумине, в первую очередь загружают и расплавляют чушковые сплавы, а затем подшихтовывают сплав необходимым количеством алюминия и лигатур.

3. Сильно склонные к угару металлы, например, цинк, магний, вводят в сплав в последнюю очередь, желательнее под слой флюса.

4. Если шихта состоит из отходов и чушковых металлов, очередность загрузки определяется количеством составных частей шихты: в первую очередь загружают в печь и расплавляют наибольшую часть шихты. Если, однако, отходы сильно загрязнены, то лучше их вначале расплавить, дегазировать и затем загружать чушковый металл.

5. Если емкость печи и габариты шихты позволяют загружать различные ее составляющие одновременно, то вместе загружают то, что имеет близкую температуру плавления, например, силумин, отходы, чушковый алюминий. Шихту подбирают с наименьшим количеством примесей для данного сплава. Укладку шихты в печь надо производить компактно, расплавление вести быстро. При загрузке в жидкую ванну твердую шихту необходимо предварительно подогреть.

Часто при выборе оптимального состава сплава приходится учитывать одновременно влияние на свойства сплава нескольких компонентов и затем выбирать наиболее удобные их сочетания. Так, сплав Д19 (3,8–4,3 % Cu и от 1,8 до 2,3 % Mg) высокие жаропрочные свойства имеет в том случае, если суммарное количество меди и магния в сплаве будет равным 6,1 %, что необходимо учитывать при расчете шихты. При плавке литейного сплава АЛ19 (от 4,5 до 5,3 % Cu, 0,6–1,0 % Mn, 0,25–0,35 % Ti, <0,3 % Fe, <0,3 % Si, 0,05 % Mg, остальное Al) высокие прочностные и пластические свойства получаются в том случае, когда содержание меди и марганца находится на среднем уровне марочного состава сплава (5 % Cu, 0,8 % Mn, 0,3 % Ti, остальное Al). Любые отклонения от среднего содержания этих металлов неблагоприятно сказываются на механических свойствах. Поэтому при плавке некоторых алюминиевых сплавов (особенно многокомпонентных) приходится иногда вначале готовить из чистых металлов подготовительный сплав определенного химического состава, разливать его в чушки, анализиро-

вать состав и потом уже при условии соответствия заданному составу использовать его в качестве исходной шихты для приготовления рабочего сплава, непосредственно идущего для заливки литейных форм.

Стандартные алюминиевые сплавы, технология плавки которых достаточно хорошо отработана, обычно готовят однократно из шихтовых материалов и сразу же заливают металл в формы.

Расплавление шихты ведут форсированно, но не рекомендуется чрезмерно перегревать расплав. Если шихта мелкогабаритная, то для предохранения от чрезмерного окисления плавку осуществляют с применением покровных флюсов из смеси хлористых солей, которые загружают вместе с металлической шихтой в количестве 2–3 % от массы металла. По достижении необходимого перегрева металл контролируют по технологическим пробам на газонасыщенность и загрязненность окисными включениями и, в случае необходимости, приступают к рафинированию и дегазации сплава. На всем протяжении плавки, начиная с подготовки шихтовых материалов, необходимо не допускать излишнего окисления и газонасыщения расплава. Для этого надо тщательно готовить к плавке шихту и очищать ее от посторонних примесей, а также держать чистыми печь и весь инструмент. Чем больше внимания и времени уделяется подготовке шихты и печи, тем меньше окислов и газов окажется в расплаве и тем легче отрафинировать расплав перед разливкой. Небрежная плавка, в том случае, когда используют загрязненную, влажную шихту, не просушивают

футеровку печи (в расчете на последующую очистку расплава в результате рафинирования и дегазации в конце плавки), не дает хороших результатов, так как зачастую легче предотвратить попадание в расплав окислов и газов, чем затем освободиться от них.

Практика плавки алюминиевых сплавов показывает, что существует прямая связь между количеством окисных пленок в расплаве и его газонасыщенностью. Чем больше в сплаве окисных пленок, тем выше газонасыщенность. Поэтому излишнего перемешивания расплава следует избегать, особенно, если плавку ведут без покровных флюсов.

Основные технологические приемы, используемые при плавке большинства алюминиевых сплавов, примерно одинаковы и не зависят от типа плавильного агрегата. Исключением являются сплавы, легированные большим количеством магния (5–10 %), а также жаропрочные и коррозионностойкие сплавы [96].

Процесс приготовления жидкого металла можно разделить на несколько этапов: пуск печи, подготовка и загрузка шихты, расплавление и перегрев металла, рафинирование и в некоторых случаях модифицирование.

Пуск печи после капитального ремонта футеровки требует продолжительного и равномерного нагрева во избежание растрескивания футеровки. Эта операция во многом определяет длительность эксплуатации печи. Чем сложнее конструкция футеровки и больше ее габариты, тем продолжительнее должен быть период сушки и разогрева. Сушка футеровки индукционной тигельной печи продолжа-

ется обычно в течение нескольких суток. Газопламенные печи для плавки алюминия на ВАЗе сушат и разогревают около 30 суток, а продолжительность их бесперебойной работы после этого не менее семи лет.

Непросушенные футеровка и плавильный инструмент являются, кроме того, причиной газовой пористости в отливках.

Шихта для плавки алюминиевых сплавов не должна быть влажной и загрязненной маслом, эмульсией, землей. Все компоненты шихты, вводимые в жидкий металл, должны быть нагреты до 150–200 °С во избежание выбросов металла. В состав шихты входят чушковый первичный алюминий и первичные литейные алюминиевые сплавы, возврат, лом и отходы. Тугоплавкие легирующие элементы, например, никель, медь, марганец, титан, а также легкоокисляющиеся элементы вводят в виде лигатур с целью облегчения их растворения и уменьшения угара. Тугоплавкие лигатуры выплавляют в шамотно-графитовых тиглях. Плавку ведут под покровными флюсами. После расплавления и перегрева алюминия небольшими порциями вводят легирующую добавку. Расплав непрерывно перемешивают для более быстрого и равномерного расплавления добавки. В конце плавки проводят рафинирование.

Предохранение алюминиевых расплавов от окисления и поглощения водорода достигается плавкой под флюсами в слабоокислительной атмосфере. В качестве покровного флюса при плавке большинства сплавов, содержащих не более 2 % Mg, используют смесь хлоридов натрия и ка-

лия (45 % NaCl и 55 % KCl) в количестве 1–2 % от массы шихты. Состав флюса соответствует твердому раствору с минимальной температурой плавления 660 °С. Для алюминиевомагниевого сплава в качестве покровного флюса используют карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl$) и смеси карналлита с 40–50 % хлористого бария или 10–15 % фтористого кальция. Если применение флюса невозможно, защиту от окисления осуществляют введением бериллия (0,03–0,05 %). Защитные флюсы широко используют при плавке сплавов в отражательных печах [97].

Для предотвращения взаимодействия с влагой принимают меры к удалению ее из футеровки плавильных печей и разливочных устройств, из рафинирующих и модифицирующих флюсов; подвергают прокатке и окраске плавно-разливочный инструмент, производят подогрев, очистку и сушку шихтовых материалов. Однако как бы тщательно не защищали расплав, при плавке на воздухе он всегда оказывается загрязненным оксидами, нитридами, карбидами, включениями шлака и флюса, водородом, поэтому перед заливкой в формы его необходимо очищать.

Для очистки алюминиевых сплавов от взвешенных неметаллических включений и растворенного водорода применяют отстаивание, продувку инертным и активным газами, обработку хлористыми солями и флюсами, вакуумирование, фильтрование через сетчатые и зернистые фильтры, электрофлюсовое рафинирование.

Как самостоятельный процесс отстаивание может быть применимо в тех случаях, когда разность плотностей

достаточно велика и размер частиц не слишком мал. Однако и в этих случаях процесс идет медленно, требуется повышенный расход топлива, и он оказывается малоэффективным.

Очистка расплавов продувкой инертными или активными газами основана на протекании двух процессов диффузии растворенного газа в пузырьки, продуваемого и флотирующего действия пузырьков по отношению к включениям и мельчайшим газовым пузырькам. Рафинирование осуществляется тем успешнее, чем меньше размер пузырьков продуваемого газа и равномернее распределение их по объему расплава. В этой связи заслуживает особого внимания способ обработки расплавов инертными газами с использованием пористых керамических вставок. Но по сравнению с другими способами введения инертных газов в расплавы продувка через пористые вставки наиболее эффективна.

Продувку расплавов газами широко используют в литейных цехах по производству слитков. Ее осуществляют в специальных футерованных коробах, установленных на пути перелива металла из миксера в кристаллизатор. Для рафинирования алюминиевых расплавов используют азот, аргон, гелий, хлор и смесь его с азотом (90 %), очищенные от влаги и кислорода. Продувку азотом или аргоном ведут при 720–730 °С. Длительность продувки в зависимости от объема расплава колеблется в пределах 5–20 мин; расход газа составляет 0,3–1 % от массы расплава. Такая обработка позволяет снизить содержание неметаллических включений до

1,0–0,5 мм²/см² по технологической пробе В.И. Добаткина и В.К. Зиновьева, а содержание водорода – до 0,2–0,15 см³ на 100 г металла.

Обработку расплавов хлором осуществляют в герметичных камерах или ковшах, имеющих крышку с отводом газов в вентиляционную систему. Хлор вводят в расплав через трубки с насадками при 710–720 °С. Длительность рафинирования при давлении хлора 108–118 кПа составляет 10–12 мин; расход хлора – 0,2–0,8 % от массы расплава. Применение хлора обеспечивает более высокий уровень очистки по сравнению с техническим азотом и аргоном. Однако токсичность хлора, необходимость обработки расплавов в специальных камерах и трудности, связанные с его осушкой, существенно ограничивают применение хлорирования расплавов в промышленных условиях. Замена хлора смесью его с азотом (90 %) обеспечивает достаточно высокий уровень очистки, но не позволяет решить проблемы, связанные с токсичностью и осушкой.

Дегазация продувкой сопровождается потерями магния: при обработке азотом теряется 0,01 % магния; при обработке хлором эти потери увеличиваются до 0,2 %. Рафинирование хлоридами широко используют в фасонно-литейном производстве. Для этой цели применяют хлористый цинк, хлористый марганец, гексахлорэтан, четыреххлористый титан и ряд других хлоридов. Ввиду гигроскопичности хлоридов их подвергают сушке ($MnCl_2$, C_3Cl_6) или переплавке ($ZnCl_2$). Технология рафинирования хлоридами состоит во введении их в расплав при непрерывном поме-

шивании колокольчиком до прекращения выделения газообразных продуктов реакции. Хлористые цинк и марганец вводят в количестве 0,05–0,2 % при температуре расплава 700–730 °С; гексахлорэтан – в количестве 0,3–0,7 % при 740–750 °С в несколько приемов. С понижением температуры эффективность рафинирования снижается в связи с повышением вязкости расплавов; рафинирование при более высоких температурах нецелесообразно, так как оно сопряжено с интенсивным окислением расплава.

В настоящее время в цехах фасонного литья для рафинирования широко используют таблетки препарата «Дегазер», состоящие из гексахлорэтана и 10 % (по массе) хлористого бария, которые вводят в расплав без применения «колокольчиков». Обладая большей, чем расплав, плотностью, таблетки опускаются на дно емкости, обеспечивая проработку всего объема расплава. Хлористые соли взаимодействуют с алюминием по реакции:



Пузырьки хлористого алюминия, поднимаясь на поверхность расплава, увлекают взвешенные неметаллические включения; внутрь пузырьков диффундирует растворенный в металле водород, происходит очистка расплава. В конце перемешивания расплаву дают отстояться 10–45 мин при 720–730 °С для удаления мелких пузырьков газа.

Рафинирование хлоридами ведут в печах или ковшах с малой удельной поверхностью расплава. В печах с небольшим по высоте слоем расплава рафинирование хлоридами малоэффективно. По уровню очистки от неметалличе-

ских включений и газа обработка хлоридами уступает продувке хлором.

Очистка алюминиевых расплавов флюсами применяется при плавке литейных и деформируемых сплавов. Для рафинирования используют флюсы на основе хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов с добавками фтористых солей – криолита, плавикового шпата, фтористых натрия и калия.

Высокий уровень дегазации получают при вакуумировании. Этот способ очистки применяют преимущественно в фасоннолитейных цехах. Сущность его состоит в том, что выплавленный по стандартной технологии в обычных печах металл переливают в ковш, который затем помещают в вакуумную камеру. Металл в камере выдерживают при остаточном давлении 1330 Па в течение 10–30 мин; температуру расплава при этом поддерживают в пределах 720–740 °С. В тех случаях, когда вакуумирование ведут без подогрева, расплав перед обработкой перегревают до 760–780 °С.

В последние годы для очистки алюминиевых расплавов от неметаллических включений все в больших масштабах применяют фильтрование через сетчатые, зернистые и пористые керамические фильтры. Сетчатые фильтры широко используют для очистки расплавов от крупных включений и пленок. Они отделяют те включения, размер которых больше ячейки сетки. Для изготовления сетчатых фильтров используют стеклоткань различных марок с размерами ячейки от 0,5х0,5 до 1,5х1,5 мм и металлические сетки (из титана). Фильтры из стеклоткани устанавливают в распре-

делительных коробках и кристаллизаторах, в литниковых каналах и раздаточных тиглях (рисунок 2.24), применение их позволяет в 1,5–2 раза снизить содержание крупных неметаллических включений и пленок; они не оказывают влияния на содержание дисперсных включений и водорода.

Значительно бóльший эффект очистки дают зернистые фильтры, отличающихся большой поверхностью соприкосновения с металлом и наличием длинных тонких каналов переменного сечения. Очистка металлических расплавов от взвешенных включений при фильтровании через зернистые фильтры обусловлена механическими и адгезионными процессами. Первым из них принадлежит решающая роль при отделении крупных включений и пленок, вторым — при отделении тонкодисперсных включений.

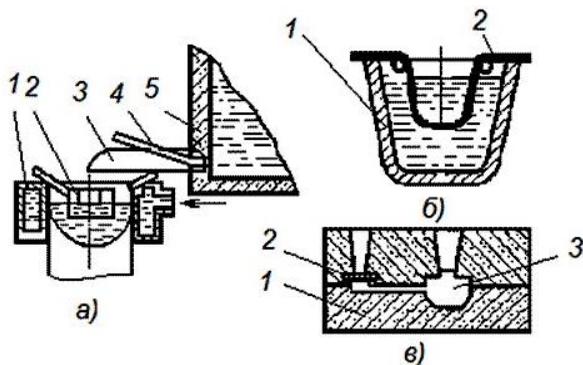


Рисунок 2.24 – Схемы расположения сетчатых фильтров [97]:
а – в кристаллизаторе машины непрерывного литья слитков:
 1 – кристаллизатор; 2 – фильтр из стеклоткани; 3 – жёлоб;
 4 – пика; 5 – миксер; *б* – в раздаточном тигле: 1 – тигель;
 2 – фильтр из стеклоткани; *в* – в литейной форме:
 1 – литейная форма; 2 – фильтр из стеклоткани; 3 – корпус
 литейной формы

За счет сеточного эффекта зернистые фильтры задерживают лишь те включения, размер которых превышает эффективный диаметр межзеренных каналов. Чем меньше диаметр зерен фильтра и плотнее укладка их, тем выше достигаемый уровень очистки расплавов от крупных включений и пленок. С увеличением толщины слоя фильтра эффективность очистки увеличивается. Фильтры, смачивающиеся расплавами, более эффективны, чем несмачивающиеся.

Фильтры из сплава фторидов кальция и магния позволяют получать отливки из сплавов АЛ4, АК6 и АМг6 в 1,5–3 раза менее загрязненными крупными включениями, чем фильтры из магнезита. Эффективность очистки алюминиевых расплавов от тонкодисперсных включений зернистыми фильтрами возрастает по мере ухудшения смачивания фильтра и включений расплавом. Для изготовления фильтров используют шамот, магнезит, алунд, кремнезем, сплавы хлористых и фтористых солей и др. материалы. Полнота удаления взвешенных неметаллических включений зависит от природы материала фильтра. Наиболее эффективны фильтры из фторидов (активных материалов).

Активные материалы наряду с крупными включениями и пленками позволяют отделить до 30–40 % тонкодисперсных взвесей и на 10–20 % снизить содержание водорода в сплавах, прошедших рафинирование флюсом или хлоридами. По мере удаления тонкодисперсных взвесей увеличивается размер зерна в отливках» снижается газосодержание, растут пластические свойства сплавов. Высокий уровень очистки сплавов АК6 и АЛ4 от включений и водорода

наблюдается при использовании фильтров из сплава фторидов кальция и магния с размером зерен 4–6 мм в поперечнике и высотой фильтрующего слоя 100–120 мм.

Пропускание расплавов алюминиевых сплавов через жидкие флюсы (рисунок 2.25) обеспечивает весьма эффективную очистку от крупных окисных плёнок и включений по сравнению с кусковыми фильтрами, и в отношении же очистки от взвесей и водорода кусковые фильтры имеют преимущества перед жидкими фильтрами.

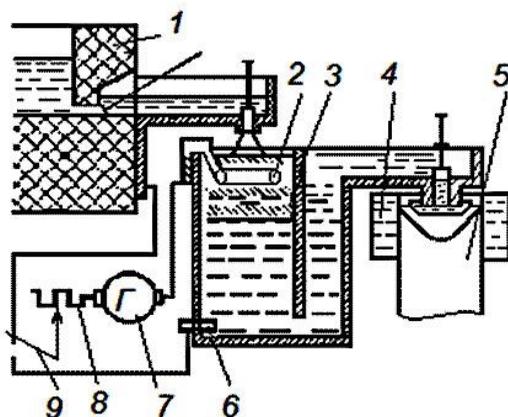


Рисунок 2.25 – Схема для электрофлюсового рафинирования [109]:

1 – миксер; 2 – кольцевой электрод; 3 – флюс; 4 – кристаллизатор; 5 – слиток; 6 – пробка сливного отверстия; 7 – генератор тока; 8 – регулятор напряжения; 9 – переключатель

Перспективным направлением рафинирования алюминиевых сплавов являются установки, оснащенные магнито-гидродинамическими устройствами. Испытанное в ОАО

«Красноярский металлургический завод» МГД-устройство (рисунок 2.26) выполнено на базе индукционной единицы.

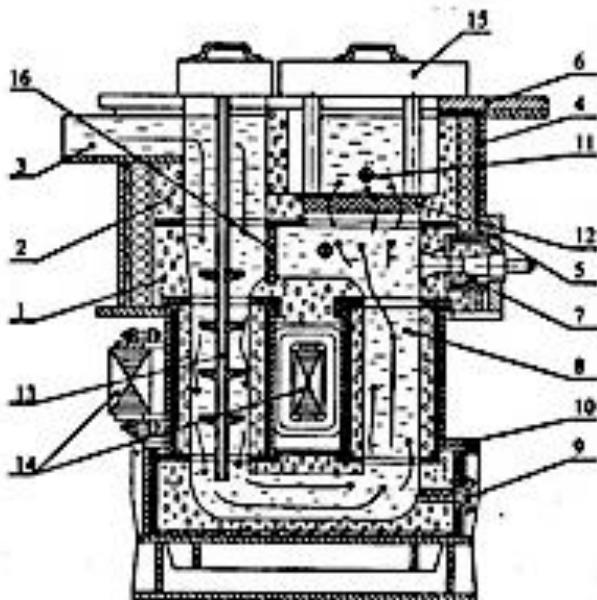


Рисунок 2.26 – МГД-установка [99]:

1, 2 – футеровка ванны; 3 – входной лоток; 4 – каркас ванны;
5 – фланец; 6 – обрамление ванны; 7 – летка для слива металла;
8 – продольный канал; 9 – поперечная летка; 10 – корпус канала поперечного; 11 – рабочая летка; 12 – пенофильтр; 13 – газовод;
14 – индуктор с ЭМ-вращателем; 15 – съемная крышка ванны;
16 – электропроводная (графитовая) перегородка

Особый интерес представляют возможности ультразвука в металлургии, т.к. в условиях современной промышленности растет потребность в сплавах, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, и существует необходимость в повышении качества металлов и интенсификации таких металлургических процессов, как дегазация

и кристаллизация. В зависимости от интенсивности ультразвук может оказывать различное воздействие на среды, в которых он распространяется. Воздействие мощных ультразвуковых колебаний жидких на расплав металла приводит его к дегазации главным образом за счет кавитации. Кинетика дегазации при ультразвуковой обработке зависит от интенсивности. Чем она выше, тем эффективнее выходит газ из расплава. Ультразвуковая обработка показала себя как эффективное, дешевое и экологичное средство рафинирования (рисунок 2.27) и дегазации алюминиевых расплавов. Известно, что основной причиной для ультразвуковой дегазации является диффузия растворенного водорода к кавитационным пузырькам при помощи их собственной пульсации и последующее извлечение их из расплава. Преимущество ультразвуковой дегазации перед вакуумной или продувкой газом является эффективное воздействие на водород внутри материала. Снижению концентрации водорода в расплаве способствуют следующие преобразования [100–101]:

- образование пузырьков водорода;
- пульсация пузырьков в акустическом поле и рост диффузии водорода;
- объединение мелких пузырьков в более крупные;
- всплытие пузырьков на поверхность расплава.

Факторы, влияющие на эффективность ультразвуковой дегазации [101]:

- параметры плавки материала – температура, поверхностное натяжение, растворимость H_2 , вязкость и т. д.;

- параметры ультразвуковой обработки – мощность, амплитуда, частота и др.;
- текучесть расплава, условия среды – давление и др.

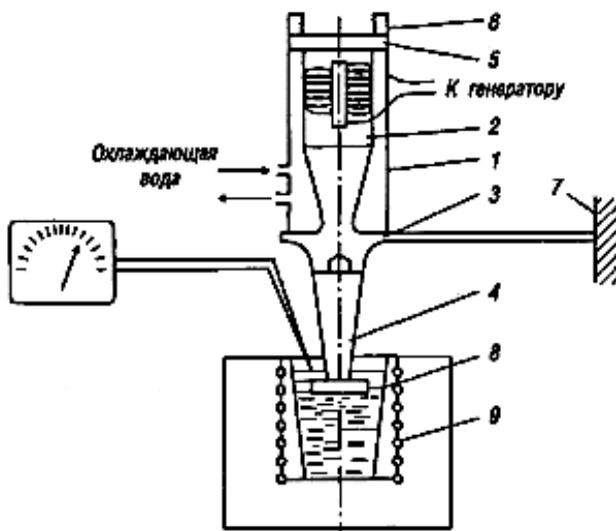


Рисунок 2.27 – Схема установки рафинирования расплава с применением ультразвука – введения упругих колебаний в расплав [102]:

- 1 – кожух; 2 – магнитный преобразователь с обмоткой;
- 3 – концентратор; 4 – вибратор с резьбовым креплением;
- 5 – резиновый амортизатор; 6 – сифон; 7 – крепление узла колебаний, опора; 8 – тигель с расплавом; 9 – печь сопротивления

Ввиду высокой химической активности алюминия и ряда легирующих элементов в литых заготовках алюминиевых сплавов в том или ином количестве всегда присутствуют неметаллические включения (оксиды, карбиды, нитриды, сульфиды, газ, шлаковые и флюсовые включения и т.д.). Степень загрязнения алюминиевых расплавов

этим включениями определяется чистотой и компактностью исходных шихтовых материалов, а также совершенством технологического процесса и культурой производства. Водород и твердые неметаллические включения в алюминиевых сплавах существенно снижают качество материала слитков и изготовленных из них деформированных полуфабрикатов. Поэтому в процессах плавления значительное внимание уделяется разработке методов дегазации расплава. Одним из методов дегазации является вакуумная обработка – вакуумирование алюминиевых расплавов в раздаточных печах – миксерах.

Существует большое разнообразие способов и установок для осуществления вакуумного рафинирования сплавов различных металлов. Способ вакуумной обработки алюминиевых сплавов, включающий заливку нагретого расплава в печь, создание в печи вакуума, выдержку расплава в вакууме в течение 45–90 минут в интервале температур выше точки ликвидуса на 15–30 °С при остаточном давлении от $1,33 \cdot 10^2$ до $18,62 \cdot 10^2$ Па, исходя из следующих условий: при остаточном давлении менее $1,33 \cdot 10^2$ Па возможны потери наиболее летучих компонентов сплавов, при величине остаточного давления более $18,62 \cdot 10^2$ Па степень дегазации расплава резко уменьшается, что приводит к получению повышенного газосодержания в сплаве. Выдержка расплава под вакуумом менее 45 минут не обеспечивает достаточной степени очистки расплава от газовых примесей и неметаллических включений. Выдержка расплава под вакуумом свыше 90 минут не по-

вышает степень дегазации расплава. Кроме того, поддержка расплава свыше указанной величины значительно увеличивает длительность процесса вакуумирования, при этом возможно охлаждение расплава до температуры ниже необходимого диапазона вакуумирования, что требует дополнительных затрат на разогрев и поддержание температуры расплава в заданных пределах [103]. Другой способ заключается в том, что расплав вакуумируют в цилиндрической емкости с вертикальной осью с введением инертного газа 0,1–50 кг/т вводят инертный газ в периферийную зону ванны емкости, а отводят в точке, расположенной относительно точки подачи газа по прямой, образующей с диаметром емкости, проходящим через точку подачи газа, угол 30–70 градусов [104]. Кроме приведенных, есть множество других способов, заявленных в патентах РФ RU93004693, RU2159691, RU2046149, RU2598727, RU2598727 и др.

В последнее время вакуумирование металла в миксерах и печах начинает уступать место более прогрессивным способам вакуумирования металла в потоке. Стремление обойтись без громоздких вакуумных камер и сократить необходимую производительность вакуумных насосов привело к созданию способа вакуумирования алюминиевого расплава при его циркуляции через вакуумную камеру. Над сталеразливочным ковшом устанавливается вакуум-камера с двумя патрубками, погруженными под уровень металла в ковше. Такая вакуумная камера (рисунок 2.28, а) имеет в нижней части две футерованные трубы, одна из которых совпадает с вертикальной осью

ванны, а вторая – вертикальная или слегка наклонная – присоединена к сосуду у его периферии.

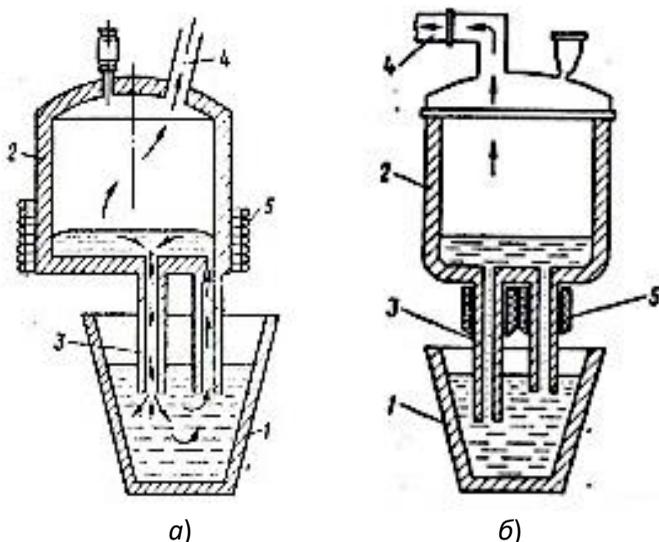


Рисунок 2.28 – Способы вакуумирования жидкого расплава алюминия [102]:

а – процесс Thermo-Flow; *б* – процесс Dynatherm; 1 – ковш;
 2 – вакуумная камера; 3 – хобот вакуумной камеры;
 4 – трубопровод к вакуумному насосу; 5 – индуктор

В вакуум-камере создается остаточное давление и по трубопроводу в патрубок вакуум-камеры подается инертный газ (Ar) под давлением. Под действием атмосферного давления металл поднимается по трубам, соединяющим вакуумную камеру с ванной металла в ковше или печи, где производится вакуумирование. Циркуляция металла через вакуумкамеру обеспечивается за счет подачи инертного газа в один из трубопроводов, в котором при этом

получается эффект эрлифта и происходит подъём жидкого металла.

Также существует другая конструкция установки, включающая в себя индуктор 5 (рисунок 2.28, б). Когда трубы погружены в жидкий металл, создание в сосуде вакуума обуславливает подъём металла до уровня индуктора 5, окружающего огнеупорную футеровку в нижней части боковых стенок сосуда. Подвод напряжения к индуктору вызывает, с одной стороны, появление в металле электрического тока и соответствующего его нагрева и, с другой – создает электромагнитную силу, обуславливающую различие уровней металла в центральной части и на периферии сосуда. Создающаяся в результате этого разница давлений у отверстий двух труб вызывает подъём металла по боковой трубе и опускание его по центральной. Уровень металла в верхней части циркуляционной системы – вакуумной камере, определяется глубиной вакуума и является стабильным, излишек металла в ней сливается по другой ветви контура обратно в ковш.

Перед проведением вакуумирования осуществляют раскисление металла и шлака в ковше до получения содержания свободного растворенного кислорода в металле не более 3 ppm. Затем наводят высокоосновной покровный шлак и производят десульфурацию металла до содержания серы не более 20 ppm. Далее осуществляют вакуумирование металла продолжительностью 20–22 мин при разрежении не более 2,0 мбар с расходом аргона в патрубке вакуум-камеры 4,2–5,6 л/(мин·т). Использование этого способа

обеспечивает снижение выхода брака и расширение марочного сортамента выплавляемого металла [105–106].

Эффективными агрегатами для рафинирования алюминиевых расплавов могут быть индукционные вакуумные агрегаты типа ИАКМВ (рисунок 2.29), например, ёмкостью 25 или 80 тонн, которые успешно используются на ОАО «Красноярский металлургический завод».

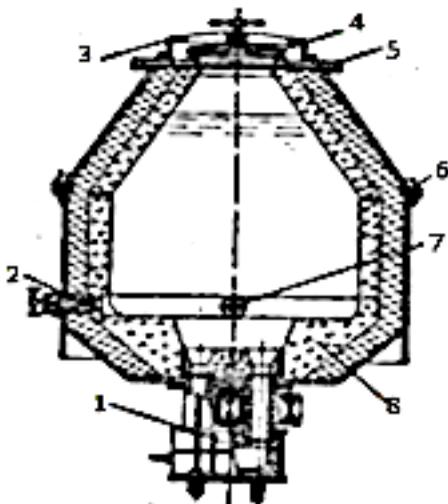


Рисунок 2.29 – Вакуумный миксер типа ИАКМВ-25 [107]:

- 1 – отъемная индукционная единица ИЕ; 2 – летка; 3 – траверса крепления крышки миксера; 4 – водоохлаждаемая крышка;
- 5 – обрамление; 6 – вакуумное уплотнение; 7 – летка;
- 8 – футеровка

В индукционных вакуумных агрегатах типа ИАКМВ нагрев металла и интенсификация тепломассообменных процессов в расплаве реализуется с использованием индукционной единицы, а рафинирование осуществляется при помощи дегазации путём создания глубокого ва-

куума. За время эксплуатации такие агрегаты зарекомендовали себя, как высокоэффективные и экономичные устройства и успешно применяются с 1986 г.

Одним из существенных недостатков индукционных вакуумных миксеров на основе индукционных единиц является постоянное движение металла в ванне вакуумного миксера, вызванное работой индукционной единицы, что затрудняет отстой расплава перед литьем. Однако установка перед литейной машиной блока с пенокерамическим фильтром решает проблему удаления из расплава механических взвесей и включений. Загрузка (залитка) расплава из плавильной печи в вакуумный миксер производится также при достаточно глубоком разрежении, что способствует удалению водорода еще на стадии перелива металла (вакуумирование струи расплава) в течение 25–30 мин [105].

Известен способ рафинирования и дегазации расплава в транспортном ковше (рисунок 2.30) перед заливкой металла в разливочные миксеры. Этот способ включает подачу флюса и электромагнитное перемешивание расплава. Перемешивание проводят путем воздействия на расплав бегущим электромагнитным полем непрерывно или повторно – кратковременно, создаваемым источниками электромагнитного поля с переменной направленности движения электромагнитного поля.

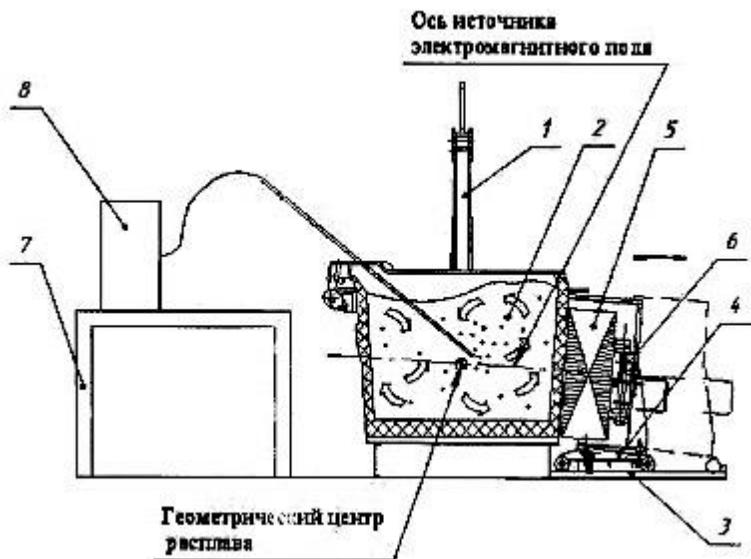


Рисунок 2.30 – Устройство для рафинирования и дегазации расплава в транспортном ковше [108]

Флюс подают в расплав под зеркало металла. Воздействие на расплав осуществляют бегущим электромагнитным полем, создаваемым источником электромагнитного поля, установленным вплотную к наружной стенке транспортного ковша, таким образом, что центральная ось источника электромагнитного поля совпадает с геометрическим центром расплава в транспортном ковше. Обеспечивается возможность рафинирования в автоматическом режиме с минимальными затратами времени, электроэнергии и расходуемых материалов [108].

Применение фильтрации алюминиевых расплавов для очистки их от неметаллических включений через активные или неактивные сетчатые, зернистые и пористые кера-

мические фильтрующие материалы реализует прохождение металлического расплава через активные фильтры с задержкой твердых включений происходит вследствие адсорбционного взаимодействия этих частиц с фильтром, а при фильтрации через неактивные фильтрующие материалы – за счет механического удержания примесей. Так, при фильтрации алюминия через насыпной фильтр удаление включений из расплава происходит вследствие их отложения (т.е. адгезии) на внутренней поверхности фильтрующей среды. Насыпной фильтр состоит из двух слоев шариков оксида алюминия диаметром до 19 мм (рисунок 2.31, а) или слоя гранулята нефтяного кокса, на котором лежит слой шариков из оксида алюминия. В обеих установках шарики рассыпаются ровным слоем по поверхности сетчатых пластин для образования одинаковой по толщине фильтрующей подушки.

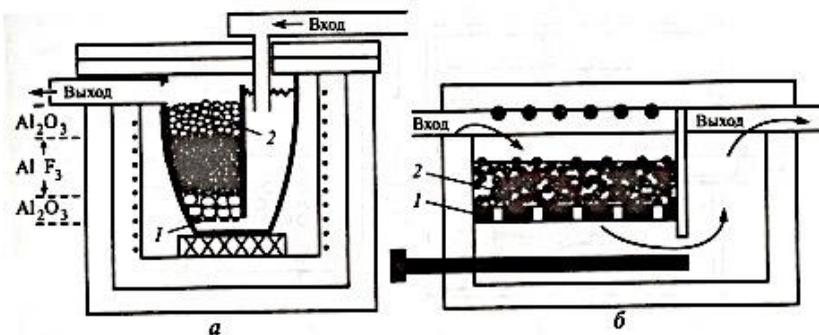


Рисунок 2.31 – Схемы насыпных фильтров [107]:
Фирма «Alcan» (а) и – «Alusuisse» (б); 1 – решетка; 2 – фильтр

Фильтрация через насыпной фильтр особенно эффективна для удаления небольших включений (менее 20

мкм) и если содержание включений в расплаве незначительно. Отделение включений основано преимущественно на поверхностном эффекте. Оба механизма фильтрации имеют место вместе или последовательно. Отделение более мелких включений достижимо при использовании комбинированного способа рафинирования алюминиевых сплавов (рисунок 2.32) [110].

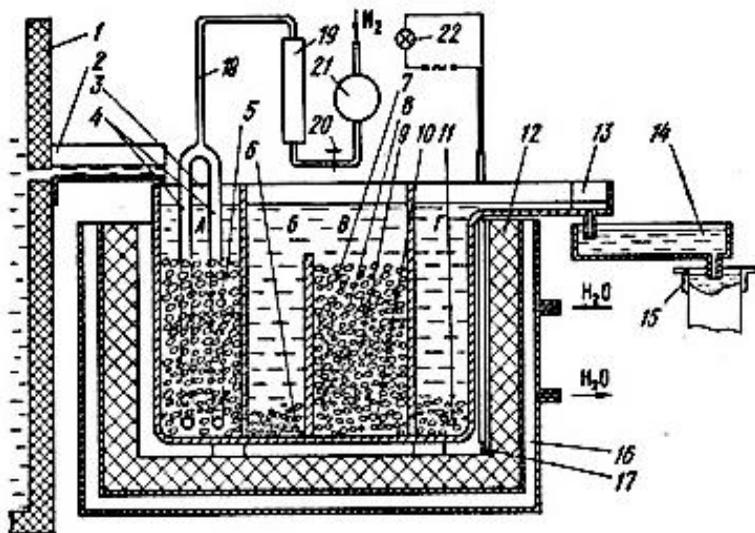


Рисунок 2.32 – Схема комбинированного способа рафинирования алюминиевых сплавов [110]:

- 1 – миксер; 2 – лоток; 3 – тигель; 4 – распределители азота;
- 5 – электролит; $h = 500$ мм; 6 – фильтр (20–30 мм), $h = 50–70$ мм;
- 7 – фильтр (20–30 мм), $h = 30–40$ мм; 8 – фильтр (10–20 мм), $h = 70–80$ мм;
- 9 – фильтр (5–10 мм); $h = 140–150$ мм; 10 – фильтр (10–20 мм), $h = 70–80$ мм;
- 11 – фильтр (20–30 мм), $h = 80–100$ мм;
- 12 – печь; 13 – откидной лоток; 14 – распределительный лоток; 15 – кристаллизатор;
- 16 – водоохлаждаемый кожух;
- 17 – контакты; 18 – газопровод; 19 – ротаметр; 20 – вентиль;
- 21 – манометр; 22 – аварийная лампа

Способ комбинированного рафинирования заключается в обработке расплава нейтральным газом (азотом, аргонном) с одновременной фильтрацией через кусковой фторсодержащий флюс. В качестве флюса используют оборотный электролит электролизных ванн. Практическое применение оборотного электролита как флюса позволяет использовать для рафинирования азот технической чистоты вместо азота особой чистоты (99,994 %). При использовании азота особой чистоты допускается рафинирование расплава без применения флюса. Для повышения эффективности рафинирования расплава от особо мелкодисперсных неметаллических включений в схему рафинирования включена дополнительная фильтрация через обеспыленную крошку гранулированно-кускового подвергнутого перед загрузкой в установку прокалке при температуре около 200 °С в течение 3 часов электрокорунда (окиси алюминия) фракции 10–15 мм [110].

2.8. Технологии выплавки и применения никелевых сплавов

2.8.1. Никель и его сплавы

Основная сфера применения никеля – металлургия. Основное направление использования чистого никеля:

– легирование сталей в производстве высоколегированных нержавеющей сталей; в придании нержавеющей сталям кислотостойкости с содержанием никеля в их составе – от 7 до 30 %; чтобы получить нержавеющей стали, требуется 67 % никеля, а непосредственно для изготовления других сплавов – 17 %;

– обычное легирование (от 0,2 %), микролегирование (от 0,1 до 0,2 %) и модифицирование (менее 0,2 %) цветных сплавов в металлургии; в большом количестве изготавливаются никель-кадмиевые АКБ, а никель-цинковые АКБ составляют высокую конкуренцию свинцовым аккумуляторам; для электротехнических целей используют проволоку из марганцовистого никеля марок НМц2,5 и НМц5 для свечей автомобильных, авиационных и тракторных двигателей; значительно распространены сплавы в сочетании с железом и кобальтом, на никелевой основе в сочетании с хромом, молибденом, алюминием, титаном, бериллием [113];

– создание защитных поверхностей изделий; никель в чистом виде применяют в качестве антикоррозионных защитных покрытий, наносимых методом плакирования и гальванопластикой; электролитические покрытия никелем наносят на алюминий, магний, цинк и чугун; порошкообразный никель потребляют также в производстве никелевых сплавов и в качестве связки при изготовлении твердых и сверхтвердых материалов; никель применяют в качестве аккумуляторных электродов в щелочных аккумуляторах.

Добавляя в расплав железа никель, металлурги получают прочные и пластичные сплавы, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью и устойчивостью к высоким температурам. Никелевые сплавы сохраняют свои качества при многократном длительном нагревании.

В патентовании способов и устройств с использованием никеля он занимает одну из самых высоких активно-

стей по сравнению с другими металлами – цветными и черными, редкими и редкоземельными: для непосредственного преобразования химической энергии в электрическую; соединения металлов в сплавах; химических и физических процессов, в т.ч. порошковых технологий, применения наноструктур, гидрометаллургии первичного никеля до разнообразных металлических, керамических и прочих соединений, в частности способ получения сплава TiNi с прогнозируемыми свойствами с помощью аддитивных технологий (№2772811 и 2808118), коррозионностойкая аустенитная сталь (№24990750).

Способы использования никеля направлены в процессах их реализации на получение различных конструкционных сплавов (№2623545, 2614919 и др.), керметов (№2608112), металлических катализаторов, в частности №26359755 и 2616601, покрытий (№2586376 и др.), композитов (№2286243), магнитотвердых частиц (№2514268) и т.п. Из 99-и действующих патентов РФ на никелевые полезные модели, в основном, затрагивающих применение их технико-технологических особенностей для деталей машин и механизмов [112].

К группе жаропрочных сплавов на никелевой основе относятся никельсодержащие сплавы с присадками титана, алюминия, молибдена, вольфрама, ниобия и бора, у которых упрочнение достигается вследствие образования и выделения при повышенных температурах интерметаллидных фаз типа химических соединений типа $Ni_3(Ti, Al)$ и Ni_3Al , вследствие чего наибольшее применение среди жаропроч-

ных сплавов получили стали и сплавы с интерметаллидным упрочнением, связанным с легированием их титаном и алюминием в присутствии достаточных количеств никеля. Это, прежде всего, сложнолегированные сплавы на никелевой основе марок ЭИ 617, ЭИ598, ЭИ445, ЭИ826 и сплавы на никелевой основе марок ЭИ437 (ХН7ТЮ), ЭИ437А (ХН77ТЮ), ЭИ437Б (ХН77ТЮР), где дубль-обозначение «ЭИ» не связано с химическим составом сплава [111].

2.8.2. Выплавка и обработка жаропрочных сплавов

Жаропрочные и эксплуатационные свойства жаропрочных сплавов в основном зависят от технологии их производства: чистоты применяемых шихтовых материалов, методов выплавки, условий разливки и кристаллизации, технологии горячей обработки давлением, условий механической обработки и последующей дополнительной термической и химико-термической обработки, применяемых для снятия наклепа и повышения стойкости против окисления, несоблюдение точных условий хотя бы одного из элементов технологии обработки деталей из жаропрочных сплавов может резко и отрицательно сказаться на эксплуатационной надежности деталей.

2.8.2.1. Влияние методов выплавки и разливки на жаропрочные свойства стали

Стали и сплавы выплавляют различными методами: в электродуговых печах емкостью до 5 т и в отдельных случаях до 20 т, в вакуумных и отрытых индукционных печах емкостью 0,5–1,2 т, в вакуумных электродуговых печах с рас-

ходуемым электродом, в электродуговых печах с расходным электродом под слоем специального шлака (электрошлаковый переплав) и в особых случаях, когда требуется очень высокая чистота, методом электронно-лучевой плавки.

При изготовлении литых деталей из жаропрочных сплавов применяют те же методы выплавки, но в печах меньшего размера с разливкой на воздухе, в вакууме или аргоне в песчаные, керамические формы (точное литье или литье по выплавляемым моделям).

Наряду с применением чистых шихтовых (по отсутствию вредных примесей: свинца, олова, сурьмы, висмута, серы и др.) материалов способы выплавки оказывают большое влияние как на уровень жаропрочных свойств сплавов, так и их постоянство. Поглощение при выплавке кислорода, азота и водорода – одна из причин пониженной жаропрочности сплавов и их плохой технологичности. Кислород, взаимодействуя с расплавленным металлом, образует труднорастворимые тугоплавкие окислы хрома, алюминия и титана. Эти окислы при застывании обволакивают кристаллы металла и являются причиной возникновения плен в металле, ухудшения механических и технологических свойств сплавов.

Азот в сложнелегированных труднодеформируемых жаропрочных сплавах вреден тем, что взаимодействуя с хромом, титаном и алюминием, образует тугоплавкие нитриды или карбонитриды, часто в виде ликвационных скоплений. Эти скопления ухудшают пластичность сплава при

горячей обработке давлением и, следовательно, его технологичность. Поэтому уделяется особое внимание полному раскислению сплава, устранению контакта расплавленного металла с кислородом и азотом в процессе плавки и разлива. Это достигается различными способами (обработка шлаками) и особенно выплавкой и разливкой жаропрочных сплавов в вакууме, когда обеспечивается более полное удаление кислорода и азота из металла; для ряда сложнолегированных сплавов с содержанием $Ti + Al \geq 5\%$ этот метод является обязательным. Выплавленный и разлитый в вакууме сплав имеет лучшую способность к горячей обработке давлением, обладает лучшим сочетанием жаропрочности и пластичности и особо высокой эксплуатационной стойкостью.

Выплавка жаропрочных сплавов в вакууме способствует также понижению содержания вредных для жаропрочных свойств примесей серы, свинца, олова, сурьмы и висмута. В сплавах на никелевой основе, выплавленных в вакууме, снижается содержание кремния и марганца, которые крайне нежелательны, так как отрицательно влияют на жаропрочность.

Вакуумный переплав улучшил жаропрочные характеристики сплавов, при этом значительно повысились удлинение и сужение поперечного сечения. Горячая обработка давлением сплавов стала возможной в широком интервале температур.

Из вышеприведенных данных следует, что при двойном вакуумном переплаве достигается наиболее полное удаление газов (O_2 , N_2 , H_2).

Для улучшения горячей обработки давлением сложнолегированных сплавов на никелевой и железной основах их следует выплавлять в вакуумных печах. Выплавка и разливка литых жаропрочных сплавов на никелевой и железной основах, содержащих титан и алюминий и др., в вакууме резко сократили брак по пленам: с 90 до 5–10 %.

У жаропрочных сплавов на никелевой основе, выплавленных в вакуумных индукционных и дуговых печах, по сравнению с металлом открытой плавки, более высокая пластичность, что улучшает условия их обработки давлением и увеличивает выход годного. Кроме того, выплавка в вакууме позволяет несколько повысить содержание титана и алюминия в сплавах, что обеспечит более высокие показатели длительной прочности при рабочих температурах.

Вакуумно-дуговой переплав жаропрочных сплавов обеспечивает получение металла с плотной макроструктурой и минимальной ликвацией. Так вакуумно-дуговой переплав сплава марки ЭИ437Б обеспечивает высокую однородность механических свойств заготовки и готовых изделий и на 15–20 % увеличивает период до разрушения при рабочих температурах. В этом сплаве разница значений механических свойств при комнатной температуре образцов, отобранных от обода и ступицы диска, изготовленного из металла открытой дуговой плавки, достигает по прочност-

ным характеристикам 7–10 %, а по характеристикам пластичности – 30–40 %.

При использовании металла вакуумно-дуговой плавки (ВДП) вышеупомянутой разницы не обнаружено (кроме ударной вязкости, где разность достигает 6 %).

Повышение технологической пластичности жаропрочных сплавов при ВДП, что характеризуется существенным увеличением значений ударной вязкости при комнатной и высокой (до 1000–1200 °С) температурах, позволило усовершенствовать технологию производства заготовок дисков турбин и заменить ковку более экономичным процессом – штамповкой.

Жаропрочные сплавы, получаемые методом ВДП, по сравнению со сплавами открытой плавки, отличаются более однородной структурой, минимальной степенью развития ликвационной неоднородности и равномерным распределением мелких неметаллических включений. Уровень характеристик пластичности при температурах горячей деформации и рабочих температурах металла ВДП более высокий, чем после открытой плавки, но ниже, чем у металла вакуумно-индукционной плавки (ВИП).

Радикальным средством предотвращения образования околошовных строчечных трещин является повышение чистоты сталей и сплавов в отношении неметаллических включений. Эффективным средством борьбы с околошовными строчечными, а также и горячими трещинами в основном металле является электрошлаковый переплав. В этом отношении электрошлаковый переплав превосходит

вакуумно-дуговой переплав, который не позволяет полностью избавиться от строчечного скопления неметаллических включений.

У сплавов, полученных электрошлаковым переплавом (ЭШП), также однородная структура с минимальной степенью карбидной неоднородности. Способ ЭШП обеспечивает получение большей технологической пластичности по сравнению с ВДП и ВИП, но характеристики пластичности сплавов, полученных ЭШП, при рабочих температурах ниже, чем сплавов, полученных способами ВДП и ВИП.

Способ ЭШП не гарантирует получения стабильных результатов по длительной прочности в результате некоторого угара титана и алюминия.

В случае производства жаропрочных сплавов на никелевой основе (ЭИ437БУ, ЭИ787 и ЗИ698) для дисков и других крупногабаритных изделий в качестве основного метода рекомендуется ВДП, для производства же жаропрочных сплавов для лопаток и других деталей небольшого сечения – ВИП.

2.8.2.2. Выплавка жаропрочных сталей и сплавов в вакууме

В последние годы широко применяется выплавка разновидностей многих жаропрочных сталей и сплавов в вакууме. В настоящее время в промышленности применяют два метода плавки в вакууме: в индукционных и дуговых печах с расходуемым электродом. Существует еще и третий метод – обычной плавки с дегазацией в вакууме, т.е. при

котором разливку выплавленного в обычной печи металла производят в вакууме.

Наибольшее распространение получил второй способ (с расходуемым электродом). При выплавке сплава по этому способу удается понизить содержание газов в металле и обеспечить более равномерное распределение карбидных и нитридных включений вследствие особенностей непрерывной кристаллизации металла при застывании.

Исследования по влиянию различных методов выплавки на свойства отечественных жаропрочных сплавов позволили сделать следующие обобщения [112]:

1. Различные методы выплавки: открытая дуговая плавка, открытая индукционная плавка, вакуумный электродуговой переплав, вакуумный индукционный переплав и электрошлаковый переплав – неоднозначно влияют на свойства жаропрочных сплавов, что зависит от состава сплава исходного материала для выплавки, в т.ч. начальные методы плавки, и способа последующего переплава.

2. Как правило, электродуговой вакуумный переплав не оказывает большого влияния на прочностные свойства сплавов, но повышает их пластичность при кратковременных и длительных испытаниях и высоких температурах. Электродуговой вакуумный переплав повышает технологическую пластичность при температурах горячей обработки сплавов давлением, что имеет большое значение для повышения качества готовых деталей и их однородности.

3. Индукционной вакуумной плавкой получают металл высокого качества при условии подбора оптимального се-

чения слитка. Последнее необходимо для достижения соответствующей кристаллической структуры.

4. Электродуговой вакуумный переплав улучшает качество деталей в отношении устранения ликвационных скоплений, которые распределяются более равномерно.

5. Электрошлаковый переплав повышает технологическую пластичность сплавов на железо-углеродистой основе средней жаропрочности и легированности и мало влияет на свойства высокожаропрочных сплавов.

6. При оценке качества деталей, изготовленных из металла открытых и вакуумных плавок, необходимо учитывать вес или размер слитков, степень горячей деформации, величину зерна или степень разнотерности и строжайше соблюдать режимы горячей обработки давлением и термической обработки.

Только после соблюдения этих условий обработки деталей из жаропрочных сплавов можно получить преимущества от применения того или иного метода выплавки сплава. Исходный материал (расходуемый электрод) должен быть достаточно чистым от примесей и плотным при выплавке его открытым способом в электродуговой печи. Лучшие результаты в отношении удаления газов получаются при выплавке в индукционной вакуумной печи.

2.8.2.3. Никелевые и железные самофлюсующиеся сплавы для покрытий

Никелевые сплавы Ni-B-Si и Ni-Cr-B-Si-Cu, железные самофлюсующиеся сплавы на железной основе и ещё самофлюсующаяся оловянисто-никелевая бронза Cu-Sn-Ni-B-Si

используются для детонационного, газопламенного, плазменного, высокоскоростного напыления и газопорошковой, лазерной, электроискровой, индукционной наплавки покрытий, а также плазменного напыления-наплавки [114].

Самофлюсующиеся никелевые сплавы Ni-B-Si и Ni-Cr-B-Si-C

Самофлюсующиеся никелевые сплавы на никелевой основе с легирующими компонентами Si, Cr, B и C используются для напыления и наплавки покрытий, стойких против коррозии, к *изнашиванию трением и абразивными частицами*. Покрытия устойчивы против газовой коррозии вплоть до температур 700–850 °С, стойки в пресной и морской воде, солевых растворах, нефтесодержащих средах, аммиаке и в др. агрессивных средах. Не стойки или слабостойки в растворах минеральных кислот. Сплавы плавятся в диапазоне температур, характерном для материалов с эвтектикой в структуре. Основная структурная фаза покрытий из сплавов: γ' твердый пересыщенный раствор на основе никеля; упрочняющие фазы: бориды хрома и никеля переменного состава, карбиды хрома типа $Cr_{23}C_6$ и карбобориды хрома; в порошках с повышенным содержанием углерода дополнительно присутствуют частицы более прочного карбида Cr_7C_3 . Твердость и износостойкость покрытий увеличивается по мере увеличения в никелевых сплавах содержания хрома, бора, кремния и углерода. Бор и кремний образуют с никелем легкоплавкие эвтектики с температурой плавления 950–1080 °С, а еще восстанавливают окисные пленки на поверхности подложки с самофлюсованием бо-

росиликатных шлаков в присутствии жидкой фазы и улучшают смачиваемость подложки жидким металлом.

Адгезия, когезия и сопротивление изнашиванию покрытий из сплавов одинакового состава при сухом трении и абразивном воздействии, как правило, повышается с увеличением плотности (снижении пористости) покрытия. Пористость неоплавленных плазменных покрытий из самофлюсующихся сплавов может достигать 10–12 %, газопламенных до 20 %. Снижение пористости покрытий и, как следствие, увеличение прочности в 5–10 раз достигается оплавлением покрытия, которое производится либо одновременно с напылением при плазменной наплавке (РТА процесс) или при послойном нанесении покрытия методом газопорошковой наплавки, путем чередования процесса напыления слоев с их оплавлением. Оплавление напыленных покрытий производится также газопламенной горелкой, пламенем плазмотрона, нагревом в печи или токами высокой частоты. Детонационные покрытия, благодаря высокой плотности (пористость, как правило, менее 1 %), не требуют оплавления после напыления. Влияние пористости на качество и работоспособность покрытий не является однозначным. В сопряженных поверхностях в условиях полусухого трения оптимальная пористость, получаемая, например, при плазменном напылении без оплавления, может способствовать наименьшему износу узла трения. Поры, аккумулируя смазку, предотвращают заедание сопряженных поверхностей.

Дилатометрические исследования напыленных покрытий из базовых сплавов НХ13СР, НХ15СР2, НХ16СР3, НХ17СР4 показывают отсутствие в них фазовых превращений при охлаждении в диапазоне температур 20–960 °С. Поэтому фазовые превращения, протекающее в системе железо–углерод с изменением объема создает опасность растрескивания покрытия на стальных и чугуновых подложках при охлаждении. В связи с этим, охлаждение изделий с нанесенным покрытием из самофлюсующихся сплавов рекомендуется проводить в замедленном темпе. Интервал рекомендуемых скоростей охлаждения составляет, например, для стали 10 – менее 100 °С/с, для стали 45 – не более 35 °С/с, для стали 70 – менее 5 °С/с.

К общим характеристикам Ni-Cr-B-Si-C сплавов относится также свойство сохранять твердость и сопротивление абразивному изнашиванию после отпуска с нагревом до 600°С. Твердость же сплавов при повышенных температурах («горячая» твердость), например, при 650 °С может составить 50–70 % от измеренной при температуре 20 °С.

Область применения порошков из никелевых сплавов: износостойкие покрытия на деталях металлургического, горно-нефтедобывающего, энергетического, стекольного и химического оборудования, штампового и прессового инструмента, деталях автомобильного, железнодорожного и судового транспорта, газоперекачивающих установок, сельскохозяйственной техники и др. Сплавы применяются также для получения смесей с другими материалами для покры-

тий: карбидами, интерметаллидами и другими материалами.

Самофлюсующиеся сплавы на железной основе
и самофлюсующаяся оловянисто-никелевая
бронза Cu-Sn-Ni-B-Si

Высокоуглеродистые сплавы ПР-Х4ГСР, легированные ванадием, хромом и марганцем, железо-никель-хромовый сплав ПГ-Ж14 и среднеуглеродистые – сплавами с эвтектическим составом – основные представители самофлюсующихся сплавов на железной основе. Защитное покрытие из высокоуглеродистого сплава ПР-Х4ГСР характеризуется повышенной твердостью и высокой стойкостью к абразивному изнашиванию в водной среде, эвтектические сплавы – стойкостью к изнашиванию трением при больших скоростях скольжения. Самофлюсующаяся оловянисто-никелевая бронза Cu-Sn-Ni-B-Si – материал для создания износостойких покрытий на изделиях из меди, медных сплавов и стали.

Самофлюсующиеся сплавы на железной основе (ПР-Х4ГСР, ПГ-Ж14, ПР-Х11Г4СР, ПР-Н19Г10СР, ПР-Н9Г4СР) и сплавы на медной и никелевой основе (ПР-БрОл8НСР, ПР-НД42СР и др.) производятся распылением расплава газом. Полученные полидисперсные порошки подвергаются рассеву на узкие по размерам частиц фракции для различных технологий напыления и наплавки покрытий: детонационного и сверхзвукового напыления, газопорошковой наплавки, газопламенного и плазменного напыления, лазерной и электроискровой наплавки, плазменной и индукционной наплавки.

Характеристики и области применения некоторых марок порошковых сплавов приведены в таблице 2.18 [114].

Таблица 2.18 – Характеристики и области применения порошковых сплавов на никелевой и железной основе

Марка сплава	Свойства покрытий	Основные области применения
Сплавы на никелевой основе		
ПР-НД42СР	Стойкость к коррозии, истиранию, удару, обрабатываемость отличная. Низкий коэффициент трения $f = 0,052-0,07$	Восстановление размеров, заделка трещин, раковин на деталях и корпусных изделиях из чугуна. Применяется при ремонте корпусных и др. деталей транспортных машин
ПР-НД42СР, ПР-НХ9С3Р2	Стойкость к удару, высокое сопротивление абразивному и эрозионному износу, коррозии в агрессивных средах	Износостойкие, антизадириные покрытия на стали и чугуне. Применение – детали транспорта
ПГ-АН9	Материал по свойствам аналогичен НХ16СР3. Сравнительно меньшая $T_{пл}$ и низкий коэффициент трения в парах с алюминиевым сплавом АСМ (Al-Sb-Mg) и антифрикционной бронзой типа Cu-Sn-Pb	Применение – детали автомобилей. В качестве подслоя используется композиционный порошок ПГ-Ю-5Н. Износостойкие покрытия на деталях из чугуна
Сплавы на железной основе		
ПС-Х4ГСР	Высокое сопротивление абразивному и гидроабразивному износу. Сплав образует плотные твердые покрытия при газопорошковой и плазменной наплавке	Защита оборудования, деталей дорожной техники от абразивного и гидроабразивного изнашивания
ПГ-Ж14	Новый самофлюсующийся сплав на основе Fe-Ni-твердого раствора. Образует плотные, стойкие к удару покрытия	Износостойкие средней твердости покрытия на стали и чугуне. Применение – детали транспорта

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте электросталеплавильный способ производства стали.
2. Охарактеризуйте электродуговой способ производства стали.
3. Охарактеризуйте индукционный способ производства стали.
4. Назовите технологии особовысококачественных сталей и сплавов.
5. В чем заключается технология электрошлакового переплава?
6. В чем заключается технология вакуумно-дугового переплава?
7. В чем заключается технология комбинированной выплавки нержавеющей стали?
8. Охарактеризуйте современные подходы производственного процесса выплавки нержавеющей стали.
9. Охарактеризуйте современные подходы производственного процесса выплавки подшипниковой стали.
10. Какие особенности выплавки алюминиевых сплавов?
11. Назовите особенности применения редкоземельных металлов в металлургическом производстве.

Часть 3. ОСНОВЫ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Основные виды, назначение микролегирования и модифицирования стали и сплавов

Анализ современного состояния металлургических технологий показывает, что до настоящего времени в металлургии в малой степени используются огромные возможности, заключенные в процессах микролегирования и модифицирования сталей и сплавов. В самом деле, трудно найти более экономически выгодные технологические операции, дающие при малых затратах большой экономический эффект. Разница между этими процессами заключается в следующем [117]:

- микролегирование предусматривает изменение характера межчастичного взаимодействия в жидких и твердых сплавах и сталях;

- модифицирование предусматривает воздействие на структуру готовых сталей и сплавов в отношении измельчения первичных и вторичных зерен и кристаллохимических особенностей их расположения по объему литого и деформированного металла.

Традиционный путь достижения необходимо-требуемого комплекса свойств современной техники к конструкционным материалам, а именно – сталям и сплавам чёрных и цветных металлов, посредством объёмного легирования значительными количествами остро дефицитных элемен-

тов, а именно – никеля, хрома, молибдена из-за дефицита этих легирующих веществ и их высокой стоимости не позволяет эффективно решать необходимые проблемы повышения требований к основным показателям качества стали массового назначения – прочности и вязкости, а также хладостойкость металла.

Особенно сильное влияние в процессах микролегирования и модифицирования сталей и сплавов оказывают малые добавки на свойства сталей и сплавов, что связано с таким важнейшим видом полумикроскопических неоднородностей, как межкристаллитные сочленения (границы зерен) в поликристаллических телах. Атомы, расположенные в сочленении двух смежных кристаллитов, хотя и одной и той же фазы, но различной ориентации, испытывая одновременное влияние решеток обоих кристаллитов, не могут занимать положения, соответствующие узлам какой-либо одной из этих решеток. Следовательно, занимаемые ими положения не являются узлами равновесной решетки, которым соответствует минимум энергии межатомного взаимодействия, т.е. межкристаллитные сочленения представляют собой зону сильных искажений (ЗСИ) решетки.

В ЗСИ кристаллической решётки локализуется избыточная энергия по сравнению с эквивалентным количеством атомов в неискаженной решетке объема кристаллита. Избыточная энергия в межкристаллитном сочленении может быть понижена посредством замещения атомов растворителя чужеродными атомами микролегирующих или модифицирующих добавок. Чаще всего в качестве таких добавок

используются горофильные элементы, при этом примеси, принимаемые традиционно за вредные, например, мышьяк, сурьма и другие, могут играть положительную роль в формировании необходимой структуры и свойств выплавляемых сталей и сплавов [118 и др.].

Вопросы микролегирования и модифицирования металлов и сплавов в жидком состоянии невозможно рассматривать без учета влияния модифицирующих элементов на структуру расплава при подборе составов для микролегирования и модифицирования, многообразие которых сведено П.А. Ребиндером к двум основным группам: элементы или их соединения – поверхностноактивные модификаторы, способные адсорбироваться на поверхности кристаллитов, и элементы или их соединения, которые образуют в расплаве высокодисперсную смесь. Частицы этой высокодисперсной взвеси служат зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Для металлических расплавов такими добавками могут быть тугоплавкие металлы или соединения, частицы которых находятся во взвешенном состоянии. Например, для получения мелкозернистой структуры стали в жидкий металл вводят (или стараются создать необходимые условия для образования их внутри металла) тугоплавкие соединения ряда элементов: титана, ванадия, бора, алюминия, циркония, ниобия, служащие центрами кристаллизации.

Модель, реализующая научный подход к выбору микролегирующих добавок, обладает основной отличительной особенностью вытекающего из неё способа расче-

та роли структурно чувствительных легирующих элементов, проявляющейся, главным образом, в твердом состоянии в результате образования растворов внедрения или замещения; воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, размер, форму и распределение неметаллических включений, строение границ зерен, тонкую структуру; нейтрализации влияния вредных примесей [118–119].

Процессы микролегирования и модифицирования отличаются механизмом влияния на структуру и свойства стали и сплавов как в части роли малых добавок, так и протекании реализуемых процессов, нередко взаимно совмещаемых, в т.ч. с раскислением, дегазацией и обработкой синтетическим шлаком. При *раскислении* легирующие элементы (ЛЭ) взаимодействуют с кислородом, связывая и ударяя его из раствора, т.е. ЛЭ действуют в жидком состоянии. При *рафинировании* легирующие элементы очищают сплав от вредных примесей (кислорода, серы, фосфора), уменьшая количество неметаллических включений, снижая зональную и дендритную ликвацию, т.е. ЛЭ действуют в расплавах. При *модифицировании* легирующие элементы воздействуют на морфологию первичных кристаллов и степень дисперсности первичных кристаллических фаз, т.е. роль ЛЭ проявляется в процессе кристаллизации. Наконец, при *микролегировании* роль легирующих элементов проявляется главным образом в твердом состоянии в результате образования растворов внедрения или замещения; воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, размер, форму и распределение неметаллических включений,

строение границ зерен, тонкую структуру; нейтрализации влияния вредных примесей. Микролегирование применяется как на поверхности, так и по объёму. Если микролегирование осуществляется по поверхности, то оно называется имплантацией. Отличия процесса микролегирования от процесса легирования: малое количество вводимых добавок; некоторые технологические особенности [119].

Установлены два типа воздействия модификаторов (рисунок 3.1) на структуру [155]:

– монотонное измельчение зерна с повышением содержания модификатора. При очень малых концентрациях влияние модификатора незначительно, а при концентрациях более 0,2–0,6 % оно стабилизируется, поэтому обычно содержание модификаторов составляет 0,1–0,3 %;

– немонотонное измельчение зерна с областью оптимальной концентрации 0,01–0,1 %, превышение которой приводит к увеличению размера зерна.

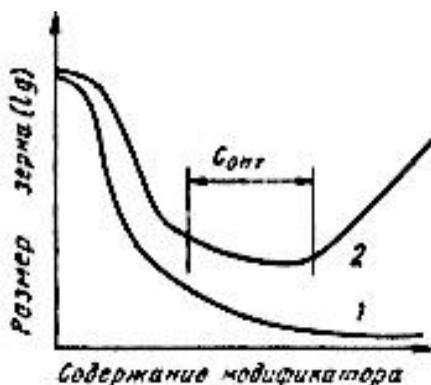


Рисунок 3.1 – Схема влияния содержания модификатора на величину макрозерна сплава [155]:

1 – монотонное и 2 – немонотонное измельчение зерна

Вариант монотонного уменьшения размера зерна с повышением концентрации модификатора характерен для нерастворимых примесей-катализаторов (например, титан в алюминии), а вариант немонотонного измельчения зерна для – поверхностно-активных растворимых примесей (в цинке магний, например). Воздействие модификаторов на отдельные структурные составляющие сплава схематически изображено на рисунке 3.2 и в таблице 3.1.

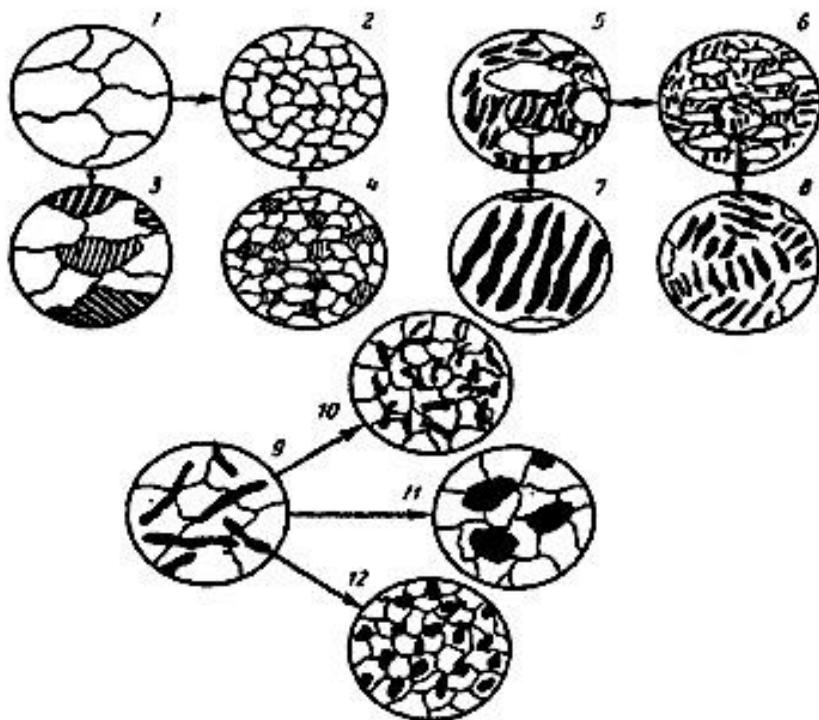


Рисунок 3.2 – Влияние модификаторов на структурные составляющие сплавов [155]

Таблица 3.1 – Результаты воздействия модификаторов на структуру [155]

Тип сплава	Результат	Структуры (рисунок 3.2)
Сплавы – твёрдые растворы (углеродистые стали с ферритно-перлитной структурой)	Измельчение первичного зерна	1, 2
= " =	Фазовая перекристаллизация	1, 3
= " =	Измельчение вторичного зерна после фазовой перекристаллизации	1, 2, 4
Сплавы с первичными выделениями и эвтектикой (серый и высокопрочный чугуны)	Измельчение обоих структурных составляющих	5, 6
= " =	Крупнокристаллическая эвтектика	7
= " =	Тонкопластинчатая эвтектика с очень короткими пластинами	8
= " =	Измельчение отдельных крупных структурных составляющих	9, 10
= " =	Коагуляция и сфероидизация структурных составляющих	11, 12

Установлено, что добавка 0,08 % бора в сталь Х15Н25Л уменьшает размер макрозерна с 9 до 2 мм.

Наряду с понятием «модификаторы» существует обратное понятие «демодификаторы» – добавки, повышаю-

щий размер зерна. Они увеличивают работу образования зародыша, задерживают его образование и понижают вероятность возникновения центра кристаллизации. К модификаторам относятся: висмут, свинец, сурьма – для чугуна; сера и углерод – для магнитных сплавов системы Fe-Ni-Co-Al-Cu-Ti (увеличивают размеры столбчатых кристаллов).

Модифицирование повышает механические свойства отливок и слитков (таблица 3.2). Было установлено, что в чугуне и силумине положительный эффект от действия модификаторов особенно сильно отражается на пластических характеристиках литого металла.

Таблица 3.2 – Результаты воздействия модификаторов на механические свойства [155]

Металл (сплав)	Результат воздействия на свойства
Чугун с шаровидным графитом сравнительно с серым чугуном с пластинчатым графитом	Увеличение предела прочности на растяжение в 2–4 раза, а удлинения в десятки раз
Сталь	Повышение прочности на 25–30 %, износостойкости на 15–50 %, жаропрочности до 45 %, пластичности, ударной вязкости
Силумин	Увеличение предела прочности на растяжение в 1,14–1,55 раза и относительного удлинения в 2,2–6,5 раз

3.2. Основные концепции микролегирования и модифицирования чугуна

Развитию технологий и машиностроительного производства сопутствует повышение требований по свойствам к

используемым материалам. В частности, к высокопрочному чугуна, как одному из наиболее распространенных и дешевых литейных сплавов. Одним из основных путей повышения качества чугуна является модифицирование, которое позволяет в широких пределах регулировать процесс структурообразования при затвердевании отливки [120–121].

Эффективность модифицирования и микролегирования можно значительно расширить, применяя сложные модификаторы: составные и комплексные [127]. Составные модификаторы получают из обычных однотипных модификаторов. Комплексные включают в себя добавки, проявляющие различное по характеру влияние на кристаллизацию чугуна. Использование составных модификаторов позволяет улучшить модифицирующий эффект единичных модификаторов, так как повышается уровень графитизации чугуна, который определяется характером зародышевой фазы в расплаве. Сложные по составу модификаторы эффективнее уменьшают отбел, измельчают эвтектическое зерно, улучшают механические свойства чугуна. Эффект модифицирования графитизирующими добавками зависит от склонности исходного расплава к переохлаждению. Так, при увеличении перегрева и выдержки жидкого чугуна число зародышей уменьшается, что ведет к увеличению переохлаждения. При увеличении скорости охлаждения отливки увеличивается переохлаждение и число зародышей графита [128].

Технология модифицирования высокопрочного чугуна является контролируемым процессом, позволяющим це-

ленаправленно изменять микроструктуру и улучшать его механические свойства. Эффективность модифицирования чугунов определяют следующие факторы [122]:

- количество, химический состав модифицирующих добавок, а также последовательность их введения;
- состав шихтовых материалов и технология их переплава;
- итоговый химический состав выплавленного чугуна;
- технология заливки деталей;
- условия кристаллизации чугуна в отливке.

В общем случае, можно выделить следующие группы модификаторов:

- графитизирующие;
- стабилизирующие;
- сфероидизирующие.

Графитизирующая группа модификаторов способствует графитизации чугуна в процессе эвтектического превращения через образование дополнительных центров кристаллизации графита. С увеличением их числа снижается переохладение расплава перед затвердеванием эвтектики, что способствует предотвращению отбела [123–124].

Стабилизирующие элементы, входящие в состав модификатора, не оказывают влияния на процесс образования и роста графита при кристаллизации. Их вводят с целью сохранения цементита ниже температуры эвтектического превращения, что способствует увеличению количества перлита в структуре отливок, и как следствие, повышению комплекса механических свойств. Положительный эффект

от введения стабилизирующих модификаторов связан и с их способностью приближать форму графита к шаровидной.

Название «сфероидизирующие модификаторы» говорит само за себя. Именно эти модификаторы обеспечивают формирование глобулярного графита, поэтому являются необходимой частью в составе модификаторов, используемых при получении высокопрочных чугунов.

В большинстве случаев в практике литейного производства используют комплексные модификаторы, в состав которых входят магний, кремний, литий, алюминий, кальций, марганец, бериллий, церий, иттрий и другие редкоземельные металлы (РЗМ) [125].

В качестве основы лигатуры обычно используют никель, медь, кремний или кальций. К составу лигатур предъявляется целый комплекс требований, среди которых можно выделить следующие [122]:

- высокая модифицирующая способность при сравнительно малых дозах модификатора;
- регламентируемая плотность лигатуры, обеспечивающая ее высокую степень усвоения при сравнительно простых методах ввода в расплав;
- минимальное дымовыделение и предотвращение пироэффектов при введении лигатур;
- регламентируемая «живучесть» модификатора, обеспечивающая достижение модифицирующего эффекта непосредственно в готовой отливке в максимальной степени.

Комплексные сфероидизирующие модификаторы предназначены для получения отливок из высокопрочного

чугуна и модифицирования стали. Ковшовое модифицирование предполагает использование модификаторов с высоким содержанием магния. Внутриформенное модифицирование проводят модификаторами с пониженным содержанием магния и редкоземельных металлов, чтобы уменьшить вероятность образования усадочных дефектов в отливках. Например, модификатор ФСМгбЛа, в составе которого только лантан представляет редкоземельные элементы, показывает хорошие результаты по минимизации вероятности образования усадочных, газовых и поверхностных дефектов.

Модификаторы с минимальным содержанием магния используют для уменьшения испарения магния и устранения пирозффекта. Однако в этом случае необходимо увеличить модифицирующую способность присадок и снизить выгорание магния, что обеспечивается повышенным содержанием кальция и редкоземельных элементов в их составе [126].

Модификатор ФСМгбЛа для ковшевых обработок высокопрочного чугуна [122]:

- увеличивает количество включений графита и степень их шаровидности;
- снижает склонность чугуна к отбелу;
- минимизирует усадку в отливках;
- снижает себестоимость литья;
- обеспечивает стабильное производство высококачественного литья.

Большинство представленных в настоящее время на рынке модификаторов типа ФСМг содержат в своем составе РЗМ в виде мишметалла. Мишметалл, как правило, представляет собой смесь РЗМ, состоящую из 50 % церия, от 20 до 25 % лантана и небольшие количества неодима, празеодима и других редкоземельных элементов.

Широко известны случаи эффективного использования других редкоземельных элементов для ряда специальных способов обработки высокопрочного чугуна. Так, например, модификатор ФСМгбЛа, используемый для внутриформенного модифицирования, известен во всем мире как материал с жестко контролируемым химическим и фракционным составом, обеспечивая тем самым стабильные результаты обработки чугуна. Использование лантана в качестве источника РЗМ в ФСМг имеет еще одно преимущество при проведении ковшевых обработок высокопрочного чугуна или при «модифицировании в потоке», а именно: контроль над усадкой в отливках. Эффект от ввода лантаносодержащего модификатора типа ФСМг по сравнению с ФСМг без РЗМ представлен на фотографии микроструктур отливки толщиной 5 мм (рисунок 3.3 [122]).

При модифицировании чугунов с высоким углеродным эквивалентом C_{Σ} методы модифицирования с использованием составных и комплексных модификаторов малоэффективны. Небольшие добавки таких легирующих элементов, как Cr, Mn, Mg, Sb и др. поверхностно-активных элементов (ПАЭ) совместно с графитизирующими модификаторами могут создавать условия для регулирования

структуры и свойств чугуна с высоким C_3 , а именно – такого глубокого переохлаждения сплава, что он кристаллизуется мелкозернистым, при этом расширяются возможности регулирования структуры и повышения механических свойств чугуна [127].

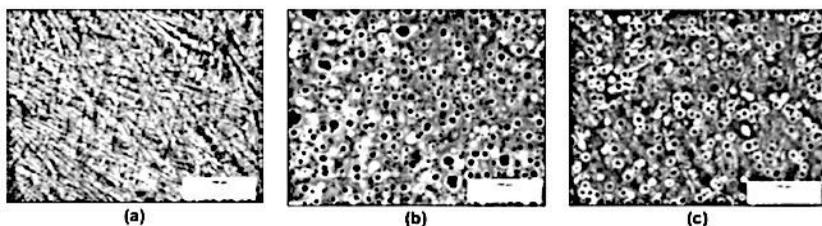


Рисунок 3.3 – Микроструктура обработанного разными марками ФСМг чугуна с различным содержанием лантана в отливке толщиной 5 мм [122]:
(а) ФСМг без РЗМ, (б) ФСМг с 0,5 % La,
(с) ФСМг с 1,0 % мишметалла

При комплексном модифицировании чугуна сильнодействующими графитизирующими присадками с антиграфитизирующими микролегирующими добавками взаимно усиливаются положительные эффекты модифицирования чугунов с высоким углеродным эквивалентом C_3 [128]. ПАЭ обладают отбеливающим действием по отношению к графитной фазе, что проявляется в осаждении этих элементов на поверхности графитных включений и их блокированием. В результате центры графитизации дезактивируются и не перерастают в зародыши сверхкритического размера. Одновременно эти элементы препятствуют их растворению в расплаве, в результате чего происходит их консервация. Центры кристаллизации графита освобождаются от адсор-

бированного слоя атомов (ионов) ПАЭ при вводе в чугуны графитизирующих модификаторов.

Влияние различных модифицирующих и микролегирующих элементов на структуру и свойства чугунов обнаруживает усиливающие и подавляющие их возможности [128]. *Кальций и барий* образуют в чугуне устойчивые соединения с кислородом, серой, азотом и водородом. Они химически очень активны, не образуют соединений с железом и устойчивыми карбидами, но обладают повышенной сорбционной склонностью [129]. Они широко используются для рафинирования и модифицирования чугуна. Данные элементы очень часто вводятся в состав комплексных модификаторов типа Fe–Si – Mg–Ba. Наличие редкоземельных металлов (РЗМ) позволяет не только снизить содержание магния в комплексном модификаторе и нейтрализовать, вредное действие демодифицирующих элементов, но так же увеличивает продолжительность сохранения в чугуне при его выдержке в ковше графита шаровидной формы. Наличие кальция более 2,5 % в составе комплексного модификатора типа Fe–Si – Mg–Ba также вызывает повышение графитизирующей способности. Число графитных включений резко возрастает, что уменьшает усадочные дефекты и повышает выход годного [130].

Хром способствует значительному уменьшению количества графитовых включений и их измельчению, увеличению отбела. При содержании до 1 % хром стабилизирует цементит и измельчает перлит в чугуне, повышая его прочность [131]. Для подавления сильного карбидообразую-

щего действия хрома вместе с ним в расплав вводят никель в соотношении Ni:Cr = 1:2. Растворение хрома в феррите практически не вызывает искажения кристаллической решетки и не снижает пластичность чугуна, так как кристаллические параметры и атомные радиусы хрома и α -Fe практически равны. Присадка хрома повышает твердость чугуна не только за счет увеличения количества карбидов, но и в результате увеличения твердости феррита [132].

Молибден способствует повышению временного сопротивления чугуна на 40–70 Мпа при содержании 0,5–0,6 %, а также увеличивает его прокаливаемость. При повышенных температурах влияние молибдена на прочность чугуна проявляется более заметно. При температуре 6000 °С чугун, легированный 0,78 % молибдена, имеет в два раза более высокие показатели прочности, чем нелегированный [133]. При содержании 0,2–0,5 % молибдена несколько повышается износостойкость чугуна без проявления отбела [134].

Марганец повышает растворимость углерода в аустените, тем самым способствуя уменьшению количества графита. Марганец повышает количество перлита в матрице чугуна, что снижает его пластичность и вязкость, но повышает прочность и твердость. Он увеличивает прокаливаемость чугуна и его склонность к отбелу при содержании более 0,5 %. Марганец в количестве 1,2 % полностью подавляет формирование феррита в тонких частях отливок, охлаждаемых со скоростью 0,25–1,3 °С/с [135]. Марганец образует с серой прочный сульфид, который устраняет красно-

ломкость деталей. При этом необходимое для связывания серы количество марганца рассчитывается из соотношения $\%Mn / \%S = 4-5$ [136].

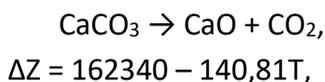
Ванадий способствует измельчению графитовых пластин, завихрению их ориентации. При содержании более 0,12 % ванадий вызывает образование междендритного графита и, в целом, уменьшение его количества [137]. Отбеливающее действие ванадия вдвое сильнее графитизирующего воздействия кремния. При введении 0,15–0,25 % V резко увеличивается количество перлита и его дисперсность в металлической основе, измельчаются пластинки графита, что значительно увеличивает прочность чугуна. При содержании более 0,5 % V в структуре появляются крупные включения цементита, значительно снижающего механические свойства чугуна [138]. При этом ванадий способствует повышению структурной стабильности чугуна при высоких температурах. Повышение эффективности происходит при вводе в исходный расплав чугуна кремнистых модификаторов, содержащих такие активные элементы, как кальций, стронций, барий, PЗМ, последние вступают в реакцию с компонентами чугуна и образуют оксиды, сульфиды и карбиды.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия, например, бария при температурах расплава, показывает наибольшее сродство бария к кислороду, затем к сере и далее к углероду [139]. Графитизирующий эффект активных элементов очевидно связан с тем, что после введения в жидкий чугун частиц ферросплава, по мере их рас-

творения в непосредственной близости, образуются локальные зоны расплава с повышенным содержанием кремния и пониженным кислородом. Это стимулирует в этих микрообъемах активацию имеющихся и самопроизвольное зарождение новых зародышей, на основе которых при последующей эвтектической кристаллизации образуется вермикулярный графит (ВГ).

Для реализации комплексного модифицирования чугуна предложены модификаторы на основе карбонатов бария, стронция и кальция. При вводе в исходный расплав группы карбонатов будет идти реакция диссоциации. Например, при использовании карбоната кальция CaCO_3 в жидком металле происходит термическая диссоциация с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 [128].

Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции



где ΔZ – изменение изобарно-изотермического потенциала; Дж / моль; T – температура, К.

Графитизирующий эффект рассмотренных карбонатов бария BaCO_3 , стронция SrCO_3 и кальция CaCO_3 , очевидно, связан с тем, что после введения в жидкий чугун в результате диссоциации карбонатов идет эффективная обработка металла с образованием соответственно локальных зон расплава с изменившейся концентрацией кремния и

кислорода, что стимулирует в этих зонах активизацию образования графитовых включений [128].

Микролегирование является мощным фактором, влияющим на изменение условий кристаллизации, строение пограничных зон и объема зерна, получение однородной структуры и повышение физико-механических свойств.

Микролегирование высокохромистых чугунов (ЧХ16) ванадием и молибденом отдельно или в комплексных добавках в количестве по 0,1 % каждого элемента приводит к получению мелкозернистой структуры с равномерным распределением составляющих. Ввод 0,1–0,25 % V и от 0,1 до 0,3 % Mo размельчает структуру ледебурита и повышает износостойкость и ударопрочность отливок.

Дополнительное микролегирование ванадием и молибденом низкохромистого чугуна (Cr – 3,0–5,0 %) позволяет получить в его структуре эвтектическую составляющую на базе карбидов Me_3C_3 , т.к. ванадий растворяется в карбидах и значительно снижает их скорость растворения в процессе перлитно-эвтектической реакции. Такие карбиды обладают аномально высокой пластичностью при нормальной температуре, они могут деформироваться и фрагментироваться под действием нагрузки без трещинообразования. Наблюдаемый эффект позволяет значительно увеличить прочностные характеристики чугуна.

Расширение спектра модифицирующих и микролегирующих элементов и установление их влияния на расплав в различных соотношениях является, в итоге, одной из важных задач при металлургической обработке расплавов. Та-

кие рекомендации можно брать за основу при разработке технологий модифицирования и микролегирования [128].

Графитизированные чугуны в автомобилестроении

Для изготовления большой номенклатуры деталей двигателя, шасси и других узлов автомобилей широко применяются графитизированные чугуны. Однако их качество не всегда удовлетворяет всё возрастающим требованиям в условиях острой конкурентной борьбы в современном мировом автомобилестроении [140]. Производство деталей автомобилестроения из чугуна имеет свою специфику, обусловленную как широким диапазоном выпускаемой номенклатуры различных габаритов, конструктивных особенностей, так и использованием различных марок чугуна. При этом в связи с ростом и ужесточением требований к надежности и ресурсу деталей автомобиля основной проблемой для существующих типов и марок графитизированных чугунов является либо их несоответствие требованиям нормативной документации (НД) по структурно-механическим характеристикам, либо, чаще всего, их структурная нестабильность в пределах требуемых нормативных показателей, представленная дефектами макроструктуры – усадочной пористостью, так и микроструктуры – расслоением распределения графита (флотация, дросс), поверхностным и глубинным отбелом (свободный цементит), формированием междендритных распределений графита (ПГр8 и ПГр9), нарушением сфероидальности графита в высокопрочном чугуне, неоднородным распределением вермикулитного

графита (особенно в длинномерных деталях), снижением термостабильности перлита, приводящим к нестабильности их свойств. Критерием стабильности структуры и свойств является достижение их требуемых показателей, как в пределах одной отливки, так и в отливках одной партии. Так как чугуны являются важным литейным конструкционным материалом, технология их получения вносит основной вклад в формирование параметров рациональной структуры и уровня свойств и их стабильности в автомобильных литых деталях. Под рациональной понимается структура, обеспечивающая требуемые свойства при наименьших затратах.

Применение традиционных мероприятий по повышению качества отливок, реализуемых в большинстве предприятий, подразумевает проведение работ, направленных, прежде всего, на получение требуемого НД уровня механических свойств, максимального снижения уровня самых разнообразных дефектов макро- и микроструктуры материала. При этом в ряде случаев отсутствуют требования к получению структуры заданного типа в отливке. В более широком понимании качество отливок все же характеризуется соответствием состава, структуры и свойств материала необходимым нормативным требованиям. В условиях массового производства при изготовлении основной гаммы деталей из чугуна имеет место тенденция к унифицированию материала. Такой подход оправдан ввиду удобства обработки технологии изготовления отливок. Однако в этом случае коэффициент запаса прочности для некоторых деталей будет завышенным, а коэффициент использования матери-

ала – заниженным. Возрастание требований к снижению материалоемкости и затрат при массовом производстве деталей машиностроения также диктуется необходимостью совершенствования и корректировки понятия «качество чугуна в отливках».

В новых экономических и технологических условиях базовое содержание понятия «качество чугуна в отливках» основывается на получении литой структуры чугуна, обеспечивающей комплекс требуемых механических и эксплуатационных свойств, полученных при стабильном технологическом процессе. При этом необходимо рассматривать устойчивость количественных и качественных показателей структурного и фазового состава литого металла, как в условиях наблюдаемых на практике колебаний совокупных параметров технологического процесса получения отливок (химический состав чугуна, модификаторов и лигатур; температура расплава, условия охлаждения, конструктивные параметры отливки, условия ввода модификаторов и др.), так и при ее существенных отклонениях в технологии (перемодифицирование расплава, наследственное влияние структуры шихтовых материалов, в т.ч. некондиционных, повышенный уровень загрязнения и т. д.). Учет экономических требований предполагает получение регламентируемой НД литой структуры отливок, обеспечивающей необходимые свойства при минимальной себестоимости ее получения. При повышении нормативов по эксплуатационному ресурсу и надежности деталей автомобиля обеспечение требуемой литой структуры чугуна может быть обеспечено

за счет использования комплексных технологий модифицирования, микролегирования, термической обработки. Эти технологии избирательны и порой предназначены для получения узкой номенклатуры отливок. Разработка широкой номенклатуры модификаторов, особенности воздействия которых на металл в расплаве в ряде случаев не исследованы, особенно в области структурообразования, и их применение на основе общих рекомендаций чревато серьезными технологическими рисками и финансовыми потерями.

Решение вышеобозначенной проблемы возможно на основе систематизации и обобщения современных научных теорий формирования структуры и свойств чугунов. Получение требуемой литой структуры графитизированных чугунов в автомобилестроении, обеспечивающей достижение повышенного уровня стабильности комплекса их механических и специальных свойств, должно основываться на результатах исследования формирования структуры и свойств этих чугунов при их модифицировании и микролегировании. Использование усовершенствованных на основе полученных результатов существующих и новых универсальных и экономически целесообразных технологий модифицирования и микролегирования не требует полного технического перевооружения литейных цехов при сохранении существующих базовых технологий выплавки чугуна и формообразования отливок, способствующих, в том числе, снижению себестоимости изготовления как уже освоенной, так и новой продукции, что особенно важно в условиях действующего массового производства [140].

На рисунке 3.4 приведена диаграмма причинно-следственных связей (диаграмма Исикавы) комплексного влияния рассматриваемых технологических параметров на получение требуемых структуры и свойств графитизированных конструкционных чугунов.



Рисунок 3.4 – Диаграмма причинно-следственных связей (диаграмма Исикавы) комплексного влияния технологических параметров на структуру и свойства графитизированных конструкционных чугунов

Для объяснения эффекта модифицирования разработано несколько теорий, в т.ч. включая теорию образования карбида кремния, солеобразных карбидов и сульфидов/карбидов («карбидный эффект»). Все они основаны на предположении о том, что в смешанном гетерогенно-

гомогенном механизме зарождения графитной фазы в чугуне, превалирующую роль играет именно гетерогенная графитизация на продуктах акции примесей с Ca, Al, Zr, Sr, Ba, Mg, РЗМ (редкоземельные металлы). Максимальный эффект модифицирования проявляется непосредственно после введения модификатора; продолжительность действия модификатора зависит от его состава и, как правило, очень ограничена, в результате чего эффективность модифицирования со временем значительно снижается. Вследствие малой продолжительности действия модификатора степень переохлаждения в процессе эвтектической кристаллизации возрастает из-за повышения температуры ликвидуса, что способствует появлению отбела во всех типах чугунов (СЧПГ, ЧВГ, ВЧШГ). При этом особенно снижается количество шаровидного и вермикулярного графита, ухудшается его форма, что приводит к снижению механических свойств получаемых отливок.

Основная сложность на пути получения заданной структуры чугуна путём модифицирования и микролегирования заключается в учёте, прежде всего, комбинированного влияния различных технологических параметров на формирование структуры.

С целью получения требуемых показателей структуры и свойств графитизированных чугунов подвергнута изучению эффективность известных и разработанных составов «тяжёлых» лигатур (Cu-Mg-РЗМ, Cu-Ni-Mg-РЗМ, Fe-Ni-Mg-РЗМ, Ni-Mg-РЗМ, Fe-Ni-Cu-Mg-РЗМ и Fe-Si-Cu-Mg-РЗМ в чугунолитейном производстве ОАО «АВТОВАЗ» на примерах

получения отливок «Вал кленчатый» всех моделей из ВЧШГ марки Gb75-50-03 (ст. > 738 МПа, $\delta_5 > 3\%$, НВ 250-302). Исследовано влияние разработанных с использованием базы существующего производственного оборудования без его обновления и принципиального изменения технологически схем ковшевого модифицирования средних (Gb56-40-05 (предел прочности $\sigma_B > 549$ МПа, относительное удлинение при растяжении $\delta_5 \geq 5\%$, НВ 180–250) Gb65-48-05 (значений $\sigma_B \geq 638$ МПа, $\delta_5 \geq 5\%$, НВ 190–280)) и низких марок ВЧШГ (ВЧ50: $\sigma_B \geq 500$ МПа $\delta_5 > 7\%$, НВ 170-220) и ЧВГ (ЧВГ40: $\sigma_B \geq 400$ МПа, $\delta_5 \geq 1\%$, НВ 210–285) на получение требуемых показателей структуры и свойств [140].

С учётом влияния магния (14–17 %) на требуемый диапазон показателей структуры и свойств исследования проводились относительно содержания эффективности для модифицирования ВЧШГ «тяжёлой» лигатуры на чисто медной основе (в объёме 8 плавков по 20 т), а затем – на никелевой и медной новях, разбавленных более дешёвыми элементами (Fe, Si) (в объёме 1 плавки по 20 т). Был установлен конечной расход (0,83 %) «тяжёлой» лигатуры Cu-Mg-PЗМ следующего химического состава: Mg 14–17 %; PЗМ 0,4–0,6 %; Cu – остальное. По сравнению с расходом лигатуры Ni-Mg-PЗМ – 0,45 %, имеющей аналогичное содержание магния и PЗМ, расход лигатуры Cu-Mg-PЗМ выше в 1,85 раза. Однако принимая во внимание в 3-4 раза меньшую стоимость меди, в сравнении с никелем, технология обработки расплава чугуна лигатурой Cu-Mg-PЗМ в 2–5 раза дешевле, чем лигатурой Ni-Mg-PЗМ. Кроме того, назначаемая темпе-

ратура нормализации отливок, полученных с помощью лигатуры Cu-Mg-PЗМ, в среднем на 40 °С ниже 70 °С), чем для получаемых с лигатурой Ni-Mg-PЗМ (910 °С). Нормализация при температуре 870 °С, по сравнению с литым состоянием, позволила получить требуемую величину прочности чугуна (844–903 МПа), сформировать более однородную перлитную структуру, устранила оплавления свободного феррита вокруг графита («бычий глаз»), снизила общее содержание ободного феррита с 5–12 % до 4–5 % без снижения относительного удлинения ($\delta_5 > 3,6$ %) при обеспечении необходимой твёрдости чугуна (НВ 269–298). Таким образом, на основании вышесказанных исследований установлено, что использование экономичной лигатуры Cu-Mg-PЗМ взамен Ni-Mg-PЗМ для получения ВЧШГ обеспечивает формирование рациональной структуры, а количество опытных плавок соответственно подтверждает стабильность не только структуры, но и свойств [140].

При проведении плавки на обогащенном медью возврате собственного производства установлено, что для достижения требуемых показателей механических свойств и параметров кроструктуры отливок, содержание никеля и марганца в расплаве может быть уменьшено. Кроме того, совокупный прирост меди из возврата и лигатуры до концентрации 1 % позволяет полностью скомпенсировать снижение, а затем и полное отсутствие никеля при поддержании содержания марганца в расплаве 0,25–0,35 %. По результатам проведённых исследований лигатуры Cu-Ni-Mg-PЗМ, имеющей химический состав: Ni 25 %; Mg 17,1 %; PЗМ 0,7 %;

Cu – остальное, установлено, что она может быть использована в качестве переходного варианта для плавной, постепенной обработки технологического процесса сфероидизирующего модифицирования при замене лигатуры Ni-Mg-PЗМ на Cu-Mg-PЗМ. Ввиду того, что изначально влияние перехода на «тяжелую» лигатуру с иной металлической основой неизвестно и может вызвать отклонения по структуре и свойствам, предложена пошаговая замена лигатуры Ni-Mg-PЗМ на Cu-Mg-PЗМ при параллельной корректировке химического состава чугуна в печи. Установили, что экономичная лигатура Cu-Ni-Mg-PЗМ, также как и Ni-Mg-PЗМ, но в меньшей степени из-за присутствия никеля, обеспечивает формирование рациональной структуры ВЧШГ. Характеризуемая структура и уровень механических свойств отливок, отобранных от опытной плавки (20 т), подтверждают их стабильность [140].

Исследовано также влияние железа как более дешевой добавки на эффективность работы «тяжелых» лигатур на лигатурах с никелевой основой (Fe-Ni-Mg-PЗМ: Fe 18–22 %; Mg 14–17 %; PЗМ 0,4–0,6 %; Ni – остальное) и медь-никелевой основе (Fe-Ni-Cu-Mg-PЗМ: Fe 18–22 %; Cu – 12 %; Mg 14–17 %; PЗМ 0,4–0,6 %; Ni – остальное). Результаты испытаний показали худшее усвоение магния расплавом чугуна из «тяжелой» лигатуры Fe-Ni-Cu-Mg-PЗМ по сравнению с лигатурой Fe-Ni-Mg-PЗМ. Более низкое усвоение магния, оцениваемое по степени сфероидизации графита (ССГ) в микроструктуре чугуна, из лигатуры Fe-Ni-Cu-Mg-PЗМ (ССГ 40–70 %), по сравнению с Fe-Ni-Mg-PЗМ (ССГ 50–70 %), обу-

словлено ее большей легкоплавкостью. При этом увеличение навески на 20 % не обеспечило улучшения ССГ. Полученные результаты показывают нестабильность усвоения магния из опытных железосодержащих «тяжелых» лигатур, которая объясняется следующим. Магний не растворим в железе, однако при одновременном сплавлении с ним железа и меди (никеля) он образует с ними насыщенные твердые растворы, характеризующиеся низкой температурой плавления, что отрицательно влияет на усвоение из них магния расплавом чугуна. Также следует отметить высокую склонность магния к ликвации: из-за его низкой плотности основное его содержание сосредотачивается в верхних слоях слитка, а нижние слои оказываются обедненными по магнию. В исследованных «тяжёлых» лигатурах железо использовалось для повышения общей температуры плавления сплава за счет образования твердых растворов Fe с Cu и Fe с Ni, имеющих более высокие температуры плавления, чем чистой меди и никеля. Однако, по результатам исследований, ожидаемо-ощутимый положительный эффект «условной тугоплавкости» не выявлен [140].

По результатам апробации «тяжелых» лигатур Fe-Ni-Mg-РЗМ и Fe-Ni-Cu-Mg-РЗМ определено влияние железа на растворимость магния и, на основании полученных результатов при освоении производства «тяжелой» лигатуры «железо-кремний-медь-магний-РЗМ», предложен следующий сбалансированный химический состав лигатуры: Fe 8–11 %, Si 11–14 %, Mg 14–17 %, РЗМ 0,9–1,2 %, Si – остальное. Данная лигатура наиболее экономична из всех «тяжёлых» лига-

тур. В общем случае, железо отрицательно влияет на растворимость магния, вытесняя его из расплава и увеличивая его ликвацию. Однако в указанных пределах железо не оказывает ощутимого влияния на растворимость магния в лигатуре и служит относительно тугоплавкой добавкой, повышающей ее общую температуру плавления. Кремний при данном содержании в лигатуре несколько улучшает усвоение в ней магния, компенсируя его вытеснение железом и служит охрупчивающей добавкой, улучшающей дробление лигатуры. По результатам исследований структуры и свойств отливок (перлитная структура без сплошной толстой ферритной оторочки вокруг графитных включений («бычий» глаз), $\sigma_B = 873$ МПа, $\delta_5 = 6$ %) установили идентичную эффективность лигатур Fe-Si-Cu-Mg-PЗМ и Cu-Mg-PЗМ. На основании выполненных исследований установлено, что использование экономичной лигатуры Fe-Si-Cu-Mg-PЗМ взамен Fe-Ni-Mg-PЗМ для получения ВЧШГ обеспечивает формирование рациональной структуры. Характеризуемая структура и уровень механических свойств отливок, отобранных от опытной плавки (20 т), подтверждают их стабильность. Условная схема влияния железа, магния температуры плавления T «тяжелой» лигатуры на ее расход P приведена на рисунке 3.5 [140].

На основе выполненных исследований сформулированы общие рекомендации по разработке химического состава «тяжелых» магнийсодержащих лигатур, заключающихся в определении наиболее экономичной металлической основы (Cu), хорошо растворяющей Mg и другие добав-

ки дополнительно снижающих ее стоимость (Fe, Si) и улучшающих технологические свойства (Si), в частности, дробимость, при сбалансированном подборе их взаимосовместного содержания относительно заданного диапазона содержания магния.

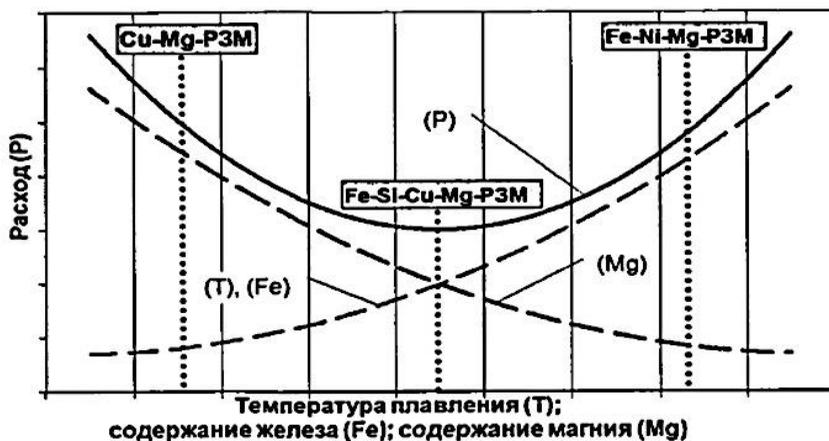


Рисунок 3.5 – Схема влияния железа, магния и температуры плавления на расход «тяжелой» лигатуры [140]

Значительный вклад в развитие машиностроения РФ обусловлен полученными Д.А. Болдыревым в ходе диссертационного исследования результатами по разработке научно-обоснованных технологических решений, способствующих обеспечению стабильности свойств графитизированных конструкционных чугунов [140]:

1. Проведено комплексное исследование формирования стабильных требуемых показателей структуры и свойств всех типов и основных марок графитизированных конструкционных чугунов ЧШГ, ЧВГ, СЧПГ) на перлитной, перлито-

ферритной и ферритной основах модифицированием о существующих и усовершенствованных технологических схемах с применением широкого спектра модифицирующих материалов различной природы, химического и фракционного составов.

2. Установлены особенности влияния добавок лантана (0,0010–0,0016 %) на образование конгломератов в крупных глобулях первичного графита (20–25 мкм) и большого количества мелких глобулей вторичного графита (5–10 мкм), образующих бимодальное асимметричное статистическое распределение по диаметру включений. Показано, что более позднее по времени выделение вторичного графика компенсирует образование такого дефекта макроструктуры в отливке, как усадочная пористость в момент прекращения функционирования прибылей, что обеспечивает повышение механических свойств чугуна. По сравнению с типовым ФСМг7 магниевый модификатор с лантаном обеспечил получение в 1,75 раза большего количества глобулей графита (преимущественно 5–10 мкм) и позволил уменьшить более, чем в 3 раза, появление такого дефекта макроструктуры как усадочная пористость в отливках из ВЧШГ.

3. Установлена зависимость влияния бария на структурообразование (морфологию, распределение и размер графитных включений, соотношение феррит/перлит) ВЧШГ в зависимости от стадийности его ввода в процессе графитизирующей обработки расплава. При получении ВЧШГ в зависимости от стадийности ввода одного и того же графитизирующего модификатора (ФС55Ba22) изменяются меха-

нические свойства и морфология шаровидного графита: раннее (ковшевое) введение графитизирующего модификатора в расплав в отличие от позднего (в заливочной чаше) способствует снижению твердости чугуна (НВ 182–255 вместо НВ 202–272), уменьшению в микроструктуре количества перлитной составляющей (ПЗО-80 вместо П45-80) с преобладанием более мелкой (ШГд45) неправильной формы графитных включений ШГф4.

4. Подтвержден вклад количества и вида активных добавок (Ba, Ca, Zr, Sr, PЗМ) в состав модификатора на основе ферросилиция на эффект графитизирующего модифицирования СЧПГ. Косвенным путем на основе анализа микроструктуры (морфология и распределение графитных включений и свободного феррита, величина отбела клиновой пробы) и технологических параметров процесса модифицирования (температура жидкого чугуна, ковшевой расход модификатора) установлено, что влияние количества от 0,0033 до 0,0050 % циркония, связывающего азот в соединение ZrN_2 , являющееся далее зародышем графитных включений, нивелируется влиянием несвязанного в сульфиды ободного стронция (0,0020–0,0033 %) при содержании серы в чугуне до 0,06 %. Разработаны технологические схемы графитизирующего модифицирования СЧПГ в зависимости от содержания серы и габаритов получаемых отливок. Экспериментально доказано, что при графитизирующем модифицировании низкосернистого чугуна модификатором Varinok (ФС75Ba2,5) морфология графита, и в теле отливки, и в литейной корке (зоне припуска) представлена

благоприятной равномерно распределенной формой ПГр1, а при обработке расплава модификатором Superseed Extra С75СтЦр) в литейной корке графит представлен нежелательными междендритными формами ПГр8, ПГр9.

5. Доказано, что позднее графитизирующее модифицирование ВЧШГ литыми внутриформенными вставками на основе ФС75 с добавками алюминия, кальция и РЗМ позволяет полностью исключить использование графитизирующего модификатора для первичной ковшевой обработки Гуна, а также позволяет получать бесферритную микроструктуру в литом состоянии, соответствующую нормализованной. Опытные детали «Вал коленчатый», полученные по данной технологии, успешно прошли необходимые испытания на ресурс (600 ч) и усталостную долговечность (до 140 тыс. циклов).

6. Предложены и реализованы подходы к микролегированию СЧПГ в отливках, работающих в сложных эксплуатационных условиях (на примере тормозного диска), с целью повышения основных и специальных свойств. Показано, что процессы, вызывающие снижение поверхностной прочности из-за изменения структуры чугуна, могут быть существенно замедлены путем введения элементов карбидообразователей. Определена зависимость поверхностной прочности СЧПГ от совместного содержания марганца и хрома. Установлены и описаны особенности влияния количества и размеров сульфидов марганца (MnS) на повышение износостойкости деталей из СЧПГ. Исходя из требуемого размера сульфидов марганца, подобран необходимый

диапазон содержания серы – 0,11–0,13 %. Установлена зависимость трещиностойкости СЧПГ от содержания углерода от 3,35 до 3,59 %) и кремния (1,46–2,17 %) при неизменном углеродном эквиваленте (4,07 %).

7. Описаны и систематизированы основные разновидности «тяжёлых» лигатур на никелевой и/или медной основе с позиций модифицирующей и микролегирующей способности. Установлено, что при правильно подобранном расходе базовая «тяжелая» лигатура Cu-Mg-PЗМ и разработанная более экономичная «тяжелая» лигатура Fe-Si-Cu-Mg-PЗМ эквивалентны по своей эффективности (расход 0,83%). Показано, что применение «тяжелой» лигатуры Cu-Mg-PЗМ наиболее целесообразно при получении отливок из высоких марок ВЧШГ, начиная с ВЧ70, с нормализацией при более низких, по сравнению с лигатурой Ni-Mg-PЗМ, температурах – порядка 870 °С.

8. Установлено, что разработанные и равнозначные по эффективности промышленные технологии «заливка сверху» и «контейнерная технология» позволяют обеспечить требуемые механические свойства и микроструктуру отливок из ЧВГ и ВЧШГ низких марок (для ЧВГ40: НВ 187–239, ВГф2, ВГф3; для ВЧ50: НВ 170–229, ССГ > 80 %). Подобран и подтвержден расход «легкой» лигатуры, обеспечивающий необходимое качество модифицирования: у ЧВГ40 – 0,67 %, у ВЧ50 – 1,33–1,42 %. Разработаны и опробованы составы модификаторов для получения отливок из ЧВГ внутриформенным модифицированием: магнийсодержащего модификатора – ФСМг6РЗМ1,5 и безмагниевого модификатора –

ФС50РЗМ20. Использование данных модификаторов позволяет получить требуемые физико-механические свойства (ФСМг6РЗМ1,5: $\sigma_B = 476\text{--}500$ МПа, $\delta_5 = 1,2\text{--}1,6$ %, НВ 229–255; ФС50РЗМ20: $\sigma_B = 432$ МПа, $\delta_5 = 1,2$ %, НВ 239–244), устранить расслоение графита и разброс как по длине, так и по сечению отливки значений твердости, а также заметно снизить загрязнение тела отливки шлаковыми включениями – продуктами реакции активных элементов модификатора с примесями. Применение модификатора ФС50РЗМ20 позволяет стабильно получать вермикулярную форму графита при проведении предварительной графитизирующей обработки в заливочной чаше формы.

9. Установлен эффект от совместного влияния ПАЭ – Вi и Те в составе Bi_2Te_3 (0,00125 % Bi_2Te_3 для ВЧШГ и 0,00225 % Bi_2Te_3 для СЧПГ) – на структурообразование чугунов в зависимости от стадийности ввода с графитизирующим модификатором или без него с целью получения требуемой структуры чугуна. При введении Вi и Те совместно с графитизирующим модификатором на ранней стадии (ковшевом модифицировании) они препятствуют дальнейшему росту и растворению находящихся в расплаве ЦКГ, представляющих собой как унаследованные недорастворившиеся включения графита, привнесённые из шихты, так и продукты реакции графитизирующего модификатора с примесями чугуна. Проявлением такого совокупного эффекта является измельчение графитной фазы, увеличение длительности графитизирующего эффекта и перлитизация структуры чугуна. При введённых Вi и Те в расплав чугуна на ранней стадии и по-

следующем его графитизирующим модифицировании на поздней стадии (в предкристаллизационный период) ПАЭ препятствуют дальнейшему росту и растворению только находящихся в расплаве недорастворившихся включений графита, перешедших из шихты, после чего за счет графитизирующего эффекта разблокируются уже существующие и формируются новые ЦКГ из продуктов реакции графитизирующего модификатора с примесями чугуна. При этом происходит измельчение графитной фазы и ферритизация структуры чугуна. Показано, что в зависимости от выбранной схемы модифицирования структура чугуна может меняться от ферритной (Ф85, НВ 197–207) до перлитной (П95, НВ 255–272).

10. Установлено, что разработанные технологические схемы – сфероидизирующая ковшевая обработка расплава чугуна с последующим введением в стояк формы 0,15 % графито-кремниевое смесевое модификатора с магнием МКМг19 обеспечивает гарантированное получение ВЧШГ высоких марок (свыше ВЧ70), а графитизирующая ковшевая обработка 0,17 % графито-кремниевым смесевым модификатором МК21 под струю единой порцией с последующим введением в стояк формы 0,1 % графито-кремниевое смесевое модификатора с магнием МКМг19 – СЧПГ на перлитной основе.

11. Обеспечено получение требуемых механических свойств: $\sigma_b = 451\text{--}491$ МПа, $\delta_5 = 15,0\text{--}24,4$ %; НВ 170–185 и показателей микроструктуры ВЧШГ ферритного класса для мелких серий ответственных отливок с высокими пластиче-

скими характеристиками – ВАЗ-2116 «Кулак поворотный» и «Корпус подшипника ступицы заднего колеса» с использованием разработанной технологии и сформулированы комплексные рекомендации по ее промышленному использованию. Разработанные, опробованные и внедренные способы ковшевого модифицирования ВЧШГ на основе базовой технологии «сэндвич»-процесс для получения литых деталей новой конструкции в объеме мелких серий органично вписываются в существующую схему производства чугунного литья с задействованием базового оборудования и оснастки.

12. Результаты исследований внедрены в чугунолитейном производстве ОАО «АВТОВАЗ» – получено 11 актов внедрения графитизирующих модификаторов (Superseed75 (ФС75Ст), Varinoc (ФС75Ба2,5), Гермалой, Foundrisil (ФС75Ба1) и сфероидизирующих модификаторов (Lamet (ФСМГ5,5Ла), Lamet15836 (ФСМГбЛа), Kompaktmag (ФСМГ5,5РЗМ6)), получено 3 патента (2 на составы лигатур для модифицирования и легирования сплавов и 1 – на состав антифрикционного чугуна) и ОАО «АЛНАС» (г. Альметьевск) – химсостав серого чугуна перлитного класса, обеспечивающий повышенные эксплуатационные свойства (трещиностойкость, износостойкость), с содержанием серы 0,11–0,13 %.

Все литейные предприятия в той или иной форме сталкиваются с проблемой формирования усадки или микропористости. В некоторых случаях проблему решают установкой дополнительных прибылей, тем самым увеличивая себестоимость литья и снижая выход годного, в других слу-

чаях – наличие незначительной микропористости в отливках допускается предъявляемыми к отливке требованиями.

Наиболее распространенные причины формирования усадки в ВЧ [122]:

- недостаточная прочность формы;
- ошибки проектирования и расчета литниково-питающей системы;
- слишком низкий углеродный эквивалент;
- избыточное количество остаточного магния в отливках;
- избыточное количество легирующих добавок;
- неэффективное или отсутствие вторичного графитизирующего модифицирования;
- длительные выдержки обработанного чугуна (перед заливкой).

3.3. Основные концепции микролегирования и модифицирования стали

На формирование структуры стали и, соответственно, на уровень ее механических и эксплуатационных свойств оказывают влияние множество факторов, параметров и процессов, как внешних, так и внутренних, происходящих на макро- и микроуровнях.

Модифицирование стали комплексными лигатурами, содержащими химически активные элементы – магний, кальций, барий, редкоземельные металлы (РЗМ) и др., является одним из эффективных способов улучшения качества металлопродукции [142]. Совместное действие двух и более химических элементов в составе комплексного модификатора усиливает эффект по сравнению с использовани-

ем мономодификатора. Особенностью модифицирования стали комплексными модификаторами – лигатурами с содержанием РЗМ, Ва, Са и других элементов, является то, что параллельно с измельчением структуры меняются природа и форма неметаллических включений, снижается в 1,5-2,0 раза загрязненность границ зерен оксидными, сульфидными и нитридными включениями, повышается равномерность распределения структурных составляющих, обеспечивается увеличение пластичности и ударной вязкости стали [142–143], т.е. происходит одновременное совмещение модифицирования стали с ее рафинированием, по меньшей мере, а также микролегированием, дегазацией и т. д. Одновременная присадка в расплав нескольких активных элементов (щелочноземельных металлов – ЩЗМ, РЗМ и др.), каждый из которых выполняет свою, присущую только ему специфическую функцию, позволяет стабилизировать результаты внепечной обработки металла, глубоко очистить его от газа, вредных примесей и неметаллических включений (интерметаллидов и пр.), сформировать оптимальную структуру металла с помощью механизмов ускоренного охлаждения и с высокой эффективностью повысить качество металлоизделий [144].

Для микролегирования сталей применяются такие химически активные элементы, как Al, Ca, Mg, B, Ba и N, а также тугоплавкие металлы (Zr, Ti, Nb, V), редкоземельные металлы (Ce, La, Y) и их смеси (мишметалл, ферросилиций). Оптимальным считается содержание РЗМ в сталях от 0,02 до 0,05 %, бора в конструкционных сталях 0,001–0,002 %, в

нержавеющих и жаропрочных сталях – 0,0015–0,002 %. Микролегирование сталей РЗМ применяется для получения контролируемой формы неметаллических включений, а также снижения ликвации (зональной и дендритной в крупных слитках [145]).

Микролегирование сталей является сравнительно молодым способом обработки, область исследований которой непрерывно пополняется новыми данными. В работе [146], например, изложены результаты исследования влияния микролегирования на мартенситное превращение реакторных сталей, а в статье [147] рассматривается микролегирование литейных жаропрочных хромоалюминиевых сталей и модифицирование их иттрием, кальцием, ванадием и цирконием. В сборнике докладов научно-практической конференции «Инновационные технологии внепечной обработки чугуна и стали» опубликован доклад [148], посвящённый преимуществам внепечного микролегирования стали порошковой проволокой с молибденом, ниобием и ванадием. В работе [149] рекомендуется применять микролегирование стали 20 ГД никелем и хромом в количестве 0,3–0,4 %. Среди научно-исследовательских публикаций сегодняшнего времени значатся работы [150–151] В.А. Голубцова и И.В. Бакина, отличительные признаки которых заключаются, в первую очередь, в:

– обобщении опыта отечественных заводов по улучшению качества литых изделий из стали методами микролегирования и модифицирования с примерами использования модификатора нового поколения;

– значимом раскрытии научно-технологических основ процесса комплексного модифицирования в матрице металлического расплава, включая количественную оценку модифицирующей способности химически активных элементов и эффективности модифицирования металла в процессе разливки.

Если не бóльшая часть работ по комплексному модифицированию в матрице металлического расплава, то, по меньшей мере, значительная доля публикаций сегодняшнего времени, посвящена развитию методов внепечной обработки металла. В России за последние 10–15 лет произошел прорыв по совершенствованию техники и технологии ввода модификаторов и микролегирующих элементов в металлический расплав. При этом вместо использования присадки реагентов кусками в ковш или инъекционной металлургии перешли на способ введения легкоокисляющихся реагентов в виде порошковой проволоки, что значительно снижает потери легкоокисляющихся элементов из-за окисления кислородом воздуха, шлаковой фазы. Формирование качества конечной продукции в определяющей степени зависит от технологии разливки и методов обработки металла в ходе разливки. Так при разливе крупных слитков эффективна «сверхпоздняя» обработка металла модификаторами после окончания разливки, в частности [141].

С позиции экономичности и высокой эффективности микролегирования и модифицирования металла литой структуры слитков и отливок и придания металлу повышенных технологических и служебных свойств немаловажное

значение имеют особенности применения природных и техногенных материалов для микролегирования и модифицирования стали. Отечественная промышленность производит большое количество сплавов и лигатур, содержащих модифицирующие и микролегирующие элементы в различных сочетаниях, однако, получение лигатур, содержащих ЦЗМ, является энерго-, трудо- и материалоемким производством в черной металлургии. При этом операции выплавки, разливки, грануляции, дробления, упаковки лигатур не только требуют больших затрат труда, но и сопровождаются потерями металла. К тому же такие производства являются экологически вредными и взрывоопасными [152–154]. При разработке технологических приемов модифицирования стали барием и стронцием необходимо учитывать, с одной стороны, высокую температуру плавления барий-стронций-содержащих лигатур, а с другой – низкую их плотность. В связи с этим актуальной является задача разработки технологии модифицирования чугуна и стали барий-стронциевым модификатором, полученным из комплексных руд, содержащих барий и стронций, уникальное месторождение которых открыто и разрабатывается в России на северо-востоке Иркутской области. Минеральный состав сырья представлен Sr-Ca-Ba-карбонатом (70–80 %), калиевым полевым шпатом (10 %), пироксеном (10–20 %). Подготовленные руды поставляются в виде модификатора, химический состав которого представлен следующими данными: 13,0–19,0 % BaO; 3,5–7,5 % SrO; 17,5–25,5 % CaO; 19,8–29,8 % SiO₂; 0,7–1,1 % MgO; 2,5–3,5 % K₂O; 1,0–2,0 %

Na_2O ; 1,5–6,5 % Fe_2O_3 ; 0,0–0,4 % MnO ; 1,9–3,9 % Al_2O_3 ; 0,7–1,1 % TiO_2 ; 16,0–20,0 % CO_2 . Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что основными соединениями, входящими в состав модификатора, являются: кальцит CaCO_3 , баритокальцит $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, кальцитостронцианит $\text{CaSr}(\text{CO}_3)_2$, примеси доломита MgCO_3 и сидерита FeCO_3 . Природные и техногенные материалы имеют определенные металлургические свойства, которые необходимо учитывать при их применении. При их использовании прежде всего получается значительный экономический эффект за счет меньшей стоимости материалов. Несмотря на сложный химический состав и взаимодействие с металлом через шлаковую фазу, материалы обеспечивают заданное повышение служебных характеристик готовой продукции [152].

3.4. Концепции микролегирования и модифицирования цветных сплавов

Использование алюминиевых сплавов в автомобилестроении (трансмиссия, двигатель, колеса и теплообменники) позволяет достичь результата сразу в нескольких областях: увеличение грузоподъемности, уменьшение массы, снижение расходов топлива и, как следствие, выбросов углекислого газа. Технология алюминиевых сплавов уже достаточно хорошо освоена, чтобы применять её при производстве нагруженных деталей автомобильной подвески и рулевого управления. Актуальность замены в автомобилестроении стальных деталей кузова на детали из алюминиевых сплавов обусловлена высокими технико-эксплуатационными, физико-химическими свойствами материала [156–

158], что убедительно доказывают результаты исследований структуры литых и деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, экономно легированных скандием, цирконием, ниобием, иттрием и др. микролегирующими и модифицирующими добавками переходных металлов [159–163], включая также материалы наноструктурированного уровня [164–166]. Положительное влияние на структуру оказывает микролегирование титановых и никелевых сплавов [167–168 и др.]. Так результаты выявления влияния микролегирования алюминиевого сплава АМг5 переходными металлами (Sc, Zr, Nb) на структуру литой заготовки показали высокую модифицирующую способность циркония и скандия и низкий эффект при измельчении зерна добавками ниобия: получены слитки с зеренной структурой с размером зерна до 23 мкм против исходной дендритной структуры литого слитка (с междендритным расстоянием 153 мкм) при тех же условиях литья, но без легирования переходными металлами [163].

В процессе исследования влияния добавок скандия на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al–Cu–Mn–Mg–Nb–Hf обнаружено, что фазовый состав сплава без скандия включает наличие вторичных частиц $Al_{12}Mn$, Al_2CuMg_4 и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ размерами от 10 до 200 нм, сплав со Sc отличается наличием частиц $Al_3(Sc-Hf)$. Массовая доля этой фазы после гомогенизации составляет значение 0,5 %, далее при температуре отжига 300 °C она увеличивается до 1,9 %. Благодаря наличию этих частиц, процесс деформации при температуре 380–400 °C идет без призна-

ков рекристаллизации, а разупрочнение происходит только за счет процессов возврата. Отжиг при повышенных температурах (540 °С) запускает процесс статической рекристаллизации, в ходе которой происходит формирование микроструктуры с условным средним диаметром зерна 8 мкм. На сплаве без скандия количества блокирующих частиц недостаточно, для того чтобы сдерживать миграцию границ при отжиге, и размер зерна при тех же параметрах обработки остается более 26 мкм.

Исследования влияния натрия (Na) и стронция (Sr) на силумины (как совместно, так и по отдельности) проходили в конце XX и в XXI в., затрагивая не только изучение влияния модификаторов на прочность при растяжении и пластичность. Например, показано, что натрий и стронций также увеличивают количество и объем пор и их распределение вдоль отливки. Природу порообразования вследствие введения модификаторов Na и Sr изучали на предмет влияния поверхностного натяжения и объемной усадки. Обнаружено, что добавление 0,005 % (по массе) Na и 0,01 % (по массе) Sr в алюминиевый сплав А356 (аналог сплава АК7ч) увеличивает объемную усадку из-за снижения поверхностного натяжения жидкости, что приводит к образованию пор. Поры, образовавшиеся на ранних стадиях затвердевания, имеют большую продолжительность роста. Достаточно большой интерес представляют исследования влияния редкоземельных металлов (РЗМ) на сплавы. Так, несмотря на то, что РЗМ имеют схожие химические свойства, их влияние на сплав может быть различным. Например, в статье [169]

авторы изучали влияние европия (Eu) и иттербия (Yb) на микроструктуру модельного сплава состава Al-Si. Содержание алюминия в данном сплаве составляло 0,05 и 0,61 % (по массе) соответственно. Определено, что Eu превращает Si в кораллоподобную структуру, а Yb – нет. Результаты атомно-зондовой томографии показали, что Eu присутствует в фазе Si в форме кластеров тройного соединения Al_2Si_2Eu , а Yb отсутствует в фазе Si. Это свидетельствует о том, что наличие кластеров тройных соединений внутри кремния является необходимым условием формирования кораллоподобной структуры. Иттербий же присутствует как тройное соединение Al_2Si_2Yb в виде пластинчатой фазы, а соединение Al_2Si_2Eu в сплаве представляет собой более компактные формы. По-видимому, недостаток данного исследования заключается в десятикратном превышении содержания Yb над Eu, т. е. избыток иттербия мог привести к изменению структуры [170].

Не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения представляет интерес модифицирование промышленного алюминиевого антифрикционного сплава АО20-1, используемого при создании вкладышей подшипников скольжения [171]. Химический состав сплава АО20-1 представлен в таблице 3.6. В качестве модификатора применяли углеродный наноматериал (УНТ), полученный газофазным химическим осаждением на полупромышленной установке [172]. Он содержит до 80 % многостенных углеродных нанотрубок диаметром около 40 нм (остальное – другие наноуглеродные частицы).

Таблица 3.6 – Химический состав сплава АО20-1 (AlSn20Cu),
(ГОСТ 14113-78) [171]

Основные компоненты, %				Примеси, не более, %				
Sn	Cu	Ti	Al	Fe	Si	Zn	другие приме- си (каждый в отдельности)	сумма
17,0– 23,0	0,7– 1,2	0,02– 0,2	ос- таль- ное	0,5	0,5	0,25	0,05	0,1

Ученые из многих стран разрабатывают научные и промышленные решения техногенного характера, новизна которых заключается в передовом использовании промышленных отходов различной природы с использованием современных технологий и оборудования. Путем легирования, микролегирования и модификации металлов и сплавов промышленными отходами создаются не только металлические сплавы, но и новые материалы специального назначения. Существующие проблемы ресурсосбережения особенно актуальны для специальной металлургии, где используются дорогостоящие легирующие добавки, которые из-за своих физико-химических свойств переходят в шлак, окалину и другие отходы металлургии. В настоящее время во многих странах приоритетными направлениями государственной промышленной политики становятся малоотходные и безотходные технологии, чистые технологические

процессы и промышленное производство, обеспечивающие комплексное использование всех видов сырья [173].

На титано-магниевого предприятия при хлорировании титановых шлаков образуется 0,2–0,3 т твердых хлоридных отходов, содержащих элементы, которые могут работать в качестве хороших раскислителей, модификаторов, микролегирующих элементов для всех литейных сплавов. Эти ценные элементы безвозвратно теряются вместе с отходами хлороформа. В то же время такие отходы не перерабатываются на предприятии и в качестве опасных выбросов вывозятся на свалки, загрязняя землю и окружающую среду. Ресурсосберегающая технология переработки отходов позволяет создать замкнутый цикл возврата в производство дорогостоящих и дефицитных легирующих металлов, обеспечить их экономичность и снизить себестоимость сплавов без ухудшения качества [173].

Модифицирование больших масс жидкого металла различными добавками значительно повышает качество выпускаемой продукции и срок их службы. Известные технические решения позволяют сделать вывод о том, что заявленный способ модифицирования алюминиевых сплавов отличается тем, что в качестве модифицирующей смеси используют карбидо- и нитридообразующие элементы, оксиды алюминия и меди, щелочные и/или щелочно-земельные металлы и их соединения. Такие компоненты, как карбидо- и нитридообразующие элементы и сумму оксидов алюминия и меди берут в соотношении 30–70 : 0,1–0,5, щелочные и/или щелочно-земельные металлы и их соедине-

ния – остальное. Модифицирующую смесь вводят в количестве 0,02–0,20 % от массы шихты, а оксиды алюминия и оксиды меди берут в соотношении 100 : 0,01–0,98 [173].

Некоторые компоненты – карбидо- и нитридообразующие элементы, оксиды алюминия, щелочные и щелочноземельные металлы и их соединения – известны из существующего уровня техники, однако в предлагаемом техническом решении они вводятся в составе других компонентов (новый качественный состав) и в других соотношениях (новое количественное соотношение).

Высокий эффект модифицирования смесью карбидо- и нитридообразующих элементов, суммы оксидов алюминия и меди, щелочных и/или щелочно-земельных металлов и их соединений объясняется тем, что в расплаве на основе карбидо-и нитридообразующих элементов после диссоциации оксидов образуются интерметаллиды коллоидальной дисперсности типа Al_xMe_y , которые в процессе кристаллизации обеспечивают измельчение структуры металла, аналогично действует часть окислов алюминия, близких по составу к стехиометрическому [173].

Большую роль в формировании структуры, субмикроструктуры и, как следствие, комплекса физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств отливок и сплавов на основе алюминия играют соединения меди: во-первых, оксиды силициды и, частично, сульфиды меди, которые образуются в расплаве, ответственны за существенное измельчение структуры, при этом ликвидус смещается в сторону более высоких температур, возрастает ди-

намика кристаллизации – многие нежелательные включения в весьма дисперсном виде локализуются внутри измельченных зерен, во-вторых, соединения меди типа CuAl_2 и более сложные по составу выделяются из твердого раствора по границам зерен. В связи со значительным увеличением площади межзеренной поверхности из-за измельчения зерен и равномерной локализацией этих дисперсных выделений обеспечивается снижение концентрации напряжений с одновременным ростом плотности, герметичности отливки в целом.

Введение модифицирующей смеси менее 0,02 мас.%. шихты не дает должного эффекта по уровню герметичности и другим характеристикам, а выход за верхний предел 0,20 мас.% шихты приводит к снижению пластичности отливок [173].

Пределы соотношения компонентов модифицирующей смеси определяются следующими соображениями: при соотношении карбидо- и нитридообразующих элементов и суммы оксидов алюминия и меди менее 30 : 0,5 – количество центров кристаллизации оказывается недостаточным, чтобы обеспечить должный уровень свойств отливок; при превышении соотношения более 70 : 0,1 – сплав охрупчивается из-за чрезмерного количества межзеренных включений. Наряду с потерей пластичности снижается и герметичность, так как возрастает несплошность в околограничных зонах. При соотношении оксидов алюминия и оксидов меди больше, чем 100 : 0,01 влияние вторичных фаз резко уменьшается, так как оксиды и другие соединения меди це-

ликом реализуются в виде включений, образующихся в расплаве, выше ликвидуса и не оказывают положительного воздействия на структуру и свойства отливок, а, если это соотношение меньше, чем 100 : 0,98 – количество вторичных фаз, локализуемых по границам зерен, возрастает настолько, что появляются несплошности в местах выделений и герметичность таких отливок падает [173].

Модифицирование алюминиевого сплава дисперсным порошком Al_2O_3

Эффективным методом улучшения структуры литого металла является модифицирование порошковыми модификаторами, которые становятся центрами принудительной кристаллизации (инокуляторов). На данный момент в литературе накоплен значительный опыт исследований управления первичным структурообразованием, в т.ч. при вводе модификаторов второго рода. Однако вопросы закономерностей изменения структуры и механических свойств деформируемых алюминиевых сплавов в исходном (литом) состоянии за счёт ввода инокуляторов ещё изучены недостаточно. При этом известно, что они могут оказывать существенное влияние на показатели качества сплава в деформированном и термообработанном состоянии. Таким образом, задача экспериментального исследования влияния модифицирования на характеристики алюминиевых сплавов типа дюралюминов в литом состоянии является актуальной и научно обоснованной [173].

Ранее в работах [174] рассматривалось применение инокуляторов для модифицирования железоуглеродистых

сплавов. Данный подход применим и при разливке цветных металлов и сплавов, в частности алюминиевых. В качестве инокуляторов известны примеры использования при разливке цветных металлов и сплавов порошков интерметаллидов TiAl₃, SiC, TiN или TiC. Применение в качестве модификатора порошка Al₂O₃, основным достоинством которого является его доступность по сравнению с вышеперечисленными вариантами, обеспечивает измельчение среднего размера зерна в 1,8–2,2 раза. Увеличение расхода порошка-модификатора Al₂O₃ с 0,05 % до 0,10 % приводит к дополнительному измельчению микроструктуры на 17 % и повысить твёрдость и прочность на 13–15 %. Влияние модифицирования на механические свойства опытных образцов приведено в таблице 3.7 [175].

Таблица 3.7 – Влияние модифицирования на механические свойства опытных образцов [175]

Тип обработки	Твёрдость, кгс/мм ²	$\sigma_{вн}$ Н/мм ²
Без модифицирования	$\frac{56,1 - 84,5}{69,9 \mp 3,2} *$	$\frac{205 - 305}{245 \mp 11}$
Модифицированный 0,05% Al ₂ O ₃	$\frac{71,3 - 101,6}{83,9 \mp 3,3}$	$\frac{260 - 370}{305 \mp 12}$
Модифицированный 0,10% Al ₂ O ₃	$\frac{80,5 - 116,4}{96,3 \mp 5,6}$	$\frac{290 - 420}{350 \mp 20}$

Примечание – * – числитель – интервал значений варьирования, знаменатель – среднее значение \pm доверительного интервала

Сравнение средних значений твердости между однотипными образцами в каждом из случаев показало статистическую незначимость разницы, что позволяет объеди-

нять данные по каждому типу для сравнения соответствующих групп между собой (немодифицированных, модифицированных с расходом порошка 0,05 % и расходом 0,10 %).

Модифицирование литейных алюминиевых сплавов порошковыми композициями

В настоящее время разработана технология модифицирования алюминиевых сплавов системы Al-Si-Mg порошковым модификатором карбида кремния. Силумины системы алюминий-кремний Al-Si-Mg – сплавы АЛ2, АЛ4 и АЛ4С, химические составы которых приведены в таблице 3.8 [173].

Таблица 3.8 – Химический состав модифицированных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4, АЛ4С [173]

Марка сплава	Массовая доля элементов, %							
	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Zn	Sb	Fe
АЛ2	О с н о в а	10–13	0,10	0,5	0,6	0,3	–	1,0
АЛ4		8,0–10,5	0,17–0,35	0,2–0,5	0,3	0,3	–	1,0
АЛ4С		8,0–10,5	0,17–0,35	0,2–0,5	0,3	0,3	0,10–0,25	0,9

Повышения механических и литейных характеристик алюминиевых сплавов можно достичь введением элементов-модификаторов. Модификаторы литейных алюминиевых сплавов разделяют на две принципиально различные группы. К первой группе относятся вещества, которые создают в расплаве высокодисперсную взвесь в виде интерметаллидов, являющихся подложкой для образующихся кристаллов. Ко второй группе модификаторов относятся поверхностно-активные вещества, действие которых сводится

к адсорбции на гранях растущих кристаллов и тем самым – торможению их роста.

К модификаторам первого рода для алюминиевых сплавов относятся элементы Ti, Zr, B, Sb, входящие в состав исследованных сплавов в количестве до 1 % масс. Ведутся исследования по использованию в качестве модификаторов первого рода таких тугоплавких металлов, как Sc, Hf, Ta, V.

Модификаторами второго рода являются натрий, калий и их соли, которые находят широкое применение в промышленности. К перспективным направлениям относится использование в качестве модификаторов второго рода таких элементов, как Rb, Sr, Te, Se.

Новые направления в модифицировании литейных алюминиевых сплавов ведутся в области применения порошковых модификаторов. Применение таких модификаторов облегчает технологический процесс, является экологически безопасным, приводит к более равномерному распределению введенных частиц по сечению отливки, что повышает прочностные свойства и характеристики пластичности сплавов.

Следует отметить результаты исследований Г.Г. Крушенко [176]. В состав сплава АЛ2 вводили порошковый модификатор карбида бора BC. В результате достигнуто повышение пластичности с 2,9 до 10,5 % при увеличении прочности с 220,7 до 225,6 МПа. При этом средний размер макрозерна уменьшился от 4,4 до 0,65 мм. Механические свойства доэвтектических силуминов в основном зависят от

формы эвтектического кремния и многокомпонентных эвтектик, которые имеют форму «китайских иероглифов».

В работе [177] приведены результаты модифицирования сплавов системы Al-Si-Cu-Mg-Zn частицами нитридов титана TiN размером менее 0,5 мкм. Исследование микроструктуры показало, что нитрид титана располагается в алюминиевой матрице, по границам зерен, вблизи пластин кремния и внутри железосодержащих фаз. Механизм влияния дисперсных частиц TiN на формирование структуры доэвтектических силуминов при кристаллизации состоит в том, что основная их масса выталкивается фронтом кристаллизации в жидкую фазу и принимает участие в измельчении эвтектических составляющих сплава. Расчеты показали, что при использовании частиц нитрида титана размером от 0,1 до 0,3 мкм и при их содержании в металле около 0,015 % мас. распределение частиц составило $0,1 \text{ мкм}^{-3}$.

В публикации [178] рассмотрено модифицирование сплава АК7 дисперсными тугоплавкими частицами нитридов кремния Si_3N_4 , из-за чего достигаются следующие механические свойства: $\sigma_b = 350\text{--}370 \text{ МПа}$; $\delta_5 = 3,2\text{--}3,4 \%$; $\text{НВ} = 1180\text{--}1190 \text{ МПа}$. При введении в сплав АК7 частиц нитридов титана в количестве 0,01–0,02 % мас. временное сопротивление разрыву повышается на 12,5–28 %, относительное удлинение возрастает в 1,3–2,4 раза по сравнению с не модифицированным состоянием. После модифицирования сплава АЛ4 дисперсными частицами нитрида титана прочность сплава возросла с 171 до 213 МПа, а относительное удлинение – от 3 до 6,1 %.

Качество литейных композиций и возможность их получения зависят от ряда параметров, а именно: смачиваемости дисперсной фазы расплавом, природы дисперсных частиц, температуры дисперсной среды, режимов перемешивания металлического расплава при вводе частиц. Хорошая смачиваемость дисперсной фазы достигается, в частности, за счет ввода поверхностно-активных металлических добавок. В вышеупомянутой работе [178] изучено влияние добавок кремния, магния, сурьмы, цинка и меди на усвоение частиц карбида кремния SiC фракции до 1 мкм жидким алюминием марки А7. Порошок SiC вводился в расплав путём механического замешивания при температуре расплава 760 ± 10 °С. Количество вводимого SiC составляло 0,5 % от массы жидкого алюминия.

Сурьма несколько ухудшает усвоение вводимых частиц SiC. Улучшают же усвоение элементы, дающие с алюминием сплавы эвтектического состава (Si, Zn, Cu). Такое влияние, по-видимому, связано не столько с поверхностным натяжением расплава, сколько со смачиваемостью частиц SiC расплавом.

На ГП ПО «Южный машиностроительный завод» проведена серия опытных плавок алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ4С, в которые вводили порошковые модификаторы.

Механические свойства сплавов АЛ2 и АЛ4С до и после модифицирования представлены в таблице 3.9. Микроструктура сплава АЛ4С до модифицирования состоит из грубых дендритов α -твёрдого раствора алюминия и эвтек-

тики $\alpha(\text{Al}) + \text{Si}$. Модифицирование карбидом кремния SiC позволило существенно измельчить дендриты α -твердого раствора и повысить дисперсность эвтектики.

Таблица 3.9 – Механические свойства сплавов до и после модифицирования [173]

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ , %	<i>HV</i>
АЛ2	Кокиль	Т2	147	117	3,0	500
АЛ2, модифицированный SiC	Кокиль		157	123	3,5	520
АЛ4С	Кокиль	Т6	235	180	3,0	700
АЛ4С, модифицированный SiC	Кокиль		247	194	3,4	720

В работе [179] изучено влияние температуры на степень усвоения тугоплавких частиц TiC и SiC . Установлено, что степень усвоения порошковых частиц расплавом АЛ4С резко изменяется с температурой. Во всех случаях наблюдали максимум усвоения при определенной для данного сплава температуре. Так, максимум усвоения частиц TiC достигнут при температуре расплава 700–720 °С, при 680 °С усвоение падает. При повышении температуры до величины 780–790 °С усвоение TiC падает в 3–5 раз и продолжает уменьшаться при дальнейшем повышении температуры.

Аналогичная зависимость усвоения от температуры расплава получена для SiC , которая имеет максимум при 770 °С. Характерной особенностью всех зависимостей является резкое падение усвоения при входе в двухфазную область интервала кристаллизации.

Равномерное распределение дисперсных частиц карбида кремния в расплаве обеспечивается перемешиванием. С увеличением времени перемешивания степень усвоения дисперсных частиц ухудшается. Это свидетельствует о том, что первоначально усвоенные расплавом частицы в дальнейшем частично выводятся из расплава. Предположительно данное явление можно объяснить действием центробежных сил, отесняющих инородные дисперсные частицы, в данном случае SiC, к стенкам тигля, а затем выводящих их на поверхность расплава. Поэтому во время проведения плавки перемешивание не велось непрерывно, а периодически возобновлялось перед отбором порций металла из печи.

На механические свойства силуминов существенно влияют размеры частиц вводимого модификатора. Механическая прочность литейных сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ4С линейно возрастает по мере уменьшения размеров частиц порошковых модификаторов. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологические режимы получения качественных литейных алюминиевых сплавов, модифицированных порошковыми тугоплавкими частицами [173].

Контрольные вопросы

1. Обоснуйте целесообразность микролегирования металлических сплавов.
2. Обоснуйте целесообразность модифицирования металлических сплавов.

3. В чем состоит разница процессов микролегирования и модифицирования металлических сплавов?

4. Какие добавки применяются для микролегирования металлических сплавов?

5. Какие добавки применяются для модифицирования металлических сплавов?

6. В чем состоит основное действие микролегирующих добавок в металлические сплавы?

7. В чем состоит основное действие модифицирующих добавок в металлические сплавы?

8. Каково различие между макро- и микроструктурой металлических сплавов?

9. Назовите основные виды и назначение микролегирования металлических сплавов.

10. Назовите основные концепции микролегирования и модифицирования чугуна.

11. Назовите основные концепции микролегирования и модифицирования цветных сплавов.

12. Дайте описание методов воздействия микролегирования на расплав.

13. Рассмотрите особенности и применение микролегирования как способа снижения хрупкости металлических сплавов.

14. Дайте пояснения роли редкоземельных материалов при микролегировании металлических сплавов.

Часть 4. МЕТОДЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Технологии объемного и поверхностного легирования конструкционных материалов

Большинство деталей машин, в т.ч. автотранспортной техники (АТ), подвержено изгибу и кручению, при которых напряжения растут в направлении к поверхности. Разрушение деталей в процессе эксплуатации АТ, как правило, начинается с поверхности, где расположены основные источники концентрации напряжений. Поэтому особенно важно повышать прочность именно поверхностных и приповерхностных слоёв [180]. Долговечность деталей и узлов, работающих в агрессивных средах при высоких температурах, во многом зависит от состава, структуры и свойств поверхностного слоя. Разработка эффективных процессов создания слоев с повышенными эксплуатационными характеристиками диффузионных процессов основана на их глубоком изучении, на развитии теории переноса элементов при насыщении ими поверхностных слоев металлов, сплавов и на их основе интерметаллидов, глубоком изучении механизмов формирования диффузионных слоев, исследования химического и фазового состава, структуры и механических свойств поверхности материала [181].

Основной способ методов легирования – объемное (металлургическое) легирование, включающее сплавление основного элемента с легирующими в печах (конвертеры, дуговые, индукционные, тигельные, отражательные, пла-

менные, плазменные, электроннолучевые, вакуумно-дуговые и др.). Недостаток данного способа – возможны большие потери особенно активных элементов (Mg, Cr, Mo, Ti и др.), взаимодействующих с O₂ или N₂ [182]. Другие способы объемного легирования, а именно – механическое легирование, совместное восстановление, электролиз, метод плазмохимической реакции, по различным своим особенностям в большинстве случаев функционально не подходят для разработки эффективных процессов создания у изделий из конструкционных материалов поверхностных слоев с повышенными эксплуатационными характеристиками. Поэтому для создания особых свойств на поверхности изделий используется поверхностное легирование, реализуемое в слое толщиной до 1–2 мм.

В основе большинства процессов поверхностного легирования (в сочетании с химико-термической обработкой – ХТО) лежит диффузионное насыщение из газовой или жидкой фазы, химическое осаждение из газовой фазы. К таким процессам относят [182–185]:

- алитирование (насыщающий элемент Al);
- науглероживание (C);
- азотирование (N);
- борирование (B) и т. д.

Согласно технологии твердофазного метода поверхностного легирования на поверхность металла наносят легирующий элемент или сплав в виде слоя необходимой толщины, а далее каким-либо источником энергии (лазер-

ное облучение, плазменная горелка, ТВЧ и др.) поверхность оплавляется и на ней образуется новый сплав [182].

Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур – выбора легатуры (состава, конструкции ввода, фракции, структуры и пр.) и особенностей способа наплавки (проплавления).

Методы легирования и способы наплавки взаимосвязаны между собой: выбранный способ наплавки (электродуговой, газопламенный, плазменный, лазерный, электрошлаковый, электроискровой и др.), как правило, диктует рациональный метод легирования и, наоборот, эффективный метод легирования требует применения соответствующего способа наплавки [186].

Важной характеристикой процесса является производительность наплавки (таблица 4.1, [187]), которая измеряется массой металла или площадью поверхности, наплавляемых в единицу времени (кг/ч; м²/ч).

Наибольшее распространение в ремонте при нанесении покрытий получили способы ручной и механизированной электродуговой наплавки:

- под флюсом;
- в среде защитных газов;
- вибродуговая.

Отдельной разновидностью комбинирования этих технологий, включающих методы легирования и способы наплавки покрытий, является наплавка баббитами, которая производится при температурах 300–400 °С с использованием газопламенного нагрева.

Таблица 4.1 – Сравнительная характеристика некоторых способов наплавки

Способ наплавки	Производительность, кг/ч	Доля основного металла, %	Толщина наплавленного слоя, мм
Газовая с присадкой прутков или проволоки	0,5–1,5	1	0,8–5,0
Газопорошковая	0,5–3,0	1	0,3–3,0
Аргоно-дуговая неплавящимся электродом	1,0–7,0	10–30	2,5–5,0
Плавящимся электродом в защитном газе	1,5–9,0	30–60	3,0–5,0
Ручная дуговая, покрытыми электродами	0,8–3,0	20–50	2,0–5,0
Под флюсом одной проволокой	2–12	30–60	3,0–5,0
Под флюсом многоэлектродная	5–40	15–30	5,0–8,0
Под флюсом лентой	5–40	10–20	2,5–5,0
Дуговая самозащитной проволокой	2–9	25–50	2,5–5,0
Дуговая самозащитной лентой	10–20	15–40	2,5–5,0
Электрошлаковая двумя электродными лентами	10–60	5–15	1,5–5,0
Электрошлаковая электродными проволоками	20–60	10–20	6,0–50
Электрошлаковая зернистым присадочным материалом	20–200	5–10	15,0–50
Плазменная порошком	0,8–6,0	5–15	0,3–6,0
Индукционная	2–15	5–15	0,4–3,0

4.2. Технологии процессов поверхностного легирования в сочетании с химико-термической обработкой

Широкое промышленное применение получили традиционные процессы насыщения поверхностных слоев металла изделий: азотирование, цементация, нитроцементация, цианирование. Цинкование, алитирование, борирование, хромирование, силицирование применяют значительно в меньшей мере. Пока еще не нашли широкого промышленного применения многокомпонентные диффузионные слои, за которыми будущее [188–189].

Существующие методы ХТО можно разделить на три основные группы: насыщение из твердой фазы (в основном, из порошковых засыпок), насыщение из жидкой фазы и насыщение из газовой (или паровой) фазы. Особо выделяют метод ХТО в ионизированных газах (ХТО в плазме тлеющего разряда). Насыщение из паст (обмазок) занимает особое положение (в зависимости от состава, консистенции обмазки и температурно-временных условий ХТО тяготеет к одному из указанных выше методов насыщения). В настоящее время активно изучают способы ХТО, реализующиеся при воздействии на поверхность концентрированными потоками энергии [189]. В результате различных видов ХТО (рисунок 4.1, [190]) посредством легирующего насыщения формируется поверхностный слой с определенными химическим и фазовым составом, структурой и свойствами.

Основными разновидностями химико-термической обработки являются [188]:

- цементация (насыщение поверхностного слоя углеродом);
- азотирование (насыщение поверхностного слоя азотом);
- нитроцементация или цианирование (насыщение поверхностного слоя одновременно углеродом и азотом);
- сульфатирование (насыщение серой);
- силицирование (насыщение кремнием);
- борирование (насыщение бором);
- сульфазотирование (насыщение азотом и серой);

- диффузионная металлизация (насыщение поверхностного слоя различными металлами).



Рисунок 4.1 – Виды ХТО [190]

4.2.1. ХТО с насыщением неметаллами

Для сталей насыщение углеродом, азотом и бором имеет особое значение. Все эти неметаллы образуют растворы внедрения и диффундируют по межузельному механизму.

4.2.1.1. Цементация изделий стальных и из цветных металлов

Цементация – ХТО, заключающаяся в диффузионном насыщении поверхностного слоя изделия (детали) атомами углерода при нагреве до температуры 850–950 °С в среде, легко отдающей углерод. Более высокие температуры хотя

и способствуют сокращению длительности процесса, но вызывают повышенный рост зерна.

Основная цель цементации – получение твердого и прочного поверхностного слоя требуемой толщины при наличии вязкой сердцевины. Обычно толщина науглероженного (цементованного) слоя составляет около 2,0 мм, но она может быть существенно больше. Цементация применяется для таких деталей машин, как оси, зубчатые колеса, подшипники, а также для деталей, подвергающихся износу и тяжело нагруженных.

Цементации подвергают стали с низким содержанием углерода (до 0,25 %). Цементация позволяет использовать стали с низким содержанием углерода для изготовления ответственных деталей с длительным сроком эксплуатации, что значительно снижает конечную стоимость.

Степень цементации – среднее содержание углерода в поверхностном слое (обычно, не более 1,2 %). Более высокое содержание углерода приводит к образованию значительных количеств цементита вторичного, сообщающего слою повышенную хрупкость.

К настоящему времени разработано много методов цементации, которые различаются способами нагрева и насыщающими средами. В современной промышленности наиболее распространена цементация в твердом карбюризаторе или в углеродсодержащих газах с нагреванием изделий в печах. Продолжительность этих процессов составляет несколько часов. Для интенсификации насыщения углеродом предложена цементация в расплавах солей, плаз-

ме, в порошках или гранулах. Науглероживающей средой может служить расплавленный чугун, в который погружают изделие через расплав соли, наведенный на его поверхности. Сокращение длительности процесса за счет повышения температуры, а также уменьшение удельного расхода электроэнергии и технологического газа обеспечивает вакуумная цементация. Разновидностью цементации в твердой фазе можно считать насыщение углеродом с использованием пасты специального состава, которое позволяет увеличить углеродный потенциал до 1,53 % и повысить твердость слоя по сравнению с традиционными методами. Скоростная цементация реализуется с помощью электронагрева металлических изделий в порошке каменного угля, что обеспечивает ускорение диффузионных процессов. В этом случае науглероживание стали 20 обеспечивает получение слоя эвтектоидной концентрации толщиной до 0,3 мм за 3 мин. Наконец, оказалась возможной цементация в условиях электролиза, где в качестве электролита использовалась смесь солей карбоната натрия и хлорида натрия при напряжениях от 1,0 до 2,5 В. Насыщение углеродом дает возможность улучшить характеристики не только сталей, но и других сплавов. Примером может служить обработка вольфрамово-медного композита в графитовом порошке с добавкой карбоната натрия. Образование науглероженного слоя привело к повышению микротвердости из-за образования карбидов и диффузионного слоя углерода и прочности на изгиб. Кроме того, достигнуто увеличение износоустойчивости композита и снижение коэффициента трения благодаря об-

разованию оксида CuWO_4 . Насыщение углеродом также способствует повышению износостойкости титановых сплавов [192].

В 1980-е гг. были разработаны методы вакуумной и плазменной цементации [191]. В последние годы процессы электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ) металлов и сплавов успешно развиваются, в т.ч. под названием электрохимико-термической обработки [193]. Компоненты электролитов для ЭПЦ приведены в таблице 4.2 [192].

Таблица 4.2 – Компоненты электролитов для ЭПЦ [192]

Компоненты, обеспечивающие электропроводность раствора	Доноры углерода	Добавки
Катодная цементация		
Азотная кислота Соляная кислота Ацетат калия Гидроксид калия Карбонат калия Карбонат натрия Хлорид натрия Хлорид аммония	Ацетон Глицерин Графит Метанол Поливиниловый спирт Этанол Этиленгликоль	
Анодная цементация		
Азотная кислота Соляная кислота Гидроксид калия Карбамид Карбонат натрия Нитрит натрия Нитрат аммония Фтороборат аммония Хлорид аммония	Ацетон Глицерин Изопропиловый спирт Карбамид Сахароза Этанол Этиленгликоль	Смесь эфиров метилового и стеаринового спиртов с полиэтиленгликолем, содержащая 100 молей окиси этилена в концентрации 0,1–0,5% Оксанол ЦС-100 Синтанол ЦСЭ-20 Стеарокс-920 Изоамиловый спирт Эмульгатор Т-2

Применяемый термин «электролитно-плазменные методы» охватывает десятки технологий, которые значительно отличаются не только практическим назначением, но и физико-химическими условиями их осуществления. Некоторые особенности ЭПЦ описаны в монографиях и обзорной статье [194–195], где показаны преимущества этого

процесса. Некоторые примеры катодного насыщения микролегированием углеродом представлены в таблице 4.3 для конструкционных углеродистых и легированных сталей, титановых и алюминиевых сплавов [192].

Таблица 4.3 – Примеры катодного насыщения углеродом [192]

Состав электролита	U , В	T , °C	Материал	δ , мм	t , мин	HV
Конструкционные углеродистые стали						
20 % ацетата калия в глицерине		950	Сталь 0,15 % C	0,5	10	940
50 % карбамида и карбонат натрия	240		SAE 1015	0,6	10	1200
Конструкционные легированные стали						
10 % карбонат натрия и 10 % глицерина		850	30XГСА	0,04	6	750
15 % карбонат натрия и 10 % глицерина	320	860	18ХН3МА-Ш		1,5	500
10 % карбонат натрия и 10 % глицерина		850	34ХН1М	1,7	5	876
Нержавеющая сталь						
10 % глицерина и 15 % карбонат натрия		950	12Х18Н10Т	0,05	7	485
Титановый и алюминиевый сплавы						
Глицерин, карбонат натрия и нанопорошок WC			BT1-0		120	2580
Раствор глицерина	400	400	Сплав 6082	0,002	3	

Обозначения: U – напряжение; T – температура образца; δ – толщина слоя повышенной твердости; t – время обработки; R_a – шероховатость

Некоторые примеры анодного насыщения микролегированием углеродом представлены в таблице 4.4 для конструкционных углеродистых и легированных сталей, титановых и алюминиевых сплавов [192].

Таблица 4.4 – Примеры анодного насыщения углеродом [192]

Состав электролита	U , В	T , °С	Материал	δ , мм	t , мин	HV
Конструкционные углеродистые стали						
5 % глицерина и 10 % хлорида аммония	180	900	Сталь 10	0,17	5	700
10 % глицерина и 10 % хлорида аммония	275	950	Сталь 10	0,1	5	700
Нержавеющая сталь						
Раствор глицерина	220		Сталь 304	0,05	3	
Раствор глицерина	220		403	0,4	3	
Титановые сплавы						
10 % глицерина и 10 % хлорида аммония	193	850	BT1-0	0,275	5	330
10 % глицерина и 10 % хлорида аммония		900	BT6	0,21	5	450
Раствор глицерина		900	BT22	0,33	5	540

Обозначения: U – напряжение; T – температура образца; δ – толщина слоя повышенной твердости; t – время обработки; Ra – шероховатость

Изученные составы электролитов и режимы обработки представляют собой основу технологии, позволяющей увеличивать твердость и износостойкость обрабатываемых сплавов. Катодный и анодный процессы ЭПЦ могут использоваться на практике для повышения ресурса малогабаритных изделий. В целом, полученные результаты убе-

дительно демонстрируют значительный потенциал электролитно-плазменной цементации металлов и сплавов не только для научных исследований, но и для промышленного использования. По этой причине, дальнейшее развитие метода в перспективных направлениях представляется целесообразным [192].

4.2.1.2. Азотирование изделий стальных и из цветных металлов

Суть ионно-плазменного азотирования (ИПА) заключается в том, что деталь обрабатывается в вакуумной камере концентрированным потоком ионов азота. Это обеспечивает формирование на поверхности изделия азотированного слоя, улучшающего поверхностные характеристики изделия (твердость, износостойкость). Процесс ИПА проводится в вакуумной камере при очень низком давлении. Рабочими газами являются азот и водород или аммиак. За счет высокого напряжения электрического тока в камере образуется «плазма» (поток заряженных частиц), который обстреливает/бомбардирует поверхность, очищает ее и насыщает азотом. Перед ионным азотированием проводится закалка и высокий отпуск при 600–620 °С, чтобы температура азотирования была ниже этих процессов. Основные преимущества и отличия новых технологий в сравнении с существующими процессами ХТО и гальваники (цементация, цианирование, печное и каталитическое азотирование, хромирование и др.) [196]:

– экологическая чистота, безвредность и безотходность процессов;

- повышение производительности, снижение трудоемкости и себестоимости обработки в 2–4 раза;

- повышение качества покрытий за счет равномерного, регулируемого и бездефектного формирования упрочненных слоев;

- минимальное изменение размеров и сохранение чистовых параметров в допусках конструкторской документации, что исключает дополнительную механическую обработку упрочненных изделий;

- применение простых и дешевых способов предохранения деталей при местном упрочнении, которые заменяют вредные и дорогостоящие гальванические, а также другие изолирующие химические покрытия;

- создание специализированных типов защитных покрытий, имеющих специально ориентированное и регулируемое строение, обладающих уникальным комплексом свойств по износостойкости и сопротивляемости трещинообразованию.

Ниже приведены толщина h в мм, твердость по Виккерсу и Роквеллу для деталей из углеродистых сталей и титановых сплавов, подвергнутых упрочнению процессом ИПА:

- углеродистые и низколегированные стали – $h = 0,2–0,7$ мм, 350–650 HV, 35–58 HRC;

- среднелегированные стали – $h = 0,1–0,7$ мм, 650–1200 HV, 58–71 HRC;

- высоколегированные стали и Ti-сплавы – $h = 0,01–0,3$ мм, 700–1300 HV, 60–73 HRC.

При азотировании формируется диффузионный слой, состоящий из поверхностной нитридной зоны (ε и γ' -фазы) и зоны внутреннего азотирования (α -фаза). Нитридный слой более твердый и хрупкий, чем твердорастворный слой на основе α -фазы. Слой, состоящий из высокоазотистой ε -фазы обладает бóльшей твердостью и хрупкостью, чем слой из γ' -фазы. Поэтому с целью снижения вероятности хрупкого разрушения поверхностного слоя подвергнутых азотированию изделий в процессе их эксплуатации при азотировании обычно стараются исключить образование γ' -фазы и тем более ε -фазы. Использование при азотировании азотоаргоновых газовых сред различного состава в условиях вакуумно-дугового разряда позволяет регулировать фазовый состав азотированного слоя, в зависимости от конкретных условий эксплуатации инструмента. Рентгеноструктурный и металлографический анализ показывает, что в поверхностном слое образцов, азотированных в 100 % N_2 , во всех случаях присутствует хрупкая ε -фаза, а по мере разбавления азота инертным газом аргоном (до 40–60 % N_2) образование ε -фазы полностью блокируется [197].

Упрочненные азотированием изделия, кроме высокой твердости, еще обладают и повышенной усталостной и контактной прочностью, наилучшим комплексом износостойких и антикоррозионных свойств.

В целом вышеотмеченные свойства превосходят показатели хромированных и других химико-термических покрытий в 2–4 раза.

4.3. Технологии методов твердофазного поверхностного легирования

Среди методов поверхностного упрочнения изделий из конструкционных материалов следом за нанесением покрытий напылением и наплавкой весьма значимое место занимает поверхностное легирование, в результате методов реализации которых осуществляется непосредственное изменение химического состава и структуры поверхностного слоя изделий. Согласно технологии твердофазного метода поверхностного легирования на поверхность металла наносят легирующий элемент или сплав в виде слоя необходимой толщины, а далее каким-либо источником энергии (лазерное облучение, плазменная горелка, ТВЧ, электроэрозионная обработка и др.) поверхность оплавляется и на ней образуется новый сплав [182].

Поверхностное легирование, как и в целом легирование наплавкой, является обобщающим понятием ряда технологических процедур – выбора легатуры (состава, конструкции ввода, фракции, структуры и пр.) и особенностей способа проплавления легирующего элемента или сплава в виде слоя определенной толщины.

Комбинированные методы легирования и способы проплавления взаимосвязаны между собой: выбранный способ проплавления (электродуговой, газопламенный, плазменный, лазерный, электрошлаковый, электроискровой и др.), как правило, диктует рациональный метод легирования и, наоборот, эффективный метод легирования тре-

бует применения соответствующего способа проплавления легирующего элемента [186].

Среди многообразия существующих методов поверхностного легирования, кроме химико-термической обработки (диффузионного насыщения поверхностного слоя изделий различными элементами – С, N, В и др. посредством цементации, азотирования, нитроцементации, борирования и др.), а также ионно-плазменной имплантации, выгодно отличающейся от классических схем химико-термической обработки, значимое место занимают лазерное, электроэрозионное, электронно-лучевое и плазменное легирование.

4.3.1. Лазерное поверхностное легирование деталей из конструкционных сталей и сплавов

За счет лазерного нагрева и последующего охлаждения с расплавлением или без него достигается различными методами упрочнения поверхности, подвергаемого упрочнению изделия. В случае оплавления поверхности упрочняемого изделия легирование может происходить из газовой или из жидкой фаз, а также, при необходимости, с внедрением твердых частиц. Оказывается возможным упрочнить низкоуглеродистые стали, бронзы до величин твердости упрочняемых сталей, алюминиевые сплавы и решить многие другие задачи машиностроения [198].

Лазерное поверхностное легирование осуществляется путем введения в заданные участки поверхности обрабатываемой детали различных компонентов, которые смешиваясь с расплавленным излучением слоем материала осно-

вы, образуют сплавы или композиции требуемого состава. При этом обязательным условием является сохранение в обработанных лазером участках поверхности детали значительного количества атомов материала основы. Присадочный материал из различных компонентов может вводиться в зону легирования как кусковой материал, фольга, проволока, прутки (рисунок 4.2, [201], а использование порошкового присадочного материала при легировании наиболее просто осуществляется из газовой, в частности, фазы. Предварительное нанесение присадочного материала можно осуществлять газотермическим напылением, диффузионным методом, электроискровым легированием, нанесением паст и др. [199].

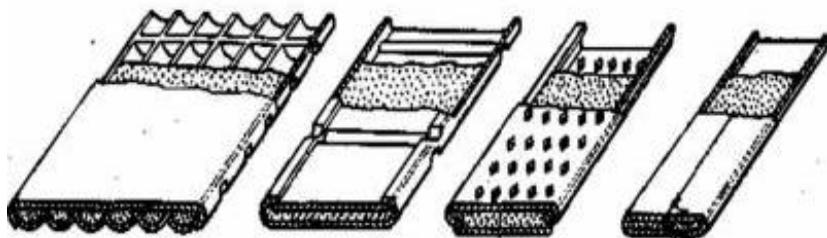


Рисунок 4.2 – Конструкция порошковых лент [185]

Зона лазерного легирования имеет строение, аналогичное строению зоны после лазерной закалки с оплавлением. Отличие состоит в том, что в металл расплавленной ванны вводят легирующие элементы. Диффузия элементов из зоны оплавления в зону термического влияния обычно происходит на расстояния более 10 мкм. Отличие строения зон, легированных лазером, от строения диффузионных по-

крытий состоит в отсутствии слоистости. Вследствие конвективного перемешивания расплава все фазы в легированной зоне по глубине перемешаны примерно равномерно. Образование легированных зон сопровождается тремя, по крайней мере. Процессами, приводящими к перемешиванию легирующих добавок с расплавом матрицы [199]:

- массопереносом на расстояния в несколько сот микрометров в результате конвективного перемешивания;
- массопереносом на расстояния в несколько микрометров вследствие диффузии в жидкой и твердой фазах;
- массопереносом в результате действия термокапиллярных сил.

Преимущества лазерного поверхностного легирования заключаются в следующем [199–200]:

- хорошая воспроизводимость параметров и свойств поверхностного слоя;
- экологическая чистота процесса легирования;
- большая скорость процесса и достижение высокого качества поверхностного слоя – высокая прочность сцепления легированного слоя и материала подвергаемой обработке детали, благодаря их одновременному расплавлению с образованием прочной металлургической связи;
- возможность вводить в состав поверхностного слоя такие компоненты, которые в совокупности нельзя имплантировать ни одним из других методов (например, оксиды, нитриды, интерметаллиды и т.п.);
- возможность получения узких локальных зон с заданным химическим составом;

- легкость автоматизации;
- экономия дорогостоящего легирующего материала (до 90 % легирующего материала);
- отсутствие необходимости в последующей термообработке.

4.3.1.1. Лазерное поверхностное легирование

Лазерное поверхностное легирование неметаллическими компонентами – углеродом, азотом и бором – как наиболее распространенное использование способа с нанесением на поверхность обрабатываемой детали обмазок или паст и последующим оплавлением импульсным или непрерывным лазером (рисунок 4.3). В этом случае технологические режимы лазерного поверхностного легирования определяются параметрами лазерной обработки и толщиной слоя пасты [199–200].

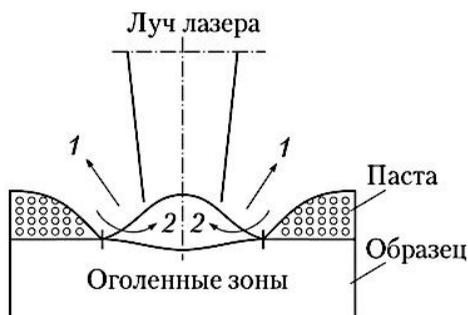


Рисунок 4.3 – Схема формирования единичного валика при оплавлении шликерной пасты [201]:

1 – выгорание связки; 2 – затыгивание порошка в расплав при минимальном оплавлении поверхности обрабатываемой детали

Для каждой толщины слоя пасты имеются критические режимы, при которых энергия лазерного излучения расходуется только на нагрев поверхности до температуры плавления, и легирования в этом случае не происходит. Отмечено, что при лазерном легировании с перекрытием зон обработки микротвердость в зонах повторного нагрева снижается значительно меньше, чем при термоупрочнении. Средняя глубина образующихся легированных объемов при импульсной лазерной обработке составляет 0,3–0,4 мкм, а при непрерывной – 0,3–1,0 мм. В этой связи необходимо учитывать, что, т.к. после легирования, как правило, высота наплывов равна 20–100 мкм, то при последующей обработке поверхности значительная часть поверхностного слоя должна быть сошлифована [199].

Лазерная поверхностная цементация сталей с использованием вместо паст или обмазок может применять растворы графита или сажи в ацетоне, спирте и других растворителях. Поскольку такие обмазки осыпаются с поверхности обрабатываемых деталей, часто используют растворы в различных лаках: бакелитовом, пековом, каменноугольном и др. Кроме того, в состав паст добавляют активирующие добавки: буру, хлорид аммония и т. д., увеличивающие степень усвоения элемента металлом в результате активации диффузии, аналогично как и при использовании активации диффузионных методов получения поверхностных покрытий [199].

Процесс лазерной поверхностной цементации сталей из жидкой фазы или гидролучевую обработку в углеродсо-

державших растворах технически осуществить довольно просто. Обычно деталь помещают в жидкость, содержащую углеро, например, в гексан, ацетилен, толуол, тетрагидрид углерода, минеральное масло и др. Как показано на рисунке 4.4, при лазерном воздействии в жидкости образуется парогазовый канал, через который излучение попадает на поверхность обрабатываемой детали (изделия). Около этой поверхности канал расширяется, образуя куполообразное пространство, насыщенное парами углерода. Тепловое воздействие лазерного луча усиливается тем, что часть отраженного от поверхности излучения повторно фокусируется в зоне лазерного воздействия стенками жидкости в куполообразном пространстве [199].

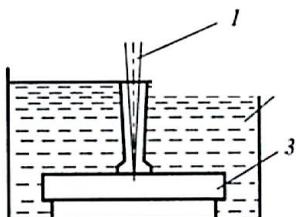


Рисунок 4.4 – Схема гидролучевой обработки [199]:

- 1 – луч лазера; 2 – жидкость;
- 3 – изделие (деталь)

В процессе поверхностного легирования при режимах, обеспечивающих введение небольшого количества углерода в зону оплавления низко- и среднеуглеродистой стали, ее структура состоит из мартенсита и остаточного аустенита. Вследствие высокой насыщенности мартенсита микротвердость в этом случае достаточно велика и достигает 9000 Мпа. При увеличении графита в зоне оплавления количество аустенита может заметно увеличиться, а твердость будет колебаться от 4500 до 9000 Мпа. Как при даль-

нейшем повышении содержания углерода в зоне оплавления или при лазерной цементации высокоуглеродистых сталей в структуре легированных зон кроме аустенита и мартенсита образуются карбиды. С увеличением количества карбидной фазы микротвердость возрастает в диапазоне от 9000 до 14000 Мпа. В итоге, лазерную поверхностную цементацию можно применять для повышения твердости углеродистых сталей [199].

Лазерное поверхностное азотирование использует в качестве паст аммиачную соль, карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевина). Азотирование железоуглеродистых сплавов из газовой фазы проводят в азоте при высоком давлении в специальной камере, но поскольку ввести лазерный луч в такую камеру достаточно сложно, этот метод имеет ограниченное применение. Наиболее просто проводится газовое азотирование таких металлов, как титан, цирконий, гафний и их сплавов. Для насыщения расплавленного металла в этом случае достаточно проведения лазерного оплавления на воздухе или в струе азота. При газовом азотировании титановых сплавов в зоне оплавления формируется содержащий нитриды титана малопластичный слой α -твердого раствора (альфированный слой) с микротвердостью до 17000–20000 Мпа. Пластичность титана и титановых сплавов резко понижается при наличии на поверхности альфированного слоя. Лазерное азотирование можно применять для увеличения твердости, износостойкости и повышения теплостойкости деталей, т.к. азотистый мартенсит (рисунок 4.5) сохраняется при высоких температурах. Азотированию под-

вергают легированные стали, содержащие хром, ванадий, молибден и другие элементы (например, 20X13, 30X13, 30XMЮА, 30X3MФ1, 35XMЮА, 38XMЮА и др.). Их применяют для изготовления шестерен, коленчатых валов, клапанов, гильз цилиндров мощных двигателей, кулачков, втулок, деталей топливной аппаратуры и паровых турбин. Азотируются детали, работающие в условиях трения скольжения, склонные к короблению (деформации) и испытывающие небольшие контактные нагрузки. Азотированию могут подвергаться практически все легированные стали. Износостойкость азотированной стали в 2–4 раза выше износостойкости цементированной стали. Стойкость стали против каплеударной эрозии после лазерного азотирования по сравнению с соответствующим значением при лазерной закалке возрастает в три раза [199; 202].

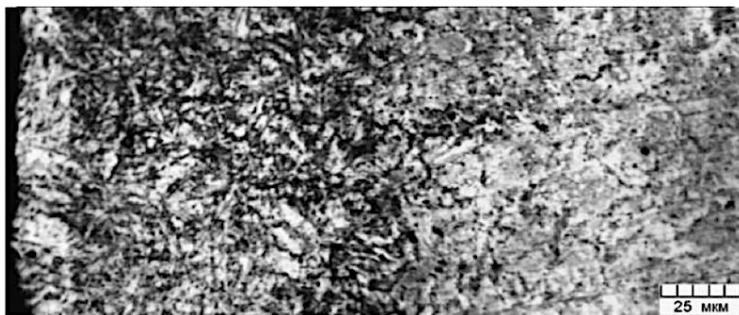


Рисунок 4.5 – Микроструктура азотированного слоя на стали X18H10T [202]

Лазерное поверхностное силицирование осуществляют либо с нанесением обмазок, содержащих порошок кремния, либо из жидкой фазы, например, из суспензии си-

ликагеля H_2SiO_3 . При концентрации кремния до 0,1 % в легированной зоне сталей структура представляет собой α -железо, очевидно, мартенсит. С повышением содержания кремния в зоне поверхностного легирования железа или низкоуглеродистых сталей микротвердость возрастает от 8000 до 14000–15000 Мпа. После лазерного поверхностного силицирования теплостойкость, износостойкость и коррозионная стойкость сталей значительно увеличивается [199].

Лазерное поверхностное борирование чаще всего применяют с нанесением обмазок, которые представляют собой смеси порошков бора. Борирование приводит к существенному повышению твердости поверхности обрабатываемых изделий, и его проводят преимущественно с целью повышения износостойкости (в условиях сухого трения, скольжения со смазкой и без смазки, абразивного изнашивания, фреттинг-коррозии и т. п.). Борирование повышает также коррозионную стойкость железистых сплавов во многих агрессивных средах и жаростойкость при температурах ниже 850 °С. Борирование можно проводить всеми известными методами и способами. Промышленное применение получило борирование: в порошковых смесях, электролитное, ионное и лазерное поверхностное из обмазок (паст). Борирование чаще всего проводят при электролизе расплавленной буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Изделие служит катодом. Температура насыщения – 930–950 °С, выдержка от 2 до 6 ч [202].

На поверхности образца после борирования формируется плотный белый слой боридов (рисунок 4.6). Белый

слой состоит из переплетающихся столбчатых кристаллов состава FeB и Fe_2B . На строение боридного слоя влияет состав стали. В стали 25ХГТ (рисунок 4.6, а) и в стали 45 (рисунок 4.6, б) между кристаллами боридов есть зона твердого раствора. В стали 40Х (рисунок 4.6, в) слой составляют только протяженные иглы боридов. Между борированным слоем и сердцевиной формируется зигзагообразная граница раздела [202].

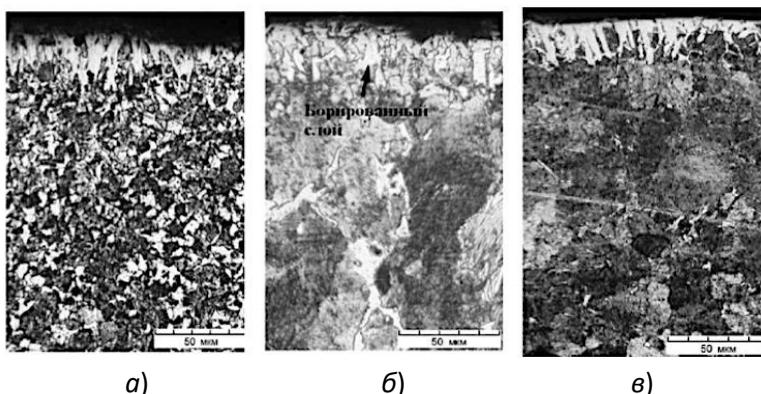


Рисунок 4.6 – Структура борированных слоев в сталях 25ХГТ (а), 45 (б), 40Х (в) [202]

Лазерное поверхностное легирование составами, содержащими бор и вольфрам

Выбор определенных составов как легирующих компонентов определяется диаграммами состояния, наличием интерметаллидных фаз и других фаз с железом, а также специфическими теплофизическими свойствами.

Вольфрам, как карбидообразующий элемент, придает легированной поверхности значительную красностойкость, а бориды железа обладают значительной твердостью

при нормальных и повышенных температурах, а также повышенной сопротивляемостью износу. Предварительное нанесение порошкового состава осуществляется методом обмазки на спиртовом связующем. Лазерное оплавление обмазок проводится в защитной среде аргона. Основные параметры процесса, обеспечивающие стабильность результатов, являются: $P = 0,9\text{--}1,0$ кВт; скорость перемещения 160–200 мм/мин, диаметр пятна фокусировки – 1,5 мм. Предпочтительное фокусное расстояние объектива в диапазоне 150–300 мм и требуемое заглубление фокуса под поверхность нанесенной обмазки на 1,0–1,5 мм [199].

Структурные исследования показывают на образование в тонком поверхностном слое глубиной 0,3–0,5 мм сложной микроструктуры, состоящей из пересыщенной α -фазы, мелкодисперсных боридов вольфрама (W_2B_5), а также боридов железа (Fe_2B), (Fe_3B) с микротвердостью порядка 13000 МПа. При данных режимах обработки распределение элементов в легированном слое достаточно равномерное. В результате данной обработки теплостойкость данных групп сталей может быть значительно повышена. Микротвердость в зоне оплавления составляет величину от 12000 до 14000 МПа. При температуре отпуска 650 °С не происходит значительного снижения микротвердости в зоне легирования, а после 4-часового отпуска при 750 °С микротвердость падает до 7000 МПа. Исследования на жаростойкость показывают тот факт, что интегральная микротвердость упрочненного слоя сохраняется до 600–650 °С, а высокая микротвердость отдельных структурных составляющих сохраняется и до бо-

лее высоких температур. Износостойкость при повышенных температурах изменить сложно, т.к. требуется специальное оборудование, но износ при комнатной температуре иногда невозможно оценить правильно из-за очень небольшой его величины [199].

Лазерное поверхностное легирование титановых и алюминиевых сплавов

В работе [203] рассмотрено легирование титанового сплава Ti6Al4V при предварительном нанесении шликерного слоя из карбида кремния размером частиц 45 мкм (рисунок 4.7). На поверхности сплава удалось получить композиционный слой твердостью 650–800 HV при твердости основного сплава 300 HV. При лазерном легировании поверхности образуются высокотемпературные керамические фазы TiC, TiSi и TiS.

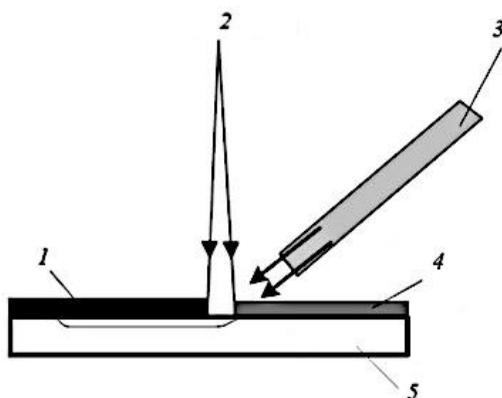


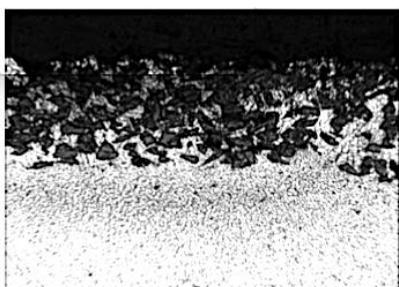
Рисунок 4.7 – Схема процесса лазерного оплавливания шликерного слоя [205]:

1 – модифицированный слой; 2 – лазерный луч; 3 – защитный газ;
4 – предварительно нанесенный слой; 5 – подложка

В работе [204] рассмотрено получение на поверхности титанового сплава Ti6Al4V высокотемпературного барьерного покрытия с использованием метода лазерного оплавления предварительно нанесенного покрытия на основе никеля и карбида кремния. Исследовались различные сочетания предварительно наносимого покрытия: 80 % Ni и 20 % SiC; 50% Ni и 50 % SiC; 60 % Ni и 40 % SiC; 100 % SiC. Легированный слой состоял из дендритов и интерметаллидных включений. Было установлено, что степень населенности дендритов зависит от состава покрытия и режимов поверхностной лазерной обработки. Твердость покрытия составила 600–1200 HV, что в 3–6 раз выше твердости титановой основы. Наличие силицидов титана (TiNiSi, Ti₅Si₃, TiSi) и никелида (NiTi₂) на поверхности легированного покрытия было подтверждено рентгеновским анализом. Такие интерметаллидные фазы повышают высокотемпературные свойства титана и его сплавов. Для определения фазового состава легированной поверхности проводился рентгеноструктурный анализ на основе метода энергетической дисперсии. Диффузия покрытия или легирующих элементов в области лазерного легирования исследовалась с помощью технологии вторичной ионной масс-спектропии (SIMS). Таким образом, технология модифицирования поверхности методом лазерного оплавления предварительно нанесенного покрытия – весьма эффективный и технологичный метод.

Проведение экспериментов по оплавлению предварительно нанесенного слоя толщиной 0,1 мм покрытия, со-

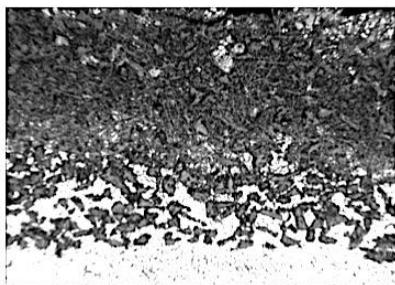
стоящего из зеленого карбида кремния с размером частиц 14 мкм образцов из алюминиевого сплава АМгб размером 50×50×5 мм осуществлялось на следующих режимах с параметрами [205]: скорость лазерной обработки – 2 м/мин; диаметр пятна излучения – 3 мм; мощность лазерного излучения – 1–3 кВт; защита осуществлялась аргоном с расходом 25 л/мин. Микроструктуры поверхностного слоя, полученного после обработки, показаны на рисунке 4.8.



а)



б)



в)

Рисунок 4.8 – Структура борированных слоев в сталях 25ХГТ (а), 45 (б), 40Х (в) [205]

При обработке на мощности 1 кВт частицы порошка внедрились в подложку и равномерно распределились по толщине основного металла (рисунок 4.8, а). Глубина проникания частиц не превышает 50 мкм при глубине проплавления

ления основного металла 1,5 мм. При обработке на мощностях 2 и 3 кВт в полученном слое можно выделить два участка. Первый участок состоит из отдельных частиц карбида кремния, распределенных в основном металле, а второй – представляет собой слой из переплавленных и коагулированных частиц карбида кремния. Причем этот слой образовался над поверхностью основного металла. Следует отметить, что глубина проникания частиц карбида кремния в основной металл также не превышает 50 мкм при глубине проплавления основного металла 2 и 3 мм на мощностях 2 и 3 кВт соответственно. Такое формирование слоя можно объяснить тем, что частицы карбида кремния плохо смачиваются расплавом алюминия. В процессе кристаллизации ванны расплава частицы вытесняются к поверхности. В результате – усиление мощности лазерного излучения приводит к увеличению глубины проплавления основного металла, но не вызывает увеличения толщины модифицированного слоя [205].

Согласно литературным данным, значительное количество кремния в основном металле способствует увеличению жидкотекучести расплава, что особенно важно при реализации жидкофазных процессов. Кремний подавляет интенсивное межфазное взаимодействие между расплавом и армирующими частицами карбида кремния. Отмеченные обстоятельства накладывают определенные ограничения на выбор материала подложки по содержанию кремния. В рассматриваемом случае сплав АМгб не содержит большого количества кремния, что привело к образованию моди-

фицированного слоя малой толщины. Для увеличения толщины модифицированного слоя на поверхности алюминиевых сплавов необходимо смешивать частицы упрочнителя с порошкообразным материалом подложки, имеющим достаточно высокое содержание кремния или других элементов, с последующим оплавлением этой композиции. Это увеличит смачиваемость частиц упрочнителя и глубину проникания в подложку. Технология модифицирования поверхности методом лазерного оплавления шликерных покрытий широко применяется при модифицировании сталей, титановых и алюминиевых сплавов. Использование карбида кремния в качестве упрочнителя позволяет повысить износостойкость алюминиевых и титановых сплавов. Применение сухого спирта как связующего вещества при создании шликера представляется наиболее технологичным. При получении лазерным оплавлением модифицированного слоя на алюминиевых сплавах, содержащих менее 7 % кремния, необходимо к частицам упрочнителя добавлять порошок основного металла [205].

Металлургические особенности лазерного поверхностного легирования

Металлургические особенности лазерного поверхностного легирования (ЛПЛ) [199]:

- процесс ЛПЛ требует совместного плавления легирующего компонента и основной матрицы поверхности обрабатываемого изделия (детали);
- заключается ЛПЛ во введении в тонкий поверхностный слой соответствующих легирующих компонентов.

После совместного плавления предварительно нанесённого слоя и основы поверхности обрабатываемого изделия образуется модифицированный поверхностный слой с уникальными свойствами. Так, например, твердость поверхности стальной обработанной детали достигает значений твердого сплава, еще значительно возрастает теплоустойчивость, а главное – такой слой можно создавать в локальном месте. Нет необходимости в объемном упрочнении всей детали, нет разогрева, поводок, короблений, имеет место экономия дефицитных легирующих компонентов. В зависимости от характера работы изделия можно создавать поверхностные слои глубиной до 1 мм с использованием стандартных лазеров небольшой мощности до 1,5 кВт.

Лазерное поверхностное легирование с принудительной подачей легирующего материала

Процесс лазерной легирующей наплавки и модифицирования поверхностного слоя обрабатываемой детали (изделия) начинается с подготовки подложки, которая включает в себя очистку и подготовку поверхности для обеспечения надлежащего сцепления. Затем подложка предварительно нагревается до определенной температуры, чтобы облегчить сцепление с добавляемым материалом. Лазерный луч направляется на поверхность подложки, создавая расплавленный бассейн (рисунок 4.9). Затем легирующая проволока вводится в расплавленный бассейн, где она плавится и соединяется с материалом основы обрабатываемой детали, а именно – поверхностным её слоем,

следствием чего является формирование модифицированного поверхностного слоя [206].

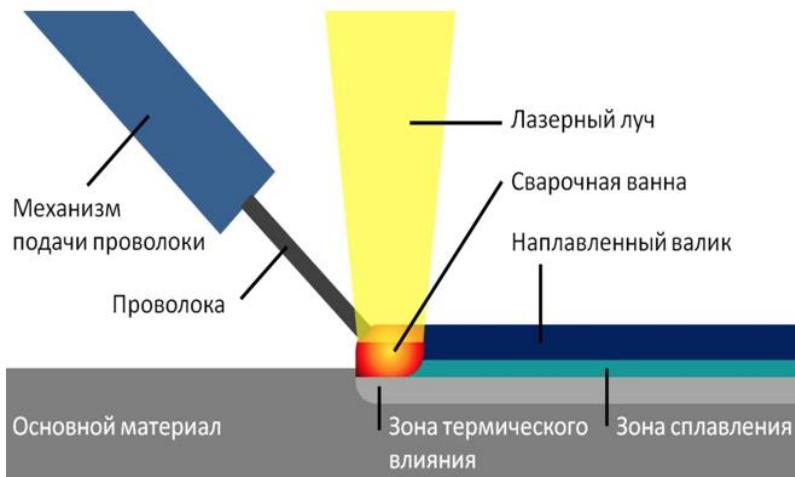


Рисунок 4.9 – Процесс лазерной наплавки и модифицирования поверхностного слоя материала обрабатываемой детали с принудительной подачей легирующей проволоки в зону сварочной ванны [206]

Лазерная наплавка и лазерное модифицирование поверхностного слоя обрабатываемой детали осуществляется не только с помощью непрерывной подачи в расплавленный бассейн легирующей проволоки, но и лигатуры (газопорошковых присадок) в виде порошкового материала (рисунок 4.10), где он плавится и соединяется с материалом основы обрабатываемой детали, а именно – поверхностным ее слоем, следствием чего является формирование модифицированного поверхностного слоя. Существуют разные способы подачи расходного материала: коаксиальная; латеральная; радиальная [206].

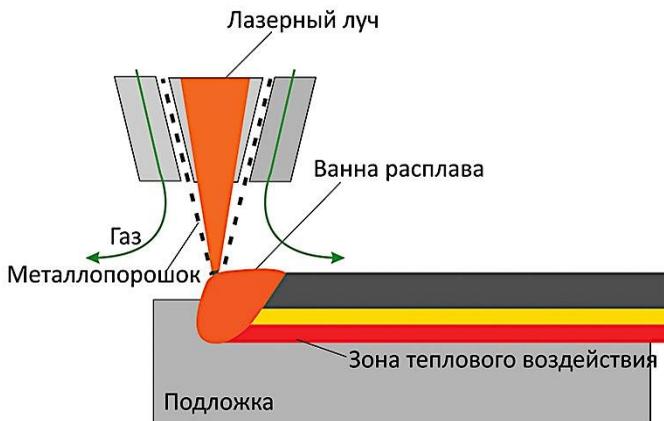


Рисунок 4.10 – Принцип лазерной наплавки и лазерного модифицирования поверхностного слоя материала обрабатываемой детали с подачей порошкового материала в ванну расплава [206]

Для лазерной наплавки обычно используются мощные лазеры, способные обеспечить необходимую плотность энергии для эффективного расплавления и осаждения материала наплавки. Наиболее распространенными типами лазеров, используемых для лазерной наплавки, являются:

– газовые CO_2 -лазеры, которые производят непрерывное излучение на длине волны 10,6 микрометров в инфракрасном диапазоне, обладают высокой мощностью величиной от нескольких сотен ватт до десятков киловатт, широко используются для различных промышленных применений, включая лазерную наплавку и лазерное модифицирование поверхностного слоя обрабатываемых деталей, благодаря своей высокой эффективности, отличному качеству луча и относительно низкой стоимости;

– Nd:YAG-лазеры на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом (Nd:YAG), – это твердотельные лазеры, излучающие свет с длиной волны 1,064 микрометра в ближнем инфракрасном диапазоне с обеспечением применения хорошего качества луча в непрерывном или импульсном режиме.

Выбор конкретного типа лазера для конкретного применения лазерной наплавки и лазерного модифицирования поверхностного слоя обрабатываемых деталей зависит от таких факторов, как требуемый уровень мощности, качество луча, длина волны, параметры процесса и общая стоимость системы. По мере развития технологии новые типы лазеров и усовершенствование существующих лазерных систем будут продолжать расширять возможности и области применения лазерной наплавки.

4.3.1.2. Плазменное поверхностное легирование

При плазменном поверхностном легировании возможно применение тех же способов, что и при лазерном [207]:

– легирование из твердой фазы (обмазки, засыпки, предварительно нанесенного покрытия);

– легирование из жидкой фазы при погружении изделия под слой жидкого легирующего компонента или его соединения;

– легирование из газообразной фазы.

Среди различных способов поверхностного легирования для получения поверхностных слоев с благоприятными свойствами наиболее эффективным является плаз-

менное легирование [208]. При использовании плазменного легирования возможно получать легированные слои различных толщин при относительно невысокой длительности процесса [209–211]. Основными преимуществами плазменного поверхностного легирования перед лазерным и электронно-лучевым являются [208]:

- точное управление столбом плазменной дуги;
- отказ от использования охлаждающих сред;
- простота автоматизации;
- экологичность процесса;
- низкая энергоемкость и материалоемкость.

Плазменное легирование из твердой фазы – это, как правило, способ реализации при оплавлении обмазки или покрытия (рисунок 4.11), содержащих легирующий элемент, предварительно нанесенных на поверхность обрабатываемой детали (изделия). В роли связующего обмазки может использоваться раствор любого термореактивного вещества: этилсиликат, клей БФ-2, жидкое стекло и пр. Обмазка или покрытие оплавляется под воздействием плазменной струи.

Поверхностное легирование – это метод модификации поверхности, который можно использовать для повышения твердости и износостойкости элементов машин за счет изменения химического состава поверхностного слоя металлов путем введения легирующих элементов (Cr, Ni, C, N, B и т. д.). Бор является распространенным легирующим элементом в сплавах на основе Fe. Из-за его ограниченной растворимости в α -Fe и γ -Fe боридные фазы с высокой

твердостью будут выделяться в матрице при высоком содержании бора, тем самым повышая твердость и износостойкость сплавов на основе Fe [212]. после плазменного легирования боридные слои имеют мелкокристаллическую структуру и твердость, постепенно снижающуюся к подложке [213–215].

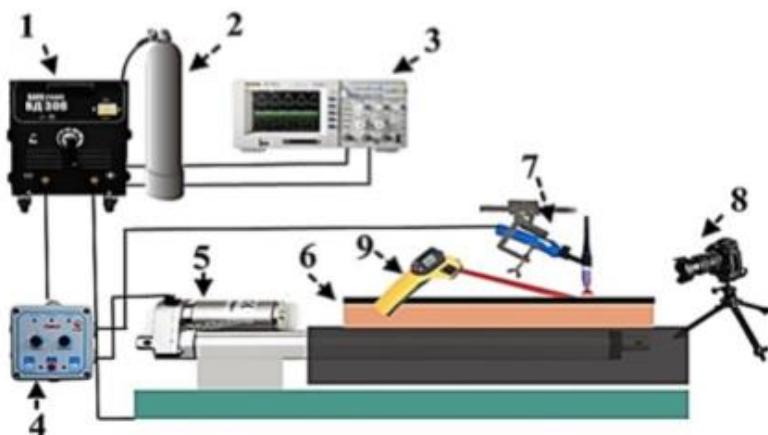


Рисунок 4.11 – Схема плазменного легирования [208]:

- 1 – источник питания; 2 – баллон с аргоном; 3 – осциллограф;
- 4 – блок управления; 5 – электрический двигатель;
- 6 – образец с обмазкой; 7 – горелка; 8 – фотоаппарат;
- 9 – инфракрасный термометр

При плазменном борировании с использованием порошка карбида бора или бора диффузионный слой на стали состоит из вытянутых и ориентированных перпендикулярно поверхности боридных фаз (FeB , Fe_3B) [207]. Толщина слоя составляет 0,1–0,180 мкм. На поверхности образуется FeB и Fe_2B (под слоем). Микротвердость борида FeB 18000–20100 МПа, а Fe_2B – 15000–16500 МПа. При бориро-

вании возможно образование наряду с фазами FeV и Fe₂V – β-модификации бора с микротвердостью 25000–30000 МПа.

Испытания на износ различных боридных покрытий (TiC, M₂C/M₆C, Fe-B и Fe-Cr-B) проведены в работах [216–217]. Показано, что покрытие Fe-B имеет наиболее высокую скорость изнашивания, в основном из-за его хрупкости, связанной с присутствием боридов типа FeB. Переплав покрытия порошком TiB₂ [218–219] привел к возникновению эвтектической смеси фаз α-Fe и TiB₂ с выделениями боридов TiB₂ и карбонитридов Ti(C,N) в легированной зоне низкоуглеродистой стали.

В наибольшей степени изучено поверхностное легирование углеродом. В качестве основного компонента углеродосодержащих паст, обмазок, покрытий наиболее часто используют графит. При нанесении на низкоуглеродистую сталь углеродосодержащей пасты и последующего ее оплавления плазменной струей, в упрочненном слое образуются три зоны (рисунок 4.12).

Первая зона оказывается легированной углеродом, с микротвердостью 8400–9200 МПа. Структура этой зоны зависит от концентрации углерода и может меняться от мартенситной (с разным содержанием остаточного аустенита) до отбеленного слоя со структурой белого чугуна. Вторая зона является зоной закалки из твердой фазы. Структура – мартенсит и остаточный аустенит. Микротвердость по глубине неравномерна – в этой зоне есть структуры полной (ближе к ЗО) и неполной (нижняя граница зоны) закалки.

Третья зона – переходная, образующаяся при нагреве ниже точки плазменной цементации.



Рисунок 4.12 – Микроструктура стали после плазменной цементации, $\times 400$ [207]

При плазменном азотировании в качестве паст обмазок используют азотосодержащие соли. В поверхностном слое на стали 20 образуется не только $\alpha \rightarrow \gamma$ -твердые растворы азота в железе, но и нитрид Fe_2N . Микротвердость легированного слоя достигает 8400–8800 МПа.

В машиностроении широко используются конструкционные легированные стали, к которым относятся: сталь 30Х, 40Х, 50Х, 20ХГР, 30ХГТ, 15ХФ, 40ХФА, 38ХС, 30ХГСА, 30ХМ, 40ХН, 50ХН, 20ХН3А, 38ХГН, 45ХН2МФА, 38Х2МЮА, 38ХН1М, 18Х2Н4МА. Основными легирующими элементами конструкционных сталей являются хром, никель, кремний, марганец. Вольфрам, молибден, титан, бор и другие эле-

менты вводят в сталь в сочетании с хромом, никелем, марганцем для дополнительного улучшения свойств легированной стали. При сравнении степени упрочнения легированных конструкционных сталей 30X, 40X, 50X и углеродистых конструкционных сталей 30, 45, 50 выяснено, что даже при небольшом легировании хромом (0,8–1,1 %) происходит заметное увеличение микротвердости (таблица 4.5). Аналогичная картина и для сталей, легированных марганцем (таблица 4.6) [220].

Таблица 4.5 – Микротвердость сталей 30X, 40X, 50X и 30, 45, 50 [220]

Микротвердость сталей Н, МПа			
Сталь легированная		Сталь конструкционная	
30X	8800–9000		
40X	9500–10500	30	7400–7900
50X	11000–12000	45	7800–8600
45ГХ	9500–10500	50	8200–9500
50Г	11200–12500		

В высокоуглеродистых сталях добавки легирующих элементов (0,5–1,5 %) приводят к усилению неоднородности структуры упрочненного слоя вследствие уменьшения коэффициента диффузии углерода и увеличения стойкости карбидов. Благодаря высокой легированности мартенсита, микротвердость упрочненного слоя достигает больших значений. Основные структуры, образующиеся в упрочненном слое легированных сталей: мартенсит + остаточный аустенит. Анализ легированных сталей затрудняется многообразием влияния легирующих элементов на фазовые структур-

ные превращения при плазменном поверхностном легировании [220].

Таблица 4.6 – Микротвердость легированных сталей после плазменного упрочнения [220]

Сталь	Микротвердость Н, МПа		Глубина слоя упрочнения, мм
	Исходной структуры	В упрочненной зоне	
30X	1800–2000	8800–9000	0,1–3,0
40X	1900–2300	9500–10500	0,1–3,0
50X	2000–2100	11000–12000	0,1–3,0
40XН	2200–2400	9200–10500	0,1–4,0
50XН	2100–2300	10700–11500	0,1–4,0
30Г	2100–2200	7900–8200	0,1–2,5
45Г	2100–2200	9500–10500	0,1–4,0
50Г	2200–2300	11200–12500	0,1–5,0
20XГР	1800–1900	7200–8600	0,1–2,0
30XГТ	1800–2000	8100–9500	0,1–3,0
15XФ	1750–1900	8100–9500	0,1–3,5
40XФА	2000–2100	10500–11200	0,1–3,0
40XС	1900–2000	11000–12000	0,1–3,5
30XГСА	1800–1950	7500–7900	0,1–4,0
35XМ	1900–2100	8300–9800	0,1–3,5
20XН3А	1800–2100	8300–9800	0,1–3,5
38XГН	2000–2100	10500–11000	0,1–4,0
45XН2МФА	2100–2200	12200–13000	0,1–4,0
38X2МЮА	2200–2300	12100–13000	0,1–4,0
38XН1М	2200–2300	10000–11500	0,1–4,5
18X2Н4МА	2100–2200	13000–13800	0,1–4,5

При использовании плазменного упрочнения для повышения твердости легированных сталей рекомендуется использовать режимы упрочнения, позволяющие добиться неполного карбида (достаточного для насыщения мартенсита) и меньшего содержания остаточного аустенита, что

достигается при максимальных скоростях обработки. Микротвердость плазменно-упрочненного слоя коррозионно-стойких сталей 20X13, 30X13, 40X, 95X18, 25X13H2 очень высокая (таблица 4.7). Результаты плазменного упрочнения рессорно-пружинных сталей 65Г, 80С2, 50ХФА аналогичны обработке углеродистых и легированных сталей [220].

Плазменная технология обладает определенными преимуществами при поверхностном легировании. Это связано, в том числе, с возможностью введения легирующего элемента как непосредственно в столб плазменной дуги, так и в плазменную струю в виде порошка (рисунок 4.13).

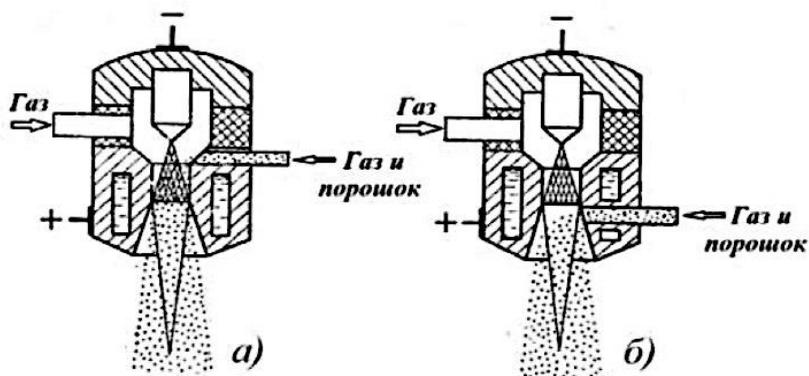


Рисунок 4.13 – Схема ввода напыляемого порошка в столб плазменной дуги (а) и плазменную струю (б) [221]

При помощи плазменной струи можно дополнять диффундируемый металл элементами газа, необходимыми для насыщения поверхностного слоя обрабатываемой детали (изделия) элементарными частицами нужных химических элементов, т.е. осуществлять комбинированное поверхностное легирование обрабатываемого изделия.

Лучше всего нагреваются порошки, подаваемые в столб сжатого дугового разряда (рисунок 4.13, *а*). Однако трудно найти достаточно надежное конструктивное оформление такого плазмотрона. Поэтому в большинстве случаев порошок вводят за анодным пятном дуги уже в плазменную струю (рисунок 4.13, *б*). Чтобы зафиксировать длину дуги и тем самым стабилизировать режим ее горения, обычно делаются ступеньки в сопле или сопло несколько расширяют на выходе [221].

Для возбуждения дуговой плазмы напряжения, прикладываемого к электродам, недостаточно. Поэтому для возбуждения дуги прибегают еще к одному дополнительному мероприятию, обеспечивающему возникновение ионизированных частиц в межэлектродном пространстве. Для возбуждения плазменной струи обычно используют высокочастотную искру, которую получают от осциллятора, встроенного в источник питания. Генератор высокой частоты дает первоначальный импульс, от которого газ возбуждается. Между полюсами загорается дуга, поддерживающая уровень ионизации [221].

Известен комбинированный способ модифицирования наплавляемого слоя плазменной струей с вводом в неё токоведущей наплавочной проволокой из легированного материала с минимальной глубиной проплавления поверхности обрабатываемой детали. Объединение схем порошковой наплавки и поверхностного легирования проволокой (рисунок 4.14, *а* и *б*) в единую схему (рисунок 4.15) позволило [222]: повысить эффективность плазменной дуги; до-

биться формирования поверхностного слоя обрабатываемого изделия без пор, трещин за один проход.

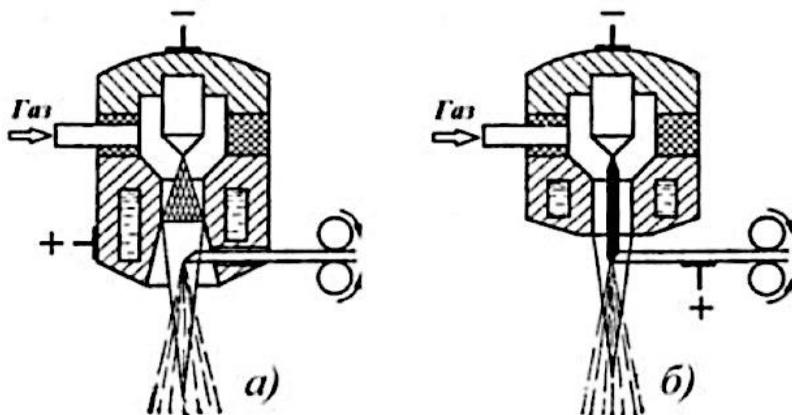


Рисунок 4.14 – Схема распыления дуговой плазмой нейтральной (а) и токоведущей (б) проволоки (открытый анод) [221]

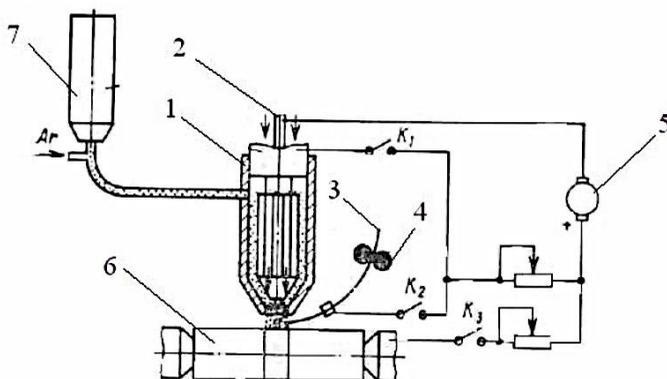


Рисунок 4.15 – Схема объединенного способа наплавки и плазменного модифицирования [222]:

- 1 – корпус плазмотрона (анод);
- 2 – вольфрамовый электрод;
- 3 – электродная легирующая проволока;
- 4 – механизм подачи проволоки;
- 5 – источник питания;
- 6 – наплавляемая деталь;
- 7 – порошковый питатель

Технологические пути совершенствования плазменного нанесения и упрочнения покрытий, поверхностей приведены на рисунке 4.16 [223].



Рисунок 4.16 – Технологические пути совершенствования плазменного нанесения и упрочнения покрытий, поверхностей [223]

4.3.1.3. Финишное плазменное упрочнение

Финишное плазменное упрочнение – это нанесение износостойкого алмазоподобного нанопокрывтия при атмосферном давлении [224].

Сущность финишного плазменного упрочнения состоит в нанесении износостойкого алмазоподобного нано-

покрытия при атмосферном давлении. Покрытие является продуктом плазмохимических реакций паров реагентов, прошедших через дуговой плазмотрон [225].

Цель финишного плазменного упрочнения – изготовление инструмента, штампов, прессформ, подшипников и др. деталей машин со специальными свойствами поверхности: износостойкостью, антифрикционностью, коррозионной стойкостью, жаростойкостью, разгаростойкостью, антисхватыванием, стойкостью против фреттинг-коррозии, и достижение других характеристик поверхностного слоя обрабатываемого изделия [224]. Эффект от финишного плазменного упрочнения достигается за счет изменения физико-механических свойств поверхностного слоя: увеличения микротвердости, уменьшения коэффициента трения, создания сжимающих напряжений, залечивания микродефектов, образования на поверхности диэлектрического и коррозионностойкого пленочного покрытия с низким коэффициентом теплопроводности, химической инертностью и специфической топографией поверхности [225].

Достоинства и особенности финишного плазменного упрочнения [225]:

- уменьшение количества изготавливаемого и закупаемого инструмента и оснастки, а также объема заточных операций и количества шлифовального инструмента;
- интенсификация режимов обработки и, соответственно, увеличение производительности труда при использовании упрочненного инструмента и оснастки;

– повышение работоспособности и износостойкости изделий.

На рисунке 4.17 представлена установка финишного плазменного упрочнения УФПУ-115 [224].



Рисунок 4.17 – Установка УФПУ-115 [224]

По сравнению с аналогами – ионно-плазменным напылением, лазерным и электроискровым упрочнением, эпиламинированием, нанесением кластерных покрытий – процесс финишного плазменного упрочнения (ФПУ) имеет отличительные особенности и преимущества [225]:

- высокая воспроизводимость и стабильность упрочнения за счет двойного эффекта – от износостойкого покрытия и структурных изменений в тонком приповерхностном слое;

- проведение процесса упрочнения на воздухе при температуре окружающей среды не требует применения вакуумных или других камер и ванн;

- вследствие нанесения тонкопленочного покрытия (толщиной не более 3 микрон), укладываемого в допуски на размеры деталей, процесс упрочнения используется в качестве окончательной финишной операции;

- отсутствие изменений параметров шероховатости поверхности после процесса упрочнения;

- минимальный нагрев в процессе обработки (не более 100—120 °С) не вызывает деформаций деталей, а также позволяет упрочнять инструментальные стали с низкой температурой отпуска;

- возможность упрочнения локальных (по глубине и площади) объемов деталей в местах износа с сохранением исходных свойств материала в остальном объеме;

- тонкопленочное покрытие по микротвёрдости наиболее близко к алмазоподобным покрытиям;

- образующиеся на поверхности упрочнения сжимающие остаточные напряжения при циклической нагрузке повышают усталостную прочность изделия (для сравнения: после операции шлифования возникают растягивающие напряжения, ведущие к снижению усталостной прочности);

- высокая адгезионная прочность сцепления покрытия с основой обеспечивает максимальную сопротивляемость истиранию (в т.ч. – при взаимодействии инструмента с обрабатываемым материалом);

- низкий коэффициент трения способствует подавлению процессов наростообразования при резании или налипания при штамповке и прессовании;

- формирование специфического микрорельефа поверхности способствует эффективному его заполнению смазочно-охлаждающей жидкостью при эксплуатации инструмента и деталей машин;

- образующееся на поверхности тонкопленочное аморфное (стеклообразное) покрытие защищает изделие от воздействия высокой температуры (испытания на высокотемпературную воздушную коррозию в течение 100 часов при температуре 800 °C);

- высокая производительность упрочнения (время обработки, например, кромок вырубного штампа средних размеров может составлять несколько минут);

- простота операций по очистке и обезжириванию перед упрочнением (отсутствие специальной предварительной подготовки);

- возможность упрочнения поверхностей деталей любых габаритов в ручном или автоматическом режимах;
- минимальное потребление и низкая стоимость расходных материалов;
- низкая потребляемая мощность установки для упрочнения – менее 6 кВт;
- незначительная площадь, занимаемая оборудованием – 1–2 м²;
- малогабаритный плазмотрон для упрочнения (массой около 1 кг) может быть легко закреплен на манипуляторе, в руке робота, а также позволяет вести обработку вручную;
- транспортабельность и маневренность оборудования (масса блока аппаратуры — менее 15 кг, источника питания – 100–200 кг);
- экологическая чистота процесса в связи с отсутствием отходов при упрочнении;
- минимальный уровень шума, не требующий специальных мер защиты;
- в отличие от методов упрочнения с использованием поверхностно-активных веществ – в данной технологии ФПУ отсутствуют особые требования к помещению, нет контактирования с токсичными материалами, не требуется затрат времени на выдержку в растворах и сушку обработанных деталей.

Технология финишного плазменного упрочнения

Финишное плазменное упрочнение многократно повышает долговечность изделий и инструмента [225]:

– микротвердость практически любых материалов используемых в производстве изнашиваемых деталей после закалки составляет порядка 5 ГПа, после азотирования – до 8 ГПа, после хромирования – до 11 ГПа, после нанесения нитрида титана – до 24 ГПа. Микротвердость алмаза составляет порядка 72 Гпа, а упрочняющего нанопокрытия, наносимого при ФПУ, достигает порядка 52 ГПа;

– увеличение долговечности деталей связано с уменьшением коэффициента трения между трущимися поверхностями. Для пар трения он составляет: бронза по бронзе – 0,2; чугун по чугуну – 0,16; фторопласт по фторопласту – 0,05. Коэффициент трения, наносимого нанопокрытия при ФПУ, по стали Р6М5 составляет 0,07;

– изнашиваемые детали эксплуатируются в различных агрессивных средах, поэтому химическая стойкость материала поверхности трения очень важна. Наносимое методом ФПУ нанопокрытие является химически инертным и взаимодействует только с плавиковой кислотой;

– поверхности после финишной абразивной обработки имеют значительное количество микродефектов. Большинство изнашиваемых деталей подвержены усталостному разрушению, которое напрямую зависит от концентраторов напряжений в поверхностном слое. После ФПУ кардинально изменяется топография поверхности и залечиваются ее микродефекты, благодаря нанесению упрочняющего нанопокрытия;

– высокие параметры шероховатости Ra влияют на износостойкость поверхностей трения. После ФПУ высотные па-

раметры уменьшаются, что сказывается на уменьшении количества выкрашиваемых выступов профиля, приработочного и установившегося износа;

- электромеханический износ при трении и резании негативно сказывается на долговечности деталей и инструмента. После ФПУ на поверхности образуется диэлектрическое нанопокрывтие с удельным электрическим сопротивлением 10⁶ Ом·м;

- в большинстве случаев после окончательной операции шлифования на поверхности создаются растягивающие остаточные напряжения, которые стремятся раскрыть существующие микротрещины и приводят к выкрашиванию отдельных частиц поверхности. После ФПУ в поверхностном слое металла наводятся сжимающие остаточные напряжения, которые обеспечивают условия залечивания микротрещин и тем самым противодействуют усталостному разрушению;

- адгезионный износ характеризуется схватыванием материала поверхностей в процессе трения. Наносимое нанопокрывтие при ФПУ препятствует образованию мостиков сварки, схватыванию, налипанию материала контртела;

- известно, что маслосдерживающая способность поверхности трения является интегральным показателем, прогнозирующим сопротивляемость деталей изнашиванию и коррозии. Краевой угол смачивания индустриальным маслом поверхности термообработанной стали 45 составляет 60°. Краевой угол смачивания маслом поверхности с нанопокрывтием, нанесенным при ФПУ, составляет 45°;

– многие детали, работающие в условиях трения и износа, испытывают дополнительно высокие температурные нагрузки, которые сказываются на интенсификации процессов износа. Испытания на высокотемпературную воздушную коррозию в течение 10 часов при температуре 900 °С не выявили заметных изменений в свойствах нанопокрyтия, нанесенного при ФПУ;

– с точки зрения физики прочности с целью упрочнения поверхности целесообразно создавать условия, обеспечивающие отсутствие выхода дислокаций на поверхность. Наносимое при ФПУ нанопокрyтие является барьерным, препятствующим выходу дислокаций на поверхность;

– фреттинг-коррозия является одним из известных видов износа. Исследования нанопокрyтия, наносимого методом ФПУ на фреттингостойкость, показали его перспективность для промышленного использования;

– выделяющийся из материалов пар трения и из окружающей среды водород вызывает ускоренное изнашивание. Масла и смазки также являются источником атомарного водорода. Нанопокрyтие, наносимое при ФПУ, является эффективным средством борьбы против водородного изнашивания.

4.3.1.4. Электронно-лучевая обработка металлических материалов

В основе электронно-лучевой обработки (ЭЛО) металлических материалов лежит взаимодействие электронного луча с поверхностью изделия. Электронный луч, необходимый для реализации технологического процесса ЭЛО,

создается в специальном приборе – электронно-лучевой пушке (рисунок 4.18), и является потоком ускоренных в электрическом поле заряженных частиц – электронов.

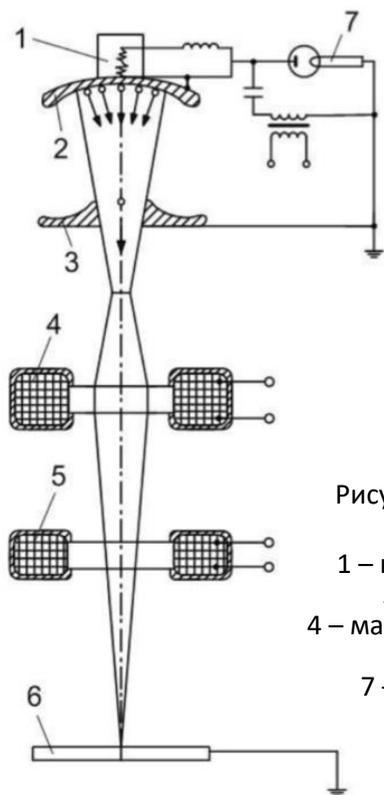


Рисунок 4.18 – Схема электронно-лучевой пушки [227]:

- 1 – катод; 2 – катодный электрод;
- 3 – ускоряющий электрод;
- 4 – магнитная линза; 5 – отклоняющая система; 6 – изделие;
- 7 – высоковольтный источник

Раскаленный катод 1, изготовленный из тугоплавкого металла или специальной керамики, расположен внутри прикатодного электрода 2, изготовленного из нержавеющей стали, испускает (эмитирует) свободные электроны. На некотором удалении от катода находится ускоряющий электрод (анод) 3 с отверстием. Между катодом и анодом со-

здается электрическое поле высокой напряженности, в результате чего электроны, вылетевшие с катода, ускоряются. Прикатодный и ускоряющий электроды имеют форму, обеспечивающую такое строение электрического поля между ними, которое фиксирует электроны в пучок диаметром, равным диаметру отверстия в аноде. Положительный потенциал ускоряющего электрода может достигать нескольких десятков тысяч вольт, поэтому электроны, эмитированные катодом, на пути к аноду приобретают значительную скорость и энергию. После ускоряющего электрода электроны движутся равномерно.

Для увеличения плотности энергии в луче после выхода электронов из первого анода электроны фокусируются магнитным полем в специальной магнитной линзе 4, представляющей собой катушку, питаемую электрическим током. Фокусировка электронов в пучок минимального размера происходит на некотором удалении от магнитной линзы, в области которой осуществляется электроннолучевая обработка. Сфокусированные электроны ударяются с большой скоростью о малую ограниченную площадку на изделии 6 и их кинетическая энергия превращается в тепло, нагревая металл до очень высокой температуры.

Для перемещения луча по поверхности обрабатываемого объекта на пути электронов помещают магнитную отклоняющую систему 5, с помощью которой может отклонить луч по любой траектории и с любой частотой. Эти системы используют для точного установления луча по стыку (при сварке), интенсивного перемещения металла (при

сварке и металлическом плавлении), отклонении луча на значительное расстояние (при напылении).

При попадании потока свободных электронов на материал происходит их торможение и значительная часть их кинетической энергии превращается в тепло в тонком поверхностном слое, что сопровождается еще появлением рентгеновского излучения и вторичной электронной эмиссией. Время контакта электронов с материалом обрабатываемого изделия оценивается 10^{-5} – 10^{-6} с.

Для сплавов на основе железа доля энергии при вертикальном падении луча, превращающейся в тепло в тонком поверхностном слое изделия, составляет почти 75 % [226].

Метод ЭЛО обладает следующими технологическими преимуществами перед традиционными методами упрочнения, в т.ч. поверхностного, включая микролегирование [226]:

- постоянной глубиной модифицирующей обработки;
- минимальным короблением изделия;
- высоким КПД при генерировании электронного луча и поглощения его энергии, т.е. весьма низкими затратами энергии;
- независимостью поглощения энергии от оптических свойств и шероховатости обрабатываемой поверхности;
- отсутствием необходимости нанесения покрытия на обрабатываемую поверхность для повышения ее поглощающей способности;

- высокой стабильностью и воспроизводимостью параметров обработки, простотой контроля характеристик;
- возможностью сканирования луча с высокой частотой и большой амплитудой, высокой надежностью;
- экологической чистотой.

В основе электронно-лучевой обработки металлических материалов лежит взаимодействие электронного луча с поверхностью упрочняемого изделия. Когда концентрированный поток электронов передает свою энергию в очень тонкий поверхностный слой за короткое время импульса, сверхбыстрые процессы, такие как нагрев (скорость нагрева и охлаждения порядка 10^5 – 10^6 градусов в секунду), плавление, испарение и последующее затвердевание, а также индуцированное динамическое напряжение придают поверхностному слою улучшенные физико-химические и механические свойства. При этом возникающие в процессе электронно-лучевого упрочнения уникальные условия протекания структурных и фазовых превращений, которые невозможно реализовать традиционными способами закалки, ставят эту технологию в один ряд с наиболее прогрессивными методами металлообработки. Отметим, что высокие прочностные свойства поверхности материала, упрочненного электронным лучом, предопределили наибольшую распространенность данного метода применительно к деталям, работающим в различных условиях трения с целью увеличения их износостойкости. Преимуществом является то, что электронный луч способен упрочнить поверхностный слой деталей на глубину 0,2–5 мм с последующей отделкой

поверхности шлифованием или обкаткой. Это позволяет достигать высокого качества легированного слоя.

4.3.1.5. Технологии прецизионной электронно-лучевой обработки металлических материалов

Прецизионная электронно-лучевая обработка металлических материалов осуществляется при закалке поверхностного слоя обрабатываемого изделия, нанесении покрытий, микролегировании, наплавке и т.п. Для реализации этих процессов используются высоковольтные установки с ускоряющим напряжением от 80 до 150 кВ и мощностью менее 1 кВт. В этом случае плотность мощности может превышать $5 \cdot 10^8$ Вт/см² [228].

В целом технология электронно-лучевой обработки представляет собой мощный и точный метод производства и обработки материалов, обладает способностью к микро- и наномасштабной обработке, что открывает новые возможности для передового производства, миниатюризации и высокоточных приложений. Однако электронно-лучевой обработке металлических материалов при этом присущи и ограничения, обусловленные, прежде всего, сложностью и стоимостью оборудования, необходимого для микротонкой обработки высокоэнергетическим пучком – микролегирования, в частности. Ограничения по спектру материалов и глубине обработки при микролегировании высокоэнергетическим пучком обычно обусловлены параметрами характеристик поглощения энергии материалами, что не способствует расширению применимости к определенным областям [229]. Вместе с тем, электронно-лучевая обработка

представляет собой мощный метод рафинирующего производства сталей и сплавов особо высокого качества и наиболее ответственного назначения.

4.3.1.6. Технологии электронно-лучевой выплавки и переплавки металлических материалов

Плавка в вакуумных дуговых и индукционных печах, а также электрошлаковый и другие методы переплава, применяемые при выплавке высококачественных сталей для подшипников и жаропрочных сталей, имеют свои ограничения. Переплавляемый металл, нагретый до 2000 °С в установках электрошлакового переплава (ЭШП), например, рафинируется, проходя в виде мелких капель через слой шлака, что не всегда обеспечивает достаточную степень рафинирования переплавляемых электродов от определённых примесей. Электронно-лучевые установки вакуумных процессов выплавки и переплава позволяют, в свою очередь, надёжно выплавлять высококачественные стали (рисунок 4.19) и перерабатывать даже разносортный по составу металлолом (рисунок 4.20). Сегодня время в мире насчитывается несколько сотен электронно-лучевых плавильных установок, работающих в промышленных масштабах.

Электронно-лучевая плавка занимает прочные позиции в производстве слитков из ниобия и тантала. В металлургии титана и других высокоактивных и тугоплавких металлов, а также кремния, повышается значение электронно-лучевой плавки как способа переработки возвратных отходов производства. Перспективы развития электронно-лучевой плавки обусловлены потребностями ядер-

ной, аэрокосмической техники, электроники и химической технологии в особо чистых материалах, сохраняющих прочностные свойства при высоких температурах или обладающих высокой химической стойкостью [230–232].

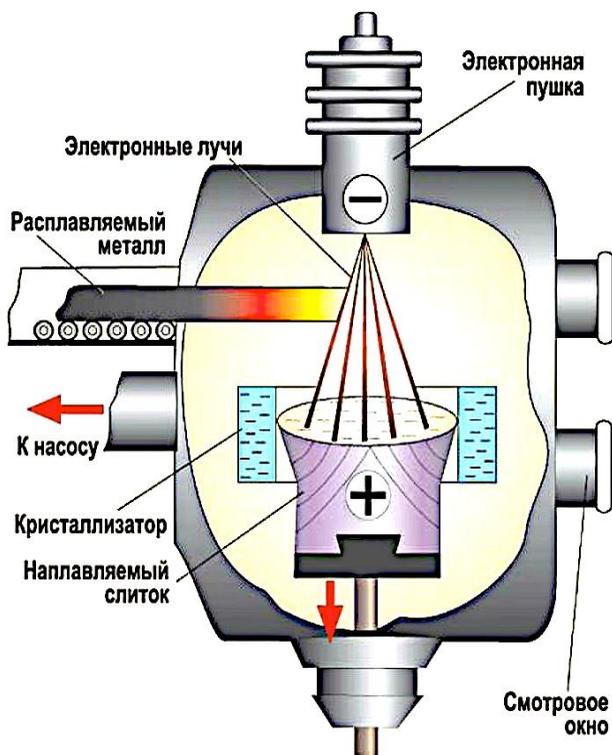


Рисунок 4.19 – Выплавка стали в электронно-лучевой печи [230]

Электронно-лучевая плавка (EBM – Electron Beam Melting) является весьма удобным способом получения слитков тугоплавких и химически высокоактивных метал-

лов. Здесь используются такие особенности электронно-лучевой плавки, как высокая удельная поверхностная мощность в рабочем пятне пучка и наличие вакуума, препятствующего поглощению газов в ходе плавки. Областью применения электронно-лучевого переплава является производство особо чистых сталей и выплавка слитков и фасонных отливок из химически активных и тугоплавких металлов. Процесс плавки изображен на рисунке 4.20, где показано взаимное расположение электронной пушки, переплавляемой заготовки и кристаллизатора [232].

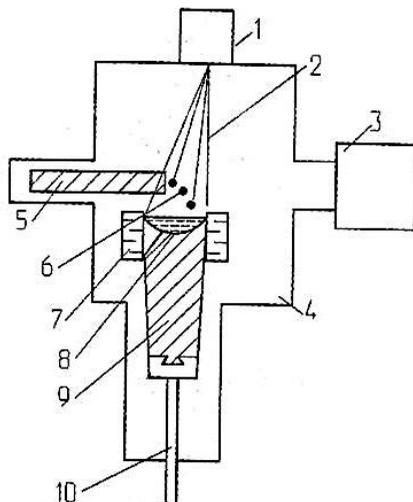


Рисунок 4.20 – Принцип электронно-лучевого переплава [232]:
 1 – электронная пушка; 2 – электронный пучок, направляемый на расплавляемый штабик 5 и ванну расплавленного металла 7;
 3 – откачка вакуума; 4 – плавильная камера; 6 – капли металла переплавки; 8 – выплавляемый слиток; 9 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 10 – вытяжное устройство кристаллизующегося слитка; 11 – смотровые окна

Часть мощности пучка расходуется для нагрева переплавляемого металла на торце заготовки до температуры плавления. Расплавляясь, материал в виде капель перетекает в ванну расплава в кристаллизаторе. Скорость плавки пропорциональна мощности пучка, приходящейся на расплавляемую заготовку. Другая часть мощности пучка подводится в кристаллизатор. Она должна быть достаточной для того, чтобы материал в ванне находился в расплавленном состоянии вплоть до стенки кристаллизатора. Это дает возможность получать слитки с гладкой боковой поверхностью. Если кроме формирования такого слитка требуется проводить еще и рафинирование расплава, то мощность, подводимую в кристаллизатор, следует увеличить [232].

Электронно-лучевые печи (ЭЛП) используют для переплавки и рафинирования W, Mo, Ta, Zr, Nb и U. Электронно-лучевая плавка позволяет производить расплавление любых тугоплавких металлов в вакууме без опасности окисления или загрязнения расплавляемого металла газами и другими примесями. ЭЛП применяют для получения особо чистых тугоплавких материалов. Наилучшими в составе ЭЛП электронно-лучевыми пушками являются магнетронные, в которых электронный луч формируется магнитным полем. В них электростатическое поле не имеет решающего значения для ускорения свободных электронов, но требуется точная юстировка катода и анода [233–234].

Одна из простых схем электронной плавильной установки с кольцевым катодом и автоэлектронным нагревом, в которой анодом является сам расплавляемый металл,

представлена на рисунке 4.21. Катодом К служит нагретая до 2 500 К током вольфрамовая спираль. Анодом А является расплавляемый электрод и жидкометаллический слой в верхней части слитка, образующегося в кристаллизаторе. Катод окружает молибденовый экран Э, находящийся под тем же потенциалом. Покидающие катод электроны отталкиваются экраном и в виде кольцевого пучка направляются на электрод и в жидкометаллическую поверхность слитка. Нижняя часть электрода расплавляется под ударами бомбардирующих его электронов. Расплавленный металл каплями стекает в ванну [231].

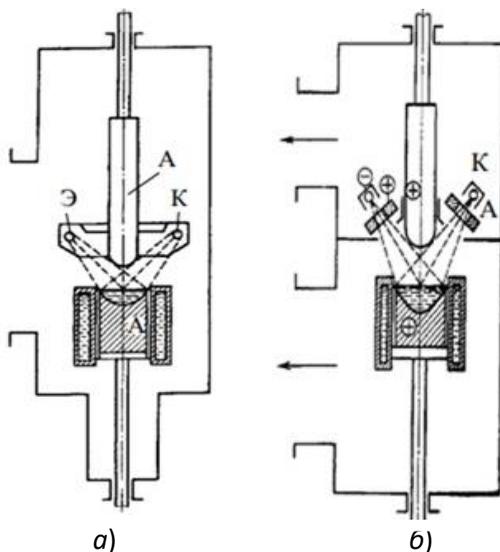


Рисунок 4.21 – Схемы электронно-лучевой установки [231]: с кольцевым катодом (а) и с радиальными пушками (б)

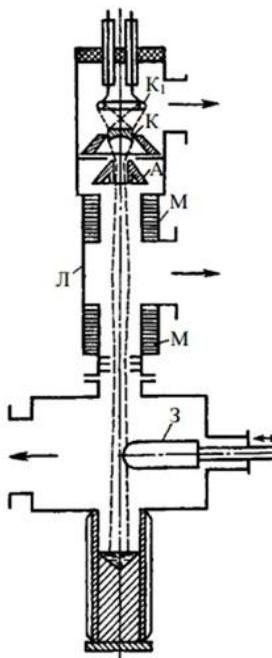
Установки с кольцевым катодом (рисунок 4.21, а) работают на ускоряющем напряжении от 5 до 15 кВ. Главны-

ми их преимуществами являются простота конструкции и высокая проводимость: это позволяет получать в них большие токи пучка при малом напряжении. Их недостатком является нахождение катода в зоне камеры, поэтому при газовыделении с поверхности ванны он оказывается в зоне повышенного давления. Покинувшие катод электроны сталкиваются с атомами газов и ионизируют их. Образующиеся при этом положительные ионы направляются к катоду и адсорбируются на нем, что сильно снижает его эмиссионную способность и сокращает срок службы. По этой причине плавильные электронно-лучевые установки с кольцевым катодом имеют ограниченное применение для переплава металлов с незначительным выделением газа. Электронно-лучевые установки с радиальными пушками (рисунок 4.21, б) в большей мере лишены этого недостатка. В них вокруг электрода по радиусу установлено несколько катодов и анодов с отверстиями, через которые движущиеся электроны проходят к концу электрода и ванне. В данной конструкции анод отделен от жидкого металла, хотя и тот и другой находятся под одинаковым потенциалом. Анод служит направляющим и формирующим устройством. В этом случае система «анод–катод» соответствует понятию электронной пушки [231].

Блок электронно-лучевой установки (ЭЛУ) с радиальными пушками, в котором находятся электронные пушки, отделен от плавильной зоны перегородкой с отверстиями для электрода и пучка электронов. Верхняя и нижняя части камеры имеют обособленные системы откачки газов. При

чрезмерном выделении газов из ванны некоторая часть паров металла попадает через отверстия в верхнюю камеру и удаляется из нее насосом. Радиальные пушки ЭЛУ работают при низком ускоряющем напряжении (около 15 кВ), поэтому они имеют малую мощность. Один из путей повышения мощности всей электронно-лучевой установки – увеличение количества радиальных пушек [231].

В качестве плавильных установок наибольшее распространение получили электронно-лучевые установки с аксиальными пушками (рисунок 4.22).



В отличие от радиальной аксиальная пушка дает возможность получить сильно сфокусированный электронный луч. В ней заложено два катода. Основной катод К, изготовленный в виде массивной вольфрамовой пластины специальной формы, разогревается до 2 500 К электронной бомбардировкой от вспомогательного катода К1, который выполнен в виде вольфрамовой спирали, нагреваемой током. Между катодами прикладывается напряжение до 5 кВ.

Рисунок 4.22 – Схема электронно-лучевой установки с аксиальной пушкой [231]

Вспомогательный катод подключен к отрицательному потенциалу по отношению к основному, и, следовательно

но, в данном случае катод является анодом для вспомогательного катода. Анод А имеет специальную форму для создания в зоне между ним и катодом такого электрического поля, которое смогло бы сфокусировать электронный пучок, полностью проходящий через отверстие анода. Минуя анод, электронный луч попадает в лучепровод Л, соединяющий катодную камеру с плавильной, в которой находится переплавляемый электрод З. Его можно перемещать горизонтально, а также вводить под пучок или выводить из него. При этом часть электронов луча может проходить мимо электрода и попадать на поверхность ванны жидкого металла, находящейся в кристаллизаторе в нижней части камеры. Лучепровод предназначен для защиты катодного узла от прорыва в него газов из плавильной камеры. Для этой цели в лучепроводе предусматривают откачивающий насос. Кроме этого, имеются насосы для откачивания газов и паров из катодного узла и рабочей камеры. В лучепроводе производится дополнительная магнитная фокусировка потока с помощью магнитных линз М, поскольку, пройдя через лучепровод, электронный пучок расширяется. Электронно-лучевые установки с аксиальными пушками работают при ускоряющем напряжении до 40 кВ [231].

Плавка электронным лучом в вакууме тогда целесообразна, когда нужно получить сверхчистые металлы. Она имеет преимущества перед плавкой в вакуумных электрических печах других типов, т.к. позволяет производить рафинирование жидкого металла в кристаллизаторе после прекращения плавления электрода и осуществлять другие

физико-химические процессы, которые при иных способах плавки не могут проходить полностью или не протекают во все. Этот процесс повышает качество выплавляемого в вакууме металла из шихты, прутков, лома, спеченных штабиков и губки, существенно снижает в нем количество газов, и в первую очередь кислорода [231].

Схемы электронно-лучевой установки для переплавки металла и доводки его до нужной кондиции приведены на рисунке 4.23. Переплавляемый металл в виде порошка, гранул или металлолома подается в ЭЛУ, где он обрабатывается одной или несколькими пушками [231].

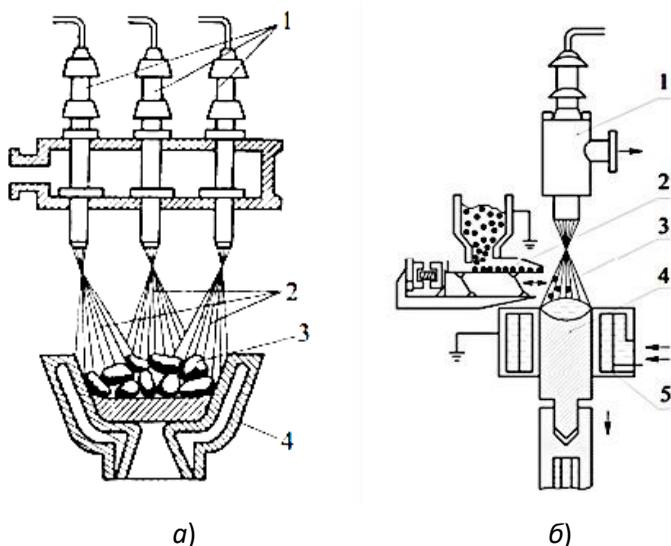
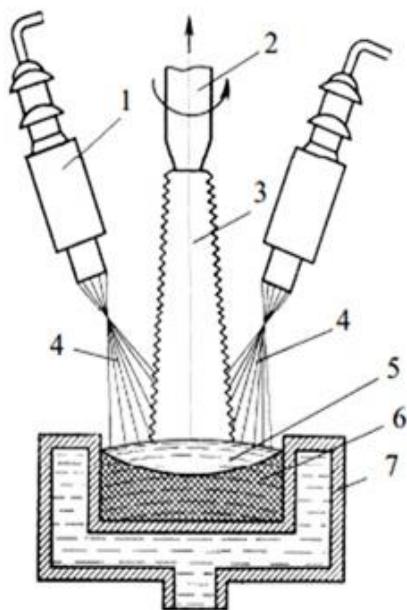


Рисунок 4.23 – Схемы электронно-лучевой установки для переплавки [231]: металлолома (а) – 1 – электронные пушки; 2 – электронные лучи; 3 – металлолом; 4 – водоохлаждаемая форма и порошка (б) – 1 – электронная пушка; 2 – переплавляемый порошок; 3 – электронный луч; 4 – переплавленный слиток; 5 – водоохлаждаемый кристаллизатор

Очень важное значение при электронно-лучевой плавке имеет вакуум, так как: в нем осуществляется интенсивный процесс дегазации, значительно улучшающий механические свойства металла, особенно пластичность; некоторые вредные примеси (нитриды, карбиды, оксиды) при нагреве в вакууме разлагаются, из-за чего осуществляется вакуумное рафинирование переплавляемого металла; при плавке металла в вакууме постоянно происходит удаление газообразных продуктов из зоны реакции, в результате чего равновесие химических реакций сдвигается вправо, т.е. резко активизируются раскислительные реакции [231].



Особенно эффективна электронно-лучевая плавка при выращивании монокристаллов (рисунок 4.24).

Рисунок 4.24 – Схема электронно-лучевой установки для выращивания монокристаллов [231]:

- 1 – электронная пушка;
- 2 – затравка; 3 – монокристалл;
- 4 – электронный луч; 5 – расплав переплавляемого материала;
- 6 – переплавляемый материал;
- 7 – водоохлаждаемый тигель

При выращивании монокристаллов (рисунок 4.24) на затравку 2 наплавляется материал 5 из тигля 7 и вытягива-

ется с определенной скоростью вертикально вверх с получением монокристалла 3.

Электронно-лучевую плавку часто применяют с последующей заливкой в вакууме литейных форм. На специальных ЭЛУ для плавки в вакууме при давлении 10^4 – 10^7 Па получают слитки массой до 20 т.

Локальный переплав обрабатываемых поверхностей с использованием электронного луча позволяет получать большие скорости кристаллизации металла в зоне плавления. Формирующиеся при этом структуры существенно отличаются от структур, образующихся в обычных условиях: измельчается микроструктура, значительно повышаются пластичность, твердость и износостойкость.

Поверхностное оплавление металла позволяет при изготовлении важных конструкций и деталей механизмов с улучшенными показателями износостойкости применять недорогие исходные металлы и сплавы.

На рисунке 4.25 представлена принципиальная схема электронно-лучевой испарительной установки для поверхностной металлизации в качестве нанесения покрытий или предварительной подложки под процесс поверхностного микролегирования обрабатываемой детали (изделия). Из бункера 5 испаряемый материал по желобу 7, приводимому в действие вибратором 6, поступает в водоохлаждаемый тигель 9. Траектория электронного луча 3, получаемого с помощью электронной пушки 1, направляется отклоняющей системой 2 в сторону испаряемого вещества 8. В результате воздействия луча 3 на вещество оно испаряется, частицы

пара поднимаются вверх и адсорбируются на поверхности подложки 4, образуя плотную пленку. Отклоняющая система магнитного поля дает возможность располагать электронную пушку 1 в любом месте [233].

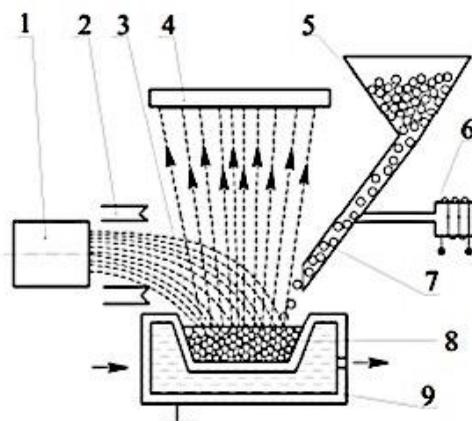


Рисунок 4.25 – Принципиальная схема электронно-лучевой испарительной установки [231]:

- 1 – электронная пушка; 2 – отклоняющая система; 3 – траектория луча; 4 – подложка; 5 – бункер; 6 – вибратор; 7 – желоб; 8 – испаряемое вещество (лигатура); 9 – тигель

4.3.1.7. Технологии электроэрозионного легирования металлических материалов

Электроэрозионная обработка является разновидностью электрофизической обработки и характеризуется тем, что изменение формы, размеров и качества поверхности заготовки происходит под действием электрических разрядов, которые возникают при пропускании импульсного электрического тока в зазоре шириной 0,01–0,05 мм между электродом-заготовкой и электродом-деталью, подвергаемой поверхностно-упрочняющей обработке. Под действием

электрических разрядов материал электрода-заготовки плавится, испаряется и удаляется из межэлектродного зазора в жидком или парообразном состоянии. Подобные процессы разрушения электродов (заготовок) называют электрической эрозией.

В целях интенсификации электрической эрозии зазор между заготовкой и электродом заполняют диэлектрической жидкостью (керосин, минеральное масло, дистиллированная вода). При достижении на электродах напряжения, равного напряжению пробоя, в среде между электродом и заготовкой образуется канал проводимости в виде заполненной плазмой цилиндрической области малого сечения с плотностью тока $8000\text{--}10000\text{ А/мм}^2$. Высокая плотность тока, поддерживаемая в течение $10^{-5}\text{--}10^{-8}\text{ с}$, обеспечивает температуру на поверхности заготовки до $10000\text{--}12000\text{ }^\circ\text{C}$. Удаляемый с поверхности заготовки металл охлаждается диэлектрической жидкостью и застывает в виде сферических гранул диаметром $0,01\text{--}0,005\text{ мм}$. В каждый последующий момент времени импульс тока пробивает межэлектродный зазор в том месте, где промежуток между электродами оказался наименьшим. Непрерывное подведение импульсов тока и автоматическое сближение электрода-инструмента с электродом-заготовкой обеспечивают продолжение эрозии до тех пор, пока не будет достигнут заданный размер заготовки или не будет удален весь металл заготовки в межэлектродном зазоре [235].

Режимы электроэрозионной обработки подразделяются на электроискровые и электроимпульсные.

Электроискровые режимы характеризуются использованием искровых разрядов с достаточно малой длительностью (10^{-5} – 10^{-7} с) при прямой полярности подключения электродов (заготовка «+», инструмент «–»).

В зависимости от мощности искровых разрядов режимы делятся на жесткие и средние (для предварительной обработки), мягкие и особо мягкие (для окончательной обработки). Использование мягких режимов обеспечивает отклонение размеров детали до 0,002 мм при шероховатости обработанной поверхности $Ra = 0,01$ мкм. Электроискровые режимы используют при обработке твердых сплавов, труднообрабатываемых металлов и сплавов, тантала, молибдена, вольфрама и т. д. Для проведения обработки на электроискровых режимах используют станки (рисунок 4.26), оснащенные RC-генераторами, состоящего из заряженного и разряженного контура. Зарядный контур включает конденсатор C , заряжающийся через сопротивление R от источника тока с напряжением 100–200 В, а в разрядный контур параллельно конденсатору C включены электроды 1 (инструмент) и 2 (заготовка).

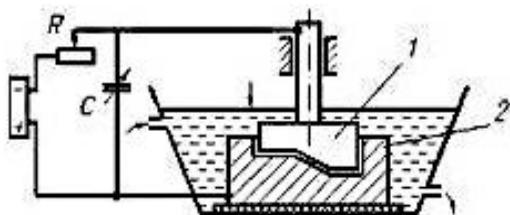


Рисунок 4.25 – Принципиальная схема реализации электроискровых режимов обработки поверхностного слоя обрабатываемых деталей [235]

Как только напряжение на электродах достигает пробойного, через межэлектродный зазор происходит искровой разряд энергии, накопленной в конденсаторе C . Производительность эрозионного процесса может быть увеличена уменьшением сопротивления R . Постоянство межэлектродного зазора поддерживается специальной следящей системой, управляющей механизмом автоматического движения подачи инструмента, изготовленного из меди, латуни или углеграфитных материалов.

Электроимпульсные режимы (рисунок 4.26) характеризуются применением импульсов большой длительности (0,5–10 с), соответствующих дуговому разряду между электродами и более интенсивному разрушению катода. В связи с этим при электроимпульсных режимах катод соединяется с заготовкой, что обеспечивает более высокую производительность эрозии (в 8–10 раз), и меньший, чем при электроискровых режимах, износ инструмента.

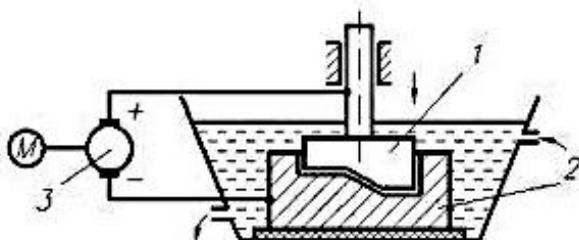


Рисунок 4.26 – Принципиальная схема реализации электроимпульсных режимов обработки поверхностного слоя обрабатываемых деталей [235]

Электроимпульсные режимы реализуются установками (см. рис.), в которых на электроды 1 и 2 подаются уни-

полярные импульсы от электромашинного 3 или электронного генератора. Возникновение ЭДС индукции в намагниченном теле движущимся под некоторым углом к направлению оси намагничивания позволяет получать ток большей величины. Наиболее целесообразной областью применения электроимпульсных режимов является предварительная обработка заготовок сложнопрофильных деталей, изготовленных из труднообрабатываемых сплавов и сталей.

Контрольные вопросы

1. Каков механизм в целом объемного и поверхностного легирования металлических материалов?

2. В чем заключаются особенности процессов поверхностного легирования в комплексном сочетании с химико-термической обработкой?

3. Каков механизм химико-термической обработки с насыщением неметаллами металлических материалов?

4. Назовите особенности механизма цементации и азотирования поверхностного слоя металлических деталей.

5. Каков механизм поверхностного легирования при воздействии лазерного воздействия?

6. Каков механизм поверхностного легирования при воздействии плазменной струи?

7. Поясните различия поверхностного легирования при воздействии лазерного облучения и плазменной струи.

8. Назовите особенности в способах введения легирующего элемента при лазерном легировании поверхностного слоя металлических деталей.

9. Назовите особенности в способах введения легирующего элемента при плазменном легировании поверхностного слоя металлических деталей.

10. Назовите способы классификации микролегирования поверхностного слоя металлических деталей от воздействия источников высоких энергий.

11. Что представляет собой финишное плазменное упрочнение поверхностного слоя металлических деталей?

12. Каким условиям должно отвечать химическое соединение для использования его в качестве легирующего вещества?

13. На чем основана электронно-лучевая обработка материалов?

14. Какими преимуществами обладает электронно-лучевая обработка в сравнении с другими способами воздействия источников высоких энергий?

15. Назовите особенности технологий электронно-лучевой выплавки и переплавки металлических материалов.

16. Назовите особенности технологий электроэрозионного легирования металлических материалов.

17. Обозначьте перспективы способов воздействия источников высоких энергий на свойства металлических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время многие разновидности энергетических воздействий (электромагнитные, температурные, химико-термические, лазерные, плазменные, электронно-лучевые и др.) активно изучаются и используются для изменения и контроля свойств конструкционных материалов в обеспечение перехода черной и цветной металлургии, машиностроения Российской Федерации к новому технологическому укладу для проведения технико-технологической модернизации производств посредством внедрения прогрессивных российских технологий и оборудования; подготовки высококвалифицированных кадров – инженерно-технического, педагогического и научного профиля с одновременным сохранением и развитием существующих научных и производственных коллективов.

Наряду с цифровой трансформацией традиционных технологий упрочняющего воздействия на структуру и свойства (износо- и жаростойкость, коррозионную устойчивость и другие показатели) особое значение придается изучению и выявлению возможностей изменения полезных свойств конструкционных материалов за счет комбинированного воздействия различных разновидностей энергетических воздействий с использованием нано- и микродобавок редкоземельных металлов, как для всего объема модифицируемого конструкционного материала или изделия, так и для обработки его отдельных компонентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Понятие о металлических сплавах. – URL: <https://helpiks.org/5-90416.html> (дата обращения: 18.10.2024).

2. Коджаспиров, Г.Е. Основы легирования стали. – URL: https://шляхтен.рф/SPbSTU/Экзамены/4%20курс/1%20семестр/Oснову_legir_stali__osen_2015.pdf (дата обращения: 18.10.2024).

3. Легирование – что это такое? Metallurgiya. – URL: <https://metatorg.ru/spravochnik/legirovanie-chto-eto-takoe-metallurgiya/> (дата обращения: 18.10.2024).

4. Для чего нужно легирование стали – влияние на характеристики материала. – URL: <https://www.soezgroup.ru/company/blog/dlya-chego-nuzhno-legirovanie-stali/> (дата обращения: 18.10.2024).

5. Легированная сталь: свойства, характеристики, виды и применение. – URL: <https://areal-metal.ru/spravka/legirovannyye-stali-i-splavy> (дата обращения: 18.10.2024).

6. Виды и способы использования сплавов. – URL: <https://wika.tutoronline.ru/himiya/class/9/vidy-splavov-v-himii-i-sposoby-ih-ispolzovaniya> (дата обращения: 18.10.2024).

7. Легированные марки стали: классификация и маркировка. – URL: <https://e-metall.ru/blog/legirovannyye-marki-stali/> (дата обращения: 18.10.2024).

8. Легированная сталь – что это такое: марки, состав, виды, применение. – URL: <https://www.rocta.ru/info/legirovannaya-stal-chto-eto-takoe-marki-sostav-vidy-i-primeneniye/> (дата обращения: 18.10.2024).

9. Легированный металл – что это? – URL: <https://moygrozny.ru/legirovannyy-metall-chto-eto> (дата обращения: 18.10.2024).

10. Классификация и маркировка цветных сплавов. – URL: <https://ppt-online.org/188546> (дата обращения: 18.10.2024).

11. Классификация и маркировка (стали, чугуны, цветные сплавы): учеб. пособие. – URL: https://zhat.ru/files/pedagogu/vrmetod_cab/Чистопрудова_М.И._Маркировка_сталей%20_и_сплавов._Методическое_пособие.pdf (дата обращения: 18.10.2024).

12. Лысаков, М.А. Классификация и маркировка металлических сплавов: методич. пособие / М.А. Лысаков // Электронный образовательный текстовый ресурс. – Екатеринбург, 2018.

13. Материаловедение для инженеров. Чугуны в машиностроении: учебное пособие / Л.Г. Петрова [и др.]. – Москва: МАДИ, 2023. – 92 с. – URL: https://lib.madi.ru/fel/fel1/fel23_E647.pdf (дата обращения: 19.10.2024).

14. Никель и его сплавы: характеристика, свойства, применение. – URL: <https://ferrolabs.ru/blog/nikel-i-ego-splavy-kharakteristika-svoystva-primenenie/> (дата обращения: 19.10.2024).

15. Никель. – URL: <https://ferrolabs.ru/blog/nikel/> (дата обращения: 19.10.2024).

16. Никель и сплавы никеля: химический состав, свойства, применение. – URL: https://emk24.ru/wiki/stati_i_

svodnye_tablitsy/nikel_svoystva_i_primenenie_4370938/ (дата обращения: 19.10.2024).

17. Жаропрочные сплавы на никелевой основе. – URL: https://www.nntu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/ips/novye_vozmozhnosti_dlya_kazhdogo/materialoved_term_obr_i_met_issl_met_i_spl/tema9/zharoprochn_nikelevye_splavy.pdf (дата обращения: 19.10.2024).

18. Цветные металлы и сплавы. Марки, свойства и применение. – URL: <https://extxe.com/8731/cvetnye-metally-i-splavy-marki-svoystva-i-primenenie/> (дата обращения: 19.10.2024).

19. Легированная сталь: виды, марки и назначение. – URL: <https://vt-metall.ru/articles/783-legirovannaya-stal/> (дата обращения: 19.10.2024).

20. Классификация легированных сталей. – URL: https://www.nntu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/ips/novye_vozmozhnosti_dlya_kazhdogo/materialoved_term_obr_i_met_issl_met_i_spl/tema2_i_3/klassifikatsiya_staley.pdf (дата обращения: 20.10.2024).

21. Производство стали в электропечах. – URL: <https://studizba.com/lectures/inzhenerija/tehnologija-proizvodstva-stali-v-jelektricheskix-pechah/40316-proizvodstvo-stali-v-jelektropechah.html> (дата обращения: 20.10.2024).

22. Окунева, В.В. Разработка способов улучшения технико-экономических показателей и методики выбора рациональных режимов плазменно-дуговых печей: автореферат к.т.н. / В.В. Окунева. – Тверь, 2015. – URL: <https://mpei.ru/>

diss/Lists/FilesDissertations/130-Диссертация.pdf (дата обращения: 20.10.2024).

23. Классификация дуговых электрических печей. – URL: https://www.ntnu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/ips/novye_vozmozhnosti_dlya_kazhdog_o/stalevar_elektropechi/konstr_mehan_i_elektrich_oborudovanie_elektropechi.pdf (дата обращения: 20.10.2024).

24. Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов: учеб. пособие / В.А. Павлов, Е.Ю. Лозовая, А.А. Бабенко. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 168 с. – URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/60937/1/978-5-7996-2395-1_2018.pdf (дата обращения: 20.10.2024).

25. Ключев, М.М. Электрошлаковый переплав / М.М. Ключев, С.Е. Волков. – Москва: Metallurgia, 1984. – 208 с.

26. Хельми А. Юсеф. Обработка нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов: традиционные и нетрадиционные методы / А. Юсеф Хельми. – Wiley: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. – 260 с. – URL: https://www.gov.kz/uploads/2020/10/7/ed204b391b0111fc67f4d60f1211854b_original.9218267.pdf (дата обращения: 21.10.2024).

27. Жаропрочная сталь: состав, типы и выбор. – URL: <https://areal-metal.ru/spravka/jaroprochnaya-stal> (дата обращения: 21.10.2024).

28. Жаропрочная сталь. – URL: https://promplace.ru/vidy-metallov-i-klassifikaciya-staty/zharoprochnaya_stal-1498.htm (дата обращения: 21.10.2024).

29. Технология разработки оптимальных составов жаропрочных сплавов. – URL: <https://habr.com/ru/companies/lanit/articles/678098/> (дата обращения: 22.10.2024).

30. Сталеплавильное производство. – URL: <https://metalspace.ru/education-career/osnovy-metallurgii/proizvodstvo-stali/409-proizvodstvo-stali-v-elektropetchakh.html> (дата обращения: 22.10.2024).

31. Швед, В. Эффективная технология производства особо чистой стали и жаропрочных сплавов / В. Швед, В. Герасимов, В. Шварцман, А. Алексеенко. – URL: <http://www.lasmet.ru/articles/article2.php> (дата обращения: 22.10.2024).

32. Крылов, С.А. Освоение лигатур на основе Cr при выплавке жаропрочных никелевых сплавов и сталей / С.А. Крылов, Е.В. Егоров, А.А. Макаров, М.А. Дружнов // В сборнике трудов Всероссийской научно-технич. конференции «Современные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их производства». – Москва, 2019. – С. 24–33. – URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1396.pdf> (дата обращения: 22.10.2024).

33. Zachery, C.L. A computational investigation of the effect of alloying elements on the thermodynamic and diffusion properties of FCC Ni alloys with application on the creep rate of dilute Ni-X alloys: PhD Degree / C.L. Zachery // Pennsylvania University, 2012. – P. 163–165. ^[1]_{SEP}

34. Волков, А.М. Альтернативные технологии повышения механических свойств гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД / А.М. Волков, М.М. Карашев, М.М. Бакрадзе, Т.О. Пустынников // Труды ВИАМ: элек-

трон. науч.-техн. журн. – 2019. – № 8 (80). – С. 01. – URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.10.2024).

35. Базылева, О.А. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля / О.А. Базылева, О.Г. Оспенникова, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. и др. // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – № 3. – С. 104–115. – ISSN: 2071-9140. – eISSN: 2713-0193.

36. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 1 (34). – С. 3–33.

37. Ломберг, Б.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей ГТД / Б.С. Ломберг, С.В. Овсепян, М.М. Бакрадзе, И.С. Мазалов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2012. – № 3. – С. 52–57.

38. Ловшенко, Ф.Г. Получение, состав, структура и свойства механически легированной жаропрочной стали / Ф.Г. Ловшенко, Е.И. Марукович, И.А. Лозиков, А.П. Хабибуллин // *Литье и металлургия*. – 2021. – № 4. – С. 70–78. – URL: <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-70-78> (дата обращения: 22.10.2024).

39. Гуляев, А.П. *Металловедение: учеб. для вузов* / А.П. Гуляев. – Москва: Металлургия, 1986. – 544 с.

40. *Композиционные материалы: справ.* – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.

41. Виды и классификация нержавеющей сталей. – URL: <https://spk-region.ru/blog/vidy-i-klassifikatsiya-nerzhaveyushchikh-staley.html> (дата обращения: 23.10.2024).

42. Марки нержавеющей стали: расшифровка и характеристики. – URL: <https://metallcleaner.com/marki-nerzhaveyushhej-stali.html#part12> (дата обращения: 23.10.2024).

43. Методы и способы современного производства нержавеющей стали Москвы. – URL: <https://www.steeltech-rb.ru/info/articles/raznoe/metody-i-sposoby-sovremennogo-proizvodstva-nerzhaveyushhej-stali/> (дата обращения: 23.10.2024).

44. Скребло, Д.И. Технология производства высокопрочных нержавеющей сталей (ВНЛ) и жаропрочных сплавов (ЖСЗДК и ВКЛ) / Д.И. Скребло, П.М. Солодкий // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2022. – Т. 1. – С. 537–539. – URL: tehnologiya-proizvodstva-vysokoprochnyh-nerzhaveyushchikh-staley-vnl-i-zharoprochnyh-splavov-zhs3dk-i-vkl.pdf (дата обращения: 23.10.2024).

45. Каблов, Е.Н. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения / Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, И.Л. Светлов, И.М. Демонис // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 8. – С. 36–51. – ISSN: 2071-9140. – eISSN: 2713-0193.

46. Производство нержавеющей стали в конвертерах. – URL: <https://metallplaza.ru/proizvodstvo-nerzhaveyushhej-stali-v-konvertershax/> (дата обращения: 23.10.2024).

47. Муруев, С.В. Совершенствование окислительно-восстановительных процессов при производстве легированной стали на основании теоретического анализа результатов

опытных плавок: автореферат канд. дис. / С.В. Муруев. – Москва, 2018. – URL: https://cniitmash.com/assets/images/resources/4129/Диссертация_Муруев_2018_ЦНИИТМАШ.pdf (дата обращения: 23.10.2024).

48. Кнюппель, Г. Раскисление и вакуумная обработка стали / Г. Кнюппель. – Москва: Metallurgia, 1973. – 311 с.

49. Broome, K.A. The production of carbon, low alloy and stainless steels using VAD, VOD and LF secondary steelmaking facilities at Stocksbridge Engineering Steel / K.A. Broome, J. Beardwood, M. Berry // Secondary metallurgy. – Aachen, 1987.

50. Гудим, Ю.А. Производство стали в дуговых печах. Конструкции, технология, материалы: монография / Ю.А. Гудим, И.Ю. Зинуров, А.Д. Киселев. – Новосибирск: Издательство НГТУ, 2010. – 547 с. – ISBN: 978-5-7782-1375-3.

51. Поволоцкий, Д.Я. Производство нержавеющей стали. / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим. – Москва: Metallurgia, 1998. – 235 с. – ISBN 5-696-00899-2.

52. Янке, Д. Metallургические основы вакуумной обработки жидкой стали / Д. Янке // Черные металлы. – 1987. – № 19. – С. 3–11.

53. Новые разработки в технологии вторичной металлургии нержавеющей сталей / А. Чоудхури, А. Шольц, Дж. Шуманн // Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. – Москва: Metallurgia, 1994. – 165 с.

54. Поволоцкий, Д.Я. Внепечная обработка стали / Д.Я. Поволоцкий, В.А. Кудрин, А.Ф. Вишкарев. – Москва: МИСиС, 1995. – 256 с. – ISBN 5-229-01183-1.

55. Протасов, А.В. Ковшовые вакууматоры за рубежом / А.В. Протасов, В.И. Решетов // *Металлургическое оборудование*. – Москва: ЦНИИТЭИтяжмаш, 1982. – 43 с.

56. Mullins, Peter J. CLU steelmaking is less costly / Peter J. Mullins // *Iron age metalwork Int.* – 1974. – No 5. – 37 p.

57. Процесс аргонно-кислородного обезуглероживания. – URL: <https://ru.mfgrobots.com/mfg/mpm/1010021176.html> (дата обращения: 24.10.2024).

58. Семин, А.Е. Исследование технологии выплавки коррозионностойкой стали с применением донной продувки кислородсодержащими газами в конвертере: автореф. канд. дис. / А.Е. Семин. – Москва, МИСиС, 1978.

59. Егоров, А.В. Расчет мощности и параметров электропечей черной металлургии / А.В. Егоров. – Москва: Металлургия, 1990. – 280 с.

60. Явойский, В.И. Металлургия стали / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский, В.П. Григорьев, Ю.М. Нечкин, В.Ф. Кравченко, Д.И. Бородин. – Москва: Металлургия, 1983. – 584 с.

61. Лукьянов, А.В. Перспективы промышленного применения оборудования и технологии ковшового вакуумного рафинирования увеличенной производительности / А.В. Лукьянов, А.В. Протасов, Б.А. Сивак и др. – URL: <https://metalspace.ru/production-science/technology/steel-furnace/1711-perspektivy-primeneniya-tekhnologii-kovshovogo-vakuumnogo-rafinirovaniya.html> (дата обращения: 24.10.2024).

62. Лукьянов, А.В. Технология и оборудование ковшевого вакуумного рафинирования увеличенной массы плавки стали / А.В. Лукьянов, А.В. Протасов, А.С. Никитенко и др. //

Электрoметаллургия. – 2011. – № 3. – С. 20–24. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16320062> (дата обращения: 24.10.2024).

63. Процесс производства нержавеющей стали. – URL: <https://ru.huaxiao-stainless-steel.com/новости/Новости-индустрии/процесс-производства-нержавеющей-стали.html> (дата обращения: 25.10.2024).

64. Electric Arc Furnaces (EAFs) and Argon-Oxygen Decarburization Vessels (AOD). – URL: <https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/electric-arc-furnaces-eafs-and-argon-oxygen-decarburization> (дата обращения: 25.10.2024).

65. Kirschen, Marcus. Process improvements in EAF, ladle, end AOD for high alloyed and stainless steel grades by gas purging excellence / Marcus Kirschen, Jens Rotsch. – URL: https://www.researchgate.net/publication/276382970_Process_improvements_in_EAF_ladle_and_AOD_for_high_alloyed_and_stainless_steel_grades_by_gas_purging_excellence (дата обращения: 25.10.2024).

66. What is rotary kiln-electric furnace process?. – URL: <https://www.rotarykilnfactory.com/rotary-kiln-electric-furnace-nickel-rkef-process/> (дата обращения: 25.10.2024).

67. ЧерМК превращает ДСП в конвертер. – URL: <https://metalloboz.ru/news/1632> (дата обращения: 25.10.2024).

68. Череповецкий металлургический комбинат (ЧерМК) завершил строительство новой ДСП. – URL: <https://finance.rambler.ru/economics/46328685-chermk-zavershil-stroitelstvo-novoy-dsp-video/> (дата обращения: 25.10.2024).

69. Румянцев, Б.А. Исследование процессов взаимодействия хромоникелевых расплавов с окислительной плазмой с целью разработки технологических приемов производства низкоуглеродистых коррозионностойких сталей в печах постоянного тока: автореф. канд. дис. / Б.А. Румянцев. – Москва, МИСиС. 2017.

70. Плазма варит сталь. Плазменная плавка. – URL: https://www.autowelding.ru/blog/plazma_varit_stal_plazmennaja_plavka/2011-04-20-74 (дата обращения: 25.10.2024).

71. Плазменно-дуговая плавка металла. – URL: <https://www.alfamag.pro/poleznoe/plazmennaya-svarka/2866-plazmenno-dugovaya-plavka-metalla.html> (дата обращения: 25.10.2024).

72. Плазменная металлургия – это что? – URL: <https://metatorg.ru/spravochnik/plazmennaya-metallurgiya-eto/> (дата обращения: 25.10.2024).

73. Музафарова, С.В. Влияние свойств и особенностей структуры на эксплуатационные характеристики подшипников: дис. магистерская. / С.В. Музафарова. – Санкт-Петербург: Институт машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. – 2020. – URL: https://nauchkor.ru/uploads/documents/5f008e4dcd_3d3e00013e8019.pdf (дата обращения: 25.10.2024).

74. Мордасов, Д.М. Исследование причин преждевременного разрушения подшипников / Д.М. Мордасов, Ю.Г. Фатеев, С.В. Зотов // Вестник Томского гос. техн. ун-та. – 2015. – Т. 21. – № 4. – С. 686–695. – ISSN 0136-5835.

75. Huang, Z., LiG. Failure analysis of roller cone bit bearing based on mechanics and microstructure / Z. Huang, G. Li // J. of Failure Analysis and Prevention. – 2018. – V. 18. – P. 342–349.

76. Гуляев, А.П. *Металловедение: учебник для вузов* / А.П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва: *Металлургия*, 1986. – 544 с.

77. Спектор, А.Г. Структура и свойства подшипниковых сталей / А.Г. Спектор, Б.П. Зельбет, С.А. Киселёва. – Москва: *Металлургия*, 1980. – 264 с.

78. Чичинадзе, А.В. Основы трибологии (трение, износ, смазка) / А.В. Чичинадзе, Э.Д. Браун, И.А. Буше, И.А. Буяновский и др. – Москва: Центр «Наука и техника», 1995. – 778 с.

79. Быков, Я.В. Анализ технологии выплавки шарикоподшипниковой стали / Я.В. Быков // В сборнике материалов X Межд. студенческой науч. конференции «Студенческий научный форум – 2018». – Самара, СамГТУ.

80. Черменский, О.Н. Подшипники качения / О.Н. Черменский. – Москва: *Машиностроение*, 2003. – 575 с.

81. Спришевский, А.И. Подшипники качения / А.И. Спришевский. – Москва: *Машиностроение*, 1969. – 632 с. [SEP]

82. Pugacheva, T.M. History of aviation bearing steels development and its treatment. Proceedings 26th IFHSE CONGRESS 2019. International Congress on Metal Science and Heat Treatment / T.M. Pugacheva. – Moscow: *Metallurgizdat*, 2019. – Pp. 291–295.

83. El-Thalji, I. A descriptive model of wear evolution in rolling bearings / I. El-Thalji, E. Jantunen // *Engineering Failure Analysis*, 2014. – V. 45. – Pp. 204–224.

84. Пугачева, Т.М. Исследование металлургического качества подшипниковой стали ШХ15:СГ разных методов выплавки / Т.М. Пугачева // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 5 (26). – С. 143–148.

85. Особенности выплавки алюминиевых сплавов. – URL: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=110002#text> (дата обращения: 25.10.2024).

86. Шереметев, Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение: учеб. пособие / Г.Ф. Шереметев // Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. политехн. ун-т. – URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/2747.pdf/download/2747.pdf> (дата обращения: 26.10.2024).

87. Гуляев, Б.Б. Физико-химические основы синтеза сплавов / Б.Б. Гуляев. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1980. – 192 с.

88. Воздвиженский, В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – Москва: Машиностроение, 1984. – 432 с.

89. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – Москва: Металлургия, 1964. – 214 с.

90. Бондарев, Б.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов / Б.И. Бондарев, В.И. Напалков, В.И. Тарарышкин. – Москва: Металлургия, 1979. – 223 с.

91. Влияние редкоземельных и переходных металлов на свойства алюминиевых сплавов. – URL: https://studref.com/519894/tehnika/vliyanie_redkozemelnyh_perehodnyh_metallo_v_strukturu_svoystva_aluminiumovyh_splavov (дата обращения: 27.10.2024).

92. Горбунов, Ю.А. Роль и перспективы редкоземельных металлов в развитии физико-механических характеристик и областей применения деформируемых алюминиевых сплавов / Ю.А. Горбунов. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-i-perspektivy-redkozemelnyh-metallov-v-razvitii-fiziko-mehaniческих-harakteristik-i-oblastey-primeneniya-deformiruem-uh> (дата обращения: 28.10.2024).

93. Волков, А.И. Анализ использования редкоземельных металлов в черной металлургии России и мира / А.И. Волков, П.Е. Стулов, Л.И. Леонтьев и др. // Известия высших учеб. заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – № 6. – С. 405–418. – URL: <https://fermet.misis.ru/jour/article/viewFile/1902/1393> (дата обращения: 28.10.2024).

94. Мешков, М.А. Исследование и разработка технологии плавки алюминиевых сплавов в луговых печах постоянного тока: автореф. канд. дис. / М.А. Мешков. – Москва, 2001. – URL: <https://www.npfta.ru/pub/pub61.pdf> (дата обращения: 30.10.2024).

95. Плавка алюминиевые сплавов. – URL: <https://teplib.ru/tpip/plavka-alyuminievih-splavov.html> (дата обращения: 30.10.2024).

96. Технология плавки алюминиевых сплавов. – URL: <https://trastcomp.ru/tehnologiya-plavki-alyuminievых-splavov/> (дата обращения: 30.10.2024).

97. Особенности плавки алюминиевых сплавов. – URL: <https://metal-archive.ru/liteynoe-proizvodstvo/1152-osobenno>

sti-plavki-alyuminievyh-splavov.html (дата обращения: 30.10.2024).

98. Плавка алюминиевых сплавов. – URL: <https://poznanuka.org/s5694t2.html> (дата обращения: 30.10.2024).

99. МГД-устройство для рафинирования алюминиевых сплавов в потоке. – URL: https://studwood.net/2143455/tovarovedenie/ustroystv_rafinirovaniya_alyuminievyh_splavov_potoke (дата обращения: 30.10.2024).

100. Воздействие ультразвука на жидкий металл. – URL: https://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/68494/vozdeystvie_ultrazvuka_na_zhidkiy_metall_0.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения: 30.10.2024).

101. Puga, N. Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of $AlSi_2Cu_3$ alloy / N. Puga, S. Costa, J. Barbosa, et al. // J. Mater. Proc. Technol. – 2011. – No 211. – P. 1729–1735.

102. Индукционный вакуумный дегазатор. – URL: http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/68498/vkr_br.pdf?sequence=1 (дата обращения: 30.10.2024).

103. Патент 2361938, Российская Федерация, МПК⁸ С 22 В 9/04, С 22 В 21/06. Способ вакуумной обработки алюминиевых сплавов / А.Ю. Сухих, Г.А. Суслов, С.Н. Тимохов, В.П. Ефремов, А.А. Бабинов, А.В. Потехин; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»; заявл. 11.06.07; опубл. 20.07.09.

104. Патент 1804121, Российская Федерация, МПК⁸ С 22 В 9/04, С 22 В 21/06. Способ обработки алюминиевых сплавов / В.Е. Анферов, С.Б. Комаров, С.М. Можаровский и др.; за-

явитель и патентообладатель. – Каменск-Уральский металлургический завод им. 60-летия СССР; заявл. 28.01.91; опубл. 20.05.95.

105. Авдулов, А.А. Разработка установки дегазации расплава алюминия с использованием индукционных машин: автореф. канд. дис. / А.А. Авдулов. – Красноярск, 2011.

106. Патент 2446216, Российская Федерация, МПК8 С 21 С 7/10. Способ дегазации металла в ковше / Л.В. Алексеев, В.Ю. Снегирев, А.Х. Валихаметов, В.В. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»; заявл. 10.11.10; опубл. 27.03.12.

107. Индукционный вакуумный миксер ИАКМВ-20. – URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/27084> (дата обращения: 31.10.2024).

108. Патент 2337980, Российская Федерация, МПК8 С 22 В 902, С 22 В 21/06. Способ рафинирования алюминия и алюминиевых сплавов в транспортном ковше / Е.Г. Чувашов, С.В. Солдатов, Д.В. Дроздов, О.П. Белянин; заявитель и патентообладатель – Общество с ограниченной ответственностью «Русская инжиниринговая компания»; заявл. 07.25.06; опубл. 10.11.08.

109. Рафинирование алюминиевых сплавов. – URL: <https://studopedia.org/13-22914.html> (дата обращения: 31.10.2024).

110. Типовая технологическая инструкция по рафинированию меди комбинированным способом. – URL: https://markmet.ru/tehnologicheskie_instruksii/tipovaya-tekhnologich

eskaya-instruktsiya-po-rafinirovaniyu-alyuminiya-k (дата обращения: 31.10.2024).

111. Жаропрочные сплавы на никелевой основе. – URL: https://www.nttu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/ips/novye_vozmozhnosti_dlya_kazhdogo/materialoved_term_obr_i_met_issl_met_i_spl/tema9/zharoprochn_nikelevye_splavy.pdf (дата обращения: 31.10.2024).

112. Металл не только для нержавеющей стали, но и для батарей и полупроводников: краткая история никеля. – URL: <https://habr.com/ru/companies/onlinepatent/articles/803305/> (дата обращения: 31.10.2024).

113. Никель и его сплавы. – URL: <https://markmet.ru/tsvetnye-metally/nikel-i-ego-splavy> (дата обращения: 31.10.2024).

114. Никелевые и железные самофлюсующиеся сплавы для покрытий. – URL: <https://www.polema.net/nikelevye-samofljusujushhiesja-splavy-dlja-pokrytij.html> (дата обращения: 31.10.2024).

115. Цинк и его сплавы: химический состав, физические свойства, применение. – URL: <https://ferrolabs.ru/blog/tsink-i-ego-splavy/> (дата обращения: 01.11.2024).

116. Цинковые сплавы: характеристики и применение. – URL: <https://vt-metall.ru/articles/tsinkovye-splavy/> (дата обращения: 01.11.2024).

117. Харлашин, П.С. Микролегирование и модифицирование сталей и сплавов / П.С. Харлашин, Г.С. Ершов, Г.В. Гаврилюк // Вестник Приазовского гос. техн. ун-та. – Мариуполь, 2002. – № 4. – С. 21–28.

118. Ершов, Г.С. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов / Г.С. Ершов, Л.А. Позняк. – Киев: Наукова думка, 1993. – 380 с.

119. Современные микролегированные стали. – URL: https://newlms.magtu.ru/pluginfile.php/1741857/mod_resource/content/2/1.%20Основные%20понятия%20и%20классификации.pdf (дата обращения: 01.11.2024).

120. Титов, Н.Д. Технологии литейного производства / Н.Д. Титов, Ю.А. Степанов. – Москва: Машиностроение, 1974. – 472 с.

121. Прусс, А.П. Справочник плавильщика / А.П. Прусс. – Москва: Машиностроение, 1992. – 254 с.

122. Формирование стабильных структуры и свойств чугуна ВЧ65 в отливке «Вал коленчатый» оптимизацией его химического состава технологии модифицирования. – URL: (дата обращения: 01.11.2024).

123. Theuwissen, K. Structure of graphite precipitates in cast iron / K. Theuwissen, J. Lacaze, L. Laffont // International Carbon Journal. – 2016. – V. 96. – No 1. – P. 1120–1128.

124. Ефименко, Г.Г. Металлургия чугуна / Г.Г. Ефименко, А.А. Гиммельфарб, В.Е. Левченко. – Киев: Вища школа. Головное издательство, 1988. – 351 с.

125. Михайлин, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайлин, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – Москва: Metallurgia, 1987. – 232 с.

126. Зенкин, Р.Н. Механизм и разновидности модифицирования высокопрочного чугуна / Р.Н. Зенкин // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 1.

127. Шевчук, Л.А. Структура и свойства чугуна / Л.А. Шевчук. – Москва: Наука и техника, 1978. – 216 с.

128. Слuzов, П.А. Об эффективности модифицирования и микролегирования чугуна / П.А. Слuzов, В.К. Седунов // Труды Нижегородского гос. тех. университета им. Р.Е. Алексеева. – 2015. – № 2 (109). – С. 234–241.

129. Высококачественные чугуны для отливок / под ред. Н.Н. Александрова. – Москва: Машиностроение, 1982. – 222 с.

130. Волощенко, М.В. Барийсодержащие комплексные модификаторы для получения высокопрочного чугуна / М.В. Волощенко, Г.Н. Хубенов // Литейное производство. – 1981. – № 12. – С. 7–9.

131. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – Москва: Машиностроение, 1977. – 648 с.

132. Сомин, В.З. Производство отливок из сложнолегированного чугуна с высокими параметрами специальных свойств / В.З. Сомин, А.Д. Андреев, В.И. Куликов // Литейное производство. – 2002. – № 11. – С. 16–25.

133. Болдырев, Д.А. Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов: – дис. ... д-ра. техн. наук / Д.А. Болдырев. – Москва, 2009. – 294 с.

134. Носкова, Е.В. Повышение износостойкости тормозных дисков легковых автомобилей / Е.В. Носкова, Л.А. Солнцев, Н.М. Журавлев // Автомобильная промышленность. – 1983. – № 6. – С. 28–29.

135. Литовка, В.И. Структура и свойства легированного высокопрочного чугуна в отливках / В.И. Литовка, Н.И. Щеглюк // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1989. – № 4. – С. 17–20

136. Воздвиженский, В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: учеб. пособие / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – Москва: Машиностроение, 1984. – 432 с. [SEP]

137. Асташкевич, Б.М. Прочность и износостойкость чугуна для втулок цилиндров двигателей / Б.М. Асташкевич // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1987. – № 7. – С. 31–34.

138. Довгопол, В.И. Эффективность использования ванадийсодержащих чугуновых отливок / В.И. Довгопол [и др.] // *Литейное производство*. – 1981. – № 5. – С. 6–7.

139. Андреев, В.В. Роль активных элементов в повышении эффективности графитизирующих модификаторов / В.В. Андреев, Л.С. Капустина // *Литейное производство*. – 2006. – № 4. – С. 18–20.

140. Болдырев, Д.А. Формирование рациональной структуры и повышение стабильности свойств графитизированных чугунов в автомобилестроении их модифицированием и микролегированием / Д.А. Болдырев. – URL: https://new-disser.ru/_avto_referats/01006805908.pdf (дата обращения: 02.11.2024).

141. Голубцов, В.А. Внепечная обработка и модифицирование стали / В.А. Голубцов, Г.Г. Шубя, Р.Г. Усманов. – URL:

<https://studall.org/all2-155616.html> (дата обращения: 03.11.2024).

142. Филиппова, И.А. Повышение механических свойств стали 45Л методами модифицирования / И.А. Филиппова, В.Е. Хайченко, Н.С. Герасимова. – URL: http://легирование.рф/f/statya_kalugatransmash_2016.pdf (дата обращения: 03.11.2024).

143. Рябчиков, И.В. Модифицирование и микролегирование стали комплексными сплавами с химически активными элементами – эффективный метод повышения качества металлопродукции / И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, В.Г. Мизин и др. // Сталь. – 2018. – № 18–21. – URL: <https://npp.ru/upload/iblock/b21/p4xhy5lx7nl1k1db3051iwuy9j9u04mj/Modifitsirovanie-i-mikrolegirovanie-stali-kompleksnymi-splavami-s-khimicheski-aktivnymi-elementami-kak-effektivnyy-metod-povysheniya-kachestva-metalloproduksii.pdf> (дата обращения: 03.11.2024).

144. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / И.В. Рябчиков. – Москва: Экомет, 2008. – 400 с.

145. Микролегирование сталей. – URL: <https://modificator.ru/terms/microleg.html> (дата обращения: 03.11.2024).

146. Нетесов, В.М. Влияние микролегирования на мартенситное превращение и свойства реакторных сталей / В.М. Нетесов, П.А. Березняк, Л.С. Ожигов и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2003. – № 6. – С. 24–27.

147. Могилатенко, В.Г. Микролегирование и модифицирование литейных жаропрочных хромоалюминиевых ста-

лей / В.Г. Могилатенко, Г.Е. Федоров, М.М. Ямшинский и др. // Оборудование и инструмент: металлообработка. – 2007. – № 2.

148. Кисиленко, В.В. Особенности использования благородных ферросплавов для микролегирования стали при внепечной обработке расплава / В.В. Кисиленко, Д.А. Дюдкин // Сб. науч. трудов НПК «Инновационные технологии внепечной обработки чугуна и стали». – Донецк: ДНТУ, – 2011.

149. Мануева, М.С. Исследование микролегирования, модифицирования и термической обработки на ударную вязкость стали 20 ГЛ при низких температурах для отливок железнодорожного транспорта: автореф. канд. дис. / М.А. Мануева. – Брянск, 2006. – 181 с.

150. Бакин, И.В. Рафинирование и модифицирования стали комплексными стронцийсодержащими сплавами: автореф. канд. дис. / И.В. Бакин. – Челябинск, 2021. – URL: https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_bakin_iv_2.6.2.pdf (дата обращения: 03.11.2024).

151. Голубцов, В.А. Модифицирование и микролегирование стали для отливок и слитков / В.А. Голубцов. – Москва: Инфра-Инженерия, 2023. – 356 с. – URL: <https://www.litres.ru/book/valeriy-golubcov-321/modificirovanie-i-mikrolegirovanie-stali-dlya-otlivok-69484945/>; <https://znanium.ru/catalog/document?id=432222> (дата обращения: 03.11.2024).

152. Дмитриенко, В.И. Особенности применения природных и техногенных материалов для микролегирования и модифицирования стали / В.И. Дмитриенко // Известия

высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59. – № 6. – С. 365–370. – URL: <https://fermet.misis.ru/jour/article/viewFile/875/813> (дата обращения: 03.11.2024).

153. Рябчиков, И.В. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами / И.В. Рябчиков. – Москва: Металлургия, 1983. – 272 с.

154. Жучков, В.И. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами / В.И. Жучков, С.В. Лукин. – Москва: Металлургия, 1990. – 103 с.

155. Модифицирование структуры отливок и слитков. – URL: http://steelcast.ru/steel_modification (дата обращения: 03.11.2024).

156. Проблемы и перспективы удовлетворения потребностей автомобилестроения конструкционными материалами. Роль материалов в современном автомобилестроении. – URL: https://ecfor.ru/wp-content/uploads/research/uz_2_4.pdf (дата обращения: 05.11.2024).

157. Пора распрощаться со сталью: почему в автомобилях все больше алюминия. – URL: <https://www.drive2.ru/o/b/533461877271823431/> (дата обращения: 05.11.2024).

158. Боровик, Д.А. Перспективы использования алюминия в автомобильной промышленности / Д.А. Боровик. – URL: <https://www.adi-madi.ru/madi/article/view/1104> (дата обращения: 05.11.2024).

159. Фролов, В.А. Исследование структуры литых и деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, экономно легированных скандием / В.А. Фролов, О.В. Якивчук, В.Ф. Фролов и др. – URL: <https://elar.urfu.ru/bitstream/>

10995/59467/1/978-5-321-02539-0_2017_140.pdf (дата обращения: 05.11.2024).

160. Косов, Я.И. Перспективные композиции алюминиевых сплавов и лигатур / Я.И. Косов. – URL: <https://research-journal.org/archive/11-53-2016-november/perspektivnyye-kompozicii-alyuminievyyh-splavov-i-ligatur> (дата обращения: 05.11.2024).

161. Котенков, П.В. Модифицирование сплавов Al-Si-Mg лигатурой Al-Ti-Zr / П.В. Котенков, Э.А. Попова, Э.С. Гойда и др. – URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/31511/1/ivmim_2015_40.pdf (дата обращения: 05.11.2024).

162. Попова, Э.А. Лигатурные сплавы Al-Ti-Zr, особенности их структуры / Э.А. Попова, А.Б. Шубин, П.В. Котенков и др. // *Металлы*. – 2012. – № 3. – С. 3–8.

163. Влияние микролегирования алюминиевого сплава АМг5 переходными металлами (Sc, Zr, Nb) на структуру литой заготовки / В.В. Яшин, А.С. Кабанов, Е.В. Арышенский и (др.) // *Цветные металлы*. – 2019. – № 2 (914). – С. 56–61. – <https://rudmet.com/journal/1797/article/30712/> (дата обращения: 05.11.2024).

164. Витязь, П.А. Модифицирование литейных сплавов наноструктурированными материалами / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис и др. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsirovanie-liteynyh-splavov-nanostrukturirovannymi-materialami> (дата обращения: 05.11.2024).

165. Витязь, П.А. Наноматериаловедение: учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск: Высшая школа, 2015. – 511 с. – URL: <https://www.gstu.by/sites/default>

t/files/atoms/files/5c/d6/vityaz.pdf (дата обращения: 05.11.2024).

166. Серов, Р.А. Нанюуглеродный модификатор, обеспечивающий повышение механических свойств на основе комплексного воздействия на структуру и фазовый состав силуминов: дис. ... канд. техн. наук / Р.А. Серов. – Рыбинск, 2018. – 177 с. – URL: https://www.rsatu.ru/arch/diss/serov_ra_diss.pdf (дата обращения: 05.11.2024).

167. Хорев, М.А. Основные подходы к комплексному микролегированию при создании свариваемых титановых сплавов / М.А. Хорев // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 1. – С. 42–43. – URL: <https://fundamental-research.ru/en/article/view?id=1702> (дата обращения: 05.11.2024).

168. Бокштейн, С.З. Микролегирование бором и структурная стабильность никелевых сплавов / С.З. Бокштейн, Л.Б. Василенок, Е.Н. Каблов и др. // Металлы. – 1986. – № 6. – URL: <https://viam.ru/sites/default/files/scipub/1986/1986-199522.pdf> (дата обращения: 03.11.2024).

169. Barrirero, J. Eutectic modification by ternary compound cluster formation in Al–Si alloys / J. Barrirero, C. Pauly, M. Engstler, et al. // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Art. 5506.

170. Дуюнова, В.А. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов / В.А. Дуюнова, А.В. Трапезников, А.А. Леонов и др. // Труды ВИАМ. – 2023. – № 4. – С. 14–26. – URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=2001 (дата обращения: 05.11.2024).

171. Васюков, В.М. Методики модифицирования цветных металлов и их сплавов углеродными наноструктурами / В.М. Васюков, Е.Ю. Исаева, А.В. Колмаков и др. // Вестник ТГУ. – 2008. – Т. 13. – Вып. 5. – С. 338–342.

172. Tkachev, A.G. Equipment and methods of synthesis of solid nanostructures / A.G. Tkachev, I.V. Zolotukhin. – Москва: Mashinostroyeniye, 2007. – 316 p.

173. Сапаров, Д.С. Применение производственных отходов в качестве модификаторов алюминиевых сплавов: магистерская дис. / Д.С. Сапаров. – Томск, 2022. – URL: <https://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/71426/1/TPU1363624.pdf> (дата обращения: 06.11.2024).

174. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевского. – Москва: Химия, 1981.

175. Троцан, А.И. Модифицирование алюминиевого сплава дисперсным порошком Al_2O_3 / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий и др. // Висник приазовского державного техничного университета, 2013. – С. 116.

176. Крушенко, Г.Г. Модифицирование алюминий-кремниевых сплавов порошкообразными добавками / Г.Г. Крушенко // Материалы II Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Днепропетровск, 1982. – С. 137–138.

177. Михаленков, К.В. Формирование структуры алюминия, содержащего дисперсные частицы нитрида титана / К.В. Михаленков // Процессы литья. – 2001. – № 1. – С. 40–47.

178. Чернега, Д.Ф. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина / Д.Ф. Чернега // Литейное производство. – 2002. – № 12.

179. Калинина, Н.Е. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов порошковыми композициями / Н.Е. Калинина, В.П. Белоярцева, О.А. Кавац // Вестник двигателестроения. – 2006. – № 2. – С. 193–195.

180. Пугачева, Н.Б. Технология поверхностного упрочнения и нанесения покрытий / Н.Б. Пугачева. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – С. 3.^[1]_[SEP]

181. Ткаченко, С.Н. Поверхностное легирование конструкционных материалов ответственного назначения из углеродистых материалов с целью повышения коррозионной стойкости и износостойкости / С.Н. Ткаченко. – URL: <https://portal.tpu.ru/verhnostnoe-legirovanie-konstruktsionnyh-materialov-otvetstvennogo-naznacheniya-iz-vysokouglerodistykh-materialov-s-tselyu-povysheniya-korrozionnoy-stoykosti-i-iznosostoykosti> (дата обращения: 07.11.2024).

182. Методы получения объемных, моно- и поликристаллических материалов. – URL: <https://portal.tpu.ru/SHARED/p/PANIN/learning/Metals/Tab1/Lecture5.pdf> (дата обращения: 07.11.2024).

183. Белевитин, В.А. Технология обработка конструкционных материалов: учебное пособие / В.А. Белевитин. – Челябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2023. – 177 с. – ISBN 978-5-907611-47-4.

184. Белевитин, В.А. Термическое напыление и металлизация деталей машин: учеб. пособие / В.А. Белевитин. – Че-

лябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2022. – 299 с. – ISBN 978-5-907790-08-7.

185. Белевитин, В.А. Технология наплавки деталей машин: учеб. пособие / В.А. Белевитин. – Челябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2023. – 177 с. – ISBN 978-5-907790-09-4.

186. Кудина, А.В. Электродуговая наплавка износостойких покрытий с применением ультразвука и легированием наплавленного слоя / А.В. Кудина, Н.А. Воробьев, В.В. Кураш. – URL: <https://rep.bsatu.by/bitstream/doc/4669/1/kudina-a-v-ehlektrodugovaya-naplavka-iznosostojkih-metallopokrytij-s-primeneniem-ultrazvuka-i-legirovaniem-naplavlennogo-sloya.pdf> (дата обращения: 07.11.2024).

187. Наплавка. Классификация способов наплавки. – URL: http://www.autowelding.ru/publ/professionalno_o_pajke/naplavka_sposoby_naplavki/naplavka_klassifikacija_sposobov_naplavki/31-1-0-475 (дата обращения: 07.11.24).

188. Герасимова, Н.С. Химико-термическая обработка: учеб. пособие по курсу «Материаловедение» / Н.С. Герасимова. – URL: <https://m5kf.ru/upload/files/61e7f7d2bf.pdf>.

189. Химико-термическая обработка металлов и сплавов; виды, назначение. – URL.: <https://intehstroy-spb.ru/spravochnik/himiko-termicheskaya-obrabotka-metallov.html> (дата обращения: 09.11.24).

190. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – URL: <https://multiurok.ru/files/khimiko-termicheskaja-obrabotka-metallov-i-splavov.html> (дата обращения: 09.11.24).

191. Цементация, нитроцементация и азотирование стальных изделий: учебное пособие / М.В. Майсурадзе, М.А. Рыжков, С.В. Беликов и др. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 102 с. – URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/100297/1/978-5-7996-3199-4_2021.pdf (дата обращения: 09.11.24). – ISBN 978-5-7996-3199-4.

192. Белкин, П.Н. Электролитно-плазменная цементация металлов и сплавов / П.Н. Белкин, С.А. Кусманов // Электронная обработка материалов, 2020. – № 56 (5). – С. 40–74. – URL: <https://elektrolitno-plazmennaya-tsementatsiya-metallov-i-splavov.pdf> (дата обращения: 09.11.24).

193. Химическая энциклопедия / ред. Н.С. Зефирова. – Москва: Большая Российская энциклопедия, 1998. – С. 461.

194. Суминов, И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд и др. – Том II. – Москва: Техносфера, 2011. – 512 с.

195. Belkin, P.N. Plasma electrolytic modification of the surface of metals and alloys / P.N. Belkin, A.L. Yerokhin, S.A. Kusanov // Surf Coat Technol. – 2016. – 307. – С. 1194–1218.

196. Ионно-плазменное азотирование. – URL: <https://onis18.ru/nashi-uslugi/ionno-plazmennoe-azotirovanie/> (дата обращения: 09.11.24).

197. Табаков, В.П. Методы поверхностной модификации и нанесения покрытий / В.П. Табаков. – URL: <https://msi.ulstu.ru/files/Учебное%20пособие.pdf> (дата обращения: 10.11.24).

198. Лазерное легирование деталей из сталей и сплавов. – URL: <https://mirprom.com/public/lazernoe-legirovanie-detaley-iz-staley-i-splavov.html> (дата обращения: 10.11.24).

199. Лазерное поверхностное легирование. – URL: <https://ppt-online.org/304564>; <https://thepresentation.ru/uncategorized/poluchenie-poverhnostnyh-pokrytiy-s-pomoshchyu-lazernogo-izlucheniya-lazernoe-poverhnostnoe-legirovanie> (дата обращения: 10.11.24).

200. Голдинов, Е.А. Лазерное легирование в судовом машиностроении / Е.А. Голдинов. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/lazernoe-legirovanie-v-sudovom-mashinostroenii> (дата обращения: 10.11.24).

201. Лазерная наплавка и поверхностное легирование. – URL: https://studref.com/381643/tehnika/lazernaya_naplavka_poverhnostnoe_legirovanie (дата обращения: 10.11.24).

202. Анисович, А.Г. Микроструктуры черных и цветных металлов / А.Г. Анисович, А.А. Андрушевич. – Минск: Беларуская навука, 2015. – 131 с. – ISBN 978-985-08-1883-6. – URL: <https://rep.bsatu.by/bitstream/doc/9162/1/mikrostruktury-chernyh-i-cvetnyh-metallov.pdf> (дата обращения: 11.11.24).

203. Selvan, J. Subramanian K. Ti-SiC Composite and TiC Ceramic Layer Formation on Ti6Al4V Surface by Laser Alloying of Pre-Placed SiC Coating / J. Selvan, K. Subramanian // Advanced Performance Materials. – 1999. – No 6. – Pp. 71–83.

204. Selvan, J. High-temperature Thermal Barrier Coating Formation by Laser Alloying of CP-Ti with Pre-placed Ni-SiC Coating / J. Selvan, K. Subramanian // Journal of materials science. – 2003. – No. 38. – Pp. 4783–4801.

205. Шиганов, Н.Н. Модифицирование поверхности алюминиевых сплавов карбидами кремния методом лазерного оплавления / Н.Н. Шиганов, П.Е. Самарин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – С. 62–68. – URL: <https://engjournal.bmstu.ru/articles/226/226.pdf> (дата обращения: 11.11.24).

206. Восстановление деталей с помощью лазерной наплавки. Современное решение для продления срока службы деталей. – URL: <https://laserstore.ru/blog/lazernaya-naplavka/> (дата обращения: 12.11.24).

207. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Теория и технология плазменного поверхностного упрочнения и модифицирования поверхности» (для студентов направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»; сост. В.Н. Крымов. – Электрон. дан. (1 файл: 1,5 Мб). – Донецк: ДОННТУ, 2018. – URL: <http://ea.donntu.ru:8080/bitstream/123456789/34570/1/Методуказания%20к%20лабораторным%20работам%20по%20Теории%20и%20технологии%20плазменного%20упрочнения.pdf> (дата обращения: 12.11.24).

208. Нгуен, В.В. Микроструктура и свойства стали после плазменного легирования бором / В.В. Нгуен, А.Е. Балановский, Н.А. Астафьева // Глобальная энергия. – 2023. – Т. 29. – № 4. – С. 97–106. – URL: [https://engtech.spbstu.ru/userfiles/files/articles/2023/4/\(1\)-Nguen%2C-Balanovskiy%2C-Astafeva.pdf](https://engtech.spbstu.ru/userfiles/files/articles/2023/4/(1)-Nguen%2C-Balanovskiy%2C-Astafeva.pdf) (дата обращения: 12.11.24).

209. Sezgin, C.T. The effects of boriding process on tribological properties and corrosive behavior of a novel high manga-

nese steel / C.T. Sezgin, F. Hayat // Journal of Materials Processing Technology. – 2022. – V. 300.

210. Dongya, Z. Microstructure and tribological performance of boride layers on ductile cast iron under dry sliding conditions / Zhang Dongya, Yue Li, Xin Du, Hongwei Fan, Feng Gao // Engineering Failure Analysis. – 2022. – V. 134.

211. Sireli, G.K. Evaluating the mechanical behavior of electrochemically borided low-carbon steel / G.K. Sireli, A.S. Bora, S.Y. Timur // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 381.

212. Li, Q. Effect of boron on the microstructural evolution and wear resistance of high-hardness Fe-based alloy coatings prepared by laser cladding / Li Q., Y.L. Zhang, L. Zhang, Q. Wang, Z. Zhao, D.X. Chen, H. Jin, Y.Y. Wang, J.W. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2023. – V. 458.

213. Liu, Y. Heat treatment for microstructure and mechanical properties improvement of powder plasma arc melted 17Cr-2Ni steel containing boron / Y. Liu, T. Wang, Z. Li, J. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2021. – V. 427.

214. Morón, R.C. Dry and grease-lubricated reciprocating wear resistance of borided AISI 52100 steel / R.C. Morón, L. Melo-Máximo, I. Campos-Silva, D.V. Melo-Máximo, I. Arzate-Vázquez, N. López-Perrusquia, J. Solis-Romero // Materials Letters. – 2022. – V. 320.

215. Fernández-Valdés, D. A numerical-experimental study of AISI 316L borided steels under cyclic contact loading / D. Fernández-Valdés, Vasquez-De la Rosa O., Rodríguez-Castro G.A., A. Meneses-Amador, A. López-Liévano, A. Ocampo-Ramírez // Surface and Coatings Technology. – 2021. – V. 423.

216. Bourithis, L. Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces / L. Bourithis, G. Papadimitriou // *Wear*. – 2005. – V. 258. – Pp. 1775–1786.

217. Bourithis, L. The effect of microstructure and wear conditions on the wear resistance of steel metal matrix composites fabricated with PTA alloying technique / L. Bourithis, G. Papadimitriou // *Wear*. – 2009. – V. 266. – Pp. 1155–1164.

218. Darabara, M. Tribological evaluation of Fe–B–TiB₂ metal matrix composites / M. Darabara, G.D. Papadimitriou, L. Bourithis // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 202 (2). – Pp. 246–253.

219. Cao, R. Influence of boron content on boride characteristics in cast Ti-45Al-2Mn-2Nb-xB alloys / R. Cao, R. Liu, X. Ye et al // *Materials & Design*. – 2022. – V. 224.

220. Балановский, А.Е. Плазменное поверхностное упрочнение металлов / А.Е. Балановский. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 180 с. – URL: <https://777russia.ru/book/uploads/МЕТАЛЛООБРАБОТКА/Балановский%20А.Е.%202006%20Плазменное%20поверхностное%20упрочнение%20металлов.pdf> (дата обращения: 12.11.24).

221. Плазменные технологии нанесения покрытий: методические указания к проведению лабораторных работ по дисциплине «Нанотехнологии в машиностроении» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. Н.Д. Тутов. – Курск, 2013. – 15 с. – URL: https://swsu.ru/sveden/files/PLAZMENNYYE_TEXNOLOGII_NANESENIYA_POKRYTIY.pdf (дата обращения: 12.11.24).

222. Наплавка. Плазменная и плазменно-порошковая наплавка. – URL: <https://pkvolt.ru/materials/naplavka-plazmen>

naya-i-plazmenno-poroshkovaya-naplavka-tehnologiya.html
(дата обращения: 12.11.24).

223. Кадырметов, А.М. Исследование процессов плазменного нанесения и упрочнения покрытий и пути управления их качеством / А.М. Кадырметов // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – № 81 (07). – С. 1–18. – URL: <http://ej.kubagro.ru/2012/07/pdf/25.pdf> (дата обращения: 12.11.24).

224. Установка финишного плазменного упрочнения УФПУ-115-Р. – URL: <https://secondtool.ru/catalog/drughoie-oborudovaniie/ustanovka-finishnogho-plazmiennogho-uprochnieniia-ufpu-115-r/> (дата обращения: 13.11.24).

225. Финишное плазменное упрочнение. – URL: <https://eteng.ru/nanesenie-iznosostojkogo-pokrytiya/finishnoe-plazmennoe-uprochnenie/> (дата обращения: 13.11.24).

226. Высокоэнергетические технологии обработки поверхности. – URL: https://portal.tpu.ru/SHARED/b/BOSEZEN/educational/sovrem_tehno/Tab/06_glava_04.pdf (дата обращения: 13.11.24).

227. Ян, Юйси. Моделирование процесса послойного спекания металлических порошков в аддитивных технологиях Юйси Ян. – URL: <https://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/71982/1/TPU1372077.pdf> (дата обращения: 13.11.24).

228. Щербаков, А.В. Технология обработки материалов. Оборудование электронно-лучевых комплексов: учеб. пособие для академического бакалавриата / А.В. Щербаков, Р.В. Родякина, В.В. Новокрещенов, В.Н. Ластовирия. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2018. – 208 с. – (Серия: Бакалавр. Академический курс). – URL: <https://>

azon.market/image/catalog/v_1/product/pdf/308/3075258.pdf
(дата обращения: 14.11.24).

229. Технология электронно-лучевой обработки: плюсы и минусы микроэлектрохимической обработки. – URL: <https://www.carbide-part.com/ru/blog/electron-beam-processing/> (дата обращения: 14.11.24).

230. Выплавка стали в электронно-лучевой печи. – URL: <https://ru.pinterest.com/pin/496944140131133094/> (дата обращения: 14.11.24).

231. Установки электронно-лучевого нагрева. – URL: https://eti.su/articles/elektricheskie-mashini/elektricheskie-mashini_1460.html (дата обращения: 14.11.24).

232. Электронно-лучевая плавка металлов. – URL: <https://studentopedia.ru/tovarovedenie/elektronno-luchevaya-plavka-metallov---luchevie-metodi-obrabotki-materialov.html> (дата обращения: 13.11.24).

233. Конструкции и тепловая работа печей. – URL: <https://ppt-online.org/115985> (дата обращения: 14.11.24).

234. Лучевые технологии. – URL: <https://myslide.ru/presentation/luchevye-tehnologii> (дата обращения: 14.11.24).

235. Электрофизические методы обработки металлов. – URL: <https://energoboard.ru/post/1798/> (дата обращения: 14.11.24).

Учебное издание

Владимир Анатольевич Белевитин

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЛЕГИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Справочное пособие

ISBN 978-5-907869-72-1

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 33 от 2025 г.

Издательство ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Редактор Е.М. Сапегина
Компьютерная верстка В.А. Белевитин

Фото на обложке:

URL: <https://www.uas.su/articles/ukp/00001/00001.php>

Подписано в печать 09.01.2025 г.

Формат 60x84 ¹/₁₆

Объем 12,6 уч.-изд. л. (23,43 усл. п. л.)

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69