

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н.Ельцина"  
Институт радиоэлектроники и информационных технологий –РТФ  
Департамент информационных технологий и автоматике

На правах рукописи

Тягунов Андрей Геннадьевич

Влияние структурного состояния жаропрочных никелевых расплавов на  
технологические параметры производства, структурно-фазовую стабильность  
и функциональные свойства изделий

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени доктора  
технических наук

Екатеринбург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1. СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ .....</b>	<b>18</b>
Требования к изделиям из жаропрочных никелевых сплавов .....	18
Принципы легирования .....	19
Технологические особенности производства продукции.....	23
Структурно-фазовая стабильность.....	28
Заключение по первой главе.....	39
<b>2. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПЛАВОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.....</b>	<b>42</b>
Существующие модели микронеоднородного состояния .....	42
Структурные изменения в расплавах.....	49
Необратимость структурных изменений расплавов .....	57
Температурно-временные структурные изменения расплавов.....	58
Достижения промышленного применения технологий ТВО/ПТВО/ВТОР	60
Структурный переход жидкость-жидкость (LLT) жаропрочных никелевых сплавов .....	67
Моделирование структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов, происходящих при нагреве .....	83
Моделирование изотерм удельного электросопротивления и температурной эволюции атомных ассоциаций расплавов жаропрочных никелевых сплавов в рамках молекулярно-кинетической теории.....	89
Развитие представлений о стехиометрическом разнообразии возможных атомных ассоциаций расплавов жаропрочных никелевых сплавов .....	109
Модернизация метода удельного электросопротивления для исследования структурных изменений расплавов.....	117
Заключение и выводы по второй главе.....	124
Основной вывод по второй главе .....	126
<b>3. О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ.....</b>	<b>128</b>

Анализ влияния условий выплавки на кристаллизацию жаропрочных никелевых сплавов .....	130
Влияние температуры нагрева расплава на структуру и свойства жаропрочных никелевых сплавов .....	139
Влияние LLT структурных изменений расплавов на структурно- фазовую стабильность жаропрочных никелевых сплавов .....	151
Заключение по третьей главе и вывод .....	162
<b>4. УСТАНОВЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ</b>	<b>164</b>
Деформируемые сплавы .....	165
Литейные сплавы .....	167
Гранулируемые сплавы .....	185
Сплавы зарубежного производства.....	190
Заключение по четвертой главе и вывод .....	193
<b>5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖАРОПРОЧНОСТИ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ</b>	<b>196</b>
Жаропрочность и структурно-фазовая стабильность сплавов на основе никеля .....	196
Искусственные нейронные сети .....	201
Вычислительный эксперимент .....	203
Математическая формализация задачи.....	203
Выбор конфигурации и построение искусственной нейронной сети .....	205
Выбор обучающего алгоритма и обучение (тренировка) сети .....	209
Преобразование информации о содержании и роли легирующих элементов в сплаве.....	212
Оценки точности прогнозирования.....	217
Верификация модели с использованием валидационной выборки .....	218
Расчет неизвестных значений жаропрочности. Зависимость разрывного усилия от условий испытания.....	224
Метод оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов .....	228
Сравнение классического и предлагаемого методов оценки структурно- фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов.....	230

Распределение сплавов на основе никеля по их жаропрочности и структурно-фазовой стабильности, влияние ВТОР .....	233
Заключение по пятой главе и выводы.....	239
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	244
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	247
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	301

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Наиболее важными задачами промышленной политики Российской Федерации является импортозамещение и развитие производства новейшей техники гражданского и оборонного назначения. В рамках развития оборонно-промышленного комплекса правительством выделена отдельная программа по двигателестроению. В настоящее время газотурбинные двигатели (ГТД) широко применяются в авиации, судостроении, транспортировке нефти и газа, энергетике в т.ч. ядерной. Главная цель преумножения эффективности газотурбинных двигателей – увеличение их коэффициента полезного действия за счет повышения температуры сгорания топлива, а также улучшения удельных характеристик авиационных ГТД за счет уменьшения их размеров, массы и упрощения конструкции [1]. Для достижения главной цели требуется разработка новых материалов и технологий, отвечающих требованиям энергоэффективности, ресурсосбережению и имеющим возможности переработки и вторичного использования ресурсов. Отдельно отмечается важность применения современных информационных технологий и искусственного интеллекта.

Современное развитие жаропрочных никелевых сплавов – материала для наиболее ответственных деталей ГТД продолжается в двух направлениях. Первое касается повышения температуры сгорания топлива для увеличения скорости и маневренности авиационной техники, т.е. увеличение жаропрочности без изменения удельного веса изделий. Второе связано с развитием судовых двигателей, перекачивающих насосов и энергетических установок, где большой интерес разработчиков вызывает стоимость изготовления и долговечность изделий.

В состав жаропрочных сплавов на никелевой основе (ЖНС) входят кобальт, хром, алюминий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, ванадий, гафний, железо, рений, рутений и др. Наиболее критичными являются Re и Ru.

С одной стороны, они существенно повышают жаропрочность и структурно-фазовую стабильность ЖНС за счет твердорастворного и дисперсионного упрочнений, а также за счет значительного подавления диффузионного перемещения атомов в условиях эксплуатации. Однако суммарное содержание этих элементов до 14% приводят к удорожанию сплавов с 12 до 25 млн рублей за тонну. Понижение диффузионных процессов в структуре ЖНС влечет технологическую проблему – время нагрева под закалку на некоторых сплавах увеличивается до 26 часов.

Здесь также следует отметить еще одну очень важную проблему легирования жаропрочных никелевых сплавов. По мнению авторов [3], риски нарушения поставок элементов, молибдена, кобальта и рения являются самыми значительными для производства сплавов.

По данным обзора российского рынка потребления жаропрочных никелевых сплавов следует, что максимальную долю в структуре потребления, свыше 1170 тонн составляют литейные сплавы семейства ЖС6, не содержащие дорогостоящих элементов (ЖС6У-ВИ, ЖС6К-ВИ, ЖС6К, ЖС6У, ЖС6К-ИД, ЖС6КП-ИД, ЖС6КП-ВД, ЖС6У-ИД), их доля 35%; ЧС70У-ЭШП-12%; ЖСЗДК-ВИ-3%; ЖС26-ВИ-2%; ВХ4Л-ВИ-9%. Из сплавов, легированных дорогостоящими или сложно доступными элементами, применяется ВЖЛ14-ВИ-15%; ВЖЛ12У-ВИ-4%. На импортные сплавы приходится 16% [3]. Таким образом, существуют проблемы, сдерживающие применение большинства марок сложнолегированных ЖНС. К ним относятся стоимость сплавов и риск недоставок легирующих элементов, что в современных экономических условиях и необходимости импортозамещения приобретает значительную важность.

Таким образом, тема работы, посвященная улучшению качества ЖНС за счет совершенствования их свойств без легирования редкими и дорогостоящими элементами, является **актуальной**, представляет собой крупную научную проблему, имеющую важное практическое значение для развития отечественных газотурбинных двигателей.

**Степень разработанности темы исследования.** Доступным способом совершенствования структуры и свойств жаропрочных никелевых сплавов, независимо от их химического состава, является технология высокотемпературной обработки расплава (ВТОР). Основой для новых технологических режимов выплавки металлических материалов являются данные о полноте структурных изменений их расплавах, выявляемой в процессе изучения их физических свойств, а также формирование представлений о механизме трансформации структуры расплавов. Объяснения происходящим структурным изменениям металлических жидкостей даются с позиций квазихимического варианта модели микронеоднородного строения металлических жидкостей, где расплав вблизи температуры плавления состоит из атомных ассоциаций (кластеров) с неравномерным распределением легирующих элементов.

На неравновесность микронеоднородных расплавов указывают исследования их физических свойств. В работах коллективов под руководством А.М. Самарина, А.А.Вертмана, П.В.Гельда, Н.А.Ватолина, Б.А.Баума, В.А.Григоряна, О.И.Островского, П.П.Арсентьева, Г.И.Еланского исследованы вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление, магнитная восприимчивость, теплопроводность, теплоемкость и диффузионные характеристики различных по химическому составу расплавов, в широком диапазоне температур. Значения физических свойств расплавов вблизи температуры ликвидус не стабильны.

Впервые предположения о микронеоднородном состоянии расплавов были сформулированы Г.В. Стюартом и Я.И.Френкелем. Движения атомов в жидкостях и твердых телах предложено считать аналогичными, жидкость состоит из множества разориентированных микрокристаллических областей с размытыми границами, медленно перерождающиеся одна в другую. Дальнейшее развитие этой теории принадлежит В.И. Архарову, И.А. Новохатскому, В.И.Ладьянову и В.З.Кисунько. Им принадлежит "кластерная стохастическая модель", где металлическая жидкости состоит из структурных

динамических фаз. В основе квазихимической модели, предложенной коллективом под руководством Б.А.Баума, заложено равноправие колебательного и трансляционного движения частиц жидкости. В работах Н.А.Ватолина, С.И.Попеля и Л.А.Жуковой развиваются представления о наличии в расплавах областей с ближним порядком. Научным коллективом под руководством П.С.Попеля предложено и развито представление о метастабильной микрогетерогенности расплавов.

Первая информация о гистерезисе политерм структурочувствительных физических свойств расплавов жаропрочных никелевых сплавов относится к 70-м годам двадцатого века. За это время на основе сопоставления результатов изучения удельного электросопротивления, кинематической вязкости, плотности, дифференциального термического анализа и других свойств описаны температурно-временные диапазоны структурных изменений никелевых композиций в жидком состоянии и влияние структурного состояния расплава на образование твердых структур. Однако объяснения происходящим в расплаве ЖНС изменениям приводились только эмпирические. Это обстоятельство несколько не умоляло важность полученной информации, и температурно-временные данные структурных изменений легли в основу промышленных режимов высокотемпературной обработки расплавов (ВТОР) жаропрочных никелевых сплавов, производственное использование которой приносит множество ощутимых преимуществ. При этом вопрос о научных доказательствах сущности структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов оставался открытым.

Другими не выясненным до конца фактом является влияние ВТОР на жаропрочность и структурно-фазовую стабильность сплавов на основе никеля в твердом состоянии. Проблему создает дефицит информации о этих свойствах, соответствующих конкретным плавочным составам.

В отсутствии изданных марочников и справочников, разрозненные и неполные сведения о жаропрочности никелевых сплавов возможно



почерпнуть из открытых источников и дополнить недостающие применением современных методов информационных технологий.

Структурно-фазовая стабильность характеризует неизменность структуры и свойств изделий из жаропрочных никелевых сплавов при эксплуатации. При компьютерном конструировании новых сплавов, еще до выплавки и испытаний, разработчиками определяются параметры фазовой стабильности: показатель несбалансированности ( $\Delta E$ ), средний энергетически уровень d-орбиталей сплава и матрицы ( $Md$ ). В литературных источниках о фазовой стабильности выплавленных образцов принято судить, в первую очередь, по температуре полного растворения основной упрочняющей фазы ( $t_{пр}$ ), определяемой дифференциальным термическим анализом. Однако, легирование ЖНС такими элементами, как рений и рутений, а также высокотемпературная обработка расплава приводят к непропорциональным изменениям  $t_{пр}$  и структурно-фазовой стабильности. Теория гетерогенности жаропрочных никелевых сплавов, основанная на исследовании структурных изменений, свидетельствует - структурно-фазовая стабильность должна оцениваться степенью деградации структуры и свойств сплава в температурно-временных условиях работы изделий. Кроме того, мировым опытом накоплен не малый объем статистической информации о изменении свойств ЖНС в условиях эксплуатации, соответствующих конкретным плавочным составам, что должно внести весомый вклад в точность оценки структурно-фазовой стабильности, но достаточной полной информации о таких методах определения нет, что обосновывает необходимость предложения нового способа оценки.

**Объект исследования:** управление структурой и свойствами металлических материалов на основе закономерностей наследственной взаимосвязи их жидкого и твердого состояний.

**Предмет исследования:** достижение максимально возможных значений жаропрочности и структурно-фазовой стабильности изделий из

сплавов заданного состава на основе никеля за счет высокотемпературной обработки их расплава.

**Цель работы:** теоретическое обоснование, экспериментальное подтверждение целесообразности высокотемпературной обработки расплава на основе никеля для достижения максимально возможных значений жаропрочности и структурно-фазовой стабильности металлопродукции из сплавов данного состава.

Для достижения указанной цели необходимо решение следующих **основных задач:**

- построение математической модели структурных изменений в неравновесных расплавах на основе никеля при нагреве и изотермической выдержке;

- установление термокинетических закономерностей кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов и влияния на них структурных состояний расплава;

- обоснование технологической целесообразности применения высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов;

- создание электронной базы данных химических составов, соответствующих им пределов длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов и разработка методов предварительной математической обработки данной базы для повышения точности прогнозирования влияния составов на жаропрочность;

- разработка и реализация численной модели влияния параметров испытания на изменение предела длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов;

- разработка нового метода определения структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов в температурно-временных условиях эксплуатации.

**Методология и методы исследования.** Для достижения целей и решения задач, поставленных в настоящей работе, использовались:

- методы исследования физических свойств металлических расплавов: удельного электросопротивления, кинематической вязкости, плотности, а также рентгеноструктурного исследования расплавов;

- методы исследования процессов, происходящих при кристаллизации и образовании литых структур: дифференциальный термический анализ, а также методики качественной и количественной металлографии;

- метод математического моделирования – прикладной пакет MATLAB

**Характеристика материала исследования.** Жаропрочные сплавы — металлические материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при действии высоких температур и растягивающих напряжений. Основой для жаропрочного сплава могут служить: алюминий, титан, железо, медь, кобальт, но чаще всего никель. Из жаропрочных никелевых сплавов изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания и т. п. В зависимости от технологии изготовления металлопродукции никелевые жаропрочные сплавы могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми. Наиболее жаропрочными являются литейные монокристаллические сложнолегированные сплавы на никелевой основе, способные работать до температур (1050...1100)°С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках.

**Эмпирическую базу** настоящего исследования составляют неопровержимые данные, являющиеся основой для обоснования гипотез, построения моделей и формулирования выводов: плавочные химические составы, результаты исследования изменения физических свойств расплавов, результаты изучения процессов кристаллизации и образования твердых структур; результаты промышленных испытаний на длительную прочность и другие.

**Информационную и источниковую базу** исследования составляют литературные источники, перечень которых приведен в приложении.

### **Положения, выносимые на защиту**

- модель происхождения, разнообразия и изменения метастабильных кластерных образований жаропрочных никелевых расплавов при нагреве и изотермической выдержке;

- влияние структурных состояний жаропрочного никелевого расплава на термокинетические закономерности кристаллизации;

- сформулированная на основе результатов собственных экспериментальных, теоретических исследований и литературных источников целесообразность применения высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов;

- совокупность результатов создания базы данных, метода их подготовки, математического моделирования влияния химических составов и параметров испытаний на изменение предела длительной прочности, метода определения структурно-фазовой стабильности, позволяющих заключить - ВТОР жаропрочных никелевых сплавов способствует достижению максимально возможных значений жаропрочности и структурно-фазовой стабильности сплавов данного состава.

### **Научная новизна работы**

- выявлена сущность структурных изменений металлических жидкостей на основе никеля: нагрев метастабильных жаропрочных расплавов никелевых сплавов до определенных температур или изотермическая выдержка приводят к фазовому переходу второго рода, сопровождающемуся уменьшением размеров атомных кластеров до нескольких межатомных расстояний (~0,5нм);

- установлено, что образующиеся при плавлении кластеры наследуют структуру вторичных фаз исходного твердого состояния (карбидов, нитридов и интерметаллидов);

- установлено влияние структурного состояния расплава на термокинетические закономерности кристаллизации: наименьший интервал кристаллизации и наибольшая степень переохлаждения жаропрочного никелевого сплава возникают при нагреве его расплава не выше температур завершения структурных изменений металлической жидкости;

- показана целесообразность применения высокотемпературной обработки расплавов на основе никеля, позволяющая получить металлопродукцию с улучшенными значениями служебных свойств

- предложен новый научный подход к анализу влияния химического состава сплава и условий испытаний на свойства, основанный на применении современных информационных технологий. На его основе спрогнозированы недостающие значения пределов длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов с точностью не ниже промышленных испытаний;

- получены новые результаты о влиянии химического состава и высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов на их структурно-фазовую стабильность твердого состояния и, соответственно, на предел их длительной прочности при температурах эксплуатации.

### **Теоретическая значимость работы**

- предложена новая математическая модель, раскрывшая строение жаропрочного металлического расплава после структурных изменений в результате нагрева и/или изотермической выдержки, а также подтвердившая научную концепцию квазикристаллической модели микронеоднородного строения металлических жидкостей, и явившаяся научным обоснованием технологии высокотемпературной обработки расплавов жаропрочных никелевых сплавов;

- впервые получены научные доказательства принадлежности структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов при нагреве и изотермической выдержке к фазовому переходу второго рода;

- установленное влияние структурного состояния расплава на термокинетические закономерности кристаллизации является основой для оптимизации технологических параметров производства;

- представлена целесообразность применения высокотемпературной обработки жаропрочных никелевых - расплавов в литейном производстве, горячей пластической деформации и порошковой металлургии, которая заключается в расширении ее возможностей: увеличении выхода годного, снижении технологического брака и использовании вторичных ресурсов;

- предложена новая численная модель влияния химического состава и температурно-временных параметров испытаний на предел длительной прочности и структурно-фазовую стабильность жаропрочных никелевых сплавов.

### **Практическая значимость работы**

- предложенные методики обработки входных данных, конструирования и тренировки нейронной сети, получения базы полных данных о значениях пределов длительной прочности, соответствующих плавочным составам жаропрочных никелевых сплавов, а также результаты моделирования изменения жаропрочности в условиях эксплуатации отражены в учебном пособии "Применение искусственных нейронных сетей в материаловедении", рекомендованном для студентов вузов, обучающихся по направлениям 09.03.01 Информатика и вычислительная техника и 09.04.02 Информационные системы и технологии;

- разработано устройство для определения интенсивности структурной перестройки расплавов жаропрочных сплавов (Патент РФ № 157157);

- обоснован способ оценки равновесия металлических расплавов (Патент РФ № 2680984);

- разработано устройство оценки равновесности металлических расплавов (Патент на полезную модель RUS 182131);
- предложено научное обоснование технологии высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов и ее влияния на технологические параметры производства;
- предложен метод моделирования значений жаропрочности никелевых сплавов по их химическому составу и заданных температурно-временных параметрах испытаний, основанный на нейросетевом прогнозировании;
- предложен метод повышения точности нейросетевого прогнозирования свойств металлических материалов, основанный на оптимизации входных данных и тренировки искусственной нейронной сети;
- получена новая база данных о жаропрочности 350 марок сплавов на основе никеля в соответствие их плавочным составам;
- предложен новый метод оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов;
- разработанные методы расчетов жаропрочности и структурно-фазовой стабильности сплавов на основе никеля используются в Башкирском государственном университете при разработке новых жаропрочных никелевых сплавов.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Степень достоверности работы базируется на тщательном анализе имеющихся литературных источников; обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования структуры и свойств металлов, включая сертифицированные на международном уровне компьютерные программы; подтверждается воспроизводимостью результатов другими исследователями как в нашей стране, так и за рубежом; также подтверждается соответствием компьютерных прогнозов, базирующихся на разработанных

моделях, наблюдаемым экспериментальным фактам и производственным испытаниям.

**Апробация работы** производилась на

5th International Conference on Mechanical, Aeronautical and Automotive Engineering, ICMAA 2021"; International Conference on Numerical Analysis and Applied Mathematics, ICNAAM 2019; 3rd International Conference on Control, Artificial Intelligence, Robotics and Optimization, ICCAIRO 2019; 2nd European Conference on Electrical Engineering and Computer Science, EECS 2018; Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology, USBEREIT 2018; Materials Science and Engineering 2018; Конгресс с международным участием и Конференции молодых ученых, V Форума Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов. Екатеринбург, 2017; International Conference on Innovative Research, ICIR Euroinvent 2017; Materials Science and Engineering 2016; Менделеевский конгресс 26-30 сентября 2016 XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; XIV Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, И.Мет, 2015; XIII Международный конгресс сталеплавильщиков Москва-Полевской 2014г; XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2011; 14 International Conference on Liquid and Amorphous Materials, Rome, Italy, 2010; 12 International IUPAC-Conference on High Temperature Materials Chemistry, Vienna, Austria, 2006; III Российская научно-технической конференция «Физические свойства металлов и сплавов» Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005; Седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению, Дмитровград, 2004; VI съезда литейщиков России, Екатеринбург, 2003; Фундаментальные проблемы



металлургии, Екатеринбург, 2003; Физические свойства металлов и сплавов. Екатеринбург, 2002; Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти П.В.Гельда «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, УГТУ, 2001; X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург-Челябинск, ЮУрГУ, 2001; II Межвузовской научно-технической конференции "Фундаментальные проблемы металлургии". Екатеринбург: изд-во УГТУ-УПИ, 2000; IX Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Челябинск, ЮУрГУ, 1998; Новые материалы и технологии: Тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф.-М., 1997; International Conference "Eutectica IV" Dnepropetrovsk, Ukraine, June 24-26, 1997; конференция литейщиков России "Совершенствование литейных процессов", Екатеринбург, 1997; international scientific conference "Challenges to civil and mechanical engineering in 2000 and beyond" Wroclaw, Poland, June 2-5, 1997; Third Russian-Chinese Symposium "Advanced Materials and Processes", Kaluga, Russia, 1995, P.258; Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: VIII Всероссийской конф.-Екатеринбург, 1994; Международная научно-техническая конференция "Проблемы автоматизации и технологии в машиностроении", Рубцовск, 1994.

# 1. СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ

## Требования к изделиям из жаропрочных никелевых сплавов

Жаропрочные никелевые сплавы используются для получения деталей газотурбинных двигателей, имеющих широкое применение как в авиации, так и в наземной технике. Эксплуатация осложнена высокими до 1200°C температурами, длительными до 25 тыс. часов сроками использования и повышенными механическими нагрузками, поэтому основными требованиями к материалам для ГТД является способность материала выдерживать расчетные механические нагрузки в течении заданного периода эксплуатации. Кроме того, при разработке авиационных двигателей очень важен вес, а поскольку основную массу авиационного ГТД составляют турбинные лопатки и колеса, изготавливаемые из ЖНС, то понижение массы возможно только за счет уменьшенной плотности никелевых сплавов.

При работе детали ГТД подвергаются значительным растягивающим напряжениям. Раскаленные потоки сгорающего топлива создают условия термоциклирования, что ведет к термической усталости и разрушению материала, а продукты сгорания керосина сера, натрий, ванадий и другие вызывают газовую коррозию. Таким образом, детали газотурбинных двигателей, изготавливаемых из жаропрочных никелевых сплавов должны обладать следующими повышенными свойствами: жаропрочностью, структурно-фазовой стабильностью, пластичностью, прочностью, стойкостью к окислению и коррозии, теплопроводностью, стойкостью к термической усталости, а также низким коэффициентом термического расширения.

## Принципы легирования

Гетерофазность строения жаропрочных никелевых сплавов обеспечивает требуемый комплекс свойств. Прежде всего повышенные механические свойства формируются за счет когерентной связи никелевой матрицы с выделениями основной упрочняющей вторичной  $\gamma'$ -фазы кубоидной морфологии. Обе фазы имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с близкими значениями параметра. Кроме того, свой вклад в прочность вносят карбидные и боридные фазы. Достаточно сложная структура жаропрочных никелевых сплавов формируется за счет их легирования следующими элементами: Ni, Cr, Al, Ti, Nb, Ta, Mo, V, W, Hf, Fe, C, B, Zr, Si, La, Re, Ru, Y [4-17]:

Никель – основной элемент. Формирует твердый раствор с ГЦК-решёткой. Входит в состав основной упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$  фазы и  $\gamma''$ . [4-7]

Кобальт (0,2...29,0)масс.% замещает никель в составе твердого раствора, но основное его количество содержится в  $\gamma'$ -фазе. Повышает жаропрочность и жаростойкость. Улучшает литейные и пластические свойства [4-7].

Хром (2,0...22,5)масс.% - входит в состав твердого раствора, участвует в образовании карбидов и боридов. Сплав никеля с хромом повышает предел длительной прочности на 25...30% за счет увеличения сил межатомной связи. Хром входит в состав в  $\gamma'$ -фазы, повышает предел длительной прочности в диапазоне температур 700...750°C, но при более высоких температурах понижает жаропрочность в связи с усилением диффузии. Повышает жаростойкость. Существенное увеличение концентрации Cr влечет повышение склонности сплавов к образованию ТПУ фаз, что приведет к понижению структурно-фазовой стабильности и жаропрочности [4-7].

Алюминий (0,2...12,8)масс.%. Один из основных образателей  $\gamma'$ -фазы. Увеличение содержания алюминия с 0,5 до 4% приводит к восьмикратному повышению выделений основной упрочняющей фазы. Кроме

того, способствует коррозионной стойкости сплавов, а также повышает температур ликвидуса и начала выделения  $\gamma'$ -фазы [4-7].

Титан (0,2...5,1)масс.% - один из основных  $\gamma'$ -образующих элементов, обеспечивает выделение необходимого количества упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, а также контролирует количество выделений  $\gamma+\gamma'$  эвтектики. Карбидообразующий элемент, увеличивает температуры ликвидуса и сольвуса, улучшает структурно-фазовую стабильность, повышает жаростойкость. Повышение содержания титана до 2,5-3% увеличивает предел длительной прочности за счет образования интерметаллида  $Ni_3Ti$  [4-7].

Ниобий (0,1...6,5) масс.% участвует в образовании твердого раствора, основных упрочняющих интерметаллидных фаз, а также карбидов типа  $MC$ , обеспечивает увеличение структурно-фазовой стабильности сплавов [4-7].

Тантал (0,5...15,0)масс.% входит в состав и  $\gamma$  –твердого раствора и упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, стабилизирует их и упрочняет. Входит в состав и повышает стабильность карбидных фаз. Эффективно замедляет диффузионные процессы. Способствует снижению уровня дендритной ликвации. Превышение концентрации тантала свыше 10,0 масс. % создает риск оттока тантала из твердого раствора для образования вторичных интерметаллидов на основе  $Ni-Ta$ . Малое содержание тантала способствует усилению ползучести и понижению сопротивления развития усталостных трещин. Переизбыток  $Ta$  ведет к росту удельного веса сплава и повышает температуру полного растворения  $\gamma'$ -фазы.

При увеличении содержания  $Ta$  от 0 до 5% (масс.) происходит понижение  $t_L$  на 25°C [4-7].

Молибден (0,4...10,0)масс.% содержится  $\gamma$ -твердом растворе, одновременно увеличивает жаропрочность и структурно-фазовую стабильность сплавов в области свыше 1000°C. Наиболее существенно его вклад проявляется в изменении параметра решетки  $\gamma$  -твердого раствора и морфологии упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, делая ее кубической, и тем самым он обеспечивает высокое сопротивление ползучести. Также повышает

температуры солидуса и сольвуса. Повышение содержания молибдена увеличивает удельный вес изделий и при взаимодействии с хромом приводит к образованию охрупчивающих фаз, снижая структурно-фазовую стабильность сплава [4-7].

Вольфрам (0,2...18,6)масс.% входит в состав твердого раствора, карбидов и  $\gamma'$ -фазы. Снижает склонность  $\gamma'$ -фазы к коагуляции и растворению, повышает жаропрочность сплавов, снижает диффузию в сплаве. Увеличивает скорость роста усталостных трещин, но повышает удельный веса сплава.

Ванадий (0,1...5,5)масс.% повышает жаропрочность упрочняя твердый раствор, входит в состав  $\gamma'$ -фазы и карбидов, а также улучшает структурно-фазовую стабильность сплавов.

Гафний (0,03...1,75)масс.% способствует увеличению температуры начала выделения карбидов MC и улучшает их морфологию. Повышает прочность и пластичность сплавов. Содействует образованию нестабильных эвтектик и перитектических фаз, чем увеличивает склонность сплавов к локальному оплавлению при термообработке. Уменьшает разницу в параметрах решеток (мисфит) матрицы и основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, в итоге выделения  $\gamma'$ -фазы коагулируют, что значительно снижает упрочнение. Повышает температуры ликвидуса и сольвуса [4-7].

Железо (0,5...10,0)масс.% входит в состав матрицы, образует упрочняющие интерметаллидные и карбидные фазы [4-7].

Углерод (0,001...0,55)масс.% основной карбидообразователь. Изолированные полиэдрические карбиды типа MC обеспечивают дополнительное дисперсное упрочнение, особенно в высокотемпературной области. Кроме того, карбиды препятствуют диффузии атомов легирующих элементов к границам зерен. В сплавах для монокристалльного литья содержание углерода ограничено, но в композициях для поликристаллических и природно-композитных изделий его концентрацию регулируют для достижения требуемых свойств.

Бор (до 1,0)масс.% - создает боридные фазы.

Цирконий (0,003...2,0)масс.% улучшает технологические свойства металла при производстве изделий, а также увеличивает жаропрочность сплавов [4-7].

Кремний (0,04...1,0)масс.% является вредной примесью, поэтому его содержание ограничено в сплавах с равноосной структурой до 0,25%, а с направленной и монокристаллической структурой до 0,20%. Наибольшее количество кремния (60 %) содержится в  $\gamma'$ -фазе, порядка 8-10 % в карбидах, а остальное в  $\gamma$ -никелевой матрице сплава. Кремний повышает количество легкоплавких и ТПУ фаз. Повышение концентрации кремния снижает температуры фазовых превращений и пластичность, повышает динамику коагуляции упрочняющей  $\gamma'$ -фазы [4-7].

Лантан (0,01...0,1)масс% и иттрий (до 0,02)масс% скапливаясь на границах между матрицей и вторичными выделениями  $\gamma'$ -фазы препятствуют диффузии других легирующих элементов, чем способствуют структурно-фазовой стабильности. При выплавке образуют соединения низкой плотности с серой и кислородом, что позволяет удалять эти примеси с шлаком. Являются поверхностно активными элементами повышают жаростойкость сплавов [4-7].

Рений (0,5...10,0)% входит в состав твердого раствора, существенно замедляет диффузию легирующих элементов, препятствует увеличению размеров упрочняющих фаз. Введение рения в состав в сочетании с вольфрамом («рениевый эффект») существенно повышает длительную прочность сплава. Существенно понижает скорость диффузии благодаря большому атомному радиусу и, соответственно, самому низкому коэффициенту диффузии в никеле. Увеличивает период решетки  $\gamma'$ -фазы, что увеличивает значение мисфита. Атомы рения формируют кластеры с ближним порядком, препятствующие движению дислокаций, что благоприятно влияет на стойкость материала к ползучести. Повышает температуру солидус. Уменьшает размеры частиц  $\gamma'$ -фазы и повышает ее стойкость к растворению при температурах эксплуатации. Слабая диффузионная подвижность рения способствует ликвации его атомов в оси дендритов. Кроме того, этот элемент

способствует образованию топологически плотноупакованных фаз. В композициях с высоким содержанием рения концентрация хрома специально снижается до 4,0 масс. %, поскольку рений также повышает сопротивление ЖНС газовой коррозии.

Россия практически не имеет источников сырья, содержащего рений. Единственное доступное месторождение – парогазовые вулканические выбросы на одном из островов Курильской гряды, где металл конденсируется в виде паров сульфида рения. Также известен метод сублимации на природных цеолитах. Эти обстоятельства создают риски недопоставок.

Рутений (1,6...6,0)масс.% участвует в упрочнении твердого раствора и препятствует образованию тетрагонально плотноупакованных фаз. Плотность рутения почти в 2 раз меньше рения, и он менее подвержен ликвации. Улучшает высокотемпературную стабильность микроструктуры за счет подавления диффузионных процессов [4-7]. Механизм влияния рутения на диффузию легирующих элементов жаропрочных никелевых сплавов не выяснен.

Введение в жаропрочные никелевые сплавы рения и рутения до 14% увеличивает стоимость сплавов в два раза.

### **Технологические особенности производства продукции**

Химические составы сплавов разрабатываются как для создания определенного комплекса свойств изделий, так и для обеспечения технологий их производства. Изначально композиции сплавов подбирались для изготовления металлопродукции пластической деформацией. Начало применения литейных технологий внесло новые принципы легирования. Поликристаллические литые структуры обладают лучшими свойствами по сравнению с полученными методами деформации. Одновременно развивались технологии получения изделий порошковой металлургией, для чего разработаны специальные химические составы ЖНС. Дальнейшее улучшение

свойств связано с созданием химических композиций ЖНС для технологии направленной кристаллизации, в результате образуется столбчатая структура с вытянутыми зернами без поперечных границ. Один из вариантов такой технологии позволяет совмещать рост кристаллов с карбидными выделениями в виде нитей, в результате чего образуется композиционная структура. Такая технология обеспечивается применением специальных составов жаропрочных никелевых сплавов. Для монокристаллического литья, исключая границы зерен в изделиях, для дальнейшего повышения свойств были разработаны свои составы сплавов.

Следует также отметить, что в современном производстве используются все перечисленные технологии, каждая из которых применяется для производства специальных изделий, наиболее же сложные применяются для изготовления самой ответственной продукции [4, 5, 18].

Деформируемые жаропрочные никелевые сплавы. Для изготовления изделий методами горячей пластической деформации применяется никелевые сплавы легированные хромом, титаном, алюминием, молибденом, вольфрамом, ниобием, углеродом, бором, цирконием, селеном и некоторыми другими элементами. Никель при  $800^{\circ}\text{C}$  имеет длительную прочность за 100 час около  $4\text{кг/мм}^2$ , добавление 20% хрома упрочняет твердый раствор сравнительно мало, но повышает окалиностойкость сплава, при этом увеличение предела длительной прочности не превышает (25...30)%. Введение (2,5...3)% титана при небольшой добавке алюминия (0,7%) обеспечивает существенное повышение жаропрочности сплава вследствие образования основной вторичной упрочняющей  $\gamma'$ - фазы. В результате дисперсионного упрочнения повышается сопротивление сплавов пластической деформации.

К положительным свойствам деформируемых сплавов следует отнести технологическую простоту и удобство изготовления изделий. К отрицательным относятся понижение уровня свойств поликристаллических изделий. Кроме того, наклеп от механической обработки или обработки



давлением оказывает отрицательное влияние на характеристики жаропрочности и эксплуатационные свойства сплавов. При испытании на длительную прочность, термическую стойкость и усталость образцов с поверхностным наклепом задолго до окончательного разрушения в поверхностном слое появляются трещины, количество которых возрастает с увеличением наклепа. Аналогичные трещины являются причиной преждевременного выхода лопаток из строя.

Литейные жаропрочные никелевые сплавы. Литейные жаропрочные сплавы обычно содержат большее количество Al и Ti, что позволяет получать изделия только литейными технологиями. Состав некоторых марок может содержать до 0,2% углерода и в этом случае помимо основных упрочняющих интерметаллидных фаз в структуре образуются карбиды этих элементов. Литейные жаропрочные сплавы обладают высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах. Поэтому такие сплавы применяются для изготовления сопловых и рабочих лопаток газотурбинных авиационных двигателей.

Известны следующие технологии литейных жаропрочных никелевых сплавов:

- литье с обычной равноосной кристаллизацией, в результате образуются поликристаллические отливки;
- литье с направленной кристаллизацией, где возникает столбчатая структура с отсутствием поперечных границ, иногда "армированная" карбидными нитями, вытянутыми в направлении роста зерен;
- монокристаллическое литье, при котором отливка состоит из отдельных дендритных блоков, представляющих собой одно зерно.

Изготовление лопаток с направленной структурой позволяет снизить отрицательный эффект поперечных границ зерен на жаропрочность. Кристаллизация преимущественно проходит в продольном направлении лопаток, что позволяет устранить границы зерен, перпендикулярные к оси главных напряжений. Направленная кристаллизация и особенно

монокристаллическая структура повышает жаропрочность, однако технология получения деталей усложнена и применяется только в особо ответственных случаях. Литейные сплавы иногда подвергают закалке от высоких температур и старению. Применяют сплавы и без термической обработки, тогда старение протекает в процессе эксплуатации при высоких температурах [5].

Монокристаллические сплавы получают либо путем отбора одного кристалла из множества столбчатых частиц, в которых вследствие конкурентного роста формируется аксиальная структура с ориентацией [001], либо с применением затравочных кристаллов. В качестве затравки служат монокристаллы, зарождающиеся в нижней части тигля при опускании его в более холодную зону печи [21].

Способ получения сплава и условия кристаллизации оказывают существенное влияние на структуру и свойства сплава. Морфология поверхности «твердая фаза–жидкость» зависит главным образом от скорости кристаллизации и температурного градиента и определяет структуру кристаллизуемого сплава. При значениях радиального градиента, близких к нулю, фронт кристаллизации макроскопически плоский, растущие дендриты имеют симметричную относительно оси первого порядка структуру "мальтийского креста" [4].

Гранулируемые жаропрочные никелевые сплавы на основе никеля применяются для производства дисков авиационных газотурбинных двигателей и компрессоров, что способствует снижению удельного веса изделия при повышении надежности и ресурса.

Порошки сплавов обычно получают двумя способами: газовое распыление и плавление плазмой вращающегося электрода.

Одним из методов производства заготовок дисков из жаропрочных никелевых сплавов является компактирование гранул методом горячего изостатического прессования (ГИП) в специальных стальных капсулах с последующей термической обработкой. Это известный способ повышения качества слоистых композиций путем уплотнения литой структуры за счет

минимизации усадочной пористости. В отечественной практике данная технология известна как "металлургия гранул" [19], за рубежом используется традиционная формулировка – "порошковая металлургия" (PM – powder metallurgy) [5, 20].

Достоинства этой безотходной технологии, сочетающей преимущества литья иковки, заключаются в широкой возможности получения изделий из жаропрочных никелевых сплавов высокого качества при низких трудозатратах и технологической простоте производства. К недостаткам следует отнести отсутствие возможности получения изделий со столбчатой или монокристаллической структурой.

Термообработка жаропрочных никелевых сплавов обычно состоит из отжига (производится аналогично закалке – нагрев и охлаждение с фиксацией гомогенного состояния) и последующего старения. Время проведения режимов термообработки может достигать 100 часов.

Отжиг проводится путем одного или двух нагревов до температур, растворения первичной  $\gamma'$ -фазы и частично карбидов. При этом происходит гомогенизация твердого раствора и закалки. Такая технология позволяет избежать создание объемных напряжений. Цель первой закалки – достижение полной гомогенизации - перевод в перенасыщенный  $\gamma$ - твердый раствор частиц первичной  $\gamma'$ -фазы и частично карбидов, полученных в процессе кристаллизации. Температура нагрева под закалку должна быть достаточна для наиболее полного ее растворения и обычно составляет (1080...1250)°С. Иногда применяется вторая закалка с более низких температур (1000...1050)°С с целью выделения специальных карбидов требуемой морфологии.

Старение (дисперсионное твердение) производится при различных температурах, с выделением вторичной  $\gamma'$  - фазы и карбидов максимального количества и благоприятной морфологии, обеспечивающих высокие значения кратковременной и длительной прочности. Старение литейных сплавов чаще проводят в одну высокотемпературную стадию.

В целом отжиг с последующим старением позволяет уменьшить степень неоднородности частиц вторичных выделений по химическому составу и размерам.

### **Структурно-фазовая стабильность**

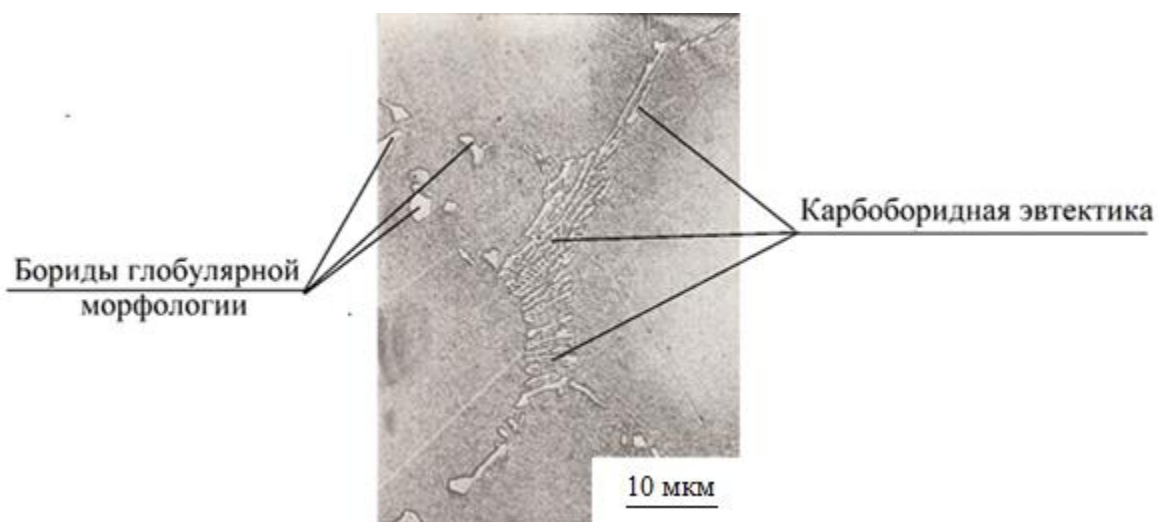
Жаропрочные никелевые сплавы представляют собой сложные многокомпонентные гетерофазные системы. Их уровень жаропрочности и структурно-фазовая стабильность зависит от термодинамических (энергия межфазных границ, растворимость и распределение легирующих элементов между фазовыми составляющими, температурная область существования фазовых составляющих), кинетических (диффузионная подвижность легирующих элементов в фазах и разделах фаз) и структурных факторов (количество, размер, морфология и распределение структурных составляющих).

После получения изделий и их термомообработки структура жаропрочных никелевых сплавов характеризуется следующими составляющими [4, 5, 8-10, 12, 18, 21] (рис.1.1).

Твёрдый раствор на основе никеля ( $\gamma$ -фаза) – никелевая матрица с ГЦК решеткой и растворенные в ней кобальт, хром, молибден, вольфрам, рений и другие элементы. Повышенная температуры плавления, отсутствие полиморфных превращений, высокая коррозионная стойкость и способности растворить до некоторого количества большое число других элементов, твердый раствор обеспечивает получение сплавов с широким спектром требуемых свойств.



а



б

Рис.1.1. Микроструктура жаропрочных никелевых сплавов на примере  
а -ЖС6У; б-ЭП539Л

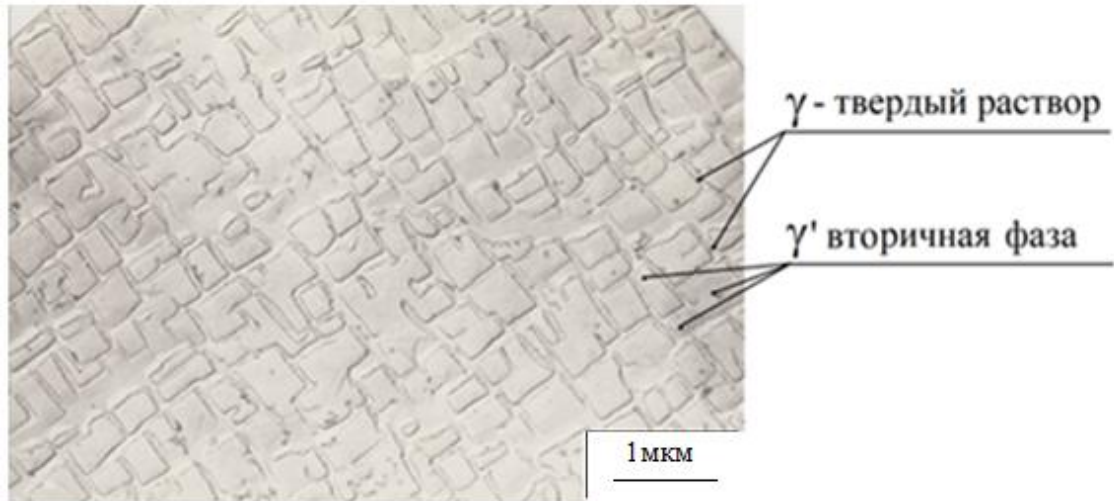


Рис.1.2. Субмикроструктура жаропрочных никелевых сплавов на примере ЖС6У.

Избыточная  $\gamma'$ -фаза (рис.1.2.) – интерметаллид на основе  $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})$  со структурным типом  $\text{Cu}_3\text{Au}$  после термической обработки выделяется в виде кубов с частичной когерентностью к матрице, чем упрочняет изделия до температур  $(1000\dots1200)^\circ\text{C}$ . В сплавах с низкой концентрацией алюминия и высоким содержанием ниобия образуется модификация  $\gamma''$ -фаза со структурным типом  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  и стехиометрией  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ .

Эвтектика  $\gamma + \gamma'$  или  $\gamma'$  эвтектическая фаза (рис.1.1). При легировании  $\gamma'$ -образующими элементами (когда объемное содержание  $\gamma'$ -фазы находится на уровне 65 об.%) определенная часть  $\gamma'$ -фазы присутствует в сплаве в виде включений, выделяющихся из жидкости в конце кристаллизации по эвтектической реакции и вследствие этого располагающихся большей частью по границам зерен и в междендритных областях. Эти включения представляют собой эвтектическую колонию, состоящую из "лепестков"  $\gamma'$ -фазы и разделяющих их прожилок  $\gamma$ -фазы. При этом  $\gamma$ -твердый раствор в процессе охлаждения распадается с образованием  $\gamma'$ -фазы еще более дисперсной (0.02 $\mu\text{m}$ ), чем  $\gamma'$ -фаза, расположенная в окружающей матрице (1 $\mu\text{m}$ ). Прожилки  $\gamma$ -твердого раствора обогащены хромом и вольфрамом, а в области  $\gamma'$ -фазы -титаном и алюминием. Различия составов  $\gamma'$ -фазы, выделяющейся из

жидкости ( $\gamma_{\text{эвт}}$ ) и из  $\gamma$ -твердого раствора вызваны ликвацией легирующих элементов в ходе затвердевания. Максимальное различие наблюдается по наиболее сильно ликвирующим элементам, причем  $\gamma_{\text{эвт}}$ -фаза по сравнению с дисперсной  $\gamma'$ -фазой обогащена элементами, коэффициент ликвации которых положителен (Ti, Nb, Hf) и обеднена элементами, коэффициент ликвации которых отрицателен (W) [8].

Карбидные фазы (рис.1.1а), образуемые углеродом и карбидообразующими элементами в количестве (0,02...0,50)масс.%, первоначально в форме MC, располагаются в междендритном пространстве. Все карбиды MC по морфологии различаются на глобулярные (полиэдрические, изолированные) и шрифтовые эвтектического происхождения. Глобулярные изолированные карбиды MC, будучи значительно более термостабильными по сравнению с частицами  $\gamma'$ - фазы, вносят свой вклад в прочность сплавов при температуре выше границы растворимости дисперсных  $\gamma'$  - выделений. Это обстоятельство очень важно для литейных никелевых жаропрочных сплавов.

Свое название шрифтовые карбиды MC эвтектического происхождения получили за морфологическое сходство с китайскими иероглифами. Их образование происходит в условиях неравновесной кристаллизации сплавов. Образующиеся метастабильные выделения частично растворяются в течение длительных выдержек сплава при высоких температурах.

Бориды, образованные соединением бора с хромом или молибденом (рис.1.1б), выделяются по границам зерен. Образование первичных боридных фаз типа  $M_3B_2$ ,  $M_3B$ ,  $M_5B_5$  происходит при микролегировании бором (0,01...0,04)масс.%, который практически нерастворим в никеле. Бориды в сравнении с карбидами являются термодинамически менее устойчивыми соединениями и эффективно повышают жаропрочность лишь при средних температурах, внося существенный вклад в величину дисперсионного упрочнения. Однако при высоких температурах они могут являться причиной

оплавления по границам зерен, поскольку боридные и карбоборидные эвтектики имеют относительно низкую температуру плавления.

Упрочнение. Гетерофазная теория жаропрочности разработана С.Т. Кишкиным. Методом фазового анализа показано, что жаропрочность литейных никелевых сплавов определяется не только прочностью твердого раствора, но и наличием и содержанием в нем упрочняющих интерметаллидных фаз [22]. Также было установлено, что сопротивление ползучести в значительной мере определяется протяженностью и состоянием границ зерен, их природой и термодинамической устойчивостью [23].

Теоретические основы и экспериментальные методы управления процессами структуро- и фазообразования при кристаллизации жаропрочных сплавов разработаны под руководством С.Т. Кишкина и продолжены его учениками [18, 21- 23].

Благоприятная для создания требуемого комплекса свойств структура формируется в результате термической обработки у литейных сплавов и термопластической у деформируемых. Упрочнение структуры жаропрочных сплавов на основе никеля достигается за счет прочности  $\gamma$ -твёрдого раствора, размеров, количества и кубоидной морфологии основной упрочняющей вторичной  $\gamma'$ -фазы, оптимальным соотношением параметров кристаллических решёток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, морфологией, количеством и распределением карбидных фаз и другими факторами.

Твердорастворное упрочнение ЖНС обусловлено разницей атомных диаметров и валентности элементов замещения и никеля, что снижает энергию дефектов упаковки никеля и осложняет движение дислокаций в твердом растворе. Дополнительное упрочнение твердого раствора происходит при легировании металлами, имеющих модуль упругости больший, чем у никеля, так что упрочнение  $\gamma$  – никелевой матрицы легированием будет повышаться в ряду: Co, Fe, Cr, V, Al, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Re [8].

Уникальные свойства Re-содержащих сплавов обусловлены так называемым "рениевым эффектом" — особым влиянием рения на металлы VI



группы периодической системы элементов, ведущим к одновременному повышению прочности, пластичности, свариваемости сплавов, снижению температуры перехода в хрупкое состояние и отсутствию охрупчивания после рекристаллизации. Наличие Re приводит к повышению растворимости углерода в двойных системах Mo-Re и W-Re, продуктом чего становятся новые карбиды [15].

Легирование жаропрочных никелевых сплавов рением изменяет механизм деформации – скольжение дополняется двойникованием, что способствует повышению пластичности, которое наблюдается в сплавах, легированных Mo-Re и W-Re [13-16].

Основным направлением совершенствования жаропрочных никелевых сплавов стало повышение в матричном  $\gamma$ -растворе содержания упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, типа  $Ni_3(Al, Ti...)$  ( $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Nb$  и др.) до (60...70)%. Одновременно повышалось содержание алюминия и снижалась концентрация хрома и кобальта с дополнительным введением Mo, W, Nb, Ta, Hf, что способствовало повышению температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы. Для упрочнения границ зерен вводились микродобавки B, Zr, Y, La и Ce. [8]

Предел длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов зависит не только от количества и формы выделений основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, но прежде всего от степени размерного соответствия параметров ее решетки и решетки матрицы, т.н. "мисфит". Оптимальный мисфит соответствует диапазону (0,15...0,35)%. При таких значениях  $\gamma'$ -фаза имеет четкую кубоидную морфологию, что создает наилучший упрочняющий эффект. Понижение мисфита ниже указанной величины приводит к коагуляции выделений  $\gamma'$ -фазы и, соответственно, к снижению упрочнения [8].

Первичные карбиды в жаропрочных сплавах на никелевой основе типа MC ( $TiC$ ,  $VC$ ,  $TaC$ ,  $ZrC$ ,  $NbC$  и др.) распределяются преимущественно в междендритном пространстве и границам зерен. Их роль в ЖНС неоднозначна. Глобулярные карбиды MC препятствуют зернограничному

проскальзыванию, чем повышают кратковременную и длительную прочность. Вклад карбидов в упрочнение возрастает при повышенных температурах в температурном интервале растворения упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. Одновременно карбиды разупрочняют никелевые сплавы, поскольку состоят из элементов, упрочняющих твердый раствор и образующих основную упрочняющую фазу.

Повышение жаропрочности современных никелевых сплавов осуществляется за счет замедления диффузионных процессов в твердом растворе возможно за счет увеличения содержания тугоплавких легирующих элементов: вольфрама, рения, тантала, молибдена и рутения, а также повышения температуры растворения  $\gamma'$ -фазы, а следовательно, температуры эксплуатации изделий, но приводят к большей склонности к выделению ТПУ фаз.

Современные основные механизмы упрочнения жаропрочных никелевых сплавов формулируются следующим образом. Создание гетерофазной структуры с оптимальным мисфитом.

Твердорастворное упрочнение. Формирование металлографической или кристаллографической текстур, уменьшение протяженности или полное исключение поперечных границ зерен и создание столбчатых дендритных и монокристаллических структур путем направленной кристаллизации, что обеспечивает сопротивление ползучести, длительной прочности и долговечности. Формирование макроструктуры и упрочнение по типу "естественных композитов", вызванное дендритной ликвацией при направленной кристаллизации [23,24].

Разупрочнение. Известно [4, 5, 18], понижение прочности изделий из жаропрочных никелевых сплавов возникают в связи с деградацией структуры, интенсивность которой зависит от структурно-фазовой стабильности композиций.

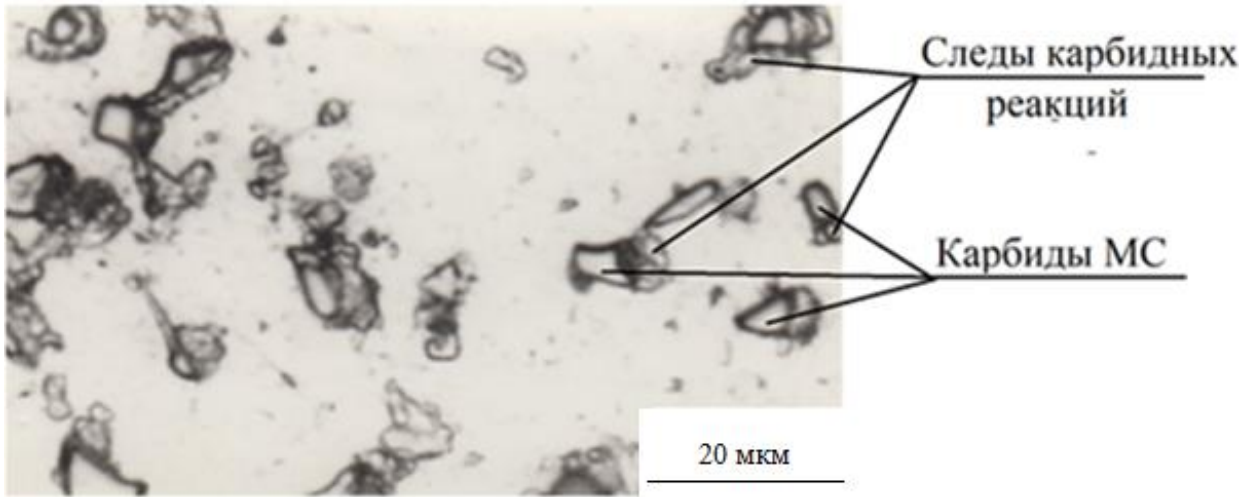


Рис.1.3. Следы карбидных реакций на выделениях карбидов МС, ЖС6У

Карбидные фазы типа МС в условиях длительных температурных нагрузок и растягивающих напряжений могут превращаться в карбиды других типов (рис.1.3, 1.4) в результате реакций:

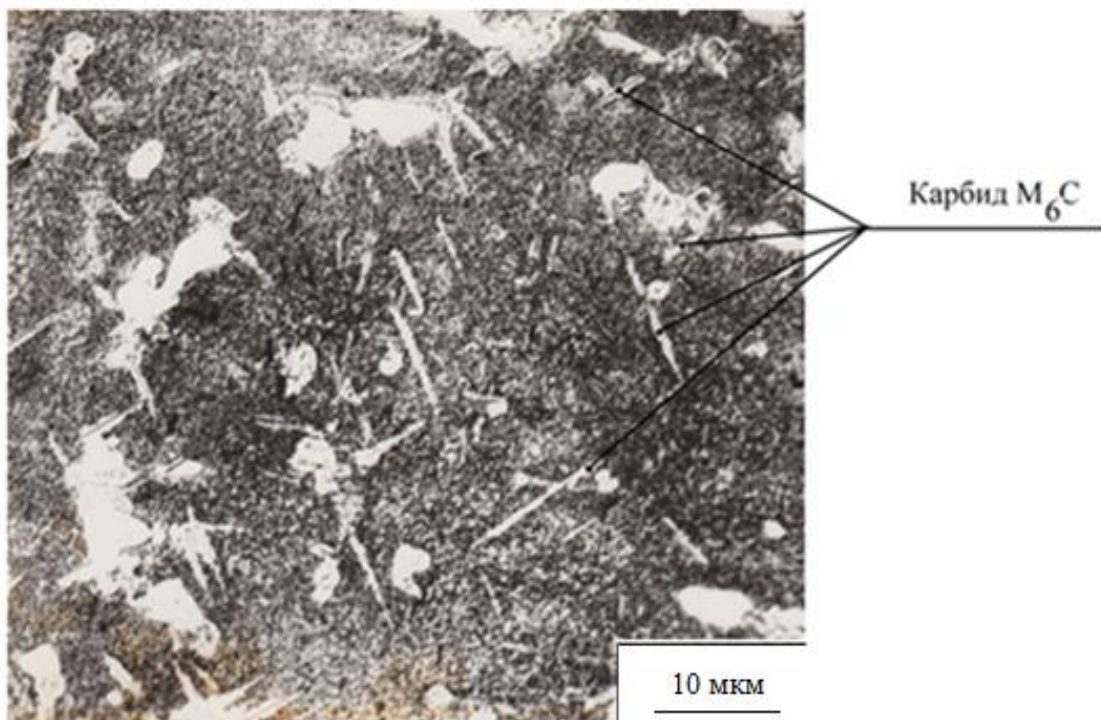
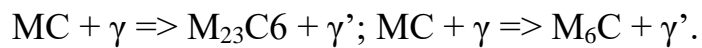


Рис.1.4. Выделения карбидов  $M_6C$  в жаропрочных никелевых сплавах на примере сплава ЖС6У

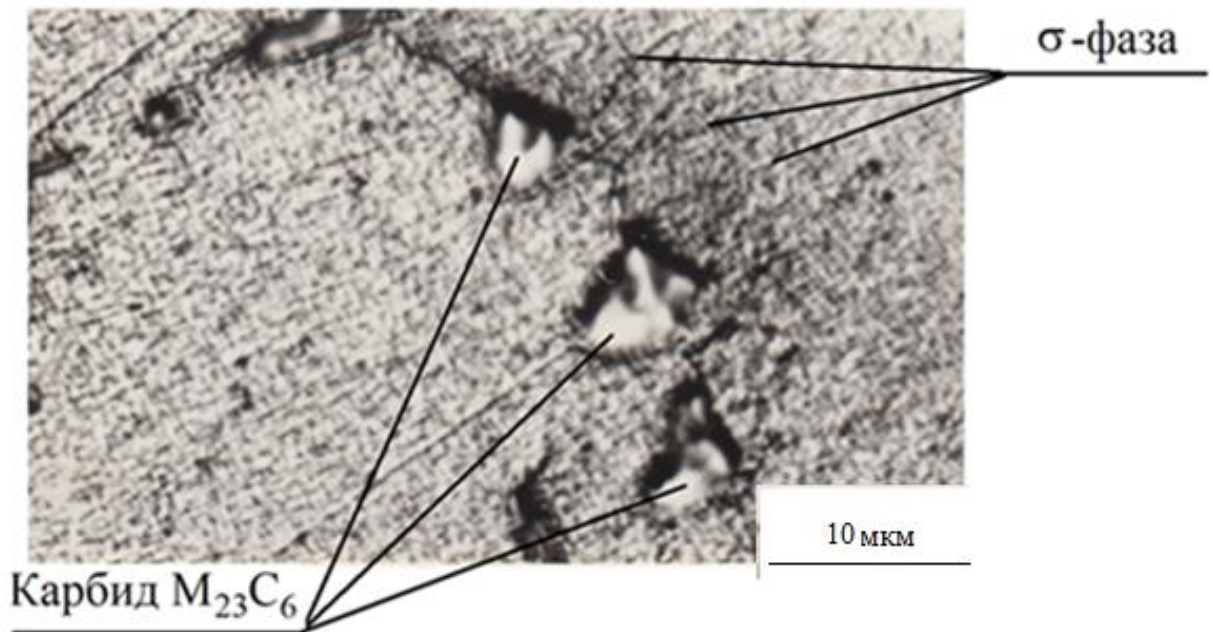


Рис.1.5. Выделения карбидов  $M_{23}C_6$  в жаропрочных никелевых сплавах на примере сплава ЭП539Л, являющиеся основой для развития  $\sigma$ -фазы.

Карбид  $M_6C$  (рис.1.5) пластинчатой морфологии, разрушающую частично когерентную связь  $\gamma$ - $\gamma'$ . Карбиды  $M_6C$  образуются при  $(980...1150)^\circ C$ , тогда как карбидная реакция  $MC \rightarrow M_{23}C_6$  протекает при  $(760...980)^\circ C$ .

Глобулярные выделения  $M_{23}C_6$  являются местом зарождения различных топологически плотно упакованных фаз (ТПУ) (рис.1.4). Оба типа карбидов являются неблагоприятными фазами. Тип и стабильность этих карбидов определяются легированием- содержанием углерода и сильных карбидообразующих элементов (тантала, гафния, ниобия, титана и др.), а также концентрацией и соотношением в сплаве других, менее сильных карбидообразователей - хрома, вольфрама, молибдена. Морфология карбидов, а также их размер в основном зависят от легирования. Глобулярные карбидные выделения типа  $M_{23}C_6$  стабильны до температур  $(900...1000)^\circ C$ . При более высоких температурах устойчивыми являются двойные карбиды типа  $M_6C$  ( $M_3C...M_{13}C$ ), возникающие в ЖНС с повышенной концентрацией тугоплавких элементов. Типичными примерами таких карбидов являются (Ni,

$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$  и  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{W}_4\text{C}$ . Карбидные выделения типа  $\text{M}_6\text{C}$  пластинчатой формы являются концентраторами напряжений. [8]

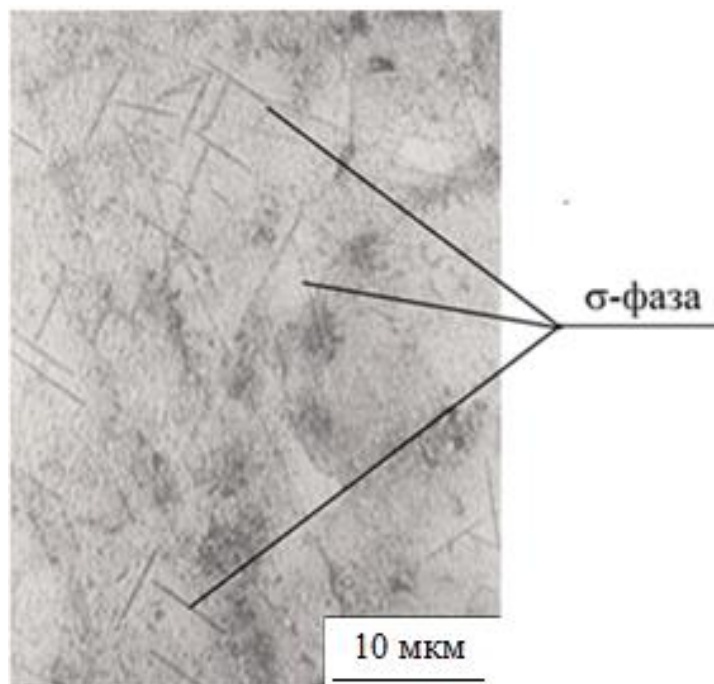


Рис.1.6. Выделения  $\sigma$ -фазы в жаропрочных никелевых сплавах на примере сплава ЖС6У

В сплавах с определенным соотношением легирующих элементов, а также по причине ликвации образуются разупрочняющие топологически плотноупакованные фазы различного типа:  $\mu$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  (рис.1.5,1.6).

Топологически плотноупакованные фазы представляют собой хрупкие соединения переходных металлов и выделяются в форме пластин или глобулей из  $\gamma$ -твердого раствора. Определение этих фаз затруднено малыми размерами выделений и сложностью состава, когда одно выделение состоит из нескольких ТПУ фаз, например,  $\sigma$  и  $\pi$ .

В сплавах с высокой концентрацией тугоплавких элементов могут образовываться  $\alpha$ -фазы на основе молибдена или вольфрама с ОЦК решеткой, а также  $\delta$ -фаза на основе Re с ГПУ-решеткой. [8, 31-38].

Ликвация вольфрама, молибдена и рения в оси дендритов способствует выделению избыточных фаз, что также является причиной понижения предела

длительной прочности. Данная ликвационная неоднородность устраняется термической обработкой, режим которой включает гомогенизацию.

Возникновение в структуре ЖНС пор различной природы существенно снижает жаропрочность. Известно – их появление связано с микроусадочными процессами при кристаллизации, растворением выделений ( $\gamma+\gamma'$ ) эвтектики в процессе гомогенизации сплава (гомогенизационные поры), перемещением вакансий при ползучести (деформационные поры). Возникновение ограниченных деформационных пор объясняется разницей скоростей атомных диффузионных потоков (эффект Киркендала). Противодействию образования пор способствует легирование сплавов вольфрамом и рением, а также применяют горячее изостатическое прессование, как технологию создания упрочняющего покрытия, которое повышает длительную прочность сплавов.

Скорости реакции растворения  $\gamma'$ -фазы больше при наложении напряжений в процессе тепловой выдержки, чем при напряжениях, предварительно полученных перед этим. Напряжения приводят к избирательным процессам выделений и превращений и способствуют утолщению границ зерен, а также вызывают удлинение и коалесценцию упрочняющих фаз [8].

## Заключение по первой главе

Принятые способы производства многокомпонентных сплавов на никелевой основе приводят к их нестабильности, которую можно условно разделить на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя обусловлена отклонением от равновесия, присущем самому сплаву (микроструктуре, составу и т.д.), а внешняя - дополнительной неравновесностью в условиях внешних воздействий [40].

Кристаллизация сплавов в реальных условиях приводит к возникновению химической неоднородности, т. е. дендритной ликвации. С точки зрения возникновения неоднородного распределения элементов при кристаллизации наибольшее значение имеет предельная растворимость элемента в никеле и характер взаимодействия этого элемента с основой и другими компонентами. В жаропрочных никелевых сплавах элементами, проявляющими наибольшую ликвацию, являются Hf, Nb, Ti, W, Re, причем направление ликвации Hf, Nb, Ti - прямое, а W, Re - обратное. В результате высокотемпературного нагрева происходит выравнивание состава осей дендритов и межосных пространств, что является одной из движущих сил изменения кинетики превращений в твердом металле [4, 40].

Структурная стабильность жаропрочных никелевых сплавов определяется также изменением состояния  $\gamma$  - твердого раствора, заключающимся в образовании областей ближнего порядка, имеющих измененные электронные структуры [40]. Наибольший вклад в разупрочнение сплавов вносит нестабильность избыточных фаз. Размеры, объемная доля, морфология и когерентная связь с матрицей основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы при высокой температуре служат эффективными барьерами для продвижения дислокаций. Еще одной причиной нестабильности жаропрочных никелевых сплавов являются карбидные реакции, протекающие при повышенных температурах во время термической обработки и процессе их эксплуатации [8]. Углерод, высвобождающийся при распаде карбида MC, проникает в матрицу, вызывая ряд важных превращений, что часто продолжается на

протяжении всего времени службы сплава [41,42]. Особенно это относится к области температур (1100...1200)°С, где они могут оказывать решающее влияние на свойства высоколегированных жаропрочных сплавов [4, 40, 42].

Улучшение служебных характеристик сплавов может производиться двумя способами [43, 44]. Во-первых, уменьшением избыточной энергии исходной структуры, в частности, снижением энергии поверхности раздела фаз путем оптимизации соотношения параметров  $\gamma$  и  $\gamma'$ - фаз (влияющее на строение поверхности раздела), морфологии фаз и удельной энергии поверхности раздела. Этот способ заведомо эффективен для "борьбы" с внутренней нестабильностью. Вторая возможность повышения фазовой стабильности реализуется на создании кинетических трудностей для изменения исходной оптимальной структуры, которое реализуется путем оптимизации легирования твердого раствора и достижением наиболее устойчивой исходной структуры.

Повышение служебных характеристик и качества жаропрочных никелевых сплавов путем оптимизации химического состава существующих марок или разработка новых марок путь достаточно исчерпанный. Как уже указывалось в работах [45-48] и позже работах других авторов [49-65] доступным и достаточно эффективным методом повышения эффективности жаропрочных никелевых сплавов является высокотемпературная обработка расплава (ВТОР), заключающаяся в повышении температуры и/или времени выплавки. Температурно-временные параметры для режимов высокотемпературной обработки расплава обосновываются в результате изучения наследственной взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний ЖНС путем исследования физических свойств расплавов и изучения структур твердых образцов. Положительный эффект в результате применения технологии ВТОР для жаропрочных никелевых сплавов указывается в работах [46-48]. Кроме того, в работе [21] подчеркивается необходимость научного подтверждения метода: "Несмотря на практические достижения использования ВТОР, вопрос о теоретическом обосновании



метода остается дискуссионным. И это понятно, поскольку изучаемый объект – жидкость, в частности жидкий металл, сочетает в себе черты как твердого, так и газообразного состояния вещества в сложном и подчас противоречивом единстве.

Методы статистической физики позволяют в принципе описать структуру и свойства жидкого состояния, однако, математические сложности велики и это можно сделать только на приближенных компьютерных моделях. Наибольшее распространение получили эмпирические модели жидкости начиная от квазигазовой до квазикристаллической в зависимости от температурного интервала существования жидкости. В настоящее время не существует единого подхода к описанию жидкостей. Предпочтительными считаются модели, которые базируются на фундаментальных физических представлениях, имеющих экспериментальное обоснование. " Что также подчеркивает актуальность поставленных в настоящей работе целей и задач.

## **2. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПЛАВОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Как уже было отмечено во введении, высокотемпературная обработка расплава является одним из методов совершенствования структуры и свойств жаропрочных никелевых сплавов. Базой для технологических режимов ВТОР является данные о температурном и/или временном диапазонах структурных изменений расплавов, происходящих при нагреве и/или изотермической выдержке. Ранее было предложено множество эмпирических заключений о сущности происходящих в расплавах ЖНС изменений структуры, но научных доказательств представлено не было. В связи с чем с целью теоретического обоснования высокотемпературной обработки жаропрочных никелевых расплавов необходимо предложить математическую модель структурных изменений жидких жаропрочных никелевых сплавов при нагреве и изотермической выдержке.

### **Существующие модели микронеоднородного состояния**

Эффективность научного поиска определяется глубиной понимания атомного и электронного строения, особенностями межчастичного взаимодействия компонентов конденсированного состояния вещества [45, 66, 67]. Поскольку изготовление металлопродукции во многом связано с жидким металлическим состоянием, то и первостепенное внимание уделяется изучению состояния расплава, процесса кристаллизации и, соответственно, развитию модельных представлений о структурных изменениях металлических жидкостей и их влиянии на процессы кристаллизации.

Первые результаты в этом направлении получены Г.Стюартом, И.Криквудом и Н.Джингричем благодаря развитию методов рентгено- и нейтронографии [68-70].

Систематические исследования структуры жидких металлов впервые выполнены коллективом под руководством академика В.И.Данилова [71]. Авторам удалось установить сходство атомных структур ближнего порядка твердых и жидких металлов вблизи температур плавления и описать процесс «изменения структуры» при последующем нагреве, что послужило начальным этапом отхода от представлений о близости структуры жидкого металла к хаотичному строению газов, изложенных Ван-дер-Ваальсом в работе [72]. На следующем этапе развития науки появилось два новых направления «квазигазовое» и «квазикристаллическое».

В «квазигазовых» моделях [73], взаимодействие между частицами упрощено до упругого столкновения. Структурной единицей вещества является молекула или атом, а моделью расплава моноатомная бесструктурная гомогенная жидкость.

Первые предположения о макро гомогенном, но микронеоднородном состоянии металлической жидкости представлены Г.В Стюартом и Я.И.Френкелем в работах [74, 75], где описана аналогия между структурой и характером движения атомов в жидкостях и твердых телах. Микронеоднородность структуры жидких металлов и сплавов подтверждены результатами дифракционных исследований [76]. Методика основана на отражении рентгеновского излучения и его регистрации счетчиком импульсов. Результатом являются зависимости  $I=f(\theta)$ , анализ которых позволяет получить функцию радиального распределения (ФРРА). Пики на кривой радиального распределения, по данным В.К.Григоровича [77], соответствуют координационному числу и параметру решетки, определяемых строением внешних электронных оболочек.

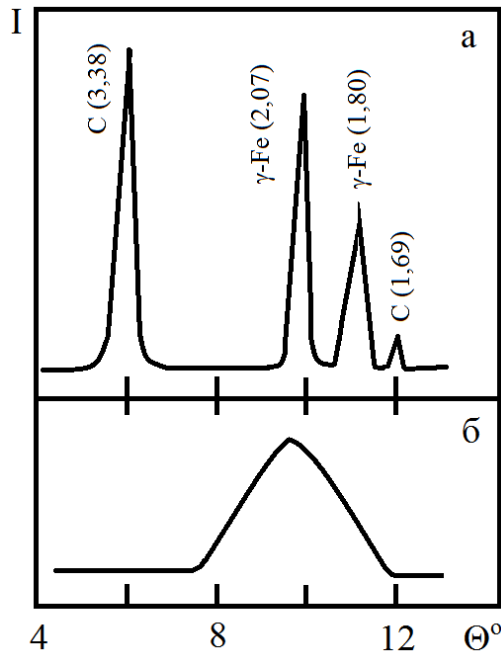


Рис.2.1. Диффрактограммы от твердого (а) и жидкого (б) чугуна. Цифры в скобках – межплоскостные расстояния.

Диффрактограммы сплавов перед и после плавления имеют вид характерный для всех исследованных металлических материалов и приведенные для примера (рис.2.1), свидетельствуют: перед плавлением при  $1100^{\circ}\text{C}$  (рис.2.1а) фиксируются пики графита и  $\gamma$ -железа. После плавления и выдержки 20 минут (рис.2.1б) пики графита исчезают, а пики твердого  $\gamma$ -железа расплываются, образуя один жидкостный максимум, что подтверждает наличие в жидком металле кристаллоподобных структур.

По теории Френкеля отсутствующие атомы квазикристаллического ближнего порядка образуют вакансии или «дырки» - промежутки между частицами, возникающие, расширяющиеся и сжимающиеся произвольно. Современная квазикристаллическая модель предполагает, что структура жидкости сложнее и состоит из отдельных атомных скоплений (ассоциаций, кластеров, микрогруппировок). Структурными единицами являются различные по составу микрогруппировки [78-80] – кластеры имеющие определенный размер, время жизни и количество атомов.

Развитие этого направления началось с работ Г.В.Стюарта [68, 78], где впервые введено понятие «сиботаксис» - короткоживущий монокристалл,

являющийся элементом структуры жидкости. Стюарт, сопоставляя рентгенограммы жидкостей и их микрокристаллических тел, предположил, что жидкость состоит из большого количества бессистемно ориентированных кристаллов субмикроскопических размеров, назвал их «сиботаксические области». Эти микрообразования имеют размытые границы, медленно перерождающиеся одна в другую. Расположение частиц в сиботаксической области и их относительная ориентация сохраняют некоторый порядок [75]. Время одного цикла термических колебаний сиботаксисов составляет 10-13 с.

В процессе развития теории Стюарта [68, 75, 78], В.И. Архаров и И.А. Новохатский, а также их ученики В.И.Ладьянов, В.З.Кисунько и другие, выдвинули модель квазиполикристаллического строения расплавов - «кластерная стохастическая модель» [81], в которой жидкость представлена в виде структурных динамических фаз: кластеры — упорядоченные микрогруппировки и межкластерные разупорядоченные зоны. Кластеры имеют определенный тип ближнего порядка. Многокомпонентные расплавы могут состоять из нескольких типов кластеров. Межкластерная зона — непрерывная объемная структура, заполненная ячейками с хаотичным тепловым движением частиц, подобно сильно сжатым реальным газам с высокой энергией межатомного взаимодействия. Как и кластеры, эти образования метастабильным образованием и благодаря энергетическому обмену способна локально перерождается. Атомные микрогруппировки и межкластерная зона строгих границ не имеют [81]. В данной модели средняя продолжительность жизни кластеров составляет 11-18с, что несколько больше, чем у сиботаксисов Стюарта.

Квазихимическая модель, предложенная Б.А.Баумом в [82] и развитая учениками [45, 46], основывается на равноправии колебательного и трансляционного движения частиц жидкости. Взаимное притяжение между частицами в наибольшей степени влияет на возникновение жидкого или твердого конденсированного состояния. Симметрия силового поля атомов не изменяется при плавлении. Предполагается возможность одновременного

существования двух и более типов упорядочения динамических пространственных атомных ассоциаций с различной временной устойчивостью, образование которых связано с энергетической неравноценностью и различной прочностью и жесткостью отдельных межатомных связей в случае двухкомпонентных и более сложных систем. В микрогруппировках упорядоченная координация атомов по мере удаления от их центра непрерывно сменяется другим их расположением. Время существования группировок, образованных сильно связанными частицами при малой энергии теплового движения последних, зависит непосредственно от температуры. Взаимодействия различных по природе атомов не равны, что влияет на образование атомных микрогруппировок, различных по составу, строению и устойчивостью во времени. Самые устойчивые кластеры образованы атомами с наибольшей энергией связи.

Модель является квазихимическим вариантом микронеоднородного строения металлических жидкостей. Адекватность этой модели для обсуждения промышленных расплавов подчеркивают Г.Н.Еланский и Д.Г.Еланский в [67]. Данная модель особенно целесообразна, когда установление равновесия многокомпонентных расплавов, вызванные изменением состава и температуры, протекают значительно медленнее, чем изменения внешних условий. Эти факты способствуют более длительному существованию неравновесных состояний структуры.

Взгляды на структуру и размер атомных микрогруппировок, где сохраняется ближний порядок, также весьма различны. Так, С.Р.Элиотт оперирует размерами групп атомов «ближний порядок» 2-5 Å, «средний порядок» 5-20 Å, «дальний порядок» - свыше 21 Å [83]. Б.Г.Лифшиц называет ближним порядком атомные ассоциации с геометрически правильным строением [84]. Ю.И.Наберухин рассматривает расплав как геометрический объект с четко определенными координатами всех атомов [85].

По данным Л.А.Жуковой структура ближнего порядка расплава вблизи ликвидуса может быть ОЦК и ГЦК подобной, что не связано с исходной

твердой структурой. Расплав наследует ближайшее окружение, но не тип решетки [86]. В работе [87] утверждается, что количество типов кластеров и их химическую структуру можно предсказать с помощью диаграмм фазовых равновесий исследуемых систем. Но в жидкостях могут образовываться группировки атомов, которые не свойственны для твердого состояния вещества [88]. Д.Тёрнбалл [89] и В.А.Полухин с соавторами [88] придерживаются мнения о возможности образования в расплавах особого некристаллического ближнего порядка на основе икосаэдрических структур, обладающих несколько меньшей энергией по сравнению с кристаллическими ГЦК или ГПУ упаковками с тем же числом атомов. Н.А.Ватолин отмечает, что «ближний порядок икосаэдрического типа (и преобладание симметрии пятого порядка) может характеризовать высокотемпературное состояние любого расплава без учета индивидуальных особенностей, связанных с конкретным химическим составом [76]. Так же и С.И.Попель с соавторами [90] исследуя дальние максимумы функций распределения, приходят к выводу, что при потере дальнего порядка, вызванного плавлением кристалла, атомы перераспределяются в более симметричную конфигурацию. Для ГЦК и ОЦК – металлов это изменение координационной сферы соответствует переходу в икосаэдрическую решетку, в каждой из 12-ти вершин которой сходятся по пять граней в виде правильных треугольников.

Научным коллективом под руководством П.С.Попеля предложено и развито [91] представление о метастабильной микрогетерогенности расплавов. В расплавах после фазового перехода «кристалл-жидкость» отмечаются признаки отсутствия полного перемешивания компонентов веществ на атомном уровне. В эвтектических жидкостях с ограниченной смешиваемостью возможно длительное существование микронеоднородностей, унаследованных от исходного гетерогенного слитка [92].

Применяя математический анализ процесса плавления, И.В.Гаврилин разработал и обосновал свой вариант модели квазикристаллического строения

расплавов [93, 94]. По его мнению, структура металлической жидкости состоит из колеблющихся кластеров, межкластерных разрывов и активированных атомов. Элементы структуры непрерывно взаимодействуют между собой. Кластеры наследуют из исходного твердого состояния характер ближайшего упорядочения и моновакансии. Межкластерные разрывы представляют собой щели шириной около 0,1нм, раскрывающиеся и закрывающиеся при расхождении и схождении кластеров в процессе каждого периода тепловых колебаний.

Активированные атомы располагаются на открытой поверхности кластеров и имеют, как минимум, одну свободную связь. Увеличение числа свободных связей повышает степень активации. Такие атомы не образуют самостоятельную структурную зону и отличаются тем, что на период нахождения на открытой поверхности обладают дополнительной энергией и относительной свободой перемещения по поверхности кластера и между кластерами. Количество активированных атомов может служить степенью разупорядочения и мерой активности жидкого металла по сравнению с твердыми. Методика термодинамических расчетов И.В.Гаврилина [94] позволяет определить количество кластеров, количество атомов в кластере, объем межкластерных разрывов, количество активированных атомов, а также найти температурные зависимости этих структурных параметров.

Современные представления о структуре металлических жидкостей вблизи температуры ликвидус также согласуется с квазикристаллической моделью – расплав состоит из кластеров и межкластерной разупорядоченной зоны. Различия мнений возникает при обсуждении изменения структуры расплава при нагреве или длительных изотермических выдержек в условиях постоянного давления. Ряд ученых утверждают – в начальный момент между кластерами и разупорядоченной зоной происходит обмен атомами и объемные доли структурных составляющих не изменяются [95]. С повышением температуры доля кластеров уменьшается, доля межкластерной зоны увеличивается [96, 97] и по достижению определенной температуры



расплав представляет собой «газоподобную» структуру [95] или даже «квазигаз» [98, 99].

Другие же исследователи уверены в полиморфизме расплава, происходящем при нагреве или длительной выдержке [100-102]. По результатам их рентгено-диффракционных исследований кластерная структура расплава полностью не разупорядочивается. Металлическая жидкость все также состоит из кластеров и межкластерной области, при этом объемы структурных составляющих не изменяются. Нагрев или выдержка способствуют лишь уменьшению размеров атомных микрогруппировок с равномерным распределением элементов.

Таким образом, на современный момент существуют нескольких основных моделей, описывающих жидкий металл: квазигазовая, дырочная, квазикристаллическая, квазихимическая. Для описания расплава вблизи температуры ликвидус может быть использована и дырочная теория Френкеля, но с увеличением температуры расплава больший смысл имеют различные варианты квазикристаллической модели, поддерживаемую большинством исследователей.

### **Структурные изменения в расплавах**

Неравновесные расплавы. Известно [45, 46, 47, 66, 67, 82, 91, 92, 103], вблизи температур ликвидус расплавы не равновесны и дальнейший их нагрев, либо длительная изотермическая выдержка, при постоянном давлении переводит расплавы в более равновесное состояние. Сразу же после плавления структура расплавов описывается квазикристаллической моделью микронеоднородного состояния. Микронеоднородность заключается в неравномерном распределении атомов по структурным составляющим жидкого металла, что наследуется от исходного твердого состояния. Однородность структуры расплава влияет на его термодинамическое равновесие, т.е. микронеоднородные расплавы не равновесны, на что также указывают результаты исследования физических свойств. В работах

коллективов под руководством А.М. Самарина, А.А.Вертмана [103], П.В.Гельда [104], Н.А.Ватолина [88, 105], Б.А.Баума [45, 106], В.А.Григоряна и О.И.Островского [107], П.П.Арсентьева [108], исследованы вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление, магнитная восприимчивость, теплопроводность, теплоемкость и диффузионные характеристики различных по химическому составу расплавов, в широком диапазоне температур. Значения физических свойств расплавов вблизи температуры ликвидус не стабильны в течении определенного промежутка времени, после чего принимают постоянное значение (рис.2.2).

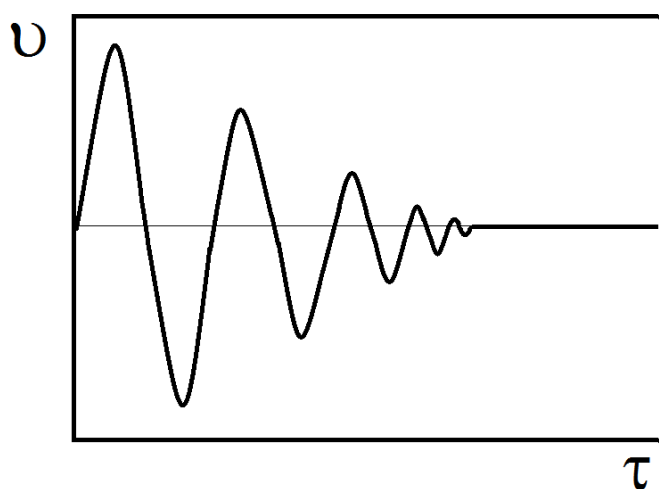


Рис.2.2. Схематическое изображение изотермы кинематической вязкости расплавов

На рис.2.2. приведена изотерма кинематической вязкости, характерная для всех исследованных расплавов, снятая при температуре, превышающей ликвидус на (20...40)°С. Кристаллизация из неравновесного состояния вносит в металлопродукцию множество дефектов, унаследованных из расплава [45]: ликвацию легирующих элементов, дислокации, зарождение и рост неметаллических включений, неблагоприятные вторичные фазы и т.п.

Неравновесное состояние расплава характеризуется меньшей энтропией и повышенной свободной энергией. С ростом температуры или временем выдержки расплав переходит в состояние равновесия, о чем

свидетельствуют физические свойства, принимая постоянное значение. Причины равновесности и не равновесности расплавов дискуссионны. Существуют мнения о кинетической [109] и термодинамической природе этого явления [110].

С точки зрения кинетической теории структура расплава медленно реагирует на изменения термодинамических условий (диффузионный режим) – микронеоднородному расплаву требуется время для разрыва связей внутри атомных микрогруппировок и стабилизация физических свойств, что означает завершение перехода в микрооднородное состояние.

Термодинамический же подход предусматривает множественный экстремум термодинамического потенциала (рис.2.3) и состоянию равновесия соответствует минимальному его значению, для перехода к которому необходимо преодоление активационного барьера и выход за пределы локального минимума термодинамического потенциала. Однако методики однозначного определения перехода структуры расплава от неравновесного к равновесному состоянию пока не существуют. Изучение физических свойств многочисленных металлических композиций свидетельствует о вероятности обоих подходов [111].

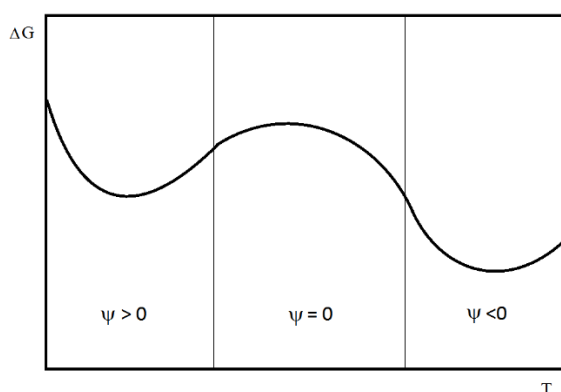


Рис.2.3. Множественный экстремум термодинамического потенциала

При обсуждении стабильности фаз, термодинамически различаются два типа флуктуаций: первые, отвечающие радикальным атомным перестройкам в пределах малых локальных областей, другие же, отвечающие незначительным атомным перестройкам в больших объемах.

Большинство атомных превращений обусловлено неустойчивостью системы к флуктуациям первого типа и начинаются с процессов зарождения физически различимых центров новой фазы с последующим процессом роста областей, испытывающих «прерывистое» превращение.

Когда система неустойчива по отношению к флуктуациям второго типа, происходит «непрерывное» превращение одновременно во всем объеме. Результатом таких процессов является превращение первоначально однородного расплава в область, содержащую концентрационную волну, амплитуда которой растет со временем. Необходимые для этого типа превращений условия выполняются при спинодальном распаде.

Критерием стабильности расплава является функция стабильности  $\Psi$ . Для случаев  $\Psi > 0$  диффузионные структурные изменения происходят постепенно в малых объемах, а для  $\Psi < 0$  – спинодальное превращение одновременно по всему объему.

Таким образом, перевод расплава в равновесное состояние обеспечивает при кристаллизации формирование благоприятной структуры: пониженное количество дефектов, равномерное распределение легирующих элементов т.п. Из всех существующих промышленных технологиях воздействий на расплав, обеспечивающих его переход в равновесное состояние наиболее простым и перспективным является тепловое воздействие, т.е. нагрев до температур, способствующих завершению структурных изменений. Для определения этих температур исследуются политермы физических свойств жидкого металла.

Многочисленные результаты изучения политерм структурочувствительных свойств [45, 46, 47, 67, 111-113], таких как удельное электросопротивление ( $\rho$ ), кинематическая вязкость ( $\nu$ ) и плотность ( $d$ ), полученные при нагреве расплавов, свидетельствуют о не монотонном изменении их значений (рис.2.4 и 2.5). Анализ политерм позволяет определить температуры начала ( $t_{ан}$ ) и завершения ( $t_{к}$ ) структурных изменений, приводящих расплав к равновесию.

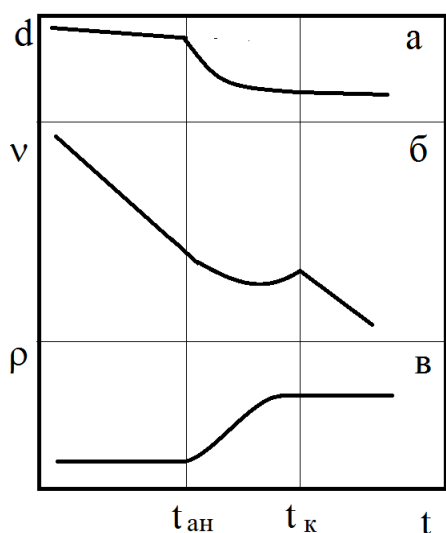


Рис.2.4. Аномальное изменение значений физических свойств расплавов на политермах нагрева (а), кинематической вязкости (б) и удельного электросопротивления (в)

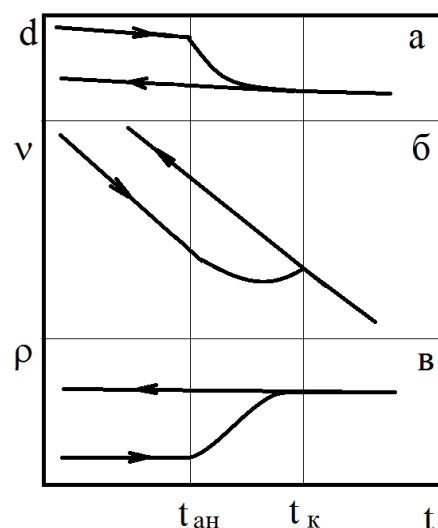


Рис.2.5. Явление гистерезиса - несовпадение политерм нагрева и охлаждения плотности (а), кинематической вязкости (б) и удельного электросопротивления (в) расплавов

Впервые перегибы на политермах, а также участки с аномальным изменением значений физических свойств расплавов на основе Fe-C, Ni-(Al,Ti), Al-Si др. установлены и научным коллективом под руководством Б.А.Баума [45-47, 106]. Немонотонный характер политерм объясняется изменением структуры ближнего порядка. К таким же выводам пришли сотрудники П.С.Попеля [114], изучая структуры жидких сплавов Fe-B и Fe-Co-B, Al-Si, Al-Ge, Al-Sn, Al-Fe, Al-Ni, Al-Co, Al-Cr, Al-Sc, Al-Mn, Al-Pb, Al-In, Ga-Pb,

### Структурные изменения в неравновесных расплавах

Структурные изменения в однокомпонентных расплавах. В работах [115-120] обсуждаются температурные изменения физических свойств чистых железа, никеля, кобальта, палладия, кремния, висмута, свинца, сурьмы, ртути, цезия, рубидия, индия и олова. Полученные разными исследователями результаты объединяет не монотонный характер изменений значений физических свойств в результате нагрева при постоянном давлении, что

свидетельствует о происходящих структурных изменениях. По мнению И.З.Фишера [121] – твердые кристаллы одного элемента имеют два порядка расположения атомов: мгновенный и средний. Колебания атомов в кристалле однокомпонентного металла происходит около постоянно расположенных узлов решетки. Мгновенные положения атомов не совпадают с постоянными узлами решетки, поскольку атомы совершают симметричные колебания, их усредненное положение также представляет регулярную структуру. И если в твердом состоянии мгновенный порядок не имеет значения, то после расплавления он имеет решающее значение в образовании микронеоднородного ближнего порядка.

В результате дифракционных исследований, выполненных научными коллективами Н.А. Ватолина и Э.А. Пастухова [76], П.В. Гельда и Б.А. Баума [82, 116], А.В.Романовой и Е.З Спектр [122, 123], показано - повышение температуры расплавленного железа до (1630...1680)°С приводит к почти скачкообразному увеличению кратчайших межатомных расстояний. Часть авторов связывают этот экспериментальный факт с изменением структуры ближнего порядка в жидком металле от ОЦК- к ГЦК-подобной, т.е. с полиморфизмом ближнего порядка в жидком состоянии. Однако другие считают - тип решетки не меняется, но изменяются ее параметры.

Расположение атомов подобно ОЦК - модификации  $\delta$ -железа заключили В.И. Явойский с единомышленниками [124] анализируя рентгенограммы расплавов чистого железа. При добавлении углерода вплоть до 3,5% обнаруживается сходство с ГЦК модификациями. Переход расплава в более равновесное состояние - это полиморфное превращение.

Критические температуры расплавов чистых металлов R.Kurita, и Н.Tanaka [125] называют спинодальными и связывают с расслоением металлических жидкостей на две, различающиеся значениями плотности. Х.F.Li с соавторами [117] структурные переходы жидких чистых металлов называют кинетическими.

Структурные изменения многокомпонентных расплавов. Аномальные изменения физических свойств расплавов обнаруживались при нагреве и при изотермических выдержках многокомпонентных сплавов. В [117, 119, 125-129, 131-150] приводятся результаты исследований модельных расплавов:

- элементов с неограниченной растворимостью Bi-Sb;
- элементов с простой эвтектической реакцией: Pb-Sn, Sn-Bi, Pb-Sb, Al-Si, Al-Ge, Al-Sn, Al-Ni, Pb-In;
- сложных систем с перитектической реакцией: Pb-Bi, In-Sn, Sn-Sb, Bi-Te, Rb-Bi, Co-Sn, Al-La, Cu-Zr, Al-Fe, Al-Co, Al-Cr, Al-Sc, Al-Mn, Ga-Pb, Bi-In, Cu-Sn, Cu-Sb, In-Sb; Zr-Ti-Cu-Ni-Be; Zr-Nb-Al-Cu-Ni; Zr-Ti-Cu-Ni-Al;
- сложных систем с монотектической реакцией: Bi-Ga, Al-Pb, Al-In.

Отмечаются аномальные изменения значений физических свойств расплавов с нагревом, а также наличие характерных перегибов, связанных с началом и завершением структурных изменений.

Возможность возникновения различных по составу микрогруппировок со структурой, отличной от структуры чистых компонентов, предположили П.В.Гельд [151] с соавторами на основании результатов исследований особенностей строения жидких сплавов кремния с железом, марганцем и хромом. Структурные превращения в металлических расплавах при повышении температуры осуществляются путем скачкообразного изменения одного из параметров решетки кластеров при сохранении общего типа упаковки атомов в них. Возрастание амплитуды колебаний атомов в кластерах, обусловленное повышением температуры расплава, происходит преимущественно в направлении такого параметра решетки упорядоченных микрообластей, которому соответствует наименьшая энергия межатомных взаимодействий.

К выводу о неоднородности расплавов Fe-C в интервале от плавления до 1700 °C пришли Л.М. Самарин и А.А. Вертман [103]. При содержании углерода более 2,0% (т.е. сплавы эвтектического состава) они являются коллоидными растворами, то есть состоят из твердой фазы – частиц размером

до 100нм и жидкости. Мнение о коллоидном строении металлических жидкостей эвтектического состава так же поддерживают П.С.Попель с соавторами при исследовании расплавов на основе алюминия [142-148]. Металлическая жидкость, согласно их модели, это микрогетерогенная система, состоящая из дисперсной и дисперсионной фаз. Дисперсная фаза – микрообласть, унаследованная от химически неоднородного твердого состояния. Дисперсионная фаза-это расплав. Процесс перехода в более равновесное состояние-это растворение дисперсных фаз в дисперсионную среду.

В исследованиях Г.Н. Еланского и В.А. Кудрина [152] структурные изменения характеризуется как переход от ОЦК-подобной структуры ближнего порядка к "статистической структуре перегретых расплавов". Авторские коллективы во главе с Zu Fangqiu, K.R.Rao, J.L.Yarger, I.Kaban в работах [100-102] также считают структурные изменения при нагреве расплавов полиморфными превращениями.

Структурные изменения многокомпонентных расплавов-это процесс перехода от металлической жидкости с большей плотностью к той же жидкости с меньшей плотностью считают R.A.Khairulin и Z.M.Wang со соавторами [140, 153, 154], исследовав структуры жидких сплавов Bi-Ga. К подобным выводам пришел коллектив C.Zhou с соратниками [155], проанализировав изменения физических свойств расплавов Cu-Zr. По их мнению, температурный участок между критическими точками это квази-монотектика жидкостей одинакового химического состава, но двух разных дискретных значений плотности. С повышением температуры объемная доля более упорядоченной и более плотной жидкости уменьшается, а объемная доля менее плотной и слабо локализованной жидкости увеличивается. По окончании превращений, расплав вновь состоит из одной однородной менее плотной жидкости.

Процессы перехода расплава в равновесное состояние различными исследователями называются как:



- структурные изменения жидкость-жидкость – LLSC (liquid-liquid structure changes);
- переход жидкость-жидкость LLT (liquid-liquid transition);
- вызванный температурой переход жидкость-жидкость TI-LLT (TI-LLST) (temperature induced LLT);
- фазовый переход жидкость-жидкость LLPT (liquid-liquid phase transitions).

Чаще всего используется аббревиатура LLT.

F.Q.Zu и Y.Greenberg с соавторами в [156, 157] на основании расчетов, подтвержденных экспериментами, обосновывают предположение и о втором, более высокотемпературном атомном переходе.

Y.Q. Wang с соавторами [158] считают – признак микрооднородного состояния -стабильность размеров кластеров в каждой фазовой области.

F.Q.Zu и П.С.Попель с единомышленниками [126, 159] утверждают - с ростом температуры происходит резкое уменьшение параметра решетки и координационного числа, т.е. после структурных изменений металлическая жидкость вновь состоит из кластеров, размер которых существенно уменьшился и, соответственно, возросла их однородность. I.Kaban, T.Halm, и W.Honyer, в [102], исследуя политермы структурочувствительных свойств, установили множество типов кластеров, одновременно существующих в металлической жидкости. По их данным расплавы Cu-Ge состоят из отдельных кластеров меди и отдельных кластеров германия, а также из кластеров на основе интерметаллического соединения  $Cu_3Ge$ .

### **Необратимость структурных изменений расплавов**

Важной особенностью произошедших в расплаве структурных изменений является их обратимость. Мнения исследователей разделяются. Выяснение этого обстоятельства происходит совмещением в одном эксперименте измерений значений физических свойств расплавов в режиме нагрева, а затем при охлаждении. Если политерма нагрева имеет экстремумы,

связанные с началом и завершением структурных изменений, и совпадает с политермой охлаждения, то структурные превращения обратимы. Несовпадение политермы охлаждения с политермой нагрева, т.е. ветвление политерм или явление гистерезиса связано с необратимостью произошедших в сплаве превращений [45, 82, 160].

Явление гистерезиса физических свойств расплавов (рис.2.5) описывается многими исследователями [45, 46, 47, 82, 99, 112, 113, 117, 134, 161, 162, 164, 165, 166], где подчеркивается необратимость произошедших в расплаве изменений в широком интервале температур.

Температурный интервал структурных изменений расплавов индивидуален для каждого состава сплава, определяется в результате анализа политерм физических свойств и оценивается опытно-промышленными плавками, металлографическими исследованиями твердых структур и результатами механических испытаний, открывает возможности для составления новых технологий выплавки с целью улучшения свойств металлопродукции, а также переработки вторичного сырья.

### **Температурно-временные структурные изменения расплавов**

Установлено [167-169] - в течение изотермической выдержки образцов одинакового химического состава их свойства, изменяясь, приближаются к одним и тем же значениям, т.е. стабилизируются. На рис.2.6 показано изменение значений удельного электросопротивления от начального  $\rho_n$ , характерного для неравновесного расплава, до  $\rho_k$ , соответствующего окончанию структурных изменений расплава. При небольших перегревах над точкой ликвидуса требуемая для стабилизации свойств расплавов выдержка может во много раз превышать продолжительность процесса выплавки сплава.

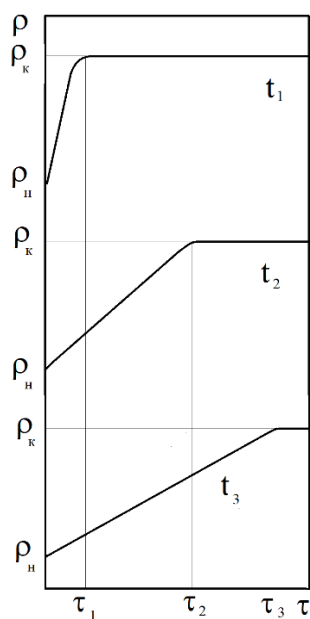


Рис.2.6. Изотермы удельного электросопротивления расплавов одного химического состава, полученные при температурах  $t_1 > t_2 > t_3$ .

В большинстве случаев структура, соответственно и свойства, вблизи температуры ликвидуса изменяются настолько слабо, что стабилизация оказывается практически невозможной. С увеличением температуры изотермической выдержки расплава  $t_1 > t_2 > t_3$  (рис.2.6), времени для стабилизации свойств требуется значительно меньше  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ , вплоть до температуры завершения расплавом структурных изменений, т.е. не только температура, но и время изотермической выдержки способствует расслаблению связей внутри атомных микрогруппировок и переводит расплав в равновесное состояние. Хотя существуют такие химические композиции с весьма прочными атомными связями внутри кластеров, что для их релаксации требуются более длительные (свыше 8 часов) выдержки [48].

Факты, устанавливающие существенные различия времени релаксации, подтверждают ранее высказанное предположение, что природа структурных изменений может быть кинетической (диффузионной), когда для релаксации требуются относительно невысокие температуры и/или короткое время выдержки, и термодинамической, когда для перехода в равновесное состояние требуется только температурное воздействие, способствующее структурной активации барьера.

## **Достижения промышленного применения технологий ТВО/ПТВО/ВТОР**

Известно [45, 46, 47, 111, 171-174], структурные изменения металлических расплавов являются основой промышленных технологий и фиксируются применением современных методов исследования. Перевод расплава в гомогенное микрооднородное состояние способствует существенному улучшению свойств и снижению брака металлопродукции. Новые технологические режимы выплавки составляются с учетом температурных и временных параметров, обеспечивающих полноту завершения структурных изменений в расплавах. Такие технологии получили названия: термовременная обработка (ТВО), программная термовременная обработка (ПТВО) и высокотемпературная обработка расплава (ВТОР.)

Сплавы на основе железа. Сплавы системы Fe-C - стали и чугуны являются самым массовым продуктом металлургического производства. Условно эти материалы разделяются на конструкционные и инструментальные. От конструкционных требуется в основном прочность. Инструментальные должны демонстрировать высокие показатели не только прочностных свойств, но и пластических. Основным недостатком изделий из этих материалов является пониженная конструкционная прочность, особенно такие ее характеристики, как надежность и долговечность, обусловленные крупнокристаллическим строением, структурной неоднородностью и значительной ликвацией, особенно проявляющейся в высоколегированных сталях и сплавах.

Известно, определенная часть дефектов стальных и чугунных слитков возникает в результате условий отвода тепла. Но другая часть дефектов прямо связана со структурой жидкого металла: ликвация легирующих элементов, дислокации и точечные дефекты [82].

Для повышения качества сталей чугунов разработаны и успешно применяются в металлургическом производстве многие технологические методы: переплав в переменных физических полях, вакуумно-дуговой и электрошлаковый переплав, продувка расплава инертными газами, различные

способы перемешивания, внепечная обработка синтетическими шлаками, вакуумная дегазация, модифицирование редкоземельными металлами и другие. Задачей этих методов является удаление из расплава газов, неметаллических включений, изменения химического состава, улучшения различных свойств, получения направленной кристаллизации в отливках и многое другое. Ряд исследований совместного применения хорошо зарекомендовавших себя классических технологий и термовременной обработки расплава свидетельствуют – тепловое воздействие не уменьшает достижений традиционных методов и приносит свой вклад в повышение качества металлопродукции. В отдельных случаях использование технологически простой высокотемпературной обработки жидкого металла может заменить более сложные и затратные дополнительные операции [45].

Изучению влияния режимов термовременной обработки жидкой Сталь 20 на механические свойства твердого металла посвящены работы [175, 176]. На основании полученных результатов авторами разработана технология обработки стали в агрегате «ковш – печь», особенность температурного режима которой заключается в регулировании температуры и длительности термовременной обработки. По опытной технологии проведена серия плавов. Данные различных испытаний убедительно свидетельствуют о существенном росте механических свойств горячедеформированных труб опытных плавов.

Исследователи [177] с целью повышения качества чугунного сталеразливочного оборудования внедрили в производственный процесс индукционной плавки режимы термовременной обработки, что позволило значительно повысить качество продукции и снизить себестоимость ее производства. Был значительно сокращен расход ферросплавов, повышена эксплуатационная стойкость сменного сталеразливочного оборудования. Кроме того, значительно повышена эксплуатационная стойкость поддонов сквозных изложниц, повышена стойкость изложниц для кузнечных слитков. В настоящее время весь чугун, производимый на этом предприятии,

подвергается термовременной обработке совместно деазотацией расплава кислыми шлаками.

Исследования влияния термовременной обработки расплава на характеристики литого металла из сталей 30ХГСА и 30ХГСНА, 25Х3МЗНБЦА, Х18Н10Т, 10Х23Н18, показали следующее - различия в химическом составе не превысили допустимых отклонений. Выявленная позитивная роль термовременной обработки заключается в повышении пластических свойств металлопродукции при постоянстве прочностных. При этом существенно снижен брак по всем видам дефектов, содержание неметаллических включений сократилось. [178].

Исследования сталей 38ХН3МФА, 25Х2Г2ФЛ, Х25, Х28, 12Х21Н5Т выявили, что применение термовременной обработки позволяет удешевить операцию раскисления; снизить в 3 раза дисперсию результатов измерения твердости, а также существенно увеличить и прочностные и пластические свойства и изделий. Кроме того, гомогенизация расплава позволяет расширить температурный диапазон горячей пластической деформации, что улучшает обрабатываемость изделий [178].

Таким образом, показано благоприятное влияние термовременной обработки расплава на технологические и служебные свойства сталей и чугунов: не изменяются химический состав материалов; расход лигатур ферросплавов в некоторых случаях может быть сокращен; снижается металлургический брак: содержание неметаллических включений, количество и глубина расположения усадочных дефектов; уменьшается дисперсия результатов механических испытаний; возрастает технологическая жидкотекучесть и появляется возможность снижения температуры разливки; Твердый металл, закристаллизованный из равновесного и микрооднородного состояния расплава, обладает повышенными и стабильными технологическими и служебными характеристиками; в некоторых случаях ТВО расплава может заменить другие технологические операции, повышающие качество металлопродукции.

Сплавы на основе алюминия. Чистый алюминий чаще используется в электронной и пищевой промышленности, где требуются его уникальные физико-химические свойства. Упрочняемые же сплавы алюминия легируются медью, марганцем, магнием, кремнием, цинком, литием, никелем, титаном и другими элементами. Основное достижение алюминиевых сплавов заключается в удачном соотношении прочностных свойств и весьма низкого удельного веса, при оптимальной вязкости, высокой коррозионной стойкости и легкой обрабатываемости изделий. Именно эти обстоятельства позволяют широко использовать алюминиевые сплавы в различных областях техники, особенно в авиационной и автомобильной промышленности. Важный резерв повышения качества изделий скрыт в оптимизации структуры. Основа прочности сплавов заложена в твердом растворе атомов внедрения в ГЦК решетку матрицы алюминия, кроме которой в структуре различаются выделения эвтектик и интерметаллидов. Избыточные глобулярные выделения грубой морфологии вносят максимальный вклад в снижение прочности сплавов. Кроме того, снижению выхода годного способствует металлургический брак. Термовременная обработка расплава, предусматривающая структурные изменения расплавов применяется при выплавке алюминиевых сплавов, способна исключить ряд важных проблем, влияющих на качество продукции.

Авторы [179] констатировали влияние ТВО с максимальным нагревом расплава до 980°C на структуру и свойства силумина AlSi17: кристаллы первичного кремния заменяются в структуре на эвтектические выделения, тем самым снижают предел прочности на разрыв и дисперсию этого значения, повышается степень надежности и стабильности отливок.

Исследователи [180] отмечают снижение содержания неметаллических включений при получении отливок из сплава АК7 с применением технологии выплавки, предусматривающей перегрев расплава с 880 до 950°C.

Технология выплавки, обоснованная в [177], позволяет снизить размер выделений вторичной Mg<sub>2</sub>Si фазы с 34 до 11 мкм в структуре сплава Al-18%Si-

Mg, что является весьма оптимальным для улучшения свойств этого композитного материала.

В работе [181] отмечается – применение термовременной обработки расплавов Al-Si позволяет измельчать иглообразные выделения эвтектического кремния в структуре твердого металла, но изменение скорости охлаждения отливок и дальнейшая их термообработка при 540°C приводят к дроблению игл кремния на сфероидизированные мелкие частицы, что улучшает обрабатываемость изделий.

Влияние термовременной обработки расплава на затвердевание сплава А356 проанализировано в работе [182]. ТВО расплава применялась для повышения качества отливок. В результате улучшились структурные характеристики и повысились механические свойства (прочность и пластичность). Результаты металлографического анализа свидетельствуют – уменьшаются размеры осей дендритов первого порядка, зерна дендритов превращаются в равноосные, но при этом мало изменяется расстояние между вторичными осями дендритов. Относительное удлинение повысилось на 46%, а предел прочности на растяжение на 8%. Полученные изменения объясняются произошедшими структурными изменениями расплава.

Использование низкосортного вторичного сырья при выплавке промышленных алюминий-кремниевых сплавов вызывает ряд проблем качества. Применение термовременной обработки при изготовлении шихтовой заготовки из вторичного сырья и ее дальнейшее использование при получении сплавов АК7 и АК12 позволило повысить механические и технологические свойства этих сплавов. Использование ТВО при плавке с добавлением алюминиевого лома стружки, обрезки, мелкого лома (от 20 до 100 %) способствовало снижению величин предсудачного расширения и усадки, снижению балла пористости, существенному повышению жидкотекучести и уровня герметичности, а также прочностных и пластических свойств этих сплавов [183].



Тепловое воздействие с целью проведения структурных изменений расплавов алюминиевых сплавов позволяет улучшать их структуру, повышать свойства, а также без ущерба применять вторичное сырье и исправлять некоторые виды металлургического брака. Изменение морфологии и размеров избыточных выделений, совершенствование дендритной структуры при понижении содержания неметаллических включений позволяют существенно повысить служебные и технологические свойства этого уникального материала.

Аморфные сплавы (металлические стекла). Рассматривая влияние структурного состояния расплава на металлические материалы, нельзя не затронуть эти сплавы. Аморфные материалы характеризуются отсутствием ближнего порядка и фазовой однородностью, что формирует изотропию служебных свойств. Их атомная структура в твердом состоянии аналогична переохлажденным расплавам. Благодаря своим уникальным свойствам они нашли широкое применение в электронике, приборостроении, двигателестроении и других областях. Изделия, чаще всего ленты, получают быстрой закалкой жидкого металла со скоростью  $(10^4 \dots 10^6)^\circ/\text{с}$ , что обеспечивается подачей жидкого металла под давлением тонкой струей на охлаждаемый вращающийся диск.

В [184] приведены результаты исследования структуры и свойств аморфной композиции Fe-Cu-B-Si-Nb охлажденной от температур без LLT – структурных изменений расплава -  $1450^\circ\text{C}$  и  $1520^\circ\text{C}$ , включающей фазовое изменение жидкость-жидкость. Однофазная структура образуется, если расплав был перегрет до окончания LLT, соответствующего второму режиму. При закалке первому режиму в твердой структуре обнаруживались вторичные фазы. Соответственно лучшей электропроводностью, порядка 55% IACS, обладали ленты, полученные после термовременной обработки расплава. Аналогичные эксперименты проводили авторы [185] с композицией Fe-Si-Nb-Cu-B-Al-Ge. Аморфизация назначалась от температур 150 и  $250^\circ\text{C}$ . Ленты, полученные по второму режиму, обладали большей степенью

аморфности, обеспечивающую меньшую индукцию магнитного насыщения и магнитную проницаемость, а также большую коэрцитивную силу, поскольку выплавка по данному режиму предусматривала завершение LLT.

В [186] проводили термовременную обработку для объемноаморфизирующейся композиции Zr –Cu-Ni-Al-Ti с целью получения структуры из аморфной матрицы и кристаллических включений, что создает уникальные физико-механические свойства, например, для производства магнитомягких изделий. Разработка режимов термовременной обработки расплавов на основе циркония проводилась методом ДТА. Перегрев расплава на  $(100...150)^\circ$  выше температуры ликвидуса привел к повышению величины переохлаждения, и соответственно, устойчивости жидкого состояния, а более высокий перегрев способствовал резкому ее снижению. Для образования заданной структуры охлаждение проводилось со скоростью менее  $100^\circ/\text{с}$ . В результате дифракционных исследований в образцах с 40%-ой аморфизацией были выявлены интерметаллидные фазы  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  и  $\alpha\text{-Zr}$ , что сформировало требуемый комплекс свойств.

Термовременная обработка аморфизирующихся расплавов наилучшим образом влияет на качество металлопродукции. Расплав претерпевший структурные изменения в условиях затвердевания с высокими скоростями (более  $10^4^\circ/\text{с}$ ) создает оптимальные условия для получения однофазной изотропной твердой структуры с улучшенными служебными характеристиками. Технологический режим получения композитной структуры объемноаморфизирующегося химического состава, включающий ТВО и последующее относительно медленное охлаждение (менее  $100^\circ/\text{с}$ ) позволил сформировать аморфно-кристаллическую структуру с требуемым комплексом свойств.

## **Структурный переход жидкость-жидкость (LLT) жаропрочных никелевых сплавов**

Как уже было отмечено, металлическим расплавам, как и большинству жидкостей, характерно наличие ближнего порядка, основными характеристиками которого являются наиболее вероятное расстояние между ближайшими соседями и координационное число. Существует множество представлений о структуре металлических расплавов. Их различия объясняются отсутствием модели идеальной жидкости. Модели реальных жидкостей условно разделяются на квазигазовые и квазикристаллические. Этот дуализм существует благодаря соизмеримости энергии теплового хаотического движения атомных частиц и энергии их взаимодействия.

Поддерживаемое в настоящей работе представление о структуре металлической жидкости заключается в квазикристаллической модели микронеоднородного строения и разделяется рядом других исследователей [45, 47, 100, 154, 155, 187, 188, 189-192]. После расплавления металлическая жидкость состоит из атомных микрогруппировок – кластеров. Кластеры имеют ближний порядок, характеризующийся параметром решетки и координационным числом [76, 95, 90, 91]. Тип ближнего порядка наследуется от исходного твердого состояния, что является причиной неравновесности металлических расплавов.

Известно, повышение температуры нагрева расплава приводит к структурным изменениям – фазовому переходу второго порядка жидкость-жидкость LLT [101, 111, 126, 159, 174, 192]. Структурные превращения происходят в температурном интервале, величина которого зависит от химического состава. Неравновесные атомные микрогруппировки, образовавшиеся сразу же после плавления, превращаются в более равновесную моноатомную жидкость, но при этом остаются ядра исходных атомных микрогруппировок, что подтверждается данными рентгеновских исследований: внутри кластера ослабляются межатомные связи, сокращается его размер и количество образующих атомов [76, 95, 90, 91].

Расплав переходит в микрооднородное состояние. Существуют мнения о формировании избыточными фазами после плавления собственных микрогруппировок [102], а фазовый LLT переход сопровождается полиморфными превращениями [100, 101, 126, 156]. Признаком завершения структурных изменений и достижение расплавом равновесного состояния считается стабильность размеров кластеров в каждой фазовой области [158], что сопровождается стабильностью значений их физических свойств и отсутствием экстремумов на политемах.

Структура расплава, достигнув равновесного микрооднородного состояния, при последующем охлаждении не испытывает обратного перехода. Металлическая жидкость остается стабильной до начала затвердевания. Максимальная величина переохлаждения, получаемая при кристаллизации после LLT, является доказательством необратимости произошедших в расплаве структурных изменений [193, 194].

Наиболее адекватной для обсуждения промышленных расплавов является модель микронеоднородного строения металлических жидкостей [67]. Квазихимический вариант этой модели предложен авторами [45, 46, 82]. Он основывается на равноправии колебательного и трансляционного движения частиц жидкости. Взаимное притяжение между частицами в наибольшей степени влияет на возникновение жидкого или твердого конденсированного состояния. Симметрия силового поля атомов не изменяется при плавлении. Предполагается возможность одновременного существования двух и более типов упорядочения динамических пространственных атомных ассоциаций с различной временной устойчивостью, образование которых связано с энергетической неравноценностью и различной прочностью и жесткостью отдельных межатомных связей в случае двухкомпонентных и более сложных систем. В микрогруппировках упорядоченная координация атомов по мере удаления от их центра непрерывно сменяется другим их расположением. Время существования группировок, образованных сильно связанными частицами

при малой энергии теплового движения последних, зависит непосредственно от температуры. Взаимодействия различных по природе атомов не равны, что влияет на образование атомных микрогруппировок, различных по составу, строению и устойчивостью во времени. Самые устойчивые кластеры образованы атомами с наибольшей энергией связи.

Повышение температуры нагрева расплава или увеличение времени выдержки в жидком состоянии приводит к распаду атомных ассоциаций. Процесс диссоциации атомных микрогруппировок описан во многих источниках как фазовый переход второго рода, когда жидкость одной плотности заменяется жидкостью другой плотности-LLT [100]. Этот же автор объясняет структурные изменения расплавов проявлением полиморфизма жидкости, где фазы различаются плотностью и, соответственно, энтропией. Авторы [126, 159] утверждают - с ростом температуры происходит резкое уменьшение параметра решетки и координационного числа. Исследователи [102], изучая политермы структурочувствительных свойств, установили множество типов кластеров, одновременно существующих в металлической жидкости. Таким образом, обоснована природа происходящих в жидком металле структурных изменений, но дискуссионной остается структура расплава после произошедших трансформаций.

Известно [45, 46, 47, 111, 195], что жидкие жаропрочные никелевые сплавы также претерпевают структурные изменения при нагреве или выдержке. Таким образом, в целях научного обоснования применения высокотемпературной обработки расплава необходимо предложить физико-математического описание изменения структуры и свойств, в частности удельного электросопротивления ЖНС в жидком состоянии, чем подтвердить положения химического варианта квазикристаллической модели микронеоднородного состояния и расширить научные представления о изменении структуры жидких жаропрочных никелевых сплавов под воздействием температуры и времени.

Для выполнения первой задачи данного исследования сформулирована следующая гипотеза – если расплавы жаропрочных никелевых сплавов при нагреве и длительной выдержке испытывают структурные изменения, сопровождающиеся необратимым гистерезисом физических свойств, то принадлежность этих превращений к LLT должна доказываться наличием признаков фазового перехода второго рода. В этом случае структура расплава жаропрочного никелевого сплава сразу же после плавления состоит из атомных микрообразований, претерпевающих трансформацию с повышением температуры или увеличением изотермической выдержки, для подтверждения чего необходимо и достаточно изучить изменение среднего размера кластера и сделать заключение о структуре расплава после завершения структурных изменений – состоит ли она все еще из атомных ассоциаций или она уже моноатомна (приближена к квазигазовой модели)?

Эксперимент. Для исследований свойств расплавов применяются методы: кинематической вязкости, удельного электросопротивления, поверхностного натяжения, плотности и другие. Исследовательский опыт свидетельствует – при изучении свойств жидких жаропрочных никелевых сплавов наиболее структурочувствительным является метод удельного электросопротивления [196, 197]. Существуют два варианта этого метода: контактный и бесконтактный. Контактный разработан для измерения удельного электросопротивления твердых образцов, но имеет широкое применение для исследования структур модельных расплавов [117, 127, 134-137, 144, 153, 156, 161, 193, 198, 199], при температурах ниже плавления материала контактных зондов. Для исследования высокотемпературных расплавов более применим бесконтактный вариант. Схема установки бесконтактного измерения удельного электросопротивления расплавов во вращающемся магнитном поле по методу Регеля приведена на рис.2.7.

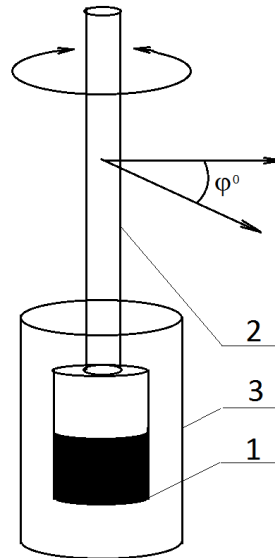


Рис.2.7. Схема установки по измерению удельного электросопротивления бесконтактным методом.

1 – тигель с расплавом, 2 – немагнитная подвеска, 3 – генератор магнитного поля

Сущность этого метода такова - образец на упругой не магнитной подвеске расположен во вращающемся магнитном поле. Его силовые линии, пронизывая образец, наводят в нем индукционные токи, величина которых зависит от величины удельного электросопротивления образца. Индукционные токи создают магнитное поле, взаимодействующее с внешним магнитным полем. По этой причине образец испытывает действие вращающего механического момента, которому противодействует момент упругой подвески. В результате образец оказывается повернут на угол  $\varphi$  относительно своего первоначального положения. Величина угла  $\varphi$  зависит только от удельного электросопротивления образца, поскольку все остальные величины постоянные. Более подробно методика описана в [171, 200]. Доверительная граница относительной погрешности внутри одного эксперимента составляет 0,3% и 2,5% между экспериментами. Эксперименты по измерению значений удельного электросопротивления расплавов жаропрочных никелевых сплавов проводились в диапазоне температур (1350...1850) °С, в атмосфере гелия с предварительной откачкой воздуха до  $10^{-3}$  мм.рт.ст.

Содержание основных элементов в исследованных жаропрочных сплавах

Сплав	Содержание элемента, масс. %									
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Nb	C
ЖС6У	8,5	2,5	1,8	10,0	—	—	5,5	9,5	1,0	0,15
ЖС26	5,0	1,0	1,1	10,5	—	—	5,8	9,0	1,6	0,15
ЖС32	5,0	-	1,0	8,3	4,0	4,0	6,0	9,0	1,5	0,15
ЖС36	4,0	1,0	1,0	12,0	2,0	—	6,0	9,0	—	0,14
ЭП539Л	18,0	2,5	6,0	3,3	—	—	3,5	—	—	0,07

На рисунке 2.8 представлены политермы удельного электросопротивления расплавов наиболее известных жаропрочных никелевых сплавов.

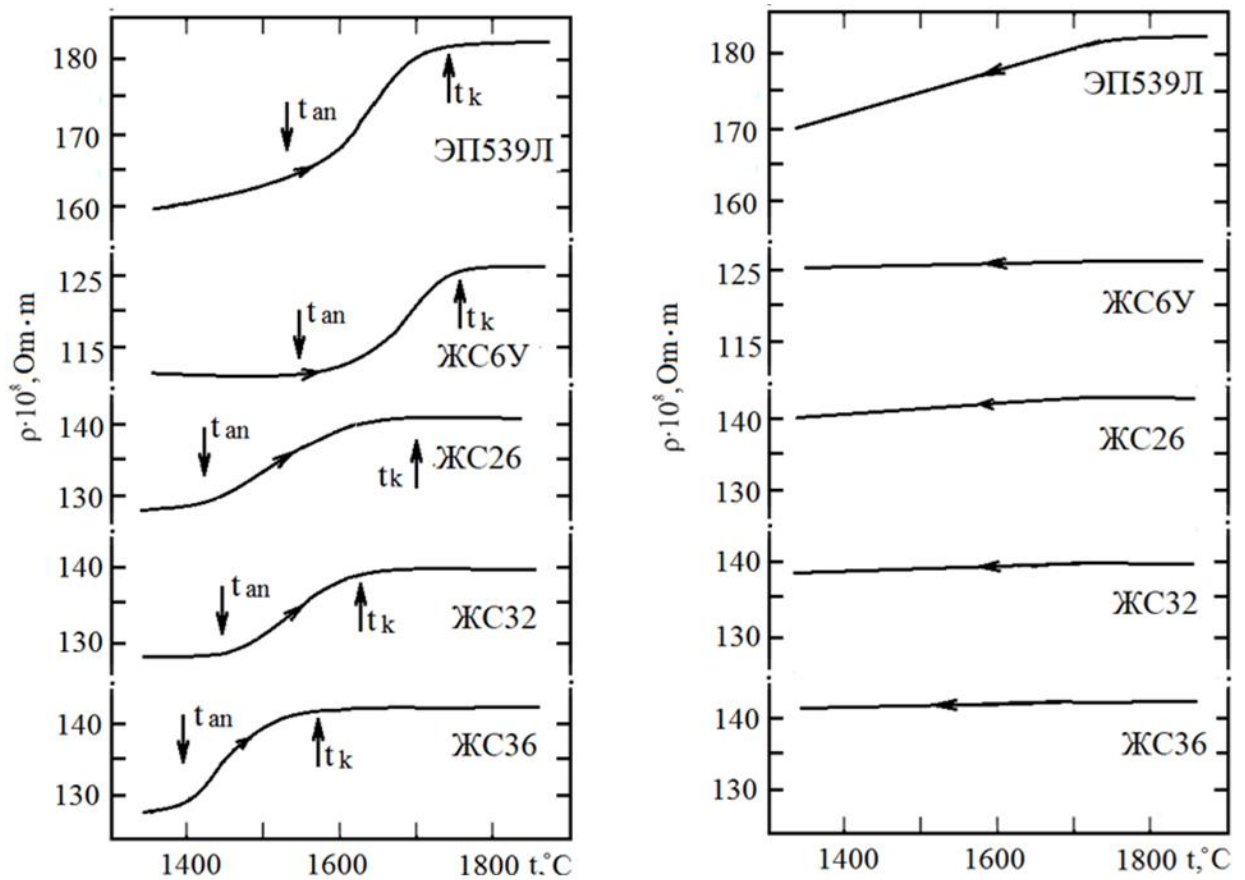


Рис.2.8. Политермы удельного электросопротивления расплавов жаропрочных никелевых сплавов, полученные в режиме нагрева и охлаждения.



Они имеют вид типичный для большинства жаропрочных никелевых сплавов [111]. Политермы нагрева отличаются не монотонным изменением абсолютных значений удельного электросопротивления с ростом температуры. Они состоят из нескольких температурных интервалов, границы которых обозначены, как  $t_{ан}$  и  $t_k$ . После температуры  $t_{ан}$  начинается участок с аномальным ростом значений удельного электросопротивления. После достижения температуры  $t_k$  удельное электросопротивление расплавов ЖНС вновь слабо зависят от температуры. Ход политерм охлаждения не совпадает с политермами нагрева – наблюдается явление гистерезиса, не сопровождающееся резким изменением абсолютных значений  $\rho$ . Максимальное и постоянное различие политерм возникает при нагреве расплава до до  $t_k$ . Подобный характер изменения абсолютных значений удельного электросопротивления расплавов при нагреве и охлаждении отмечают в своих работах авторы [134-136, 144, 153, 161, 193, 199, 201] при исследовании сплавов Cu-Zr, Pb-Sn, Bi-In, Pb-Bi, Sn-Bi, Bi-Ga, Bi-Sb, Al-Si, Al-Sn а также исследователи [202] при изучении стали 35ХГФ.

Приведенные на рисунке 2.8 особенности изменения удельного электросопротивления, характерные для всех изученных жаропрочных никелевых сплавов вероятно является фазовым переходом второго рода, что необходимо подтвердить. Для чего используем образцы сплава ЖС6У. Согласно феноменологической теории Ландау [203] фазовые переходы второго рода характеризуются непрерывностью изменения состояния и отсутствием выделения или поглощения скрытой энергии.

Основным методом определения наличия выделения или поглощения скрытой энергии процесса является дифференциальный термический анализ (ДТА). Исследования проводились в установке ВДТА8МЗ, эталоном являлся образец вольфрама цилиндрической формы, точно такую же форму и размеры имели образцы исследуемого жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, используемых для ДТА. Эталон и исследуемые образца помещались в тигли ВеО. Измерения проводились в атмосфере гелия с предварительной откачкой

воздуха до остаточного давления  $10^{-3}$  Па. Более подробно методика описана в [204, 205].

На рисунке 2.9 приведены ДТА-кривые, полученные при нагреве (а) и охлаждении (б) сплава ЖС6У. Морфология кривых типична большинству подобных результатов, полученных для жаропрочных никелевых сплавов [111].

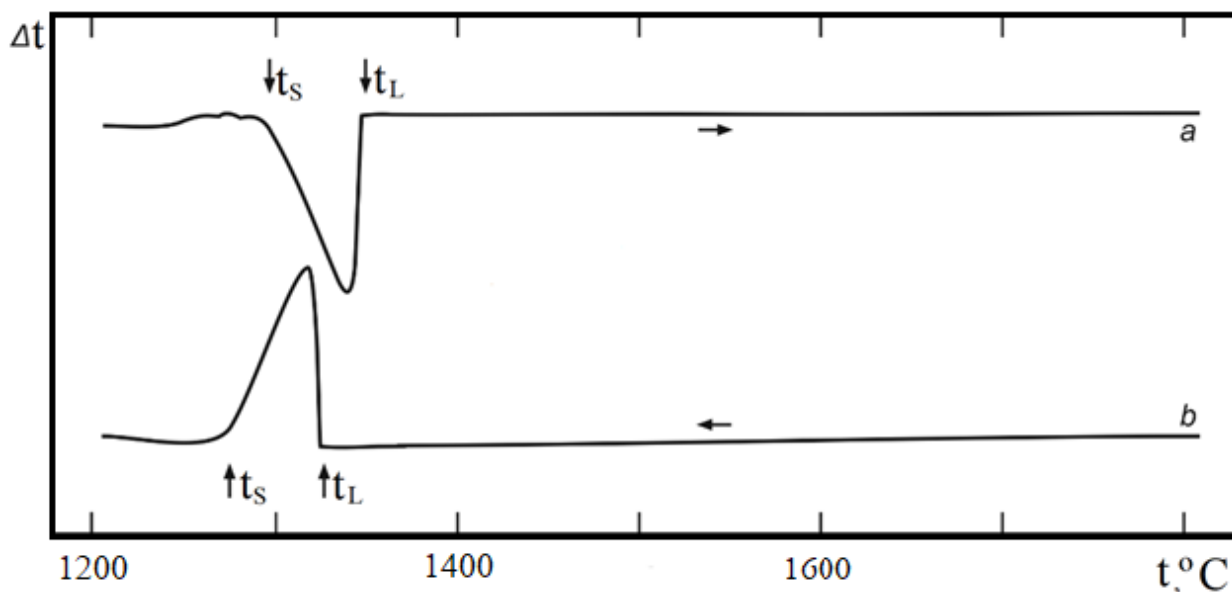


Рис.2.9. ДТА кривые сплава ЖС6У, а – при нагреве, и охлаждении б.

Стрелками обозначены температуры солидуса  $t_S$  и ликвидуса  $t_L$ . В температурном интервале  $(1250...1350)^{\circ}\text{C}$  выявлены тепловые эффекты, связанные с плавлением (а) и кристаллизацией (б) исследуемого сплава. Выше температуры ликвидуса ДТА-кривые представляют собой горизонтальную линию с полным отсутствием поглощения или выделения тепла в широком температурном интервале. Результаты экспериментов свидетельствуют об отсутствии выделения или поглощения скрытой теплоты в процессе структурных изменений жидкого жаропрочного сплава, т.е. выполняется первое условие для установления принадлежности структурных изменений, происходящих в жидких расплавах на основе никеля при нагреве и охлаждении, к фазовому переходу второго рода – LLT структурным изменениям, когда металлическая жидкость одной плотности заменяется на подобную жидкость другой плотности, что также подтверждается

результатами исследования плотности расплавов жаропрочных никелевых сплавов на установке Парабалоид 3. На рисунке 2.10 приведены политермы плотности сплава ЖС6У, характерные для большинства подобных исследований расплавов других ЖНС. К сожалению, политермы плотности не позволяют точно выявить температурные интервалы структурных изменений расплавов, но разницу абсолютных значений – гистерезис политерм плотности они демонстрируют достаточно ясно.

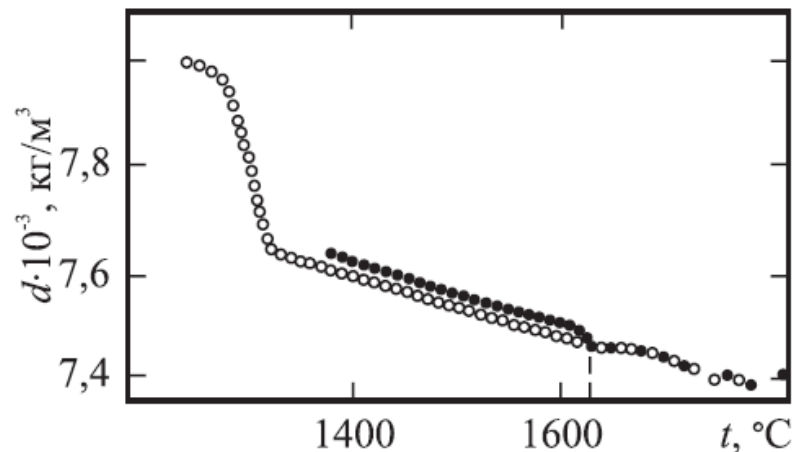


Рис. 2.10. Политермы плотности жаропрочного никелевого сплава ЖС6У. ● нагрев, ○ охлаждение

Структурные изменения жаропрочных никелевых расплавов возможны не только при его перегреве выше  $t_k$ , но и в результате изотермических выдержек. Для выявления характера структурных изменений, происходящих в расплавах жаропрочных никелевых сплавов на примере ЖС26 в диапазоне температур ниже  $t_k$ , выполнены измерения удельного электросопротивления в условиях изотермических выдержек, при температурах (1440, 1465, 1515 и 1540)°С. Наблюдаемые значения электросопротивления фиксировались каждые 300с (5 мин).

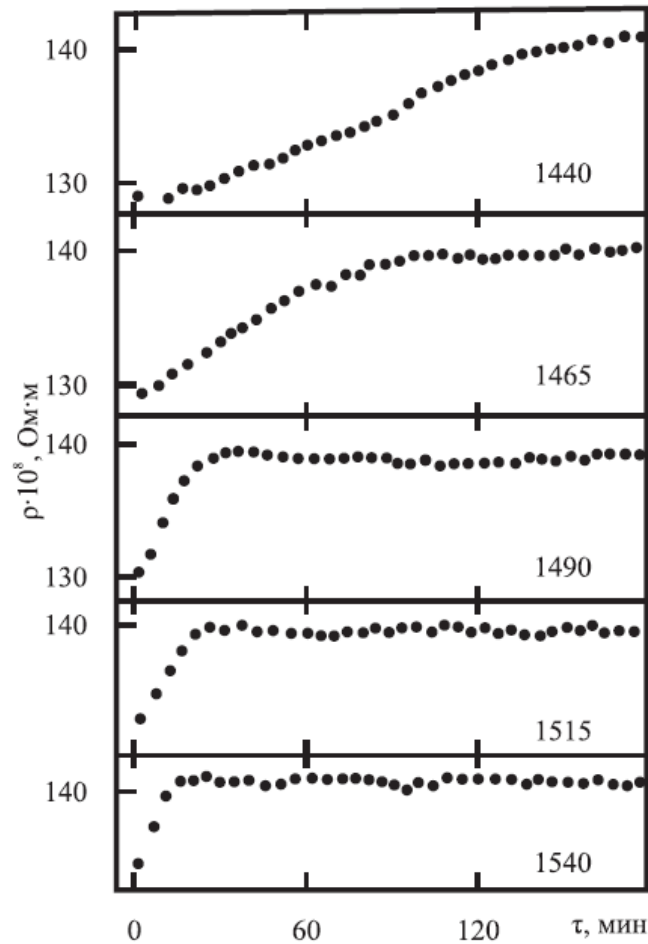


Рис.2.11. Изотермы удельного электросопротивления расплава ЖС26. Цифры у графиков – температуры изотермических выдержек.

Из результатов эксперимента следует, что в период изотермических выдержек значения удельного электросопротивления постоянно возрастали, достигли максимума (рис.2.11), а затем слабо зависели от времени. Чем ближе температура выдержки к  $t_k$  (рис.2.8) тем меньше продолжительность выдержки для завершения структурных перестроек. Сущность явления заключается в постепенном уменьшении амплитуды колебаний атомов, более равномерному распределению энергетического потенциала по объему кластера и ослаблению межатомного взаимодействия в период изотермических выдержек расплава, что приводит к самопроизвольному процессу установления термодинамического равновесия. На рисунке 2.12 представлена изотерма кинематической вязкости жаропрочного сплава ЖС26. Измерения проводились по методу Швидковского при температуре 1450°C.

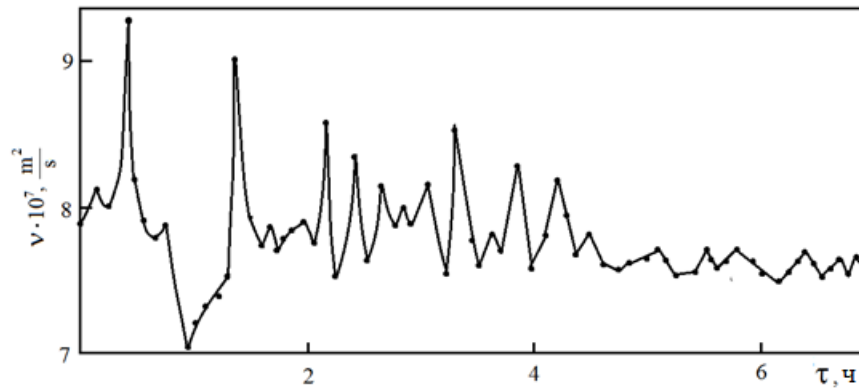


Рис.2.12. Зависимость кинематической вязкости от времени изотермической выдержки образца жаропрочного никелевого сплава ЖС26 при температуре 1450°C.

Из графика следует - зависимость  $\nu=f(\tau)$  имеет осциллирующий вид, что свидетельствует о колебательном характере изменения структуры жидкого металла [167-169, 206]. Относительные затухания осцилляций происходят через четыре часа изотермической выдержки при 1450°C.

Таким образом, структурные изменения жидких жаропрочных сплавов на основе никеля происходят не только в условиях нагрева до температуры  $t_k$ , но и в результате временных выдержек. Другими словами, структурные изменения расплавов ЖНС происходят не только в условиях изменения термодинамических параметров системы (политерма), но также и в случае фиксации этих параметров (изотерма). К аналогичным выводам пришли исследователи [50, 54, 207, 208], изучавшие сложнолегированные никелевые композиции, но применявшие иные методы исследований. Приведенные факты указывают на непрерывность происходящего процесса, что, как было отмечено, является одним из признаков фазового перехода второго рода. Таким образом, отсутствие эндо/экзо термических реакций на ДТА-кривых и непрерывность процесса структурных изменений на политермах и изотермах удельного электросопротивления, свидетельствуют о происходящих в расплавах жаропрочных никелевых сплавов фазового перехода второго рода. Следовательно, структурные изменения, происходящие в расплавах

жаропрочных никелевых сплавов возможно отнести к LLT превращениям, свойственных другим металлическим жидкостям.

Поскольку фазовый переход второго рода (LLT) имеет признаки термодинамические и структурные, то приведенное термодинамическое обоснование позволяет судить о механизме структурных изменений расплава ЖС26. Сразу же после плавления расплав имеет микронеоднородное состояние – кластеры с разным размером и неравномерным распределением химических элементов. Дальнейший нагрев и/или изотермическая выдержка приводят расплав к фазовому переходу второго рода LLT: металлическая жидкость с исходной структурой заменяется на подобную с меньшей плотностью. Действительно плотность расплавов жаропрочных никелевых сплавов несколько изменяется при перегреве до  $t_k$  [111]. Происходит распад кластерных образований и равномерное перераспределение атомов. Об увеличении количества центров рассеяния также свидетельствует повышение абсолютных значений удельного электросопротивления.

Результаты исследования физических свойств расплавов коррелируют с данными, полученными высокотемпературным рентгеноструктурным анализом. Исследования проводились на рентгеновском диффрактометре ДРОН-3, более подробно методика описана в [76]. В качестве примера на рисунке 2.12 приведены результаты исследования расплава жаропрочного никелевого сплава ЖС26.

Эксперименты проводили по трем режимам, выбранным с учетом температурных интервалов LLT структурных изменений расплава ЖС26. В первом цикле опытов рентгенограммы от жидкого сплава снимали при температуре 1450 °С через 15 мин после плавления образца (кривая 1), а затем при той же температуре, но после выдержки при 1450°С в течение 1 ч (кривая 2). Во втором цикле опытов кривую интенсивности рентгеновского излучения снимали также при 1450 °С после плавления образца и предварительного нагрева до 1600 °С (кривая 3). В третьем цикле измерений максимальная температура нагрева образца составляла 1700 °С (кривая 4). Итак, во всех

опытах кривые интенсивности рассеянного излучения снимали при температуре 1450 °С в начале и в конце опыта. Длительность опытов была одной и той же и не превышала 2,5 ч. Различие состояло лишь в температуре максимального нагрева образца.

Зависимости интенсивности рассеянного излучения представляют собой плавные осцилирующие кривые. Расположение главного максимума исходного расплава соответствует  $2,99 \text{ \AA}^{-1}$ . Второй максимум характеризуется наличием тонкой структуры. На его фоне наблюдается триплет с положением субпиков при 5,3; 5,6; 6,1 и  $2,99 \text{ \AA}^{-1}$ . Вообще наличие пиков уже свидетельствует о существовании ближнего порядка в расплаве ЖС26.

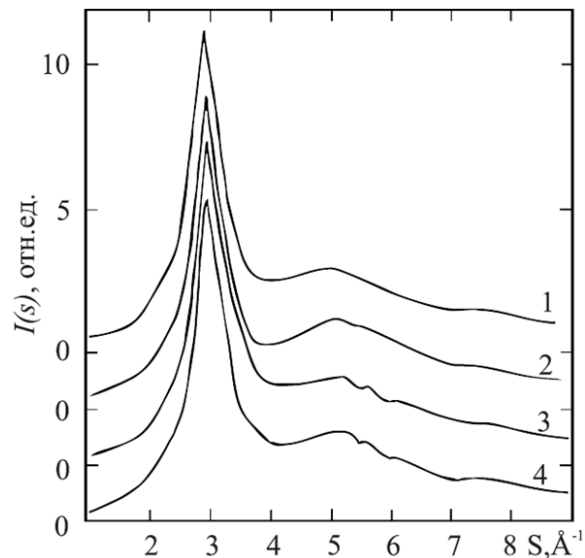


Рис.2.13. Влияние термовременного режима подготовки расплава на характер интенсивности рассеянного излучения модуля вектора рассеяния жаропрочного сплава ЖС26.

Часовая выдержка расплава или его перегрев до 1600°С не приводит к изменению структурного фактора, главный максимум  $I(S)$  практически не смещается, но появляется тенденция к его раздвоению. Происходит сглаживание формы второго максимума, несколько смещается в сторону меньших углов рассеяния положение субпиков  $5,2; 5,62; 6,0 \text{ \AA}^{-1}$

Нагрев расплава до  $t_k=1700^\circ\text{C}$  сопровождается изменениями в структуре расплава. Главный максимум  $I(S)$  смещается в область меньших векторов рассеяния до  $2,95 \text{ \AA}^{-1}$ . Тонкая структура второго максимума  $I(S)$  исчезает, его

форма становится гладкой. Появляется тенденция к раздвоению первого максимума  $I(S)$ .

Полученные данные свидетельствуют о микронеоднородном состоянии расплава жаропрочного никелевого сплава ЖС26 ниже температуры  $t_{ан}$ . Атомы легирующих элементов формируют самостоятельные структурные группировки, наследующие черты твердого состояния. Содержание каждого элемента в исследованном сплаве не превышает 11%. Такое их количество не дает заметного вклада в интегральные характеристики кривой интенсивности. Так, например, положение главного пика при этой же температуре  $3,04\text{\AA}^{-1}$ . Форма кривой  $I(S)$  определяется не количеством, а взаимным расположением атомов примесей, т.е. структурой расплава. Микронеоднородность структуры расплава подтверждается и сложной формой второго максимума  $I(S)$ , поскольку субпики на нем предположительно являются рефlekсами от микрогруппировок со специфическим ближним порядком, унаследованными от твердой структуры. После нагрева расплава до  $t_k$ , его строение становится более однородным, что связано с разрушением неравновесных ассоциаций и образованием однородного раствора на основе жидкого никеля. Атомы легирующих элементов равномерно распределяются во всех микрообъемах жидкого никеля и трансформирующаяся структура изменяет интегральные параметры структурного фактора. Поскольку размеры большинства атомов легирующих элементов больше, чем у никеля (Al, W, Cr, Nb), то образование раствора должно сопровождаться увеличением среднего межатомного расстояния, что подтверждается смещением положения главного пика  $I(S)$  в сторону меньших векторов рассеяния. Повышение однородности расплава также подтверждается исчезновением триплета на втором максимуме.

Причина расщепления главного максимума  $I(S)$  также может являться наличием двух наиболее вероятных расстояний в расплаве. Большинство легирующих элементов имеют радиус больший, чем у никеля, следовательно, наряду со связями Ni-Ni существенный вклад в рассеяние будут давать связи Me-Ni.



Аналогичные результаты получены в работе [189] авторы, анализируя результаты рентгеноструктурного анализа расплава жаропрочного никелевого сплава М963, делают вывод о существовании связей не только Me-Ni, но и карбидоподобных Me-C

Произошедшие структурные изменения необратимы, что подтверждается несовпадением политермы нагрева и охлаждения удельного электросопротивления расплавов ЖНС. Новое структурное состояние отличается стабильностью и микрооднородностью, что подтверждается отсутствием экстремумов на политерме охлаждения. С этими утверждениями согласны исследователи [158]. По мнению этих авторов, признак микрооднородного состояния — это стабильность размеров кластеров в каждой фазовой области. К подобным же выводам пришли авторы [126, 159]. Кроме того, по результатам их исследований с ростом температуры происходит резкое уменьшение параметра решетки и координационного числа, что также способствует повышению значений удельного электросопротивления.

Ранее характер структурных изменений, происходящих при нагреве и/или изотермической выдержке расплавов жаропрочных никелевых сплавов объяснялся только с позиции квазихимической модели микрооднородного состояния: сразу же после плавления структура расплавов жаропрочных никелевых сплавов гомогенна, но микрооднородна. Она состоит из динамических кластерных образований с различными размерами и неравномерным распределением атомов элементов химического состава сплава. В результате повышения температуры достигается гомогенное и микрооднородное состояние с более равномерными размерами и составами атомных ассоциаций. Политермы охлаждения, образцов предварительно нагретых до температур, превышающих  $t_k$ , линейны, т.е. структурные изменения сохраняются при охлаждении в широком интервале температур и расплав перед затвердеванием находится в более равновесном состоянии.

Современные (общемировые) результаты научных исследований позволили обобщить представления о структурных изменениях металлических расплавов, как фазовый LLT переход второго рода: жидкость одной плотности необратимо заменяется на жидкость другой плотности, при этом вероятно происходят: полиморфные превращения [100, 101, 126, 156], изменение координационного числа [126, 133], достижение более равновесного состояния за счет более равномерного распределения атомов по объему [193, 205], переход гетерогенная жидкость - гомогенная жидкость [201] и другие процессы.

Представленные структурные изменения расплавов жаропрочных никелевых сплавов описываются с позиции модели микронеоднородного состояния и имеют все признаки фазового LLT перехода второго рода, что является свойственным всем исследованиям металлических жидкостей, выполненными учеными различных стран. Выше отмечено использование температурно-временных границ структурных изменений расплавов для разработки новых режимов выплавки, существенно улучшающих свойства и качество металлопродукции. Однако, широко известная технология выплавки пока не имеет теоретически подтвержденного обоснования, которое по мнению академика Каблова [21] должно строиться на фундаментальных физических и компьютерных моделях.

Поскольку наиболее структурочувствительным свойством для описания структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов является удельное электросопротивление, то в соответствие поставленной задаче для моделирования следует использовать экспериментальные политермы и изотермы удельного электросопротивления ( $\rho$ ).

## Моделирование структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов, происходящих при нагреве

Объектом моделирования являются политермы нагрева удельного электросопротивления расплавов жаропрочных никелевых сплавов с позиций теории электропроводности Друде-Лоренца и теории почти свободных электронов Займона-Фабера.

В теории Друде-Лоренца предложена формула для электропроводности металлов в виде:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne^2\tau_m / m \quad (2.1)$$

где  $n$  – концентрация всех электронов в единице объёма (концентрация электронов проводимости в современных моделях);  $\tau_m$  – среднее время свободного пробега. Формула сохраняет свой формальный вид и в современных моделях, изменяется лишь физическое наполнение входящих в формулу величин [209]. Формально, единственным параметром, с которым можно связать нелинейное возрастание удельного электросопротивления, является среднее время свободного пробега. Нелинейное возрастание значений удельного электросопротивления (понижение электропроводности) объясняется возрастанием количества центров рассеяния.

Аномальное повышение удельного электросопротивления расплавов жаропрочных никелевых сплавов в интервале температур  $t_{ан} \dots t_k$  на рисунке 2.8 связано с образованием дополнительных центров рассеяния и объясняется тем, что до интенсивных структурных изменений кластер действует как единый рассеивающий центр, постепенное же разрушение кластера порождает возникновение дополнительных центров рассеяния электронов проводимости в виде высвобождающихся при разрушении кластера свободных атомов.

Явление гистерезиса физических свойств расплавов (рис.2.5), заключающееся в несовпадении ветвей прямого и обратного хода, описывается многими исследователями [102, 209, 112, 113, 161, 162, 164, 165,

166, 188], где также подчеркивается необратимость произошедших в расплаве изменений в широком интервале температур.

Для описания изменения абсолютных значений удельного электросопротивления расплавов ЖНС от времени (рис.2.10) предложена следующая аналитическая зависимость:

$$\rho(\tau) = \rho_{dn} + (\rho_{up} - \rho_{dn}) \left( 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\theta}\right) \right), \quad (2.2)$$

где,  $\rho_{dn}$  - начальное значение удельного электросопротивления изотермы;  $\rho_{up}$  - уровень насыщения;  $\theta$  - постоянная времени (характеристическое время процесса).

По экспериментальным результатам, приведенным на рисунке 2.11, следует, что постоянная времени сокращается по мере роста температуры, при которой осуществляется изотермическая выдержка, т.е. имеет место зависимость  $\Theta=f(t)$ . При этом выявлена эмпирическая закономерность:

$$(t - t_L) \cdot \theta = const \quad (2.3)$$

где  $t$  - температура изотермической выдержки;  $t_L$ - температура ликвидуса. Если формально устремить постоянную времени к нулю, возможно оценить температуру, при которой подавляющее большинство кластеров будет разрушено, т.е. температуру завершения структурных изменений расплава  $t_k$  - перехода металлической жидкости в микрооднородное состояние.

Удельное электросопротивление чистых и бинарных расплавов адекватно описывается теорией почти свободных электронов Займана-Фабера [201, 211, 212]. Однако никелевые сплавы представляют собой сложные многокомпонентные структуры. Тем не менее расплавы жаропрочных никелевых сплавов рассматриваются с позиций этой теории, допуская, что расплав состоит только из структурных единиц двух типов: ионов и кластеров. Такое предположение было сделано в [213] и далее в [214]. Таким образом, мы рассматриваем расплав сколь угодно сложного состава как двухкомпонентный.

Кластер-это устойчивый конгломерат определенного количества ионов, но он рассматривается как единая структурная единица. Поскольку рентгенограммы расплавов показывают наличие только ближнего порядка [76, 95, 189, 190, 191, 215, 216], что свидетельствует - кластер представляет собой образование, размер которого не превышает размер элементарной ячейки (8...12 атомов). Тем не менее кластер представляет собой существенно (на порядок) большую структурную единицу расплава по сравнению с ионом любого компонента сплава. С другой стороны, отдельные ионы всех компонентов сплава примерно равны друг другу по сравнению с кластером.

Теория почти свободных электронов Займана-Фабера для бинарных сплавов предлагает следующие выражения для определения удельного электрического сопротивления  $\rho$  [212]:

$$\rho = \rho' + \rho'' \quad (2.4)$$

$$\rho' = \left( \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2} \right) \frac{N}{V k_f^2} \langle c_a |v_a|^2 a + c_b |v_b|^2 a \rangle \quad (2.5)$$

$$\rho'' = \left( \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2} \right) \frac{N}{V k_f^2} \langle c_a c_b |v_a - v_b|^2 (1 - a) \rangle \quad (2.6)$$

где угловые скобки обозначают усреднение,  
 $m$  и  $e$ -масса электрона и элементарный заряд,  
 $\hbar$ -приведенная постоянная Планка,  
 $N/V$ -плотность числа электронов проводимости,  
 $k_f$ -волновой вектор Ферми,  
 $a$ -структурный фактор

$c_a$  и  $c_b$ , - атомные концентрации компонентов расплава, а – кластеров, б-ионов, предполагаются неизменными в первом приближении

$v_a$  и  $v_b$ -псевдопотенциалы а – кластеров, б - ионов

Интерференционную функцию также можно принять постоянной для определенной группы материалов (в данном случае для никелевых сплавов).

В соответствии с формой экспериментальной зависимости удельного электрического сопротивления будем считать, что температурный закон концентрации кластеров имеет вид (2.7),

$$c_a(T) = \frac{c_{a0}}{1 + \exp\left(\frac{T - T_k}{T_E}\right)}, \quad (2.7)$$

где  $T_k$ -температура окончания фазового LLT перехода.

$T_E$ -температурная постоянная, такая, что  $T_E \cdot k_B = E_A$ ;

$E_A$ -энергия активации (распада) кластера;

$k_B$ -постоянная Больцмана;

$c_{a0}$ -концентрация кластеров непосредственно над точкой плавления.

$$c_a(T) = \frac{c_{a0}}{1 + \exp\left(\frac{T - T_k}{T_E}\right)} \quad (2.8)$$

График уравнения (2.7) имеет сигмоидальную форму и описывает распад кластерного состояния в узком интервале температур  $4T_E$ . Таким образом, мы можем предположить, что

$$t_{an} = T_k - 2T_E \quad (2.9)$$

и

$$t_k = T_k + 2T_E. \quad (2.10)$$

Распад одного кластера приводит в среднем к образованию ионов Ni:

$$(dc_b) = -Ni (dc_a) \quad (2.11)$$

Тогда следующее выражение

$$c_b = c_{b0} + T(d_{cb}) \quad (2.12)$$

описывает увеличение концентрации ионов с повышением температуры, определяет температурную зависимость удельного электрического сопротивления расплава, где  $c_{b0}$ -концентрация ионов непосредственно выше точки плавления. Развиваемая модель также предполагает, что число электронов растет пропорционально  $c_a + c_b$ .

Численная модель, основанная только на учете изменений концентраций структурных единиц расплава (ионов и кластеров), демонстрирует экспериментально наблюдаемую сигмоидную форму температурной зависимости удельного электрического сопротивления расплава. Эта модель позволяет утверждать, что значения  $t_{an}$  и  $t_k$ , соответствующие началу и концу процесса распада кластера, связаны с  $T_k$  и  $T_E$  выражением (2.7), которые являются свойствами конкретного сплава. Выполненный качественный расчет, не влияющий на учет интерференционной функции и значений псевдопотенциалов, основан только на учете изменений концентрации указанных структурных единиц расплава. При повышении температуры кластеры распадаются. Этот процесс описывается уравнением (2.7). Модельные зависимости, рассчитанные по уравнениям (2.4...2.7) и наложенные на экспериментальные данные показаны на рис. 2.14.

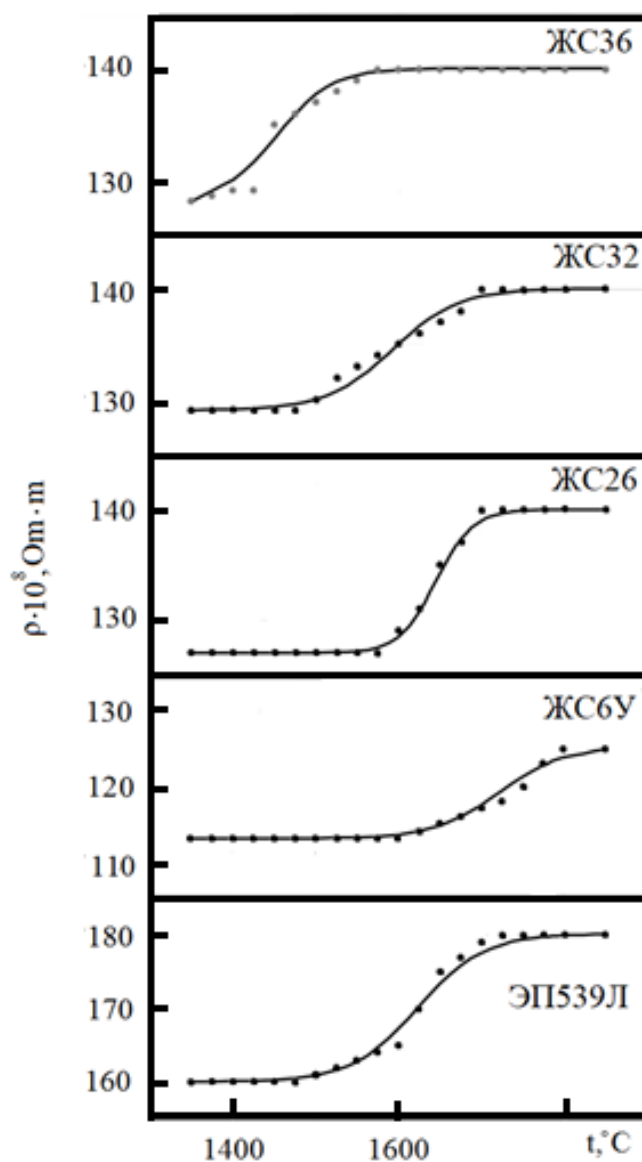


Рис.2.14. Экспериментальные и расчетные политермы удельного электросопротивления расплавов жаропрочных никелевых сплавов. Точками показаны экспериментальные значения  $\rho$ . Непрерывная политерма – расчетные значения.

Кластер распадается на ионы, значительно увеличивая как число рассеивающих центров, так и концентрацию разделяемых электронов в расплаве. Граничным условием является полный распад всех кластеров, т. е. концентрация второго “компонента” расплава стремится к нулю с повышением температуры.

Качественно полученный характер модельной зависимости соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости удельного



электрического сопротивления от температуры. Данный вариант моделирования является приблизительным, так как концентрация кластеров неизвестна. Расчеты произведены в относительных концентрациях. Как показано на рисунке 2.14 результаты расчета получены в предположении, что концентрации кластеров и ионов непосредственно выше точки плавления связаны как 1:9. При этих начальных условиях каждый кластер распадается с образованием 2...4 ионов. Результаты, представленные на рисунке 2.14, свидетельствуют о положительной сходимости расчетных и экспериментальных значений удельного электросопротивления изученных жаропрочных никелевых сплавов, что подтверждает выдвинутые ранее модельные представления, с позиций квазикристаллической модели микронеоднородного состояния жидких жаропрочных никелевых сплавов.

### **Моделирование изотерм удельного электросопротивления и температурной эволюции атомных ассоциаций расплавов жаропрочных никелевых сплавов в рамках молекулярно-кинетической теории**

Диффузионная модель эволюции кластера. Кластерная структура жидкости расплава 3d-переходных металлов является признанной научной гипотезой. В пользу этой гипотезы свидетельствует нелинейное поведение физических свойств расплава выше точки ликвидуса, в частности, удельного электрического сопротивления. В то же время рентгенограммы показывают сохранение ближнего порядка в расплаве.

Определим кластер как одну из форм жидкого состояния расплава: пространственные области, обладающие атомной плотностью близкой к таковой для твёрдого тела, но лишённые регулярной пространственной структуры типа решётки. Таким образом, это настолько перегретая решетка, что амплитуда и асинхронность тепловых колебаний отдельных атомов не позволяет выделить в ней дальний порядок; тем не менее, данная наноструктурная единица сохраняет плотность, практически равную плотности твёрдого тела. Жидкости одного химического состава, но разных плотностей

перемешиваются крайне сложно и в некотором температурном и/или временном диапазоне будет существовать эмульсия.

Будучи помещённым в стационарные термодинамические условия – постоянные температура и внешнее давление – кластер постепенно разрушается ("тает"). Другими словами, при заданной температуре, вероятность обнаружить кластер больше определённого размера резко снижается, причём величина этого размера уменьшается с течением времени.

Разрушение кластера происходит по диффузионному механизму. Диффузия есть неравновесный необратимый процесс; необратимостью также характеризуются экспериментально наблюдаемые аномалии поведения различных физических свойств расплава.

В настоящей работе предлагается модель динамики изменения кластера и оценка его характеристик (средний размер, межкластерное расстояние, динамическая вязкость, плотность). В предположении, что кластеры безусловно являются структурными единицами расплава, предпринята попытка связать температурную и временную динамику изменения кластера и наблюдаемое в эксперименте поведение поли- и изотермических зависимостей удельного электросопротивления.

В рамках предлагаемой модели, металлическая жидкость сразу же после плавления представляет собой систему, состоящую из моноатомного жидкого металла с плотностью  $\rho_{liq}$  и динамической вязкостью  $\mu_{liq}$  и равномерно распределённых в ней одинаковых по своим размерам сферических образований – кластеров. Кластер обладает своими значениями плотности  $\rho_c$ , которая близка к таковой для твёрдого металла, и динамической вязкости  $\mu_c$ , оценка которой производится в процессе моделирования.

Допустим, и кластер и моноатомная жидкость образованы из сферических атомов одинакового размера, между которыми нет электрического и химического взаимодействия. В понятие атом входят все элементарные частицы модельного расплава. Каждый атом имеет массу  $m_p$  и диаметр  $d_p$  (т.н. "модель жестких сфер").

Измеряемыми макропараметрами системы являются плотность суспензии  $\rho_{sus}$  и динамическая вязкость  $\mu_{sus}$ .

В системе действуют только два вида сил: силы броуновской диффузии и силы вязкого трения. Вся эволюция системы определяется только действием этих сил, и в форме второго закона Ньютона для каждого атома задача формулируется в виде [218-220]:

$$\frac{d(m_p \vec{v}_p)}{dt} = \vec{F}_b + \vec{F}_d \quad (2.13)$$

где  $\vec{v}_p$  – вектор мгновенной скорости каждого атома;  $t$  – время;  $\vec{F}_b, \vec{F}_d$  – силы броуновской диффузии и вязкого трения соответственно, определяемые согласно [218] следующим образом:

$$\vec{F}_b = \vec{\xi} \sqrt{\frac{6\pi k \mu T d_p}{\Delta t}}, \quad (2.14)$$

$$\vec{F}_d = -\frac{18\mu m_p \vec{v}_p}{\rho d_p^2}, \quad (2.15)$$

где  $\vec{\xi}$  – случайный единичный вектор, определяющий направление действия силы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – термодинамическая температура; величины динамической вязкости  $\mu$  и плотности  $\rho$  берутся в зависимости от того, где располагается атом:  $\mu \equiv \mu_c, \rho \equiv \rho_c$ , если атом в составе кластера;  $\mu \equiv \mu_{liq}, \rho \equiv \rho_{liq}$ , если атом в моноатомной жидкости;  $\Delta t$  – шаг расчёта модели по времени.

Необходимо обозначить круг величин, определяющих начальное состояние модели ( $t=0$ ):  $N_{rel}$  – количество частиц в составе первоначального кластера, причём атомы заполняют объём кластера с нулевой начальной скоростью и с равным удалением друг от друга;  $R_c$  – радиус кластера;  $R_i$  – расстояние от центра кластера до "бесконечности", т.е. такое расстояние, пройдя которое атом, покинувший кластер и подошедший к границе другого кластера, неотличим по скорости от атомов моноатомной жидкости;  $d=R_c+R_i$  – характеристическое расстояние между кластерами. Удобно также ввести

объём кластера  $\Omega_1 = \frac{4}{3}\pi R_c^3$  и "бесконечный" объём  $\Omega = \frac{4}{3}\pi R_i^3$ . Бесконечный объём есть область расплава в которой присутствует только один кластер.

Для определения динамической вязкости суспензии в начальный момент времени используется формула из [221]:

$$\mu_{sus} = \mu_{liq} (1 + 2,5\varphi) \quad (2.16)$$

где  $\varphi$  – объёмная доля кластеров в суспензии и, с учётом введённых размерных параметров модели  $R_c$  и  $R_i$ , равная:

$$\varphi = \left( \frac{R_c}{R_i} \right)^3. \quad (2.17)$$

Численный коэффициент перед  $\varphi$  получен в [221] эмпирически и может быть уточнён. Его величина зависит как от принятой в модели формы частиц, так и от самой  $\varphi$ . Формула (4) справедлива в случае, когда частицы суспензии не взаимодействуют друг с другом.

Для плотности суспензии существует три выражения. Первое, по определению:

$$\rho_{sus} = \frac{m_{liq} + N_{rel}m_p}{\Omega}, \quad (2.18)$$

где  $m_{liq} = \rho_{liq}(\Omega - \Omega_1)$  – масса моноатомной части расплава. Второе выражение есть линейная зависимость для суспензий и эмульсий:

$$\rho_{sus} = \rho_{liq}(1 - \varphi) + \rho_c\varphi \quad (2.19)$$

Третье выражение через специально вводимый коэффициент пропорциональности ( $k > 1$ ):  $\rho_{sus} = k\rho_{liq}$ .

Для выражения величины динамической вязкости внутренней среды кластера используется модель незанятого объема (FVM – Free Volume Model), описанная в [223, 224]:

$$\mu_c = \mu_{liq} \exp\left(\frac{BN_{rel}V_p}{V_f}\right), \quad (2.20)$$

где  $V_p = \frac{\pi d_p^3}{6}$  – объём, занимаемый отдельным атомом;  $V_f = V_{cm}(C_v - 1)$  – незанятый, свободный от атомов, объём пространства внутри кластера;  $V_{cm} = N_{rel}V_p$  – минимальный физически допустимый объём кластера как сумма объёмов составляющих его атомов;  $C_v = \frac{\Omega_1}{V_{cm}}$  – отношение действительного и минимального физически допустимого объёмов кластера. Коэффициент  $B$  в формуле (2.20) есть неизвестный безразмерный эмпирический параметр, величина которого определяется в результате расчётного эксперимента. Таким образом, формула (2.20) для оценки динамической вязкости внутренней среды кластера упрощается к виду:

$$\mu_c = \mu_{liq} \exp\left(\frac{B}{C_v - 1}\right). \quad (2.21)$$

Для оценки плотности кластера по аналогии с плотностью суспензии предлагается следующее выражение, включающее эмпирический коэффициент пропорциональности ( $\alpha < 1$ ,  $\rho_{ss}$  – плотность твёрдого вещества):

$$\rho_c = \frac{m_p N_{rel}}{\Omega_1} = \alpha \rho_{ss} \quad (2.22)$$

Известно, что  $\alpha = (0,95 \div 0,99)$  [223], а плотность твёрдого сплава есть известная величина. Из соотношения (2.22) выражается объём кластера, и, учитывая принятую в модели его сферическую геометрию, – также и радиус:

$$\Omega_1 = \frac{m_p N_{rel}}{\alpha \rho_{ss}}, \quad (2.23)$$

$$R_c = \sqrt[3]{\frac{3N_{rel}m_p}{4\pi\alpha\rho_{ss}}}. \quad (2.24)$$

Согласно принятой модели, эволюция кластера заканчивается его практически полным распадом, когда расплав становится почти однородной субстанцией. Иначе говоря, в некоторый конечный момент времени  $t_f$  вся среда в объёме  $\Omega$  становится практически моноатомной жидкостью, а кластер теряет более 95% составлявших его частиц. Граничные условия задачи моделирования имеют следующий вид:  $\mu_{sus}(t = t_f) = \mu_{liq}$  и  $\rho_{sus}(t = t_f) = \rho_{liq}$ . Динамика макропараметров суспензии во времени может быть описана аналогичным образом:  $\mu_{sus}(t \rightarrow t_f) \rightarrow \mu_{liq}$  и  $\rho_{sus}(t \rightarrow t_f) \rightarrow \rho_{liq}$  – динамическая вязкость и плотность суспензии стремятся со временем к характеристикам моноатомной жидкости.

Для динамической вязкости и плотности кластера граничные условия в таком виде не могут быть записаны, т.к. начальные значения этих величин априори неизвестны. В настоящей модели предполагается неизменность внутренних параметров кластера во времени:  $\mu_{sus}(t \rightarrow t_f) = const$  и  $\rho_{sus}(t \rightarrow t_f) = const$ . Тогда, для удовлетворения граничных условий задачи необходимо потребовать уменьшение размера кластера с течением времени, т.е. перейти к задаче с движущейся границей:  $\varphi(t \rightarrow t_f) \rightarrow 0$  в формулах (2.16) и (2.17). Физически такую постановку задачи можно интерпретировать следующим образом. Кластер представляет собой плотную и вязкую субстанцию. Взаимодействие кластера с моноатомным расплавом осуществляется только на границе кластера. Приграничные частицы кластера диффундируют в расплав, в то время как атомы в глубине кластера не испытывают влияния внешней среды. Покинувшие кластер атомы больше не формируют его границу, а уже принадлежат моноатомному расплаву. Таким образом, радиус кластера уменьшается с течением времени, а внутренняя структура кластера сохраняется.

При таком подходе силы, определяющие динамику задачи (формулы (2.14) и (2.15)), не являются функциями времени, т.к. плотность и динамическая вязкость кластера не изменяются, а изменяется объём  $\Omega_1$  и, соответственно, радиус  $R_c$ . Т.к. параметр  $C_v$  (2.21), очевидно, также оказывается постоянной величиной, посредством его начальное и мгновенное значение радиуса кластера выражаются как:

$$R_c = \sqrt[3]{\frac{3C_v V_p N_{rel}}{4\pi}}, \quad (2.25)$$

$$R_c = \sqrt[3]{\frac{3C_v V_p [(\gamma + 1)N_{rel} - N_{sel}(t)]}{4\pi}}, \quad (2.26)$$

где  $N_{sel}$  есть число атомов, первоначально принадлежавших кластеру, но покинувших его, и, к моменту времени  $t$ , пребывающих в составе моноатомного расплава в пределах объёма  $\Omega$ . Безразмерный параметр замещения  $\gamma \leq 1$  показывает сколько атомов должно покинуть кластер (знаменатель), чтобы в кластер проникла одна частица из моноатомного расплава (числитель).

Для расчета удельного электрического сопротивления среды используется модель проводимости Друде-Лоренца, аналогично тому, как это было сделано в [223]. Обратная величина, удельная проводимость, есть:

$$\sigma = en_e \mu_e \quad (2.27)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n_e$  – концентрация электронов в области моноатомного расплава,  $\mu_e$  – подвижность электронов.

Подвижность электронов может быть выражена через частоту рассеяния:

$$\mu_e = \frac{e}{m_e f_c} \quad (2.28)$$

где  $m_e$  – масса электрона,

$$f_c = n_p \sigma_\theta v_e \quad (2.29)$$

– частота рассеяния электронов в среде, для которой  $n_p$  – концентрация центров рассеяния,  $\sigma_\theta$  – сечение рассеяния,  $v_e$  – скорость свободного пробега электронов. В рамках предложенной модели концентрация центров рассеяния возрастает со временем:

$$n_p(t) = \frac{N_{liq} + [1 - \gamma]N_{sel}(t)}{\Omega - \Omega_1}, \quad (2.30)$$

где

$$N_{liq} = \frac{\rho_{liq}(\Omega - \Omega_1)}{m_p}, \quad (2.31)$$

есть число центров рассеяния в области моноатомной жидкости.

В модели, для скоростей электронов в выражении (2.29) используется среднеквадратичная максвелловская скорость.

Подстановкой выражений (2.28-2.30) в (2.27) получается зависимость удельного электрического сопротивления от параметров модели во времени:

$$r(t) = \frac{m_e \sigma_\theta v_e (N_{liq} + [1 - \gamma]N_{sel})}{e^2 N_e}, \quad (2.32)$$

где  $N_e = n_e(\Omega - \Omega_1)$  есть число электронов проводимости в области пространства расплава, занимаемой одним кластером.

Очевидно, что в начальный момент времени:

$$r_{\min} = r(t = 0) = \frac{m_e \sigma_\theta v_e N_{liq}}{e^2 N_e}, \quad (2.33)$$

поскольку  $N_{sel} = 0$  (ни один атом ещё не покинул кластер), и возрастание удельного электрического сопротивления во времени будет определяться быстротой возникновения новых центров рассеяния за счёт распада кластера и перехода составлявших его атомов в область моноатомной жидкости. Для конечного (при  $t = t_f$ ) значения удельного электрического сопротивления выражение (2.32) преобразуется к виду:



$$r_{\max} = r(t = t_f) = \frac{m_e \sigma_{\theta} v_e (N_{liq} + (1 - \gamma) \beta N_{rel})}{e^2 N_e}, \quad (2.34)$$

где безразмерный коэффициент  $\beta \leq 1$  есть доля атомов, первоначально входивших в состав кластера и покинувших его в процессе распада. Именно этот коэффициент определяет полноту распада кластера, когда утверждается, что кластер распадается практически полностью и расплав становится практически моноатомной жидкостью. В пользу неокончательного распада кластера свидетельствует экспериментальный факт сохранения ближнего порядка, например, по спектрам рентгеновской дифракции (рис.2.13).

Величины начального  $r_{min}$  и конечного  $r_{max}$  удельного электрического сопротивления расплава могут быть установлены в процессе эксперимента, т.е. полагаются априорно известными по отношению к модели. Тогда, количество электронов проводимости в области, занимаемой одним кластером, выражается из формулы (2.33):

$$N_e = \frac{m_e \sigma_{\theta} v_e N_{liq}}{e^2 r_{min}}, \quad (2.35)$$

Для окончательного описания модели следует установить связь между параметрами модели:  $\alpha, \beta, \gamma$  и макропараметрами системы. Наблюдаемое в эксперименте отношение максимального и минимального удельных электрических сопротивлений в рамках модели выражается отношением выражения (2.34) к (2.33):

$$\frac{r_{\max}}{r_{\min}} = 1 + \frac{(1 - \gamma) \beta N_{rel}}{N_{liq}}. \quad (2.36)$$

Из формулы (2.31) выражается объём моноатомной жидкости  $\Omega - \Omega_1$  и записывается в явном виде через размерные параметры модели  $R_c$  и  $R_i$ :

$$\frac{4}{3} \pi (R_i^3 - R_c^3) = \frac{m_p N_{liq}}{\rho_{liq}}. \quad (2.37)$$

Из формулы (2.37) в явном виде выражается радиус "бесконечности"  $R_i$ ; из формулы (2.36) выражается число рассеивающих центров  $N_{liq}$  в области моноатомного расплава, содержащей один кластер; а радиус кластера  $R_c$  есть выражение (2.26). Окончательное выражение, связывающее все параметры модели, принимает вид:

$$R_i = \sqrt[3]{\frac{3m_p N_{rel}}{4\pi} \left( \frac{\beta[1-\gamma]}{\rho_{liq} \left[ \frac{r_{max}}{r_{min}} - 1 \right]} + \frac{1}{\alpha\rho_{ss}} \right)}. \quad (2.38)$$

Необходимые для моделирования значения удельного электрического сопротивления  $r_{max}$  и  $r_{min}$  получены в ходе эксперимента на сплаве ЖС6У.

В эксперименте получены политермы нагрева и охлаждения, а также изотермы при трёх различных температурах. Политермы нагрева и охлаждения представлены на рисунке 2.15, изотермы при различных температурах (рис.2.16-2.18), которые должны рассматриваться в привязке к рисунку 2.15: масштаб оси ординат соответствует 1 Ом·м.

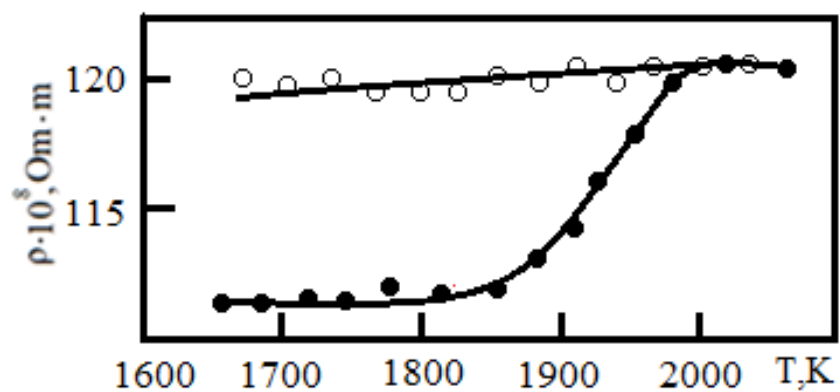


Рис.2.15. Политермы нагрева и охлаждения расплава жаропрочного никелевого сплава ЖС6У

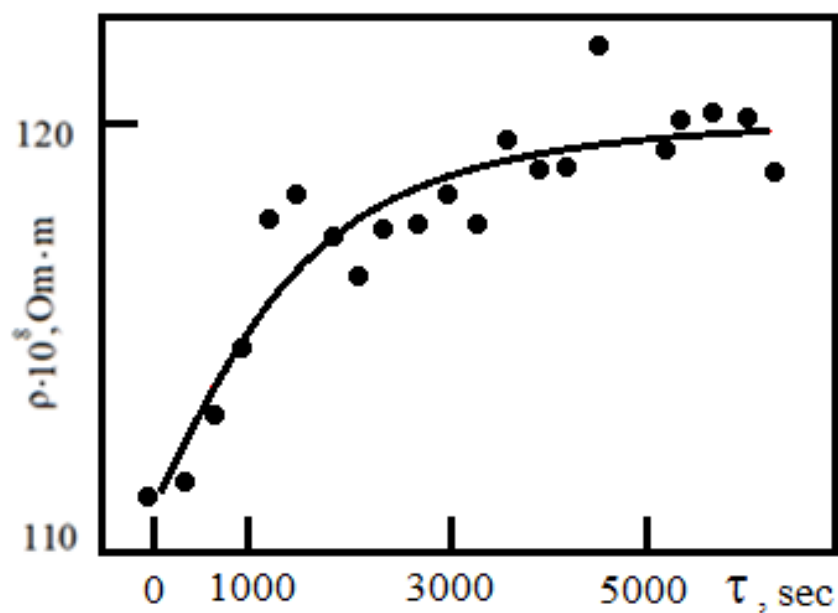


Рис.2.16. Изотерма расплава ЖС6У при температуре 1690 К

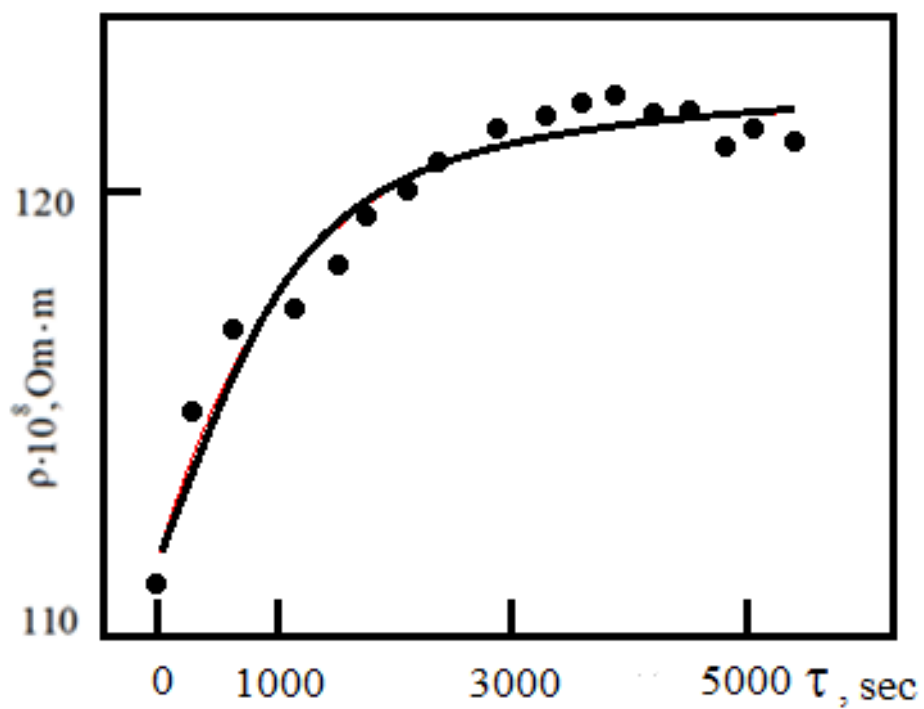


Рис.2.17. Изотерма расплава ЖС6У при температуре 1721 К

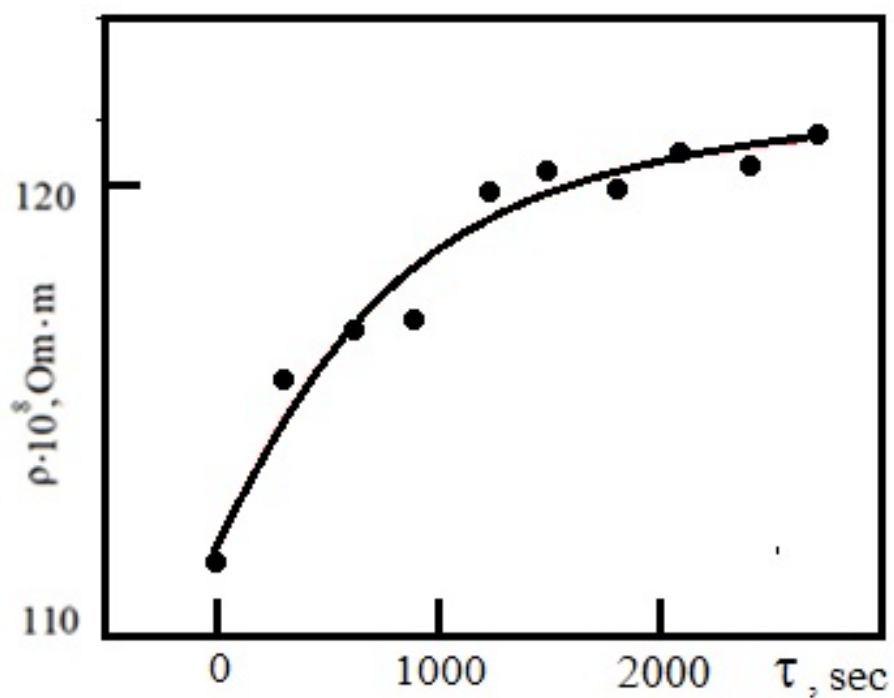


Рис.2.18. Изотерма расплава ЖС6У при температуре 1752 К

Политермы нагрева и охлаждения расплава аппроксимированы функциональными аналитическими зависимостями вида:

$$r_{T\uparrow} = A_1 + B_1 T + \frac{C}{1 + \exp\left(-\frac{T - T_{hi}}{\tau}\right)}, \quad (2.39)$$

$$r_{T\downarrow} = A_2 + B_2 T.$$

Установлено, что изотермы удельного электрического сопротивления расплава при различных температурах хорошо аппроксимируются общей зависимостью вида:

$$r(t) = (r_{\max} - r_{\min}) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + r_{\min}, \quad (2.40)$$

где  $r_{\max}$ ,  $r_{\min}$  определяются по политермам (2.39).

Аппроксимация осуществлялась в пакете MicroCal OriginPro 2018 по МНК, значения рассчитанных коэффициентов зависимостей (2.39-2.40) представлены в таблице 2.2. Следует принять во внимание, что эмпирические коэффициенты рассчитаны в диапазоне изменения параметров реального эксперимента; иначе говоря, за пределами изменения параметров погрешность коэффициентов (табл.2) не исследовалась.

Расчетные значения коэффициентов

Коэффициент	Значение	Условия эксперимента	Единица измерения
$A_1$	$73 \pm 8,5$	единый	Ом·м
$B_1$	$0,023 \pm 0,005$	единый	Ом·м·К <sup>-1</sup>
$A_2$	$92,4 \pm 2,4$	единый	Ом·м
$B_2$	$0,017 \pm 0,001$	единый	Ом·м·К <sup>-1</sup>
$C$	$8,8 \pm 1,4$	единый	безразмерный
$\tau$	$22,8 \pm 6,3$	единый	с
$T_{hi}$	$1841,2 \pm 3,8$	единый	К
$\tau_1$	$1511 \pm 335$	T=1690	с
	$1156 \pm 161$	T=1721	
	$812 \pm 165$	T=1752	

Целью полномасштабных модельных исследований является нахождения такого набора входных параметров модели  $T, B, N_{rel}, \alpha, \beta, \gamma$ , при которых зависимость удельного электрического сопротивления (2.32) совпадала бы с экспериментальными данными, аппроксимированными зависимостью (2.39).

Входными варьируемыми параметрами оптимизации модели являются величины, определенные выше. Моделирование осуществляется для трех температурных точек, в соответствии с имеющимися экспериментальными данными (рис. 2.16-2.18). Для политермического моделирования используются следующие эвристические условия:  $B(T) = const, \gamma(T) = const$ . Значения этих величин оптимизируются по критерию максимального совпадения с экспериментальными данными временной эволюции кластера (рис. 2.16-2.18) для любой из трех температур.

Также наложены следующие три физически обоснованные условия для температурной эволюции кластера:  $N_{rel}(T \uparrow) \downarrow, \alpha(T \uparrow) \downarrow, \beta(T \uparrow) \uparrow$ . Обоснованность первого условия легко установить из рис. 2.14 – с ростом температуры нижняя граница удельного электрического сопротивления движется вверх, а это означает, что в области монокристаллической жидкости возникают новые центры рассеяния электронов, появляющиеся из-за диффузии активных частиц кластера. Второе условие означает, что с ростом температуры, плотность кластера стремится к плотности расплава, что является температурным аналогом граничных условий временной эволюции кластера. И последнее условие показывает, что с уменьшением количества частиц в кластере, требуемая доля покинувших кластер частиц, для достижения требуемого уровня удельного сопротивления, повышается.

Моделирование проводилось в среде Comsol 5.5 в модуле трассировки траекторий частиц. В рамках модельных исследований проведено более 300 итераций расчета для различных наборов параметров. В таблице 2.3 представлены наиболее близкие к экспериментальным данным входные параметры модели, на рисунке 2.19 показаны соответствующие графики временной эволюции кластера для трех температурных точек.

Таблица 2.3

## Входные параметры модели

$T, \text{K}$	Набор входных параметров (соответствует рисунку 4): $B, N_{rel}, \alpha, \beta, \gamma$ .	Параметры модели при $t = 0$
<b>1690</b>	<b>1:</b> 10.4, 4500, 0.970, 0.95, $\frac{1}{30}$	$R_i = 5.3815 \times 10^{-9} \text{ m},$ $R_c = 2.3305 \times 10^{-9} \text{ m},$ $\mu_c = 3.9296 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s},$ $\rho_c = 8148 \text{ kg/m}^3.$

	2: 10.3, 5000, 0.970, 0.95, $\frac{1}{200}$	$R_i = 5.6234 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 2.4138 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.9510 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8148$ kg/m <sup>3</sup> .
	3: 10.3, 5000, 0.970, 0.97, $\frac{1}{10}$	$R_i = 5.4882 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 2.4138 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.9510 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8148$ kg/m <sup>3</sup> .
<b>1721</b>	1: 10.4, 3000, 0.967, 0.96, $\frac{1}{250}$	$R_i = 4.8040 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 2.0380 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.7614 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8123$ kg/m <sup>3</sup> .
	2: 10.4, 3000, 0.967, 0.96, $\frac{1}{20}$	$R_i = 4.7347 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 2.0380 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.7614 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8123$ kg/m <sup>3</sup> .
	3: 10.4, 3000, 0.965, 0.96, $\frac{1}{250}$	$R_i = 4.8043 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 2.0394 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.1901 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8106$ kg/m <sup>3</sup> .
<b>1752</b>	1: 10.4, 2000, 0.965, 0.98, $\frac{1}{250}$	$R_i = 4.2755 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 1.7816 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 2.1901 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8106$ kg/m <sup>3</sup> .
	2: 10.4, 2000, 0.964, 0.98, $\frac{1}{250}$	$R_i = 4.2756 \times 10^{-9}$ m, $R_c = 1.7822 \times 10^{-9}$ m, $\mu_c = 1.9525 \times 10^{10}$ Pa · s, $\rho_c = 8098$ kg/m <sup>3</sup> .



$\mathbf{3: 10.4, 1500, 0.962, 0.99, \frac{1}{250}}$	$R_i = 3.8971 \times 10^{-9} \text{ m},$ $R_c = 1.6204 \times 10^{-9} \text{ m},$ $\mu_c = 1.5548 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s},$ $\rho_c = 8081 \text{ kg/m}^3.$
--	---

Применяя граничные и эвристические условия для описания температурной эволюции кластера, указанные выше, из данных приведенных в таблице 1, для каждой температурной точке были выбраны усреднённые значения входных параметров:

- при  $T = 1690 \text{ K}$ :  $N_{rel} = 5000, \alpha = 0.970, \beta = 0.94$ ;
- при  $T = 1721 \text{ K}$ :  $N_{rel} = 3000, \alpha = 0.966, \beta = 0.96$ ;
- при  $T = 1752 \text{ K}$ :  $N_{rel} = 1750, \alpha = 0.963, \beta = 0.98$ .

Для каждой температуры постоянными параметрами были:  $B = 10.4, \gamma = \frac{1}{250}$ . Температурные зависимости наиболее значимых параметров кластера показаны на рисунке 2.20. Для более точной аппроксимации была выбрана четвертая температурная точка  $T = 2100 \text{ K}$ , которая расположена в области, в которой ожидается возникновение практически полностью однородного расплава, т.е. выполняются эквивалентные временным граничные условия при достижении  $t_f$ . Зависимость  $R_c(T)$  успешно аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, тогда как,  $\mu_c(T)$  гиперболической:

$$R_c(T) = y_0 + A_3 \exp\left[\frac{-(T - T_{liq})}{\tau_2}\right], \quad (2.41)$$

$$\mu_c(T) = a(T - T_{liq})^c.$$

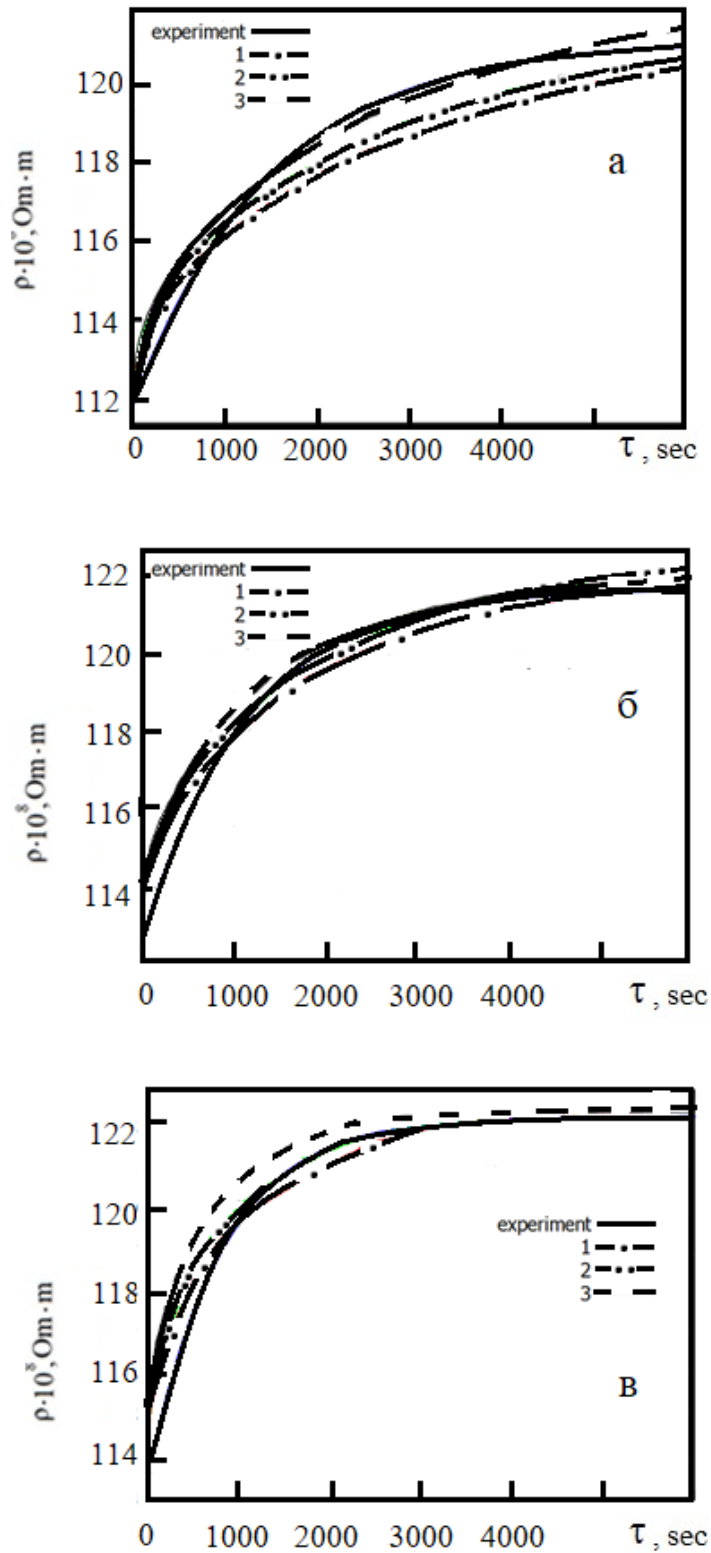


Рис. 2.19. Результаты моделирования изотерм удельного электросопротивления жаропрочного никелевого сплава ЖС6У при температурах: а – 1690К, б – 1721К, в – 1752К  
Непрерывная линия – экспериментальные данные, пунктирные линии – расчетные значения

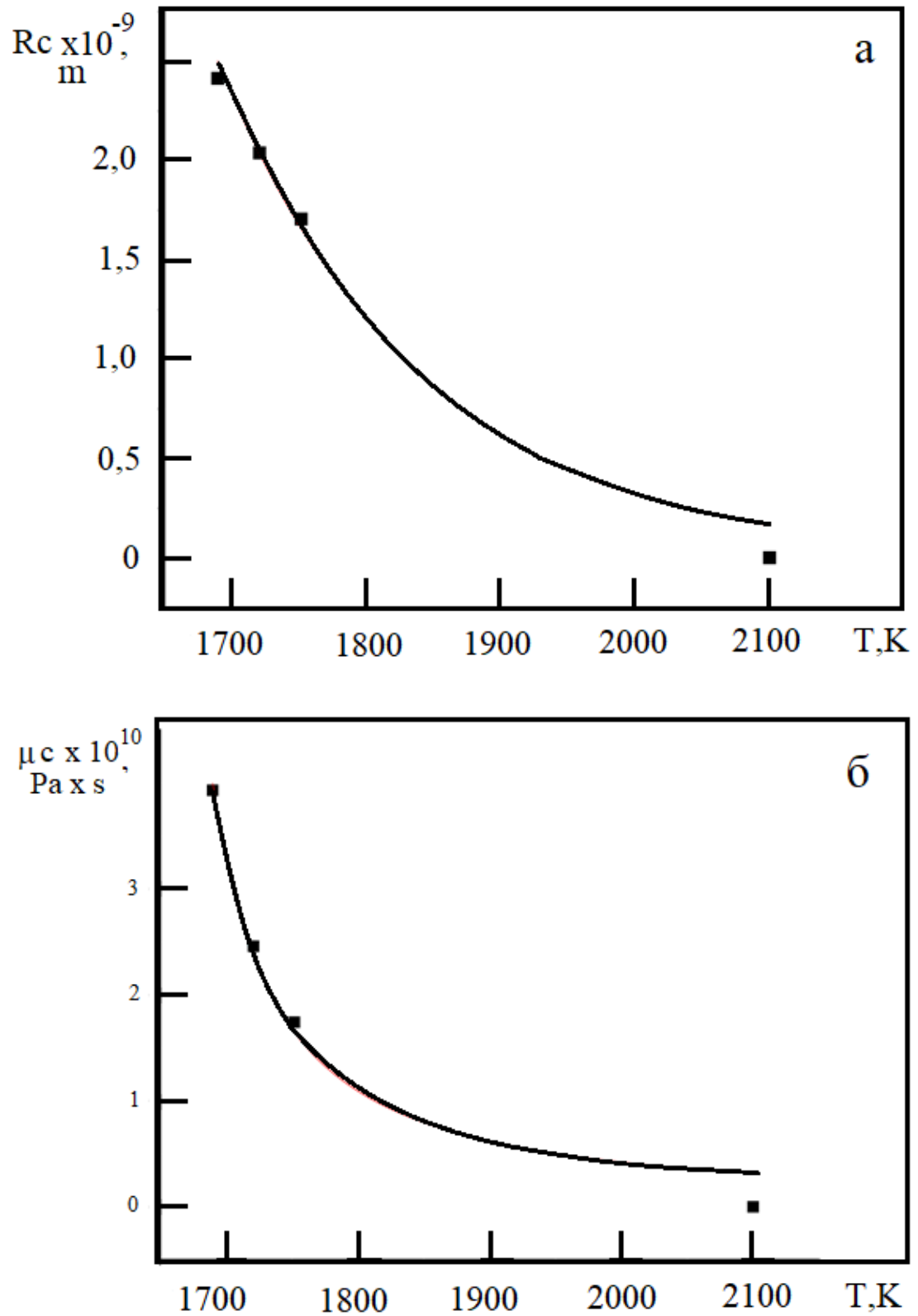


Рис. 2.20. Результаты моделирования изменения параметров кластера от температуры нагрева расплава жаропрочного никелевого сплава ЖС6У:  
а – размера; б – вязкости

Температура  $T_{liq}$  – температурная точка ликвидуса, в данном исследовании равная 1633 К. Значение параметров аппроксимации:

$$\begin{aligned}y_0 &= 0 \pm 3.3 \times 10^{-10}, \\A_3 &= 3.65 \times 10^{-9} \pm 5.65 \times 10^{-10}, \\\tau_2 &= 150.47 \pm 66.47, \\a &= 5.249 \times 10^{12} \pm 3.813 \times 10^{12}, \\c &= -1.206 \pm 0.171.\end{aligned}$$

Анализируя ход зависимостей (29) можно заключить, что в точке ликвидуса динамическая вязкость кластера становится бесконечно большой, что означает прекращение процесса броуновской диффузии. Физически, процесс разрушения кластера становится очень медленным, что имеет экспериментальное подтверждение.

### **Моделирование влияния температуры на изменение размеров кластеров расплавов жаропрочных никелевых сплавов по методу Гаврилина**

В [94] профессором И.В. Гаврилиным предложена методика термодинамических расчетов, также позволяющая связать температуру нагрева расплава, абсолютные значения удельного электросопротивления и размер кластера. Результаты расчетов по методике Гаврилина представлены на рисунке 2.21. Начиная с  $t_{ан}$  электросопротивление жидких жаропрочных никелевых сплавов интенсивно возрастает по сложной зависимости  $\rho(t)$  до критической температуры  $t_k$ , т.е. до температуры установления равновесной и микрооднородной структуры расплава.

Рентгеноструктурными исследованиями удалось установить влияние нагрева четырех марок ЖНС до температур, находящихся в интервале  $t_{ан} \dots t_k$ , на величину радиуса кластеров ( $r_{кл}$ ) (рис.2.21). Поскольку характер изменения  $r_{кл}(t)$  практически идентичен для изученных образцов, то на рисунке 2.21 приведены результаты исследований наиболее известного сплава ЖС6У.

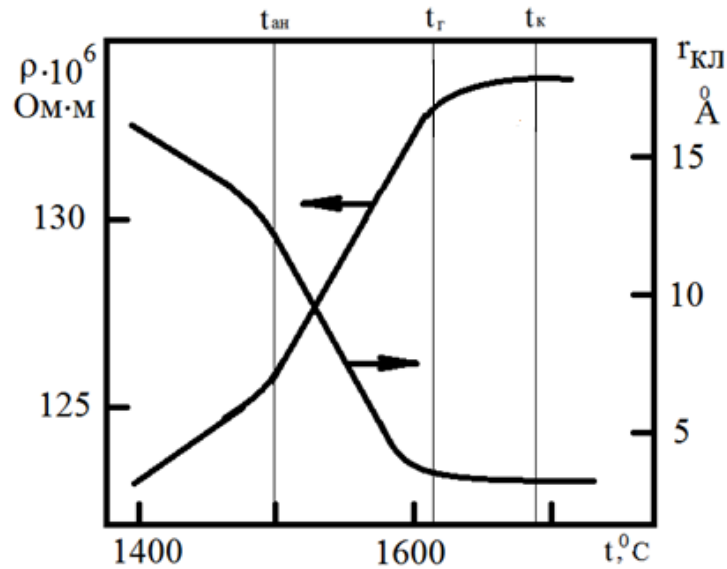


Рис.2.21. Температурные зависимости удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и радиуса кластера ( $r_{\text{кл}}$ ) жаропрочного никелевого сплава ЖС6У.

С повышением температуры немонотонно возрастают абсолютные значения удельного электросопротивления и понижается с  $15\text{Å}$  до  $2,5\text{Å}$  средний размер кластера. Данные результаты отлично коррелируют с аналогичными, полученными ранее и являются дополнительным подтверждением выдвинутому модельным представлениям.

### **Развитие представлений о стехиометрическом разнообразии возможных атомных ассоциаций расплавов жаропрочных никелевых сплавов**

Сразу же после плавления жидкие жаропрочные никелевые сплавы состоят из различных атомных микрообразований. Химический состав и количество атомов в кластере, а также размеры и количество кластеров наследуется от гетерофазного строения твердого металла. Результаты рентгеноструктурного анализа жаропрочного никелевого расплава свидетельствуют - жидкость представляет собой скопления атомов с определенным числом ближайших соседей. Каждый атом окружают 8...11

ближайших соседей. Каждый кластер имеет квази-кристаллическую структуру.

Известно, основными структурными составляющими супер-сплавов является  $\gamma$  – никелевая матрица и вторичная интерметаллидная  $\gamma'$ -фаза на основе  $Ni_3(Al, Ti...)$ . При определенных условиях выделяется эвтектика с такой же стехиометрией. Совокупно они составляют свыше 90% всего фазового состава. Кроме этого, в структурный состав, при определенном содержании углерода, входят карбиды типа  $MC$  и эвтектики  $MC$ . Таким образом, основной тип атомных микрогруппировок расплавов на основе никеля составляют кластеры типа  $Ni_3(Al, Ti...)$ . Для подтверждения этого факта проведен следующий эксперимент на примере жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У и ЖС26.

Методом дифференциального термического анализа получены ДТА-кривые  $\Delta T=f(t)$  исследуемых сплавов. Образцы предварительно нагревались до  $1600^\circ C$  результаты получались в режиме охлаждения (рис.2.22) с одинаковой скоростью.

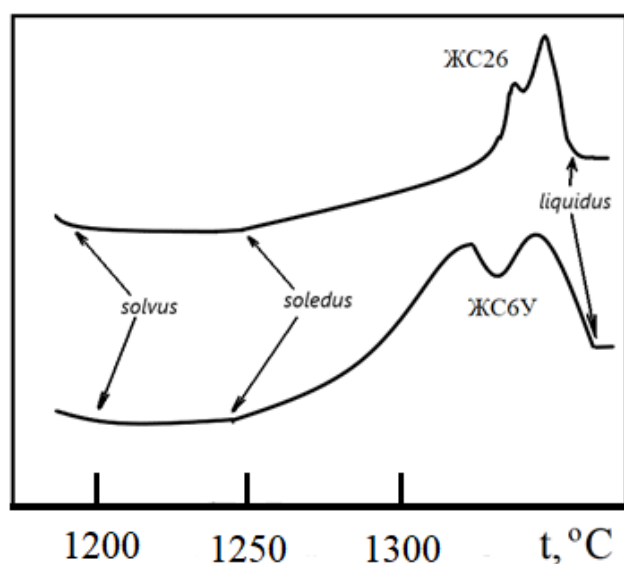


Рис. 2.22. ДТА-кривые сплавов ЖС26 и ЖС6У, полученные при охлаждении

Морфология кривых имеет вид типичный для большинства жаропрочных сплавов на никелевой основе [111]. Эти кривые позволяют определить важные температуры, в соответствии которым назначены температуры максимального охлаждения в следующих экспериментах по измерению удельного электросопротивления. На полученных ДТА кривых

для сплавов ЖС6У и ЖС26 выделяются температуры: начала кристаллизации – liquidus, завершения кристаллизации- solidus и начала выпадения основной упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы solvus. Гипотеза заключается в выявлении основной причины неравновесности расплавов: твердый раствор или основная упрочняющая фаза. Предоставляется возможность выделяя их по очереди оценить вклад каждой фазы в неравновесность расплава по возникновению явления гистерезиса политерм удельного электросопротивления исследуемых сплавов.

Удельное электросопротивление исследовали при нагреве и охлаждении по трем режимам. Измерения значений  $\rho$  при нагреве по первому режиму проводилось до температуры немного выше  $t_k$ , а затем продолжились при охлаждении до температуры не ниже ликвидуса.

По второму режиму нагрев этих же образцов осуществлен до максимальной температуры первого режима, а охлаждали до температуры солидуса, но не ниже температуры сольвуса.

Условия третьего режима заключались в том, что образец, предварительно прошедший LLT структурные изменения и кристаллизацию, нагревался чуть выше  $t_k$ .

Результаты приведены на рисунке 2.23. Политермы нагрева и охлаждения, соответствующие одному режиму, на графиках совмещены. Несовпадение ветвей прямого и обратного хода формирует явление необратимого гистерезиса. Различия абсолютных значений удельного электросопротивления расплава до завершения LLT структурных изменений между верхней и нижней ветвями косвенно свидетельствует о степени неравновесности расплава.

В эксперименте по второму режиму расплав после структурных изменений охлажден ниже температуры ликвидус. При этом сформировались:  $\gamma$ -твердый раствор, карбиды и эвтектики. Интерметаллидная  $\gamma'$  фаза в этот момент еще не выделена. Новый нагрев до температуры, превышающей  $t_k$ , не привел к явлению гистерезиса. Политермы нагрева и охлаждения совпали.

Абсолютные значения удельного электросопротивления соответствовали равновесному состоянию – верхней ветви. Это означает, что сформировавшаяся при охлаждении матрица твердого раствора при новом плавлении не влияет на степень равновесности и микронеоднородность расплава, достижения LLT перехода сохраняются.

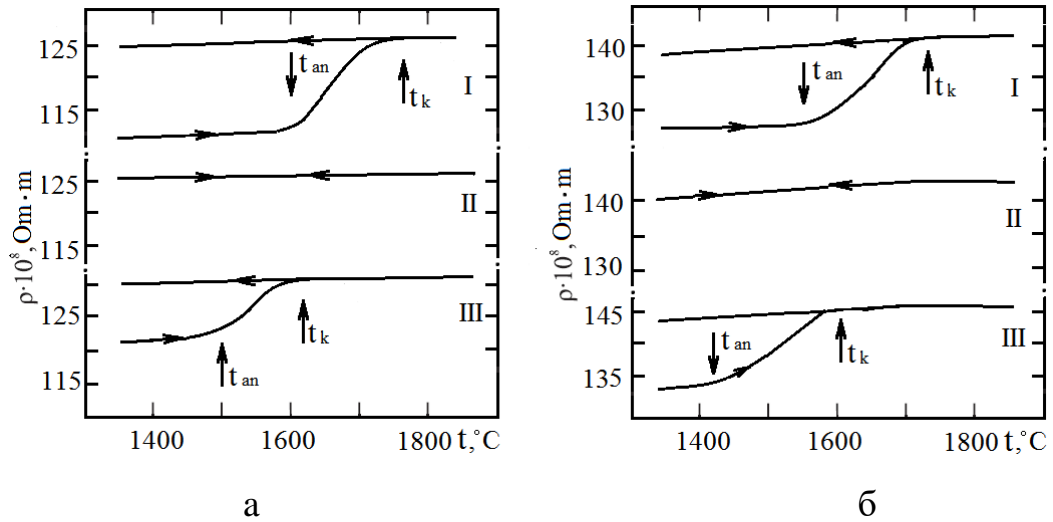


Рис. 2.23. Политермы удельного электросопротивления нагрева и охлаждения жаропрочных никелевых сплавов а - ЖС6У и б - ЖС26 в жидком состоянии. Римскими цифрами указан номер экспериментального режима.

Третий режим, когда расплав после LLT охлажден до комнатной температуры, при следующем нагреве вновь привел к ветвлению политерм. В ходе нового нагрева после завершения образования кристаллической структуры исследуемых сплавов на никелевой основе до температуры выше  $t_{\text{k}}$  на кривой нагрева снова выявился участок аномального роста абсолютных значений  $\rho$  и явление гистерезиса. Следует заметить – в условиях данного эксперимента понизились температуры критических точек и повысились значения их удельного электросопротивления. Результаты этого эксперимента свидетельствуют – основной причиной формирования неравновесных микронеоднородных кластеров является избыточная интерметаллидная  $\gamma'$ -фаза на основе  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti} \dots)$ , ее выделение в твердой структуре при последующем нагреве вновь приводит к явлению гистерезиса политерм удельного электросопротивления, т.е. к формированию неравновесных кластеров типа  $\text{Ni}_3\text{M}$  и для перевода расплава в гомогенное микрооднородное состояние



требуется новый LLT переход. Позже авторы [224], используя контактный способ измерения удельного электросопротивления расплавов ЖНС пришли к аналогичным выводам.

Неравномерность расплавов жаропрочных никелевых сплавов прямо связана с их строением в твердом состоянии, а именно с выделениями интерметаллидной  $\gamma'$  – фазы -  $Ni_3(Al, Ti...)$ , а также карбидами и нитридами, упорядоченная структура которых сохраняется в жидком металле [225, 226].

Экспериментально установлено, что изменение содержания углерода, даже в пределах марочного состава, существенно влияет на общий вид политерм нагрева и на положение точек  $t_{ан}$  и  $t_k$  (рис.2.24). Концентрация углерода в жаропрочных никелевых сплавах изменяется от нуля до 0,2 мас. %.

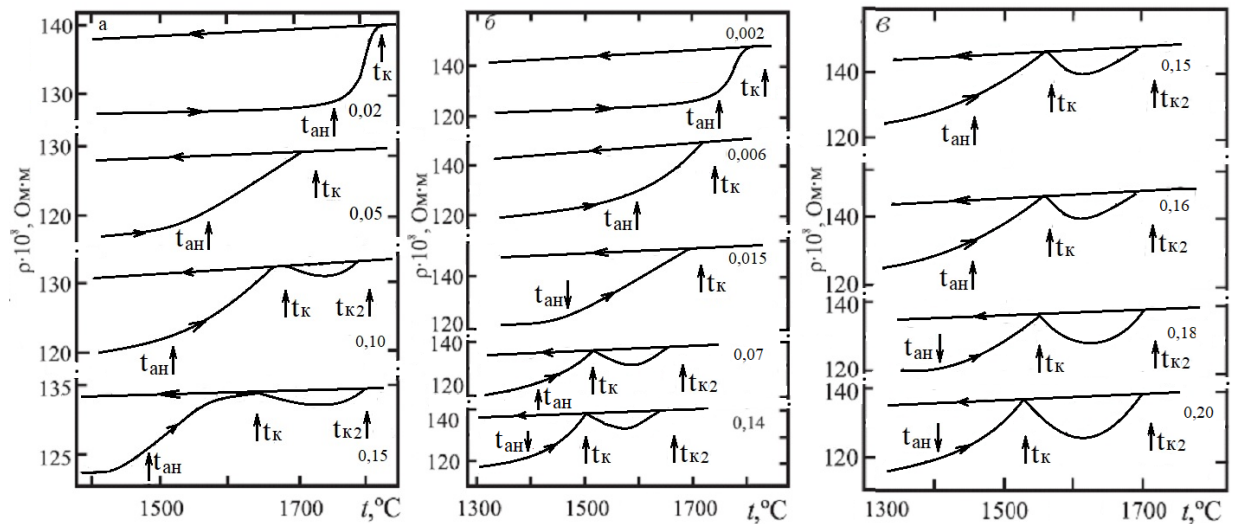


Рис. 2.24. Политермы удельного электросопротивления жаропрочных никелевых сплавов с различным содержанием углерода: а – ЖС26, б – ЖС36, в – ЖС6У. Цифры у графиков – содержание углерода в сплаве

В зависимости от этого морфологически можно выделить три вида политерм удельного электросопротивления, полученных при нагреве (рис.2.25). Первый (рис. 2.25 а) характерен для сплавов со средним содержанием углерода, примерно (0,005...0,05) мас.% С. Его отличительными особенностями являются величина участка  $t_{ан}-t_k$ , составляющая (50...200) °С, и относительно плавный характер изменения  $\rho$  на этом участке.

Политермы нагрева жаропрочных сплавов с повышенным содержанием углерода - более 0,05 мас.% С (рис. 2.25 б) отличаются наличием высокотемпературного участка, верхняя граница которого обозначена как  $t_{к2}$ . Этот участок связан с распадом атомных комплексов, унаследованных из твердого состояния от карбидных фаз.

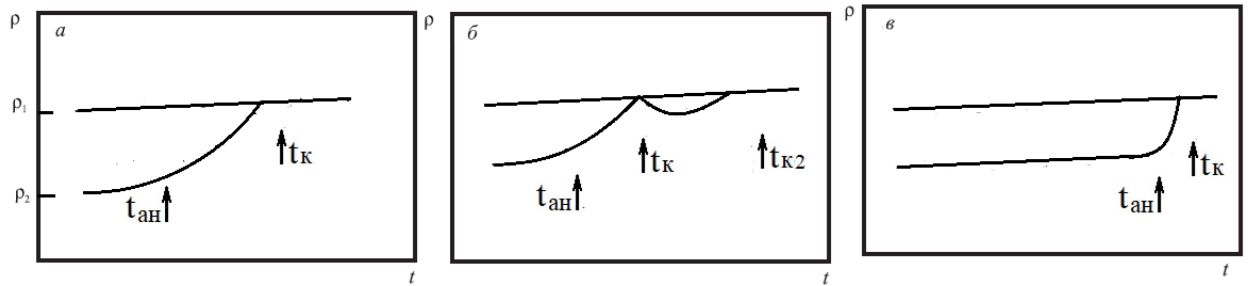


Рис. 2.25. Политермы удельного электросопротивления, характерные для жаропрочных никелевых сплавов

Пониженное содержание углерода до 0,005% в сплавах, либо его полное отсутствие дают третий вид политермы нагрева (рис.2.25 в). К характерным его особенностям политерм относятся: слабая зависимость  $\rho(t)$  в широком, порядка 400 °С, интервале температур от плавления до  $t_{ан}$ ; участок интенсивных превращений в расплаве располагается в области свыше 1700 °С и имеет узкий диапазон (менее 50 °С); угол наклона политермы нагрева на участке  $t_{ан}-t_{к}$  к температурной оси максимальный для всех исследованных сплавов.

Самой же уникальной особенностью сплавов с пониженным содержанием углерода (получено на сплавах ЖС36 и Inconel 718) является эксперимент с длительной изотермической выдержкой при температуре  $t_{ан}$  – даже после 8 ч выдержки значения удельного электросопротивления оставались постоянными и соответствовали политерме нагрева, т. е. релаксации структуры не происходило. При последующем нагреве до температуры, на 25 °С превышающей  $t_{ан}$ , значения  $\rho$  мгновенно возросли и соответствовали верхней ветви. Это означает, что структурные изменения протекают с несколько иной кинетикой. Объяснением служит двойственность

природы LLT структурных изменений. Для ЖНС со средним и высоким содержанием углерода, когда структура медленно реагирует на изменения термодинамических условий (диффузионный режим) – микронеоднородному расплаву на никелевой основе требуется время для разрыва связей внутри атомных микрогруппировок. Для расплавов ЖНС с пониженным содержанием углерода более свойственен термодинамический подход, предусматривающий экстремум термодинамического потенциала, когда для перехода в состояние равновесия необходимо преодоление активационного барьера и выход за пределы локального минимума термодинамического потенциала. Другими словами, достижение равновесия жаропрочным никелевым расплавом с пониженным содержанием углерода длительными изотермическими выдержками возможно, но по истечении значительно большего временного периода и этот вариант не станет основой для промышленного применения. Только перегревом расплава выше критической температуры возможно добиться улучшения свойств промышленных сплавов на основе никеля с пониженным содержанием углерода.

Еще одной экспериментально выявленной закономерностью является понижение температуры  $t_k$  примерно по экспоненциальному закону с увеличением содержания углерода в сплаве (рис. 2.26).

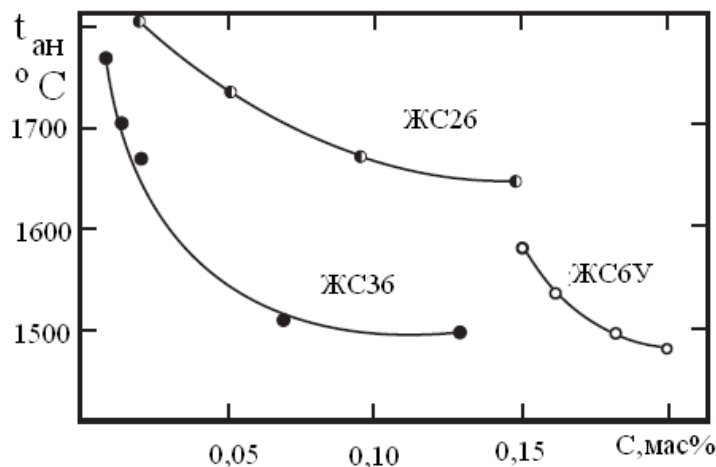


Рис 2.26. Влияние содержания углерода на значения температуры  $t_{ан1}$  жаропрочных никелевых

Приведенные экспериментальные данные о влиянии углерода свидетельствуют – несмотря на незначительное его содержание в химических составах жаропрочных никелевых сплавов (до 0,2мас.%), углерод, в отличие от любых других легирующих элементов, оказывает значительное влияние на морфологию политерм удельного электросопротивления и, соответственно, структуру и фазовые изменения расплавов ЖНС. Повышение содержания углерода существенно снижает температурный диапазон LLT, увеличивает температурную разницу между началом и завершением структурных изменений расплавов ЖНС и приводит к возникновению еще одного высокотемпературного участка аномального изменения значений удельного электросопротивления, по-видимому, прямо связанного с разрушением карбидоподобных атомных ассоциаций MC. С утверждением о существовании, помимо Ni<sub>3</sub>M, атомных карбидоподобных микроагрегатов согласны исследователи [189]. По результатам их рентгенографических исследований в расплаве жаропрочного никелевого сплава M963 обнаружены температурные области одновременного существования атомных группировок, унаследовавших ближайшее окружение из твердого состояния - от основной упрочняющей  $\gamma'$  фазы и от карбидов.

Авторы [224], исследуя контактным методом удельное электросопротивление расплавов модельных композиций на основе никеля, получили аналогичные по морфологии политермы нагрева и охлаждения, при этом изменение содержания  $\gamma'$ -фазы в исходной твердой структуре от 40 до 70 об.% не приводило к существенным различиям хода политерм  $\rho$ .

Следует дополнить стехиометрический набор кластеров еще одной модификацией. Согласно [225] не полностью удаленный из расплава азот при кристаллизации участвует в образовании нитридных фаз. Чаще и больше всего эти фазы образуются в литниковых отходах. Переплав таких отходов по серийной технологии не приводит к полному растворению частиц нитридов в расплаве. При кристаллизации твердый раствор не образует с частицами этих фаз прочных связей, что в итоге приводит к браку металлопродукции и главное

– не дает возможности рационального использования собственных литейных отходов [227]. Температура диссоциации частиц нитридных фаз находится выше температуры серийной выплавки жаропрочных никелевых сплавов. Логично предположить – после перехода в жидкое состояние тугоплавкие частицы нитридов образуют собственный кластер со стехиометрией MN. В период LLT структурных изменений появляется возможность освобождения из неравновесных микрогруппировок атомов азота, что значительно понижает его концентрацию в расплаве согласно [228].

### **Модернизация метода удельного электросопротивления для исследования структурных изменений расплавов**

Ранее проведение измерений удельного электросопротивления на экспериментальной установке осуществлялось в ручном режиме, что являлось предметом критики многих рецензентов при рассмотрении научных работ. Субъективный подход мог вносить ошибку наблюдателя в общую точность исследований. Модернизация экспериментальной установки заключалась в автоматизации таких процессов как управление температурой, измерение требуемых величин и расчета конечных результатов. Технически все вопросы были решены использованием современных информационных технологий. Блок схема усовершенствованного измерительного комплекса представлена на рисунке 2.27.

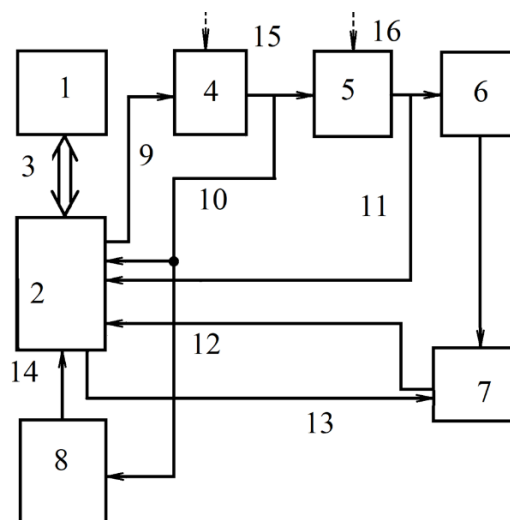


Рис.2.27. Блок-схема модернизированного комплекса по исследованию структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов методом удельного электросопротивления

Измерительный комплекс включает:

1 - лабораторная установка; 2 – персональный компьютер; 3 – шина данных и управляющих сигналов; 4 – первое дифференцирующее устройство; 5 – второе дифференцирующее устройство; 6 – буферный блок; 7 – счетчик импульсов; 8 – пиковый детектор.

Установка (1) предназначена для фотометрического измерения удельного электросопротивления металлических расплавов, пересчетом параметров крутильных колебаний упругой нити с подвешенным на ней керамическим тиглем с образцом сплава и располагающимся внутри изотермической зоны установки. Вращение создается магнитным полем частотой 50Гц. Защитная атмосфера формируется достижением вакуума до остаточного давления  $10^{-3}$ Па с последующим напуском гелия до избыточного давления в 1атм. Нагрев обеспечивается печью сопротивления с коаксиальным молибденовым нагревателем мощностью 30кВт.

Отображение информации производится на дисплее ПК (2). Первое и второе дифференцирующее устройства (4) и (5), буферный блок (6), счетчик импульсов (7) и пиковый детектор (8) реализованы в виде дискретных узлов. Дифференциаторы (4) и (5) основаны на операционном усилителе с RC-цепью. На один из входов операционного усилителя обоих дифференциаторов подается опорное напряжение  $U_{4\text{порн}}$   $U_{5\text{порс}}$ , регулируемое от нуля до  $|U_{\text{max}}|$  в соответствии с ранее установленными данными. Буферный блок (6) представляет собой повторитель инвертора КМОП. Счетчик импульсов (7) сконструирован на асинхронном 14-разрядном КМОП - счетчике пульсаций К561ИЕ16. Пиковый детектор (8) собран на диоде КД 503 с операционным усилителем. Выходные сигналы дифференцирующих устройств (4) и (5), а также пикового детектора (8) вводятся через вход многоканального аналого-

цифрового преобразователя или через СОМ-порт в компьютер (2) и отображают на его дисплее.

Первый вход ПК (2) посредством шины данных (3) соединен с измерительной установкой (1), первое дифференцирующее устройство (4), блок сравнения, выполнен в виде двухвходового второго дифференцирующего устройства (5). Первый выход компьютера соединен с первым входом первого дифференцирующего устройства, выход которого соединен со вторым входом компьютера и первым входом блока сравнения. На второй вход блока сравнения подключено регулируемое опорное напряжение. Выход блока сравнения соединен с третьим входом компьютера, отличающееся тем, что в него введены буферный блок, счетчик импульсов, пиковый детектор, блок сравнения. Выход блока сравнения соединен со входом буферного блока. Выход буферного блока соединен с первым входом счетчика импульсов, второй вход этого счетчика подключен ко второму выходу компьютера, а выход счетчика подключен к четвертому входу компьютера. Ко второму входу первого дифференцирующего устройства подключено регулируемое пороговое напряжение. Выход первого дифференцирующего устройства также подключен ко входу пикового детектора, выход которого подключен к пятому входу компьютера.

Кроме непосредственного получения зависимостей  $\rho=f(t)$  измерительный комплекс способен получать объективную оценку равновесности расплавов жаропрочных никелевых сплавов в виде коэффициента структурных изменений  $K_{\text{ипс}}$ . Методика заключается в следующем. Проводят штатный эксперимент с получение политерм удельного электросопротивления  $\rho$  изучаемого образца жаропрочного сплава на установке (1) (рис.2.28а). При этом сигналы (9), соответствующие значениям  $\rho(t)$  отображаются на одном из каналов многоканального дисплея компьютера (2), подают на вход первого дифференцирующего устройства (4). С его выхода снимают продифференцированные сигналы (10), которые, адекватно

значениям температурных зависимостей свойств расплава  $\rho(t)$ , отображают посредством второго канала многоканального дисплея компьютера (2) (рис.2.28б). Кроме того, продифференцированные сигналы (10) подают на вход пикового детектора (8), с выхода которого на вход компьютера (2) поступает электрический сигнал, уровень которого пропорционален текущему максимальному значению продифференцированных сигналов (10), т.е. первой производной  $(d\rho/dt)_{\max}$ . Параметры этого сигнала (14) запоминают в памяти компьютера (2). Опорное напряжение (пороговый уровень)  $15 U_4$  и  $16 U_5$  порс регулируемой от нуля до  $\pm U_{\max}$  величиной для каждого из дифференцирующих устройств (4) и (5), могут быть в соответствии с опытом, накопленным за некоторое количество экспериментов, либо регулируемы экспериментатором, либо установленной величиной. Одновременно продифференцированные сигналы (10) подают на вход второго дифференцирующего устройства (5), выходные сигналы (11) которого в виде второй производной  $\rho(t)$ , т.е.  $d^2\rho/d(t)^2$  (рис.2.28в) подают на буферный блок (6), который разнополярные выходные сигналы (11) преобразует в однополярные сигналы, и на третий канал многоканального дисплея компьютера (2). Выходной сигнал (12) счетчика (7), содержащий некоторое количество тактовых импульсов во временных "воротах", подают в компьютер (2). Однополярные выходные сигналы с выхода буферного блока (6) передним фронтом первого из них включают счет импульсов (13), подаваемых от внутреннего генератора тактовых импульсов компьютера (2), посредством счетчика импульсов (7), а задним фронтом последнего из них выключают счет импульсов (13) в диапазоне температур  $\Delta t = t_r - t_{\text{ан}}$  расплава между температурой гистерезиса  $t_r$  и аномальной  $t_{\text{ан}}$  температурой, фиксируют в памяти компьютера (2) количество импульсов, которое соответствует значению изменения величины измеряемого свойства образца расплава, т.е. его удельного электросопротивления  $\Delta\rho$  в вышеуказанном диапазоне температур  $\Delta t$  образца расплава. Кроме того, при этом визуальнo оценивают осциллограммы вышеуказанных каналов. Во время экспериментов выделяют штатные



характерные параметры на предполагаемых политермах удельного электросопротивления, в частности  $\rho$  при температурах ликвидуса  $t_L$ , гистерезиса  $t_g$ , аномалий  $t_{ан}$ , критической  $t_{кр}$ .

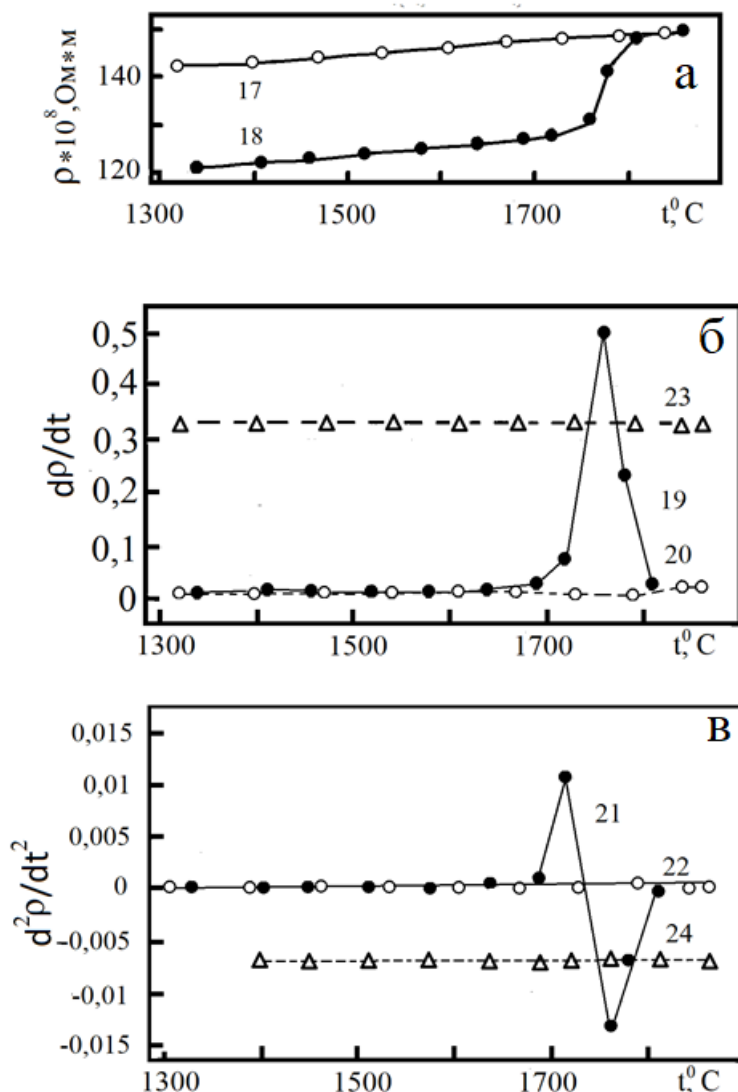


Рис. 2.28. Температурная зависимость (а), первая (б) и вторая (в) производные удельного электросопротивления  $\rho$  жаропрочного сплава ЖС36 (0,002 С).

Для примера на рисунке ХХХ приведены политермы удельного электросопротивления  $\Delta\rho$  при нагреве (17) и охлаждении (18) образца жаропрочного сплава ЖС36 (0,002 С), графики первой производной (10) при нагреве (19) и охлаждении (20), а также второй производной (11) при нагреве (21) и охлаждении (22). При этом могут быть использованы регулируемые пороги (23) и (24), отсекающие из анализа результатов значения

вышеотмеченных параметров (10) и (11), не представляющие интереса в конкретном эксперименте.

После достижения температуры гистерезиса  $t_r$  значения как первой (10), так и второй (11) производных становятся практически нулевыми, однако нагрев образца продолжают, как выше отмечено, для получения еще по меньшей мере трех значений  $\rho(t)$  вплоть до критической температуры  $t_{кр}$ , образца жаропрочного сплава. После этого, если значения величин первой (10) и второй (11) производных остаются нулевыми, пренебрежимо малыми или лежащими ниже пороговых значений (23) и (24), например, меньше 0,5 максимальной величины первой (10) и второй (11) производных, компьютер (2) автоматически начинает процесс охлаждения изучаемого образца жаропрочного сплава без участия экспериментатора. При этом дополнительной характеристикой динамики происходящих процессов может служить коэффициент интенсивности структурной перестройки  $K_{ипс} = \Delta\rho/\Delta t = \Delta\rho/\Delta t_{ип}$ . Величина  $\Delta\rho$  представляет собой разницу величин удельного электросопротивления  $\rho$  при аномальной температуре на температурных зависимостях  $\rho(t)$  нагрева и охлаждения, в том числе отношением  $\Delta\rho/\Delta t_{ип}$ . Величина  $\Delta t_{ип}$  - это значение температурного интервала между  $t_r$  и  $t_{ан}$ , т.е.  $\Delta t_{ип} = t_r - t_{ан}$ . Значение максимального отношения  $(\Delta\rho/\Delta t)_{max} = K_{ипсmax}$  характеризует интенсивность процессов установления равновесного и однородного состояния расплава. Косвенно это отражает и энерготраты, характеризующие процессы, происходящие при выплавке данного сплава. Таким образом, предложенная полезная модель позволяет получить значение  $K_{ипс}$  и расширить объем информации об изучаемом сплаве. По мере накопления опыта по групповому использованию сигналов, соответствующих значениям политерма  $\rho(t)$  одного из свойств расплава, совместно с сигналами, отражающими значения первой и второй производных, у экспериментатора появляется наглядная дополнительная

объективная информация о значениях и параметрах динамики политейм, в том числе, в количественной форме.

## Заключение и выводы по второй главе

1. Сразу же после плавления металлические расплавы не равновесны и имеют макрогомогенную, но микронеоднородную структуру, унаследованную от твердого состояния. Существуют нескольких основных моделей, описывающих структуру жидкого металла: квазигазовая, дырочная, квазикристаллическая, квазихимическая. Для описания структуры расплава более адекватными являются различные варианты квазикристаллической модели: расплав состоит из атомных микрогруппировок (кластеров), унаследовавших ближайшее окружение от твердого состояния. Составы, типы и размеры кластеров могут серьезно различаться в зависимости от химического состава.

2. Нагрев до определенных критических температур и/или длительная изотермическая выдержка приводят к структурным изменениям расплава. Это явление одновременно носит черты кинетического и термодинамического характера. Мировым научным сообществом ученых, специализирующимся на изучении структуры и свойств расплавов обоснована общая теория о происходящих в металлических жидкостях структурных изменениях - фазовый переход второго рода LLT, где жидкость одной плотности заменяется на жидкость другой плотности. Мнения о сущности структурных превращений на атомном уровне дискуссионны: изменение ближнего порядка, полиморфное превращение, растворение дисперсных фаз в дисперсионной среде, образование статистической структуры перегретых расплавов. Однако, наиболее вероятным являются структурные изменения расплавов, связанные с диссоциацией неравновесных атомных образований. По завершению процесса перестройки образуется равновесная металлическая жидкость, состоящая из атомных микрогруппировок, имеющих меньший радиус, межатомные расстояния или измененное координационное число. Сформированная структура является стабильной и не имеет обратной трансформации (не обратима).

3. На основании результатов изучения физических свойств металлических жидкостей разработаны:

- устройство для определения интенсивности структурной перестройки расплавов жаропрочных сплавов (Патент РФ № 157157);

- способ оценки равновесия металлических расплавов (Патент РФ № 2680984);

- устройство оценки равновесности металлических расплавов патент на полезную модель (RUS 182131).

4. Приведенные термодинамические доказательства структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов позволяют утверждать их соответствие фазовому переходу второго рода – LLT превращениям, сопровождающегося отсутствием тепловых эффектов и непрерывностью кинетики. Смена металлической жидкости одной плотности на расплав другой плотности подтверждается результатами экспериментов.

5. Адекватность выдвинутых представлений подтверждена моделированием зависимостей  $\rho(t)$  и  $\rho(\tau)$  жидких жаропрочных никелевых сплавов с позиций классической электронной теории проводимости Друде-Лоренца и теории почти свободных электронов Займана – Фабера. Результаты модельных расчетов имеют положительную сходимость с данными физического эксперимента.

6. После плавления жидкие жаропрочные никелевые сплавы состоят из нескольких типов атомных микрообразований на основе  $Ni_3(Al, Ti...)$ , MC и MN, унаследованных от избыточных фаз кристаллического состояния. Карбиды, нитриды и интерметаллиды после плавления жаропрочных никелевых сплавов вносят основной вклад в неравновесность металлической жидкости. Наличие ближнего порядка в расплавах жаропрочных никелевых сплавов подтверждается рентгеноструктурными исследованиями.

7. Предложенный способ моделирования позволил описать изменение среднего размера кластера сложнолегированной никелевой металлической жидкости в рамках зависимостей  $\rho(t)$  и  $\rho(\tau)$ . Повышение температуры нагрева

расплава и/или увеличение времени изотермической выдержки приводит к постепенному уменьшению размера кластера, а температуре завершения LLT структурных изменений расплава соответствует ненулевая величина размера атомных ассоциаций жидких жаропрочных никелевых сплавов, что также получило подтверждение результатами моделирования по методике Гаврилина И.В. Ни при временной, ни при температурной эволюции кластер полностью не распадается, поэтому в области анализа всегда сохраняется ближний порядок. Следовательно, структура расплавов жаропрочных никелевых сплавов после завершения структурных изменений состоит из моноатомной жидкости и кластеров, размером значительно меньше первоначального. Полный распад атомных ассоциаций и переход в квазигазовое состояние возможен в результате следующего более высокотемпературного перехода в районе температур парообразования.

8. Произошедшие структурные изменения необратимы, что объясняется их диффузионным механизмом и подтверждается явлением гистерезиса структурочувствительных физических свойств. Новое структурное состояние отличается стабильностью и микрооднородностью, что подтверждается отсутствием экстремумов на политермах охлаждения удельного электросопротивления.

### **Основной вывод по второй главе**

Построена математическая модель структурных изменений в неравновесных расплавах на основе никеля при нагреве и изотермической выдержке.

Сразу же после плавления жаропрочный никелевый расплав состоит из неравновесных атомных кластеров. Повышение температуры и/или времени изотермической выдержки приводит к разрушению исходных атомных ассоциаций, но не до нулевого размера. Гомогенное и микрооднородное состояние обеспечивается равномерным распределением атомов легирующих

элементов. Диффузионный распад исходных атомных ассоциаций не обратим. Полученная за счет температурного или временного воздействия структура остается неизменной вплоть до кристаллизации. Предложенная модель согласуется с определением структурных изменений расплавов: металлическая жидкость одной плотности заменяется на металлическую жидкость другой плотности.

Адекватность новой модели подтверждена моделированием политерм и изотерм удельного электросопротивления с позиций молекулярно-кинетической теории и теории электропроводимости. Дополнительное подтверждение получено расчетами по методике И.В.Гаврилина. Модель описывает поведение расплава с повышением температуры или времени изотермической выдержки. Область моделирования охватывает температурный диапазон от плавления до завершения структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов. Дальнейший нагрев вероятно приблизит структуру расплава ЖНС к квазигазовому состоянию.

### 3. О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

В работах [117, 126, 127, 156, 161, 205, 209, 192, 193, 198, 229, 230, 231] приводятся результаты исследований взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний различных металлических систем. Методически, эти исследования строятся на сопоставлении свойств расплавов, таких как кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, плотность, магнитная восприимчивость и других, с результатами дифференциального термического анализа (ДТА), отражающего процессы кристаллизации, а также с результатами исследования литых структур и механическими свойствами твердых образцов. Для сравнения используются образцы, различающиеся только температурой максимального нагрева расплава.

Известно [193, 230, 231, 234, 235, 237, 239, 240], кристаллизация металлических жидкостей происходит в условиях переохлаждения  $\Delta t$ , величины составляющей разницу между температурой равновесного ликвидуса при охлаждении и температурой реального начала затвердевания. Исследования, представленные в работах [100, 113, 127, 142, 159, 161, 163, 193, 230, 234, 236, 238, 239, 241-244] о физических свойствах жидких модельных сплавов: Al-Pb, Al-Co, Al-La, Al-Si, Al-Sn, Al-Sc, Al-In, Al-Mg, Pb-Bi, Pb-Te, Sn-Bi, Cu-Sn, Cr-Zr, Sn-Zn-Bi позволили сформулировать общий вывод – основное влияние структурных изменений металлических жидкостей при нагреве (LLT) заключается в увеличении величины переохлаждения при кристаллизации. Максимальная величина  $\Delta t$  достигается, если LLT – структурные изменения были полностью завершены нагревом расплава до определенных температур либо в процессе изотермических выдержек. В результате изменяется кинетика кристаллизации, что оказывает существенное влияние на образование твердых структур, и соответственно, механические свойства металлов и сплавов. Анализ результатов исследований модельных



сплавов позволил предложить объяснения происходящим LLT – структурным изменениям: после плавления жидкие сплавы состоят из атомных микрогруппировок, наследующих элементы структуры твердого металла перед плавлением, содержащие дефекты кристаллической решетки, неравномерное распределение составляющих элементов, избыточные вторичные выделения. Все эти факты вносят свой вклад в макрогомогенное, но микронеоднородное состояние металлической жидкости. В результате нагрева и/или длительной выдержки в жидком состоянии в расплавах происходят структурные изменения, в результате которых неравновесные неоднородные атомные микрогруппировки трансформируются в другое состояние, отличающееся меньшими размерами исходных кластеров и более равномерным распределением элементов по всему объему расплава. Эти факты подтверждаются уменьшением абсолютных значений плотности и кинематической вязкости, а также ростом значений удельного электросопротивления. В результате структурных превращения [100, 101, 126, 156] происходит изменение энергии межатомного взаимодействия внутри кластера. Процессы LLT – структурных изменений в зависимости от химического состава могут происходить одновременно во всем объеме расплава или постепенно в различных локальных областях. При последующем охлаждении высокотемпературное состояние расплава сохраняется и не претерпевает обратного перехода. Необратимость LLT – структурных изменений является наиболее важным событием и подтверждается гистерезисом физических свойств расплавов.

Результаты исследований наследственной взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний являются основой для научно обоснованных температурно-временных режимов выплавки металлических материалов, обеспечивающих повышение качества металлопродукции. Гипотеза о возможности улучшения структуры и свойств возникла не случайно. Существенно увеличившаяся величина переохлаждения свидетельствует о кристаллизации расплава, равновесное состояние которого

сохраняется перед затвердеванием. Отличительной особенностью такого металла является равномерное распределение по всему объему составляющих элементов.

На основании изучения структурных изменений расплавов путем исследований их физических свойств определяются температурные интервалы структурных изменений расплавов, индивидуально для каждого химического состава и металлургической предыстории. После изучения влияния максимальной температуры нагрева расплава на процессы кристаллизации методом ДТА и металлографического анализа структур и твердого металла окончательно обосновываются новые режимы выплавки. В промышленности эти технологии получили названия: программная термовременная обработка (ПТВО) или высокотемпературная обработка расплава (ВТОР), в зарубежных источниках встречаются названия "термообработка расплава" и "перегрев расплава". Технология состоит из нагрева расплава до температур завершения LLT структурных изменений, выдержке при этой температуре и разливке. Время нахождения металла в жидком состоянии, как правило, не превышает допустимого серийной выплавкой. Если плавильный агрегат не обладает необходимой мощностью, то продолжительность выплавки может увеличиваться. Описанная методика изучения взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний использована в частности при исследовании жаропрочных никелевых сплавов.

#### **Анализ влияния условий выплавки на кристаллизацию жаропрочных никелевых сплавов**

Известно [45], наиболее информативным и точным способом исследования влияния условий выплавки на кристаллизацию жаропрочных никелевых сплавов является метод дифференциального термического анализа. Исследования проводились на установке ВДТА 8МЗ, где охлаждение (нагревание) исследуемого образца проводилось в одних и тех же условиях с

эталоном – монокристаллом вольфрама, где отсутствуют какие-либо изменения в условиях эксперимента. Эксперимент заключается в нагревании и охлаждении образца и эталона, во время чего измерялись их температуры. В результате на кривой ДТА появляется пик, направление которого указывает, является ли реакция эндотермической или экзотермической. О характере превращений судят по виду простой кривой нагревания (охлаждения), а по дифференциальной кривой более точно определяют температуру превращения.

Методом ДТА изучалось влияние состояния расплавов, исследуемых жаропрочных никелевых сплавов на их кристаллизацию и температуры фазовых превращений [204, 205, 245-247]. ДТА-кривые охлаждения образцов сплавов ЖС36 и ЖС6У, предварительно нагретых в жидком состоянии до разных температур, приведены на рис. 3.1, 3.2.

Кривые ДТА сняты в режиме охлаждения и имеют вид характерный большинству жаропрочных сплавов на основе никеля. Очередность этапов кристаллизации следует читать с права на лево от  $t_L$  до  $t_{\text{solv}}$ , все перегибы на кривых – эндотермические процессы кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов. В соответствие с [204] их следует идентифицировать как:  $t_L$  – температура ликвидуса;  $t_{MC}$  - температуры начала образования карбидов типа MC;  $t_3$  – температура начала выделения эвтектики  $\gamma+\gamma'$ ;  $t_s$  – температура солидуса;  $t_{\text{solv}}$  – температура начала выделения  $\gamma'$ -фазы. Цифры у кривых – температура максимального нагрева расплава. Из приведенных результатов дифференциального термического анализа следует – температуры

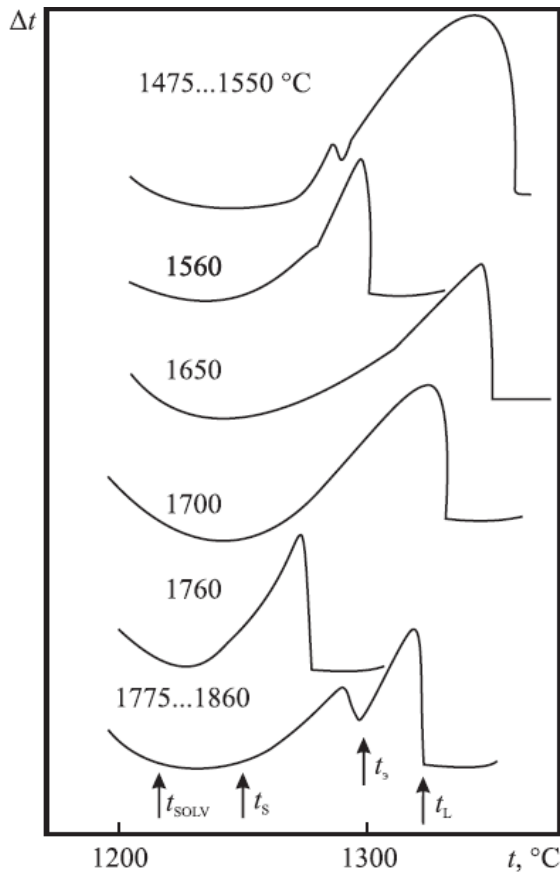


Рис. 3.1. Влияние температуры максимального нагрева расплава на вид ДТА-кривых кристаллизующегося сплава ЖС36.

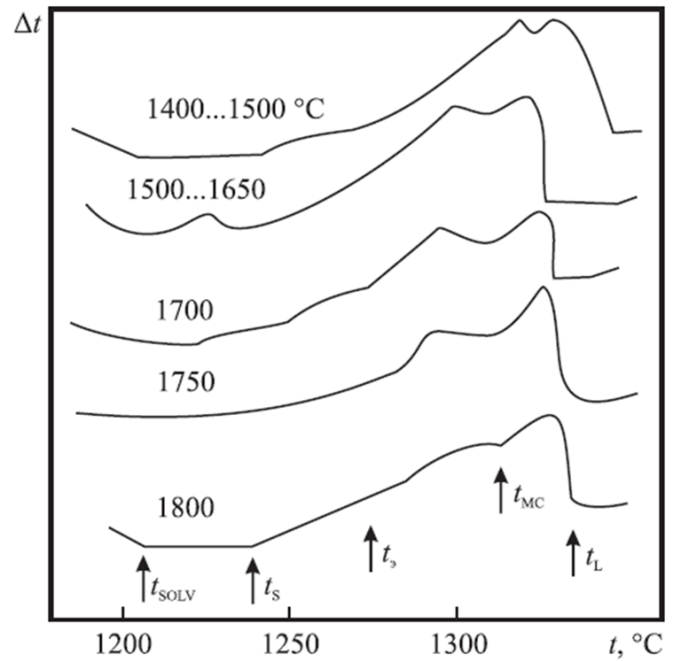


Рис. 3.2. Влияние температуры максимального нагрева расплава на вид ДТА-кривых кристаллизующегося сплава ЖС6У

фазовых превращений жаропрочных никелевых сплавов ЖС36 и ЖС6У под влиянием температуры максимального нагрева расплава изменяются не линейно (рис. 3.3, 3.4).

На рис. 3.3 представлены зависимости  $t_s$ ,  $t_3$ ,  $t_{MC}$ ,  $t_{SOLV}$  от температуры максимального нагрева расплава ( $t_{max}$ ) сплава ЖС36. Увеличение температуры максимального нагрева расплава до  $1520^\circ\text{C}$  не приводит к изменению температуры ликвидуса,  $t_L = 1360^\circ\text{C}$ . Повышение  $t_{max}$  до  $1550^\circ\text{C}$  понижает  $t_L$  до  $1325^\circ\text{C}$ , после чего значения  $t_L$  стабилизируются, но начиная с  $t_{max} = t_{ан} = 1650^\circ\text{C}$  происходит резкое понижение  $t_L$  до  $1260^\circ\text{C}$ , соответствующее  $t_{max} = t_{к} = 1760^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении температуры максимального нагрева расплава до  $1780^\circ\text{C}$  температура

ликвидуса резко увеличивается вновь до  $1325^{\circ}\text{C}$  и не изменяется при повышении  $t_{\text{max}}$ .

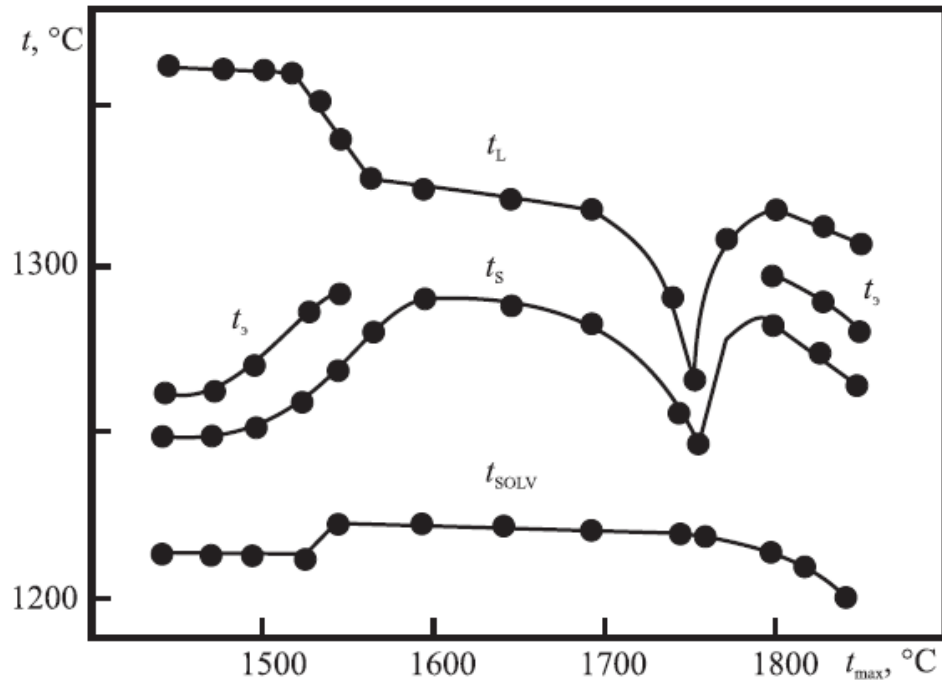


Рис. 3.3. Влияние температуры максимального нагрева расплава  $t_{\text{max}}$  на температуры фазовых превращений при кристаллизации сплава ЖС36.

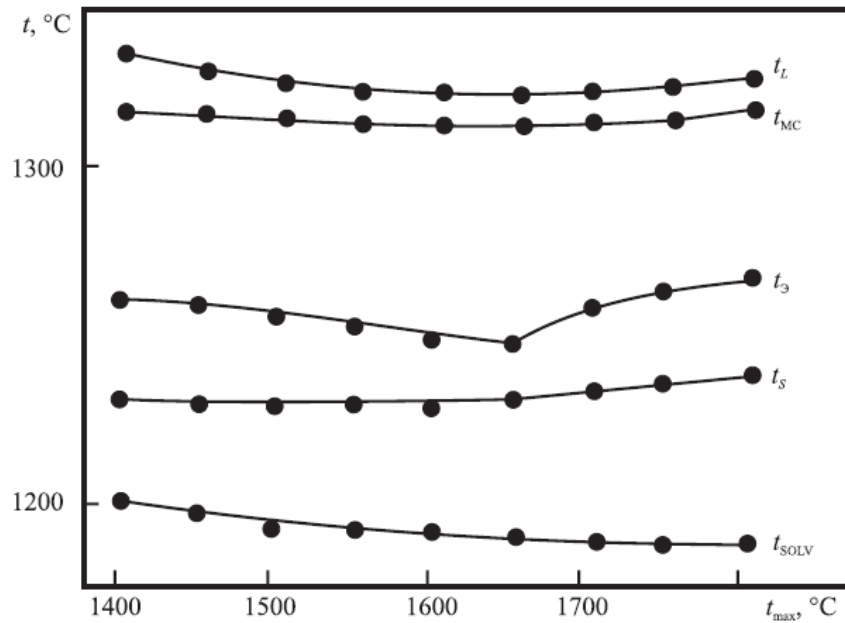


Рис. 3.4. Влияние температуры максимального нагрева расплава  $t_{\text{max}}$  на температуры фазовых превращений при кристаллизации сплава ЖС6У

С увеличением температуры нагрева расплава с 1450 до 1550 °С постепенно на 25 °С повышается температура начала выделения эвтектики ( $t_s$ ). После нагрева расплава в интервале температур (1550...1800) °С при кристаллизации на кривой ДТА температура эвтектической реакции не проявилась, но если расплав перегревали выше  $t_k$ , то на ДТА-кривой снова фиксировалась температура начала выделения эвтектики.

Температура солидуса не изменяется и равна 1250 °С, если расплав не был предварительно нагрет до 1525 °С. Увеличение  $t_{max}$  до 1600 °С приводит к повышению  $t_s$  до 1300 °С, далее в интервале температур максимального нагрева (1600...1650) °С температура солидуса остается постоянной и равна 1290 °С. Дальнейший нагрев расплава до  $t_{max} = t_{ан} = 1650$  °С вызывает резкое понижение  $t_s$  и при  $t_{max} = t_k = 1760$  °С температура солидуса достигает минимума 1250 °С. Нагрев расплава до 1760 °С приводит вновь к резкому повышению  $t_s$  до 1250 °С. Дальнейшее увеличение  $t_{max}$  понижает температуру солидуса.

Рассмотрим изменение величины переохлаждения и температур фазовых превращений при кристаллизации сплава ЖС36. Зависимость величины переохлаждения ( $\Delta t$ ) от максимальной температуры нагрева жидкого металла представлена на рис. 3.5.

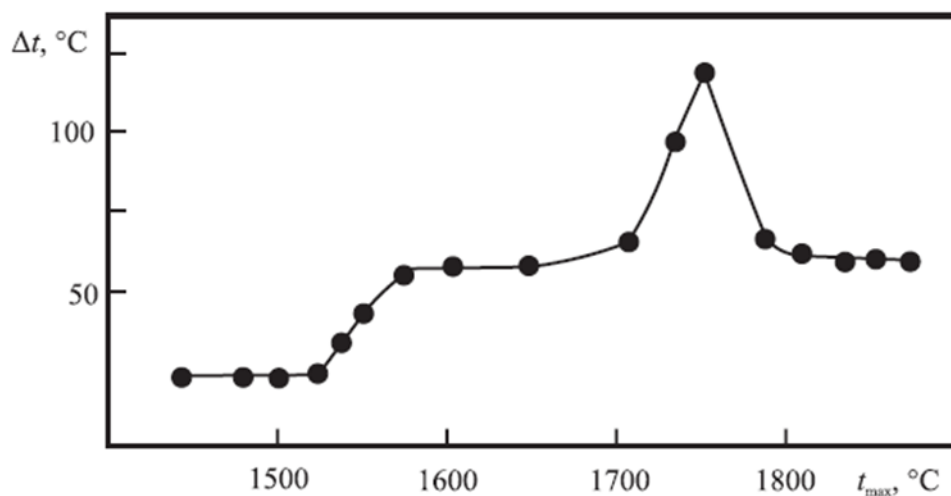


Рис. 3.5. Зависимость величины переохлаждения от температуры максимального нагрева расплава сплава ЖС36

Если расплав не нагревали выше  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , его переохлаждение составляет 25. При увеличении температуры выплавки до  $t_{\text{an}} = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  величина переохлаждения возрастает в 2 раза. С увеличением температуры нагрева жидкого металла до  $1760\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\Delta t$  плавно возрастает от 50 до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура, при нагреве до которой наблюдается максимальное переохлаждение расплава, совпадает с температурой  $t_k = 1760\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при которой заканчиваются LLT структурные изменения в расплаве для данного состава сплава. Выше этой температуры переохлаждение расплава резко уменьшается до величины  $(60\dots 65)\text{ }^{\circ}\text{C}$  и не изменяется, даже если расплав нагреть до  $1860\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Температура начала распада твердого раствора с образованием вторичной  $\gamma'$ -фазы (температура сольвуса) слабо зависит от температуры нагрева расплава. Нагрев выше  $1560\text{ }^{\circ}\text{C}$  обуславливает увеличение температуры сольвуса с  $1212$  до  $1225\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако после нагрева жидкого металла выше  $1760\text{ }^{\circ}\text{C}$   $t_{\text{solv}}$  постепенно снижается до исходных значений. Интервал кристаллизации ( $t_L \dots t_s$ ) сплава ЖС36 с увеличением температуры максимального нагрева расплава сужается со  $120$  до  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.6, а), и достигает минимума, если  $t_{\text{max}} = t_k$ . При дальнейшем повышении  $t_{\text{max}}$  этот интервал вновь расширяется.

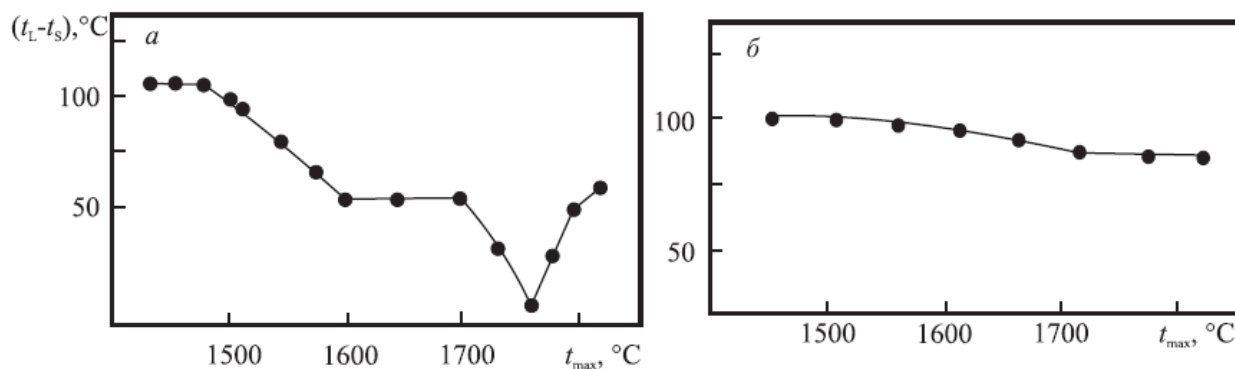


Рис. 3.6. Зависимость температурного интервала кристаллизации от температуры максимального нагрева расплава. а – ЖС36; б – ЖС6У

Следует заметить - при температуре максимального нагрева расплава, соответствующей температуре конца превращений в жидком состоянии, фиксируются: максимум переохлаждения, наиболее низкие значения температур ликвидуса и солидуса и минимальный интервал кристаллизации.

Рассмотрим влияние температуры нагрева расплава на изменение величину переохлаждения и температуру фазовых превращений при кристаллизации сплава ЖС6У (см. рис. 3.4). Повышение температуры нагрева расплава практически не изменяет его переохлаждения ( $\Delta t$ ) при кристаллизации. Вместе с тем увеличение температуры нагрева расплава постепенно сужает интервал кристаллизации за счет некоторого повышения температуры солидуса (рис. 3.6). При нагреве расплава до  $t_k = 1700$  °С фиксируется минимальный интервал кристаллизации. Дальнейшее повышение температуры максимального нагрева расплава уже не изменяет его. Также после нагрева до этой температуры повышается температура начала образования эвтектики, а температура начала выделения карбидов максимально приближена к  $t_L$ .

Отсутствие экстремального характера изменения параметров кристаллизации сплава ЖС6У объясняется тем, что сплав изначально хорошо подготовлен по химическому и фазовому составу, что внесло меньше причин возникновения неравновесного состояния расплава.

Таким образом, на кристаллизацию изучаемых жаропрочных никелевых сплавов влияет структурное состояние расплава. При нагреве расплава до температур завершения LLТ структурных изменений достигается наибольшая величина переохлаждения, снижается температура ликвидуса, фиксируется минимальный температурный интервал кристаллизации, возрастают температуры выделения карбидов и эвтектик, а также температура начала выделения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы.

Нагрев расплава выше температуры конца превращений вновь приводит к расширению температурного интервала кристаллизации за счет резкого повышения температуры ликвидуса и понижения  $t_{\text{solv}}$ .



Известно [25] переохлаждение — это разность между температурами равновесной и фактической кристаллизации. Чем больше степень переохлаждения  $\Delta t$ , тем больше разность свободных энергий  $\Delta G$  между жидкой и твердой фазами и меньше температурный интервал кристаллизации. Зародыши, размером больше критического — центры кристаллизации, способные увеличиваться в размерах путем присоединения к себе атомов из расплава формируются из атомных скоплений — фазовых флуктуаций. Если принять, что зародыш имеет форму куба с ребром  $A$ , то его критический размер, способный к росту, определяется:  $A_{кр} = 4\sigma/\Delta G$ . Таким образом, чем больше переохлаждение, тем ниже температура кристаллизации, тем больше разность свободных энергий, следовательно, тем меньше требуется критический размер зародыша для начала кристаллизации и тем больше образуется центров кристаллизации.

Кристаллизация расплавов ЖНС, претерпевших структурные изменения в жидком состоянии происходит в существенно меньшем температурном диапазоне, при более низких температурах и по результатам ДТА не создает условий для возникновения эвтектик МС, МВ и  $(\gamma + \gamma')$ .

Перечисленные факты подтверждают вывод — нагрев расплава ЖНС до  $t_k$  переводит его в гомогенное микрооднородное, равновесное состояние. Для кристаллизации наиболее равновесного расплава требуется наибольшее переохлаждение и, соответственно, наименьшая температура ликвидуса и самый узкий интервал кристаллизации. Дальнейший перегрев расплава приводит к ухудшению достигнутых результатов.

Позже подобные выводы в результате изучения влияния максимальной температуры нагрева расплава жаропрочных никелевых сплавов получены в работах других исследователей. Так в [248] отмечается — перегрев расплава жаропрочного никелевого сплава марки DZ125 приводит к нелинейным изменениям температуры солидус и температурного интервала кристаллизации,  $t_s$  увеличивается от 1500 °С до 1680 °С, а точка "поворота" составляет 1650 °С, при которой температура начала затвердевания и интервал

затвердевания минимальны. Авторы [51] констатируют увеличение величины переохлаждения с повышением максимальной температуры нагрева расплава жаропрочного никелевого сплава третьего поколения. Так же максимальное переохлаждение и минимальный температурный интервал кристаллизации фиксируется у жаропрочных сплавов ЖС32 и ЖС36 при определенной максимальной температуре нагрева расплава в [249].

Результатом измерения величины переохлаждения жаропрочных никелевых сплавов является ее тенденция к увеличению с ростом температуры максимального нагрева расплава, причем наибольшее значение величина  $\Delta t$  приобретает, если расплав нагрет до температуры завершения LLT структурных изменений. Вместе с этим постоянно уменьшается температурный диапазон кристаллизации и повышалось количество центров зарождения. Перегрев расплава выше  $t_k$  приводит к нежелательным последствиям – величина переохлаждения вновь уменьшается. Следует заметить – скорости охлаждения в экспериментах по дифференциальному термическому анализу исследуемых образцов жаропрочных никелевых сплавов сохранялись постоянными и не могли оказать влияние на характер исследуемых параметров.

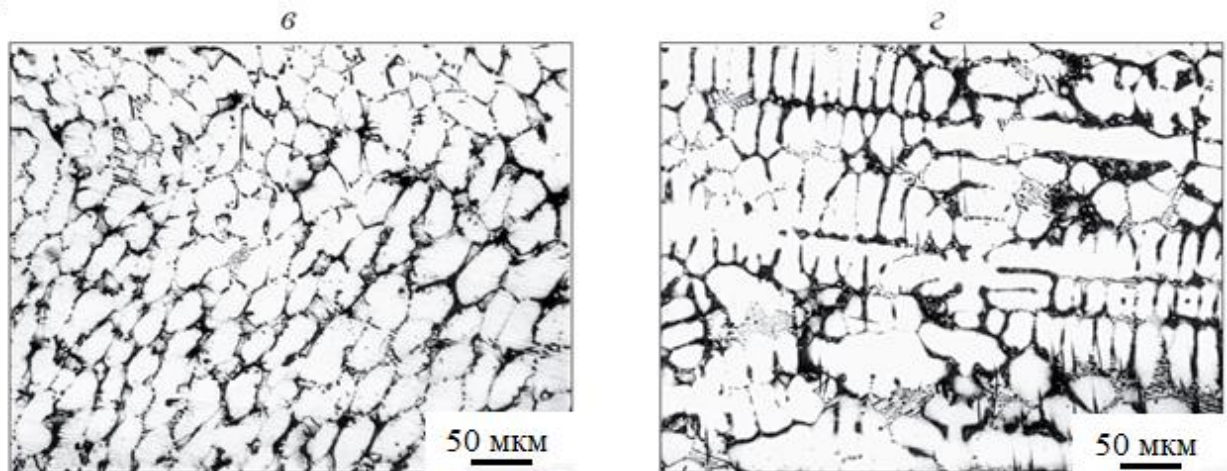
Таким образом, нагрев до  $t_k$  является минимальным и достаточным для достижения расплавом ЖНС равновесного состояния, что способствует формированию оптимальной структуры твердого металла.

Термическое равновесие – такое состояние термодинамической системы, при котором во всех ее частях температура одинакова. У расплавов жаропрочных никелевых сплавов нет условий для прерывания равновесного состояния, достигнутого в результате LLT структурных изменений, выхода из равновесия и организации фронта кристаллизации, для чего термодинамической системой оставлен весьма узкий температурный интервал. Следует добавить – расплав ЖНС после LLT структурных изменений состоит из кластерных остовов примерно одинакового размера. Основное свойство такой структуры - равномерное распределение атомов

легирующих элементов по объему расплава. Замедление теплового движения атомов при понижении температуры расплава ЖНС приводит к началу кристаллизации. Влияние температуры максимального нагрева расплава, превышающего завершение LLT структурных изменений, кроме увеличения величины переохлаждения, заключается в значительном повышении количества центров зарождения. Авторы [56, 57], исследуя поликристаллические отливки из жаропрочных никелевых сплавов Inonel Alloy 718 и DZ125 делают вывод о стократном измельчении зерна. Расчеты на примере сплава ЖС6У, приведенные во второй главе, указывают – возможное увеличение центров зарождения до 250 раз.

### **Влияние температуры нагрева расплава на структуру и свойства жаропрочных никелевых сплавов**

Для определения влияния температуры максимального нагрева расплава на структуру твердого металла проведены металлографические исследования образцов изучаемых сплавов, выплавленных по различным режимам [250-251]. При увеличениях в 50...400 раз в структурах сплавов ЖС36, ЖС6У и ЭП539Л различаются (рис. 3.7...3.10) дендриты  $\gamma$ -твердого раствора на основе Ni, карбиды MC, бориды MB, эвтектики ( $\gamma + \gamma'$ ) и/или (MC + MB).



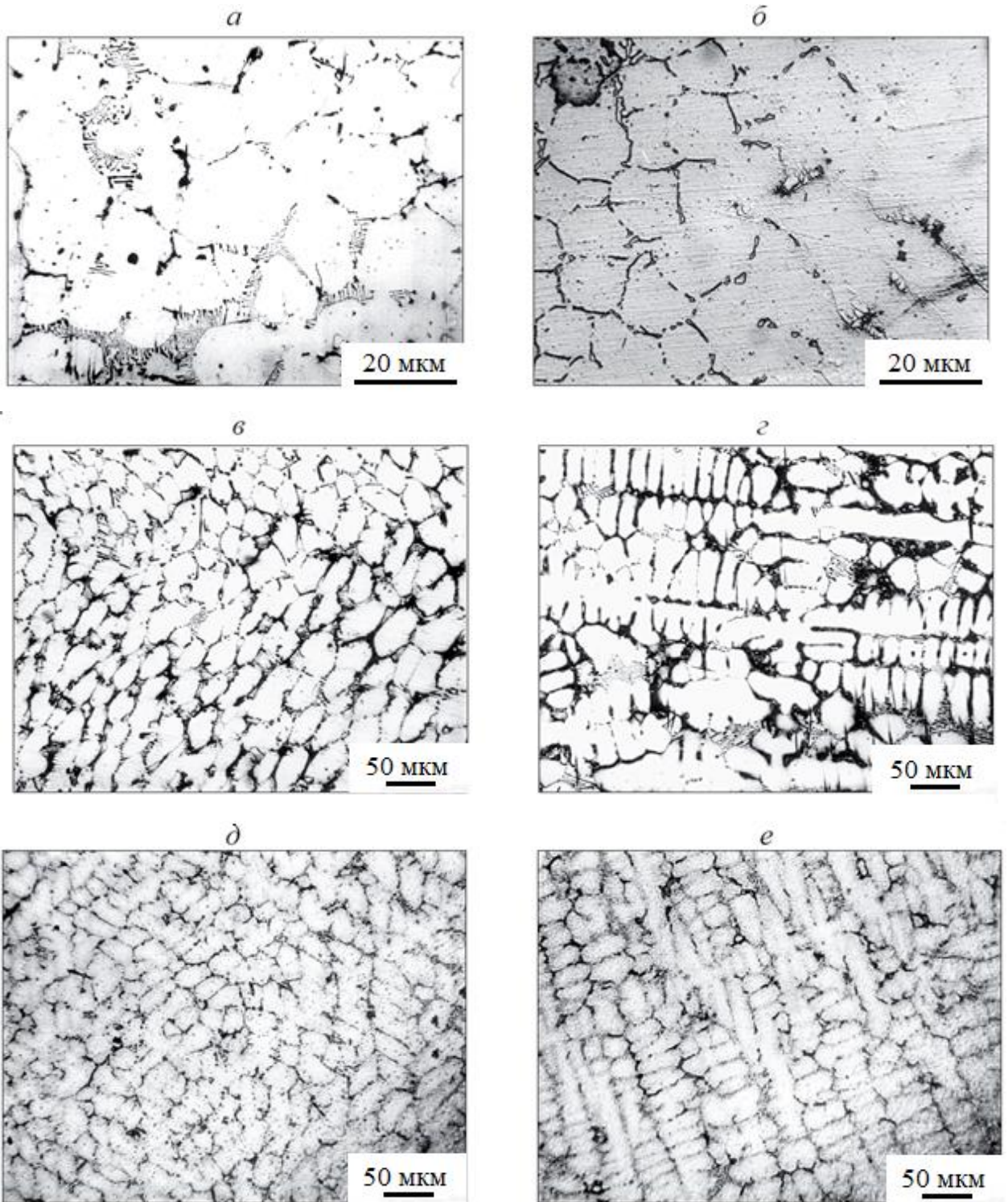


Рис. 3.7. Дендритные структуры изучаемых жаропрочных сплавов. Выплавка с нагревом: а – ЭП539Л, до 1600 °С; б - ЭП539Л, 1750 °С; в – ЖС6У, до 1600 °С; г ЖС6У – до 1700 °С; д - ЖС36, до 1600 °С; е – ЖС36 – до 1760 °С

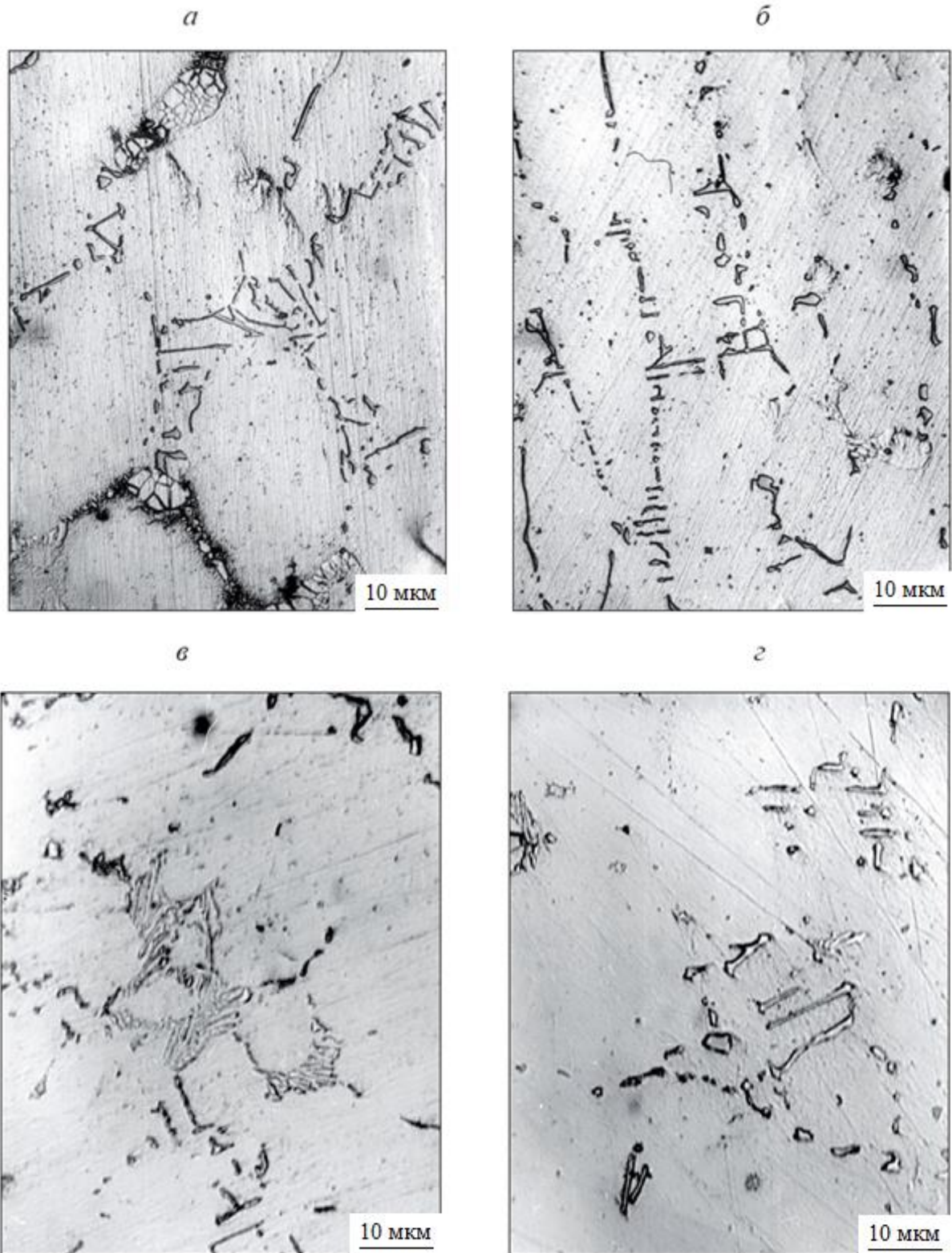


Рис. 3.8. Морфология карбидных выделений в структурах изучаемых жаропрочных сплавов. Выплавка с нагревом: а – ЖС6У, до 1600 °С; б – ЖС6У– до 1700 °С; в – ЭП539Л, до 1600 °С; г – ЭП539Л, до 1750 °С,

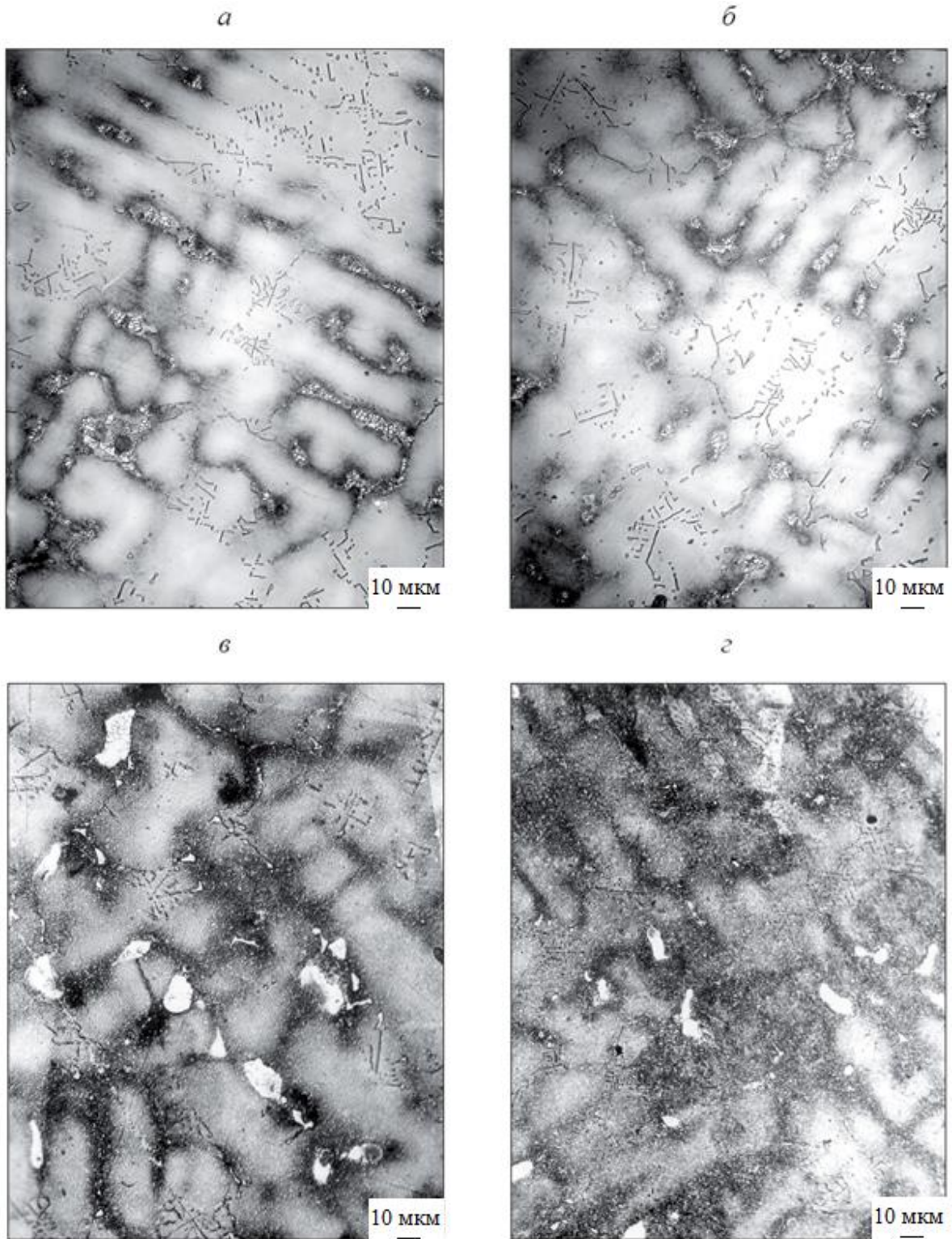


Рис. 3.9. Морфология эвтектик в структурах исследуемых жаропрочных сплавов. Выплавка с нагревом: а – ЖС36, до 1600 °С; б – до ЖС36 1760 °С; в – ЖС6У, до 1600 °С; г – ЖС6У до 1700 °С;

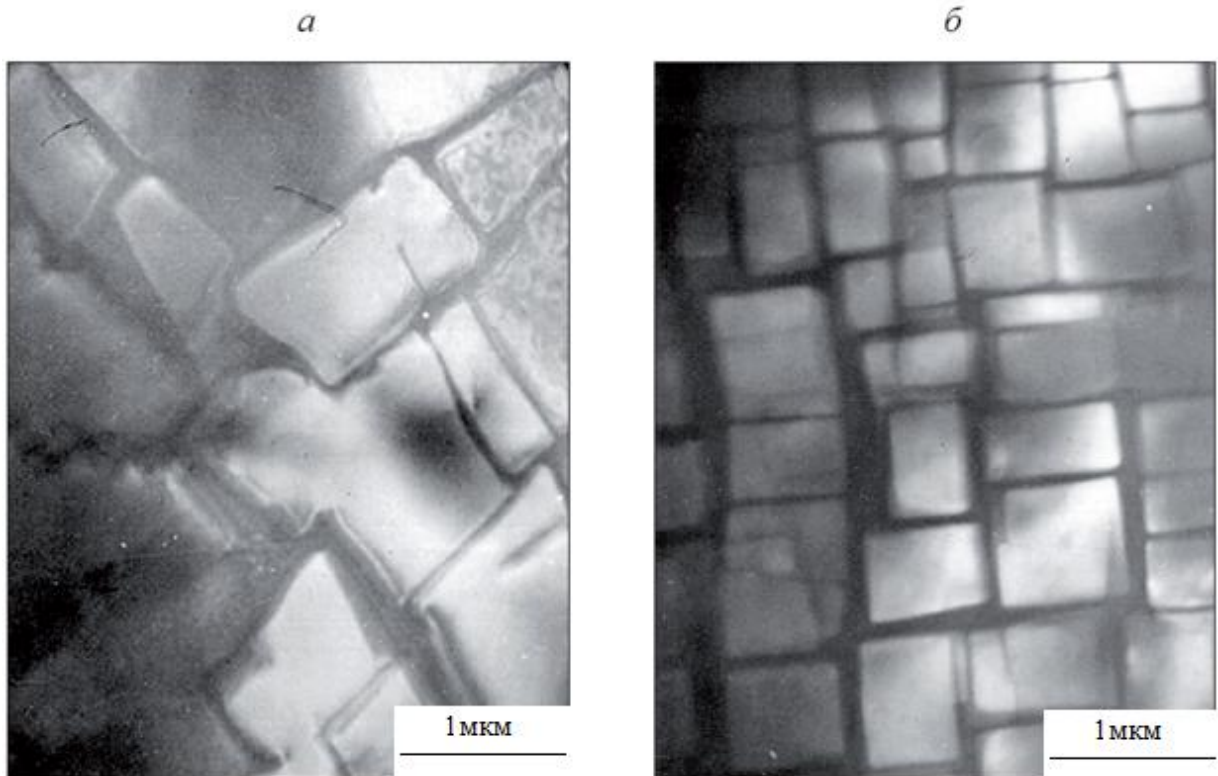


Рис. 3.10. Морфология выделения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в структуре сплава ЖС6У. Выплавка с нагревом: а – до 1600 °С; б – до 1700 °С,

Карбиды, бориды и эвтектика во всех сплавах располагаются преимущественно в междендритном пространстве. Карбиды имеют либо шрифтовую, либо глобулярную структуру, бориды выделяются в виде изолированных полиэдрических частиц,  $(\gamma + \gamma')$ -эвтектика имеет глобулярную морфологию,  $(MC + MB)$ -эвтектика, которая обнаружена только в сплаве ЭП539Л – веерообразную. При увеличениях порядка 10000 раз различается основная упрочняющая  $\gamma'$ -фаза (см. рис. 3.10) кубоидной морфологии двух типов – мелкодисперсная в осях дендритов и крупнодисперсная в междендритном пространстве [4, 40, 42, 253-256].

При изучении влияния максимальной температуры нагрева расплава на структуру образцов жаропрочного никелевого сплава ЖС36 скорости нагрева и охлаждения были постоянными и составляли 10 °С/мин. Термограммы режимов выплавки образцов представлены на рис. 3.11.

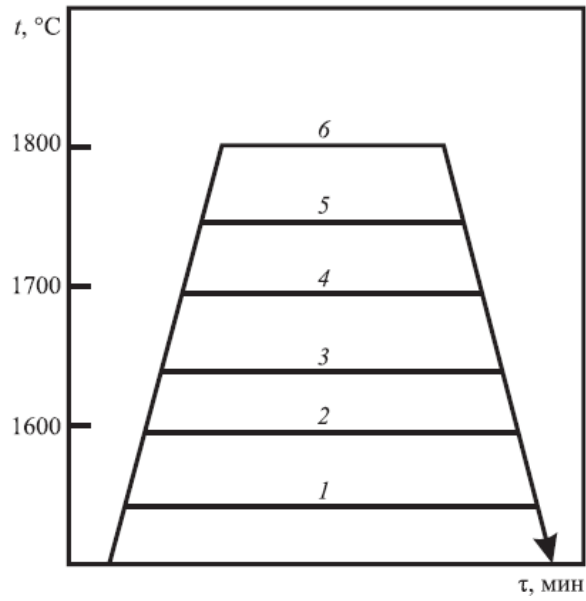


Рис. 3.11. Термограммы режимов выплавки образцов сплава ЖС36.  
Цифры у графиков – номера режимов выплавки

Данные о расстоянии между вторичными осями дендритов ( $d_{II}$ ), объемном количестве эвтектики ( $\gamma_3'$ ), а также размерах колоний эвтектики ( $l_3$ ) сплава ЖС36 приведены на рис. 3.12.

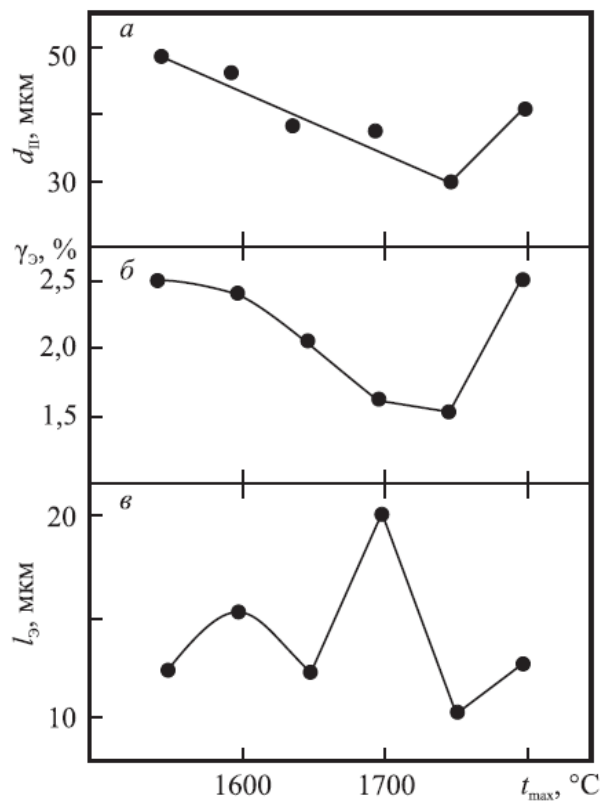




Рис. 3.12. Влияние температуры максимального нагрева расплава на количественные показатели кристаллической структуры образцов сплава ЖС36: а –  $d_{II}$  – расстояние между вторичными осями дендритов; б –  $\gamma_{\Sigma}$  – количество эвтектики  $\gamma + \gamma'$ ; в –  $l_{\Sigma}$  – средний размер колоний эвтектики  $\gamma + \gamma'$

С повышением температуры нагрева расплава уменьшается расстояние между вторичными осями дендритов  $d_{II}$  (см. рис. 3.7, а, б и 3.12, а). Причем минимума  $d_{II}$  достигает при нагреве расплава до температуры  $t_k$ . Перегрев расплава до температуры выше  $t_k$  вновь приводит к росту  $d_{II}$ . Аналогичные результаты для сплава ЭП539Л получены в [251].

Количество эвтектики ( $\gamma + \gamma'$ ) с увеличением температуры максимального нагрева расплава понижается и достигает минимального значения, если расплав был нагрет до  $t_k$  (рис. 3.10, а, б и 3.13, б). Нагрев расплава выше температуры завершения LLТ изменений снова приводит к увеличению количества эвтектики.

На рис. 3.12, в представлена зависимость среднего размера колоний  $\gamma + \gamma'$  в кристаллическом состоянии от температуры максимального нагрева расплава. С увеличением температуры нагрева расплава средний размер колоний сначала увеличивается, а затем, при температуре  $t_k$  наблюдается резкое их уменьшение. Дальнейшее повышение температуры нагрева расплава выше  $t_k$  вновь приводит к увеличению размеров колоний  $\gamma + \gamma'$ .

Таким образом, увеличение температуры максимального нагрева расплава сплава ЖС36 приводит к уменьшению расстояния между вторичными осями дендритов, понижению количества эвтектики, уменьшению размеров ее выделений.

Наиболее благоприятная структура формируется, если расплав был нагрет до температуры конца превращений в жидком состоянии. Нагрев расплава выше этой температуры приводит к формированию менее благоприятной структуры.

В целях изучения влияния температуры максимального нагрева расплава на структуру и свойства сплава ЖС6У проведена серия опытных

плавков в установке УППФ-3. Скорости нагрева и охлаждения были постоянными (рис. 3.13).

Влияние температуры нагрева расплава на характеристики структуры и свойства твердого металла показано на рис. 3.14. Повышение температуры нагрева расплава приводит к некоторому уменьшению расстояния между вторичными осями дендритов ( $d_{II}$ ) (рис. 3.8, в, г), а также количества карбидов и карбоборидов эвтектического происхождения ( $K$ ), возрастанию микротвердости матрицы ( $H_{\mu}$ ). Наибольший эффект изменения структуры достигается при нагреве до  $t_k = 1700$  °С.

Одновременно с уменьшением количества карбидов и карбоборидов эвтектического происхождения существенно изменяется их морфология (рис. 3.9, а, б). В образцах сплава, выплавленных по традиционной технологии, присутствующие карбидные колонии имеют вид типа «китайские иероглифы». Вследствие неблагоприятной формы и низкой термической стабильности они являются концентраторами напряжений в сплаве и снижают его механические характеристики [257-265].

Нагрев расплава выше температур структурных LLT превращений приводит к полному исчезновению колоний типа "китайские иероглифы", формируются одиночные карбиды полиэдрической формы. Это связано с понижением температуры начала кристаллизации и приближением ее к температурному интервалу выделения карбидов типа MC, которые в этом случае формируются и растут в нестесненных условиях.

Основным упрочнителем сплава ЖС6У является мелкодисперсная вторичная  $\gamma'$ -фаза. Установлено - нагрев расплава в ходе плавки до температур структурных изменений приводит к повышению объемной доли  $\gamma'$ -фазы в твердом металле с 57 до 60 об. %, формированию частиц благоприятной морфологии (см. рис. 3.10), что способствует фазовой стабильности  $\gamma$ -фазы при рабочих температурах (до 1000...1050) °С.

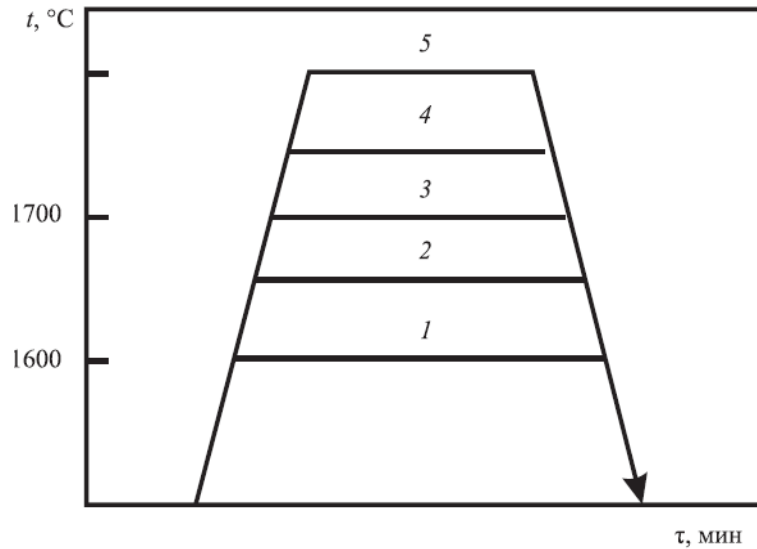


Рис. 3.13. Термограммы опытно-промышленных плавки сплава ЖС6У. Цифры у кривых – номера режимов выплавки

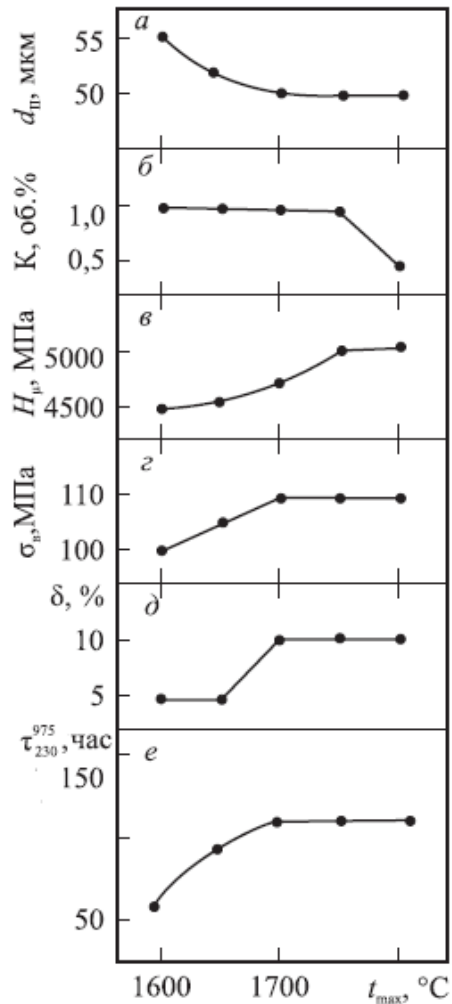


Рис. 3.14. Влияние температуры максимального нагрева расплава  $t_{max}$  на количественные показатели структуры сплава ЖС6У. а –  $d_{II}$  – расстояние между вторичными осями дендритов; б –  $K$  – количество карбидов; в –  $H_{\mu}$  – микротвердость матрицы; г –  $\sigma_B$  – предел прочности на разрыв; д –  $\delta$  – относительное удлинение; е –  $\tau_{230}^{975}$  – жаропрочность (стойкость к ползучести)

Установлена корреляция механических свойств и структуры сплава ЖС6У с температурным режимом их выплавки. Нагрев расплава до  $t_k$ , формируя оптимальную структуру отливки, при неизменном химическом составе приводит к возрастанию предела прочности  $\sigma_B$  на 10%, относительного удлинения  $\delta$  в 2 раза, сопротивление ползучести сплава при температуре 975 °С и нагрузке 23 кг/мм<sup>2</sup> возросло в 2 раза (рис. 3.14).

Термограммы режимов выплавки образцов, используемых для изучения влияния температуры максимального нагрева расплава на кристаллическую структуру и свойства сплава ЭП539Л, представлены на рис. 3.15.

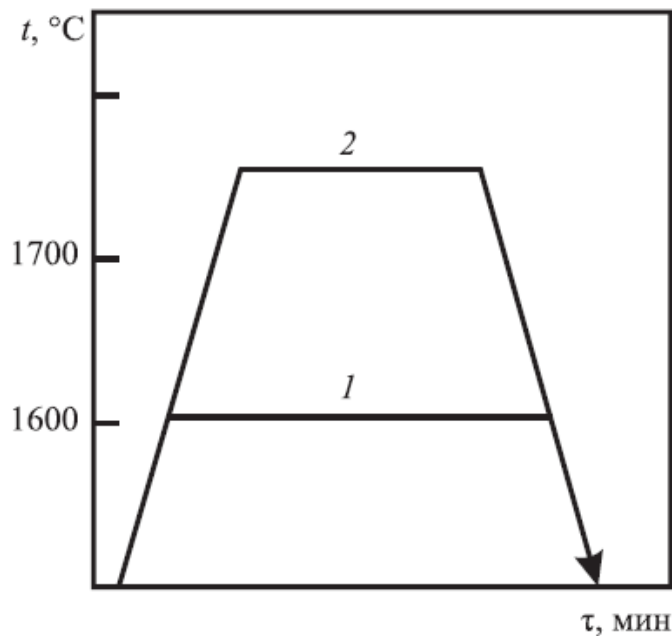


Рис. 3.15. Термограммы режимов выплавки образцов сплава ЭП539Л:  
1 – серийная технология выплавки, 2 – высокотемпературная обработка расплава

Структура образца, выплавленного по серийной технологии, дендритная со слабо развитыми осями первого и второго порядка (рис. 3.7, д). Изолированные карбиды, в основном, глобулярные, встречаются и отдельные выделения иглообразной формы (рис. 3.8, в). Веерообразные колонии карбоборидной эвтектики слабо развиты и имеют сравнительно небольшие размеры (рис. 3.8, в). Данные о количестве изолированных карбидов (К, об.%) и карбоборидной эвтектики (КБЭ об.%), в общем количестве этих фаз (КБ

об.%), микротвердости в осях дендритов ( $H_{оси}$ ) и микротвердости междендритного пространства ( $H_{меж}$ ) приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Влияние температуры нагрева расплава на кристаллическую структуру образцов сплава ЭП539Л

Условия получения образцов	а, мкм	К, об.%	БЭ, об.%	Б, об.%	Носи, МПа	Нмеж,	L,
Переplав по серийной технологии	52	1,4	1,4	2,8	4680	5380	1,15
Переplав с нагревом до $t_k$	49	2,4	2,5	5,1	4340	4900	1,12

Выполнен дифференциальный термический анализ в режиме нагрева образцов (рис. 3.16.).

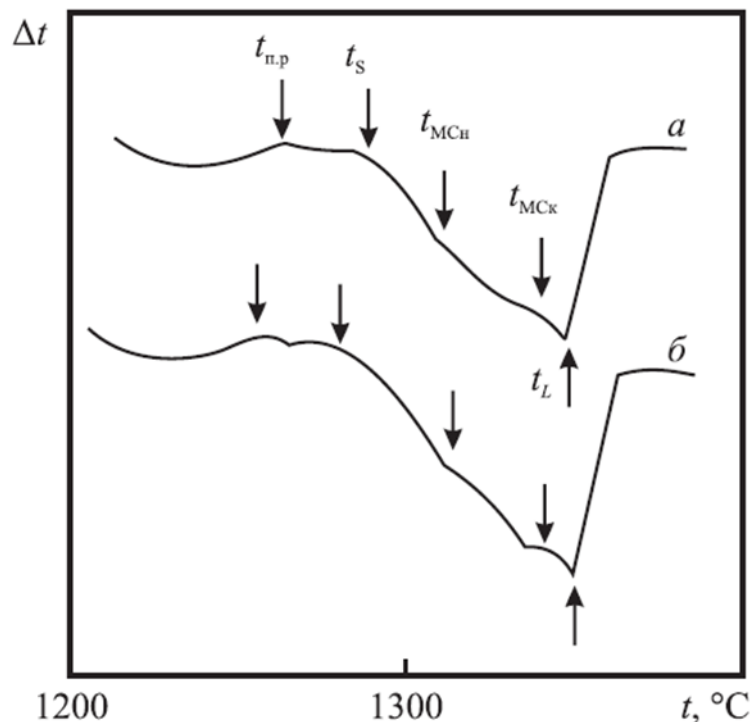


Рис. 3.16. ДТА-кривые нагрева образцов сплава ЭП539Л: а – серийная технология, б – опытная:  $t_{п.р}$  – температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы;  $t_s$  – температура солидуса;  $t_{МСн}$  – температура начала растворения карбидов МС;  $t_{МСк}$  – температура конца растворения карбидов  $t_L$  – температура ликвидуса

Анализ ДТА-кривых позволил выделить температуру полного растворения вторичной  $\gamma'$ -фазы ( $t_{п.р.}$ ), температуру солидуса ( $t_s$ ), температуры начала ( $t_{МСн}$ ) и окончания растворения карбидов ( $t_{МСк}$ ), температуру ликвидуса ( $t_L$ ) [246]. В табл. 3.2 приведены сравнительные результаты расшифровки ДТА-кривых изученных образцов.

Таблица 3.2

Влияние условий выплавки образцов сплава ЭП539Л на температуры фазовых переходов

Режим выплавки	$t_{п.р.}$ , °C	$t_s$ , °C	$t_{МСн}$ , °C	$t_{МСк}$ , °C	$t_L$ , °C
Выплавка по серийной технологии	1240	1270	1290	1315	1330
Выплавка с нагревом до $t_k$	1240	1270	1300	1320	1330

Анализ полученных результатов позволил сделать следующий вывод – повышение температуры максимального нагрева расплава до  $t_k$  сопровождается повышением  $t_{МСн}$  и  $t_{МСк}$ , однако интервал  $t_{МСн}-t_{МСк}$  уменьшается.

Исследования жаропрочных сплавов ЖС36, ЖС6У и ЭП539Л на основе никеля показывают - нагрев их расплавов до температур превращений в жидком состоянии приводит к увеличению переохлаждения, сужению интервала кристаллизации, повышению температур выделения избыточных фаз, оптимизации структур и повышению механических свойств сплавов.

Положительное влияние нагрева расплава до температур окончания LLT структурных изменений на структуру и свойства жаропрочных никелевых сплавов в литом состоянии отмечается и в работах других исследователей. Получение морфологически более благоприятной структуры в целом сообщается в [49-65, 127, 205]. О повышении однородности структуры и снижении ликвации легирующих элементов говорится в [49-64]. О повышении

регулярности основной упрочняющей фазы сообщается в [60, 266]. Улучшение регулярности дендритов отмечено в [50, 80, 267]. Изменение морфологии карбидов MC со шрифтовой на глобулярную полиэдрическую подтверждено в [58, 62, 63, 80, 266, 267, 268]. Понижение среднего размера колоний  $\gamma + \gamma'$  и их полное исчезновение указывается в [50, 267]. Авторы [52, 58] наблюдали снижение количества ТПУ-фаз. При изучении монокристаллических образцов выявлено снижение разориентации блоков [64, 266]. Исследование поликристаллических образцов позволило установить повышение количества зерен за счет измельчения их размеров и снижение пористости отливок [56, 57]. Большинство авторов отмечают существенное улучшение служебных свойств и фазовой стабильности [49, 51, 57, 59, 61, 63, 205, 229, 230].

Дальнейший нагрев расплавов жаропрочных никелевых сплавов выше  $t_k$  и/или значительное увеличение изотермической выдержки является неблагоприятным для свойств ЖНС [50, 58, 61, 229].

### **Влияние LLT структурных изменений расплавов на структурно-фазовую стабильность жаропрочных никелевых сплавов**

Известно [4, 21, 22, 40, 253] формирование оптимальной структуры и свойств в процессе получения изделий из жаропрочных никелевых сплавов и его термической обработки является важнейшей, но не финальной задачей. Гетерофазная структура сплавов является одним из основных факторов, обеспечивающих их жаропрочность. Изделия эксплуатируются при повышенных температурах и растягивающих усилиях длительное время. В этих условиях необходимо сохранить первоначальный комплекс свойств и, соответственно, оптимальную структуру на продолжительный период времени, который определяет срок эксплуатации изделий. Но, как свидетельствуют многочисленные источники, в период эксплуатации структура жаропрочных никелевых сплавов стремится к разупрочнению, а

свойства к ухудшению. Идеальная морфология структуры не гарантирует стабильность структурных и фазовых составляющих.

Структурно-фазовая стабильность жаропрочных никелевых сплавов — это их способность сохранять состояние равновесия (химического и фазового) под воздействиями внешних нагрузок (тепловых, механических, химических). Выход из равновесия — это начало развития диффузионных перемещений легирующих элементов между структурными (зерна, границы зерен, дендриты и междендритное пространство) и фазовыми (матрица и вторичные фазы) составляющими. В результате матрица и упрочняющие фазы обедняются легирующими элементами, ушедшими на образование охрупчивающих фаз, и разупрочненная структура становится причиной ухудшения служебных свойств. Происходит деградация структуры.

Одной из причин нестабильности структурно-фазового состояния гетерофазного поликристаллического материала является наличие в нем границ зерен и фаз, обладающих избыточной поверхностной энергией, на которых скапливаются поверхностно-активные элементы. Поэтому как в равновесном, так и в неравновесном состояниях материала существуют зоны химической неоднородности, в которых локальная концентрация содержащихся в материале в малых (порядка тысячных долей массовых процентов) количествах элементов может достигать десятков процентов. Естественное стремление системы перейти в более стабильное состояние может с течением времени привести к изменению структуры и, следовательно, свойств материала, что может привести к его разрушению. Решение задачи повышения структурной стабильности такого материала связано в первую очередь с поиском способов дополнительного упрочнения и стабилизации структурных и фазовых составляющих [269, 270]. Поэтому производственная технология должна создавать условия для формирования равновесной и, соответственно, стабильной структуры твердого металла из равновесного расплава, прошедшего LLT структурные изменения.



Традиционный метод оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов включает анализ структуры и свойств образцов, подвергнутых воздействиям, имитирующие эксплуатационные. Кроме того, в качестве индикатора структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов используется температура растворения основной упрочняющей  $\gamma'$  – фазы. Подробней этот вопрос рассмотрен в пятой главе.

Для выявления влияния LLT структурных изменений расплава на структурно-фазовую стабильность жаропрочных никелевых композиций образцы сплавов ЭП539Л и ЖС6У, выплавленные по двум разным режимам, были подвергнуты длительным изотермическим выдержкам при температурах эксплуатации. Качественная оценка изменения твердых структур проводилась методами качественной металлографии с применением оптической и электронной микроскопии. Результаты представлены на рисунках 3.17...3.21.

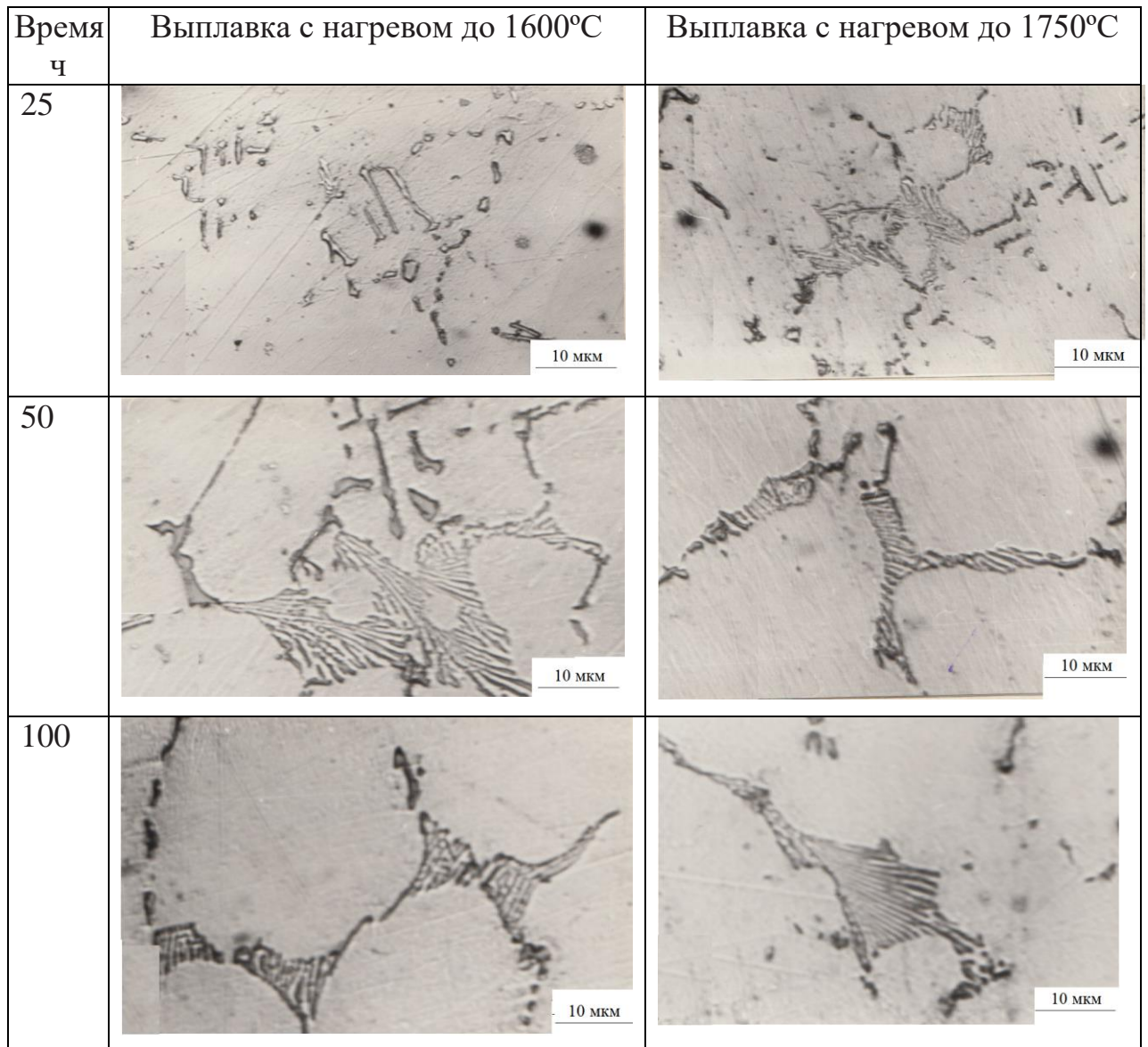


Рис. 3.17. Влияние ВТОР на изменение морфологии карбоборидной эвтектики жаропрочного никелевого сплава ЭП539Л в период длительной (до 100 часов) изотермической выдержки при температуре 820°C.

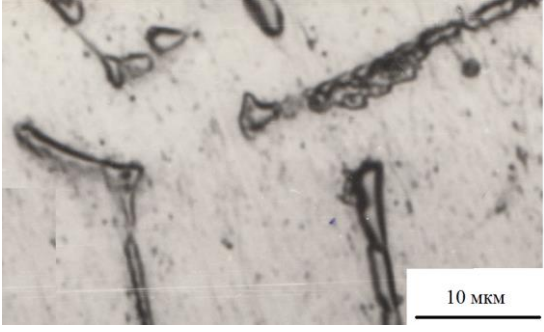
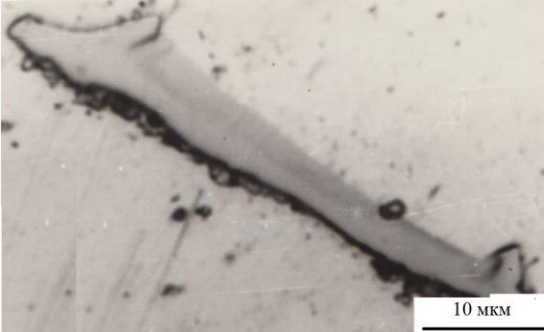
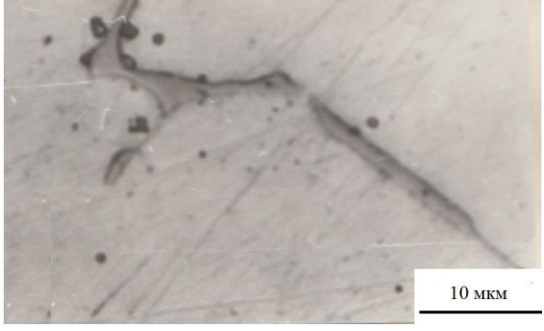
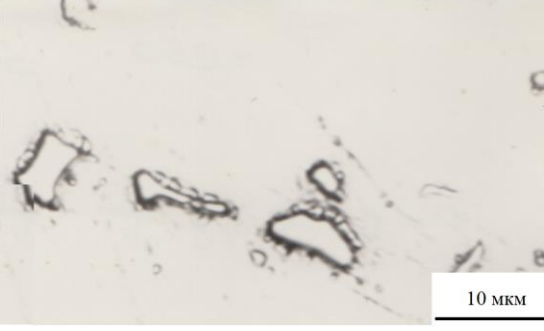
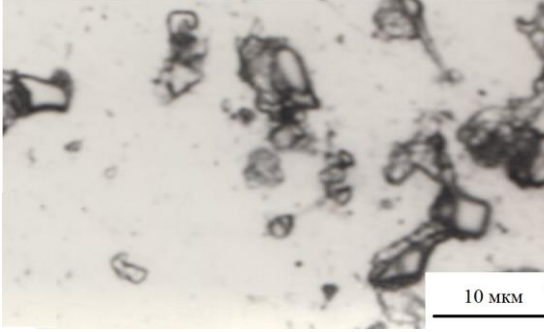
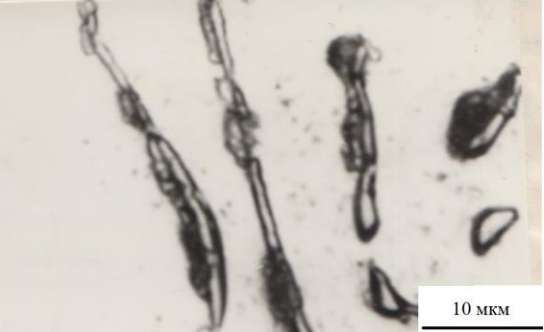
Время ч	Выплавка с нагревом до 1600°C	Выплавка с нагревом до 1750°C
25	 10 мкм	 10 мкм
50	 10 мкм	 10 мкм
100	 10 мкм	 10 мкм

Рис.3.18. Следы карбидных реакций в микроструктуре жаропрочного никелевого сплава ЭП539Л в период длительной (до 100 часов) изотермической выдержки при 820 °С.

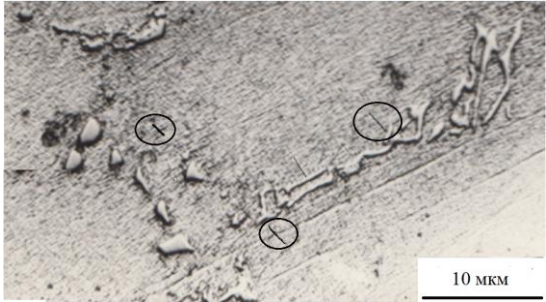
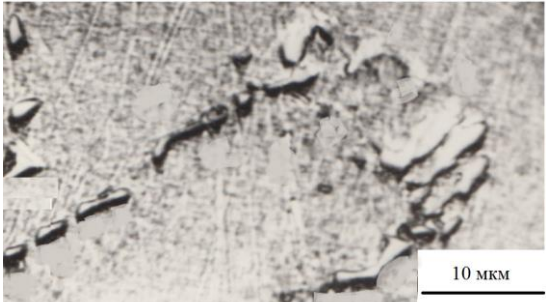






Время ч	Выплавка с нагревом до 1600°C	Выплавка с нагревом до 1750°C
50		
100		

Рис.3.19. Выделения  $\sigma$ - фазы (обведено черными овалами) в структуре сплава ЭП539Л в период длительных изотермических выдержек при 820°C.

Время ч	Выплавка с нагревом до 1600°C	Выплавка с нагревом до 1700°C
2		
100		

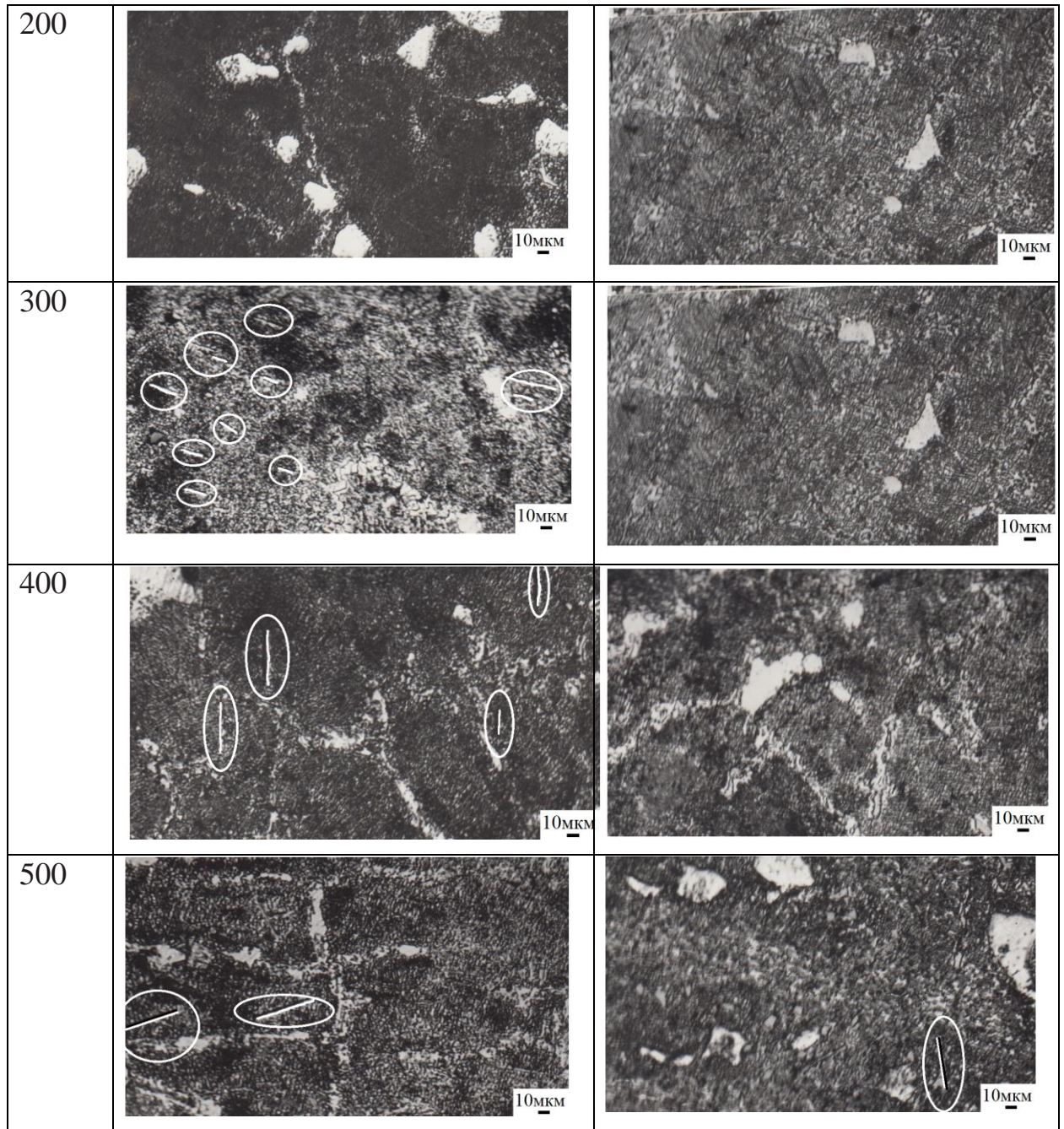


Рис.3.20. Изменение структуры жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, выплавленного по серийной технологии и с применением ВТОР, в период длительных изотермических выдержек при температуре 950°C. Выделение карбидов типа  $M_6C$  обведены белым овалом).

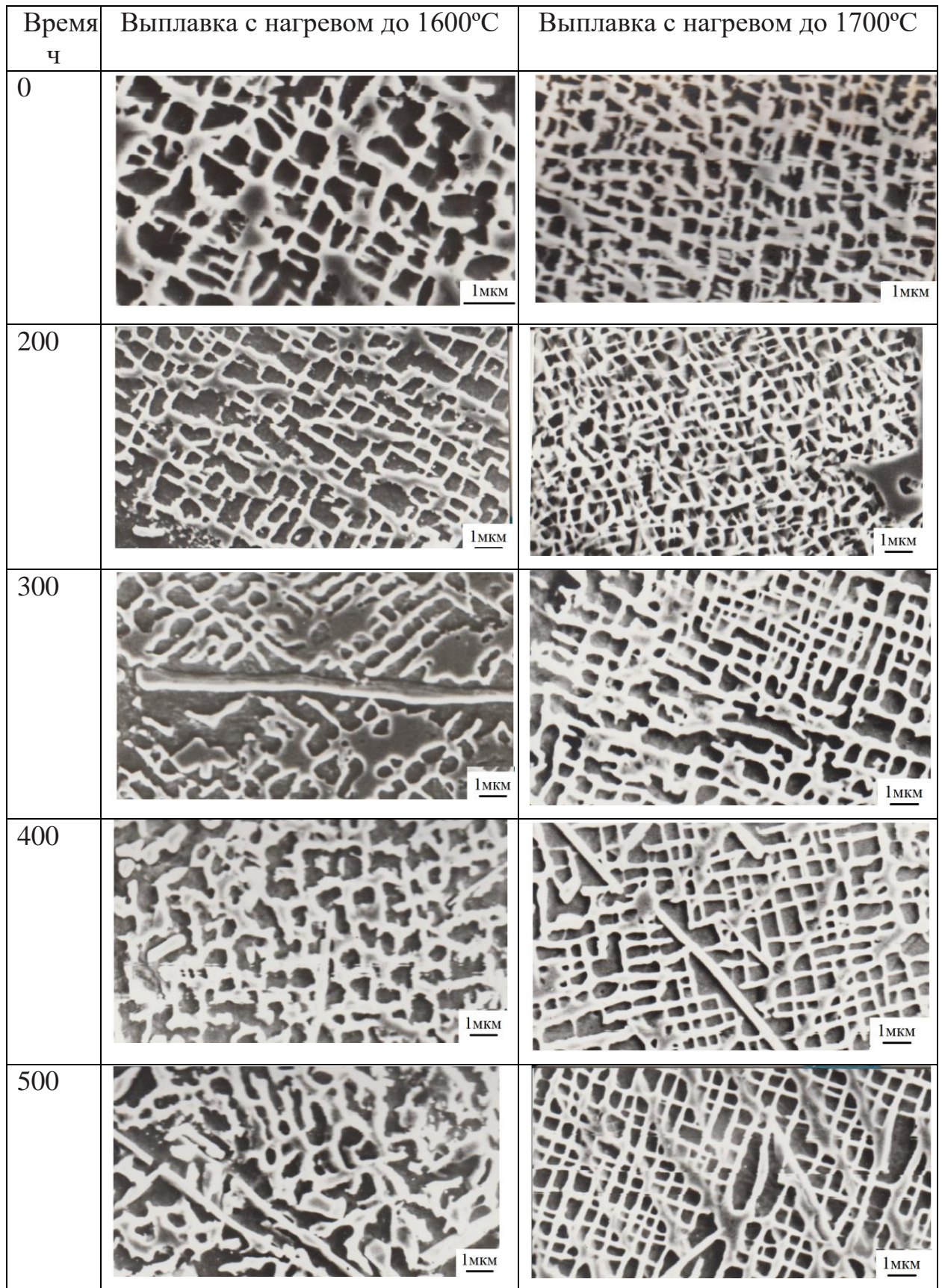


Рис.3.21. Изменение морфологии выделений вторичной  $\gamma'$ -фазы в структуре жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, выплавленного по серийной технологии и с применением ВТОР в период длительных изотермических выдержек при температуре 950°C.

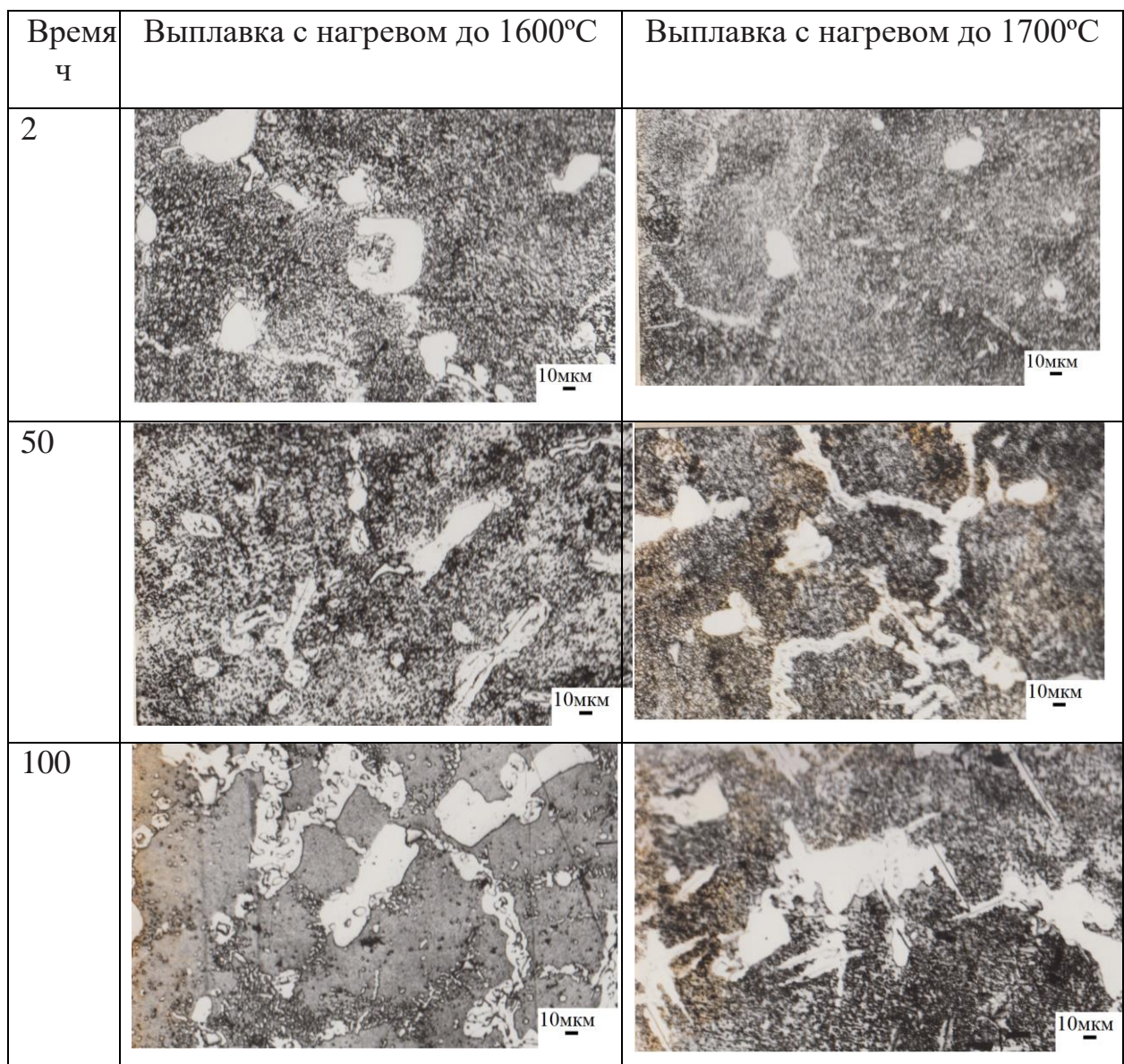
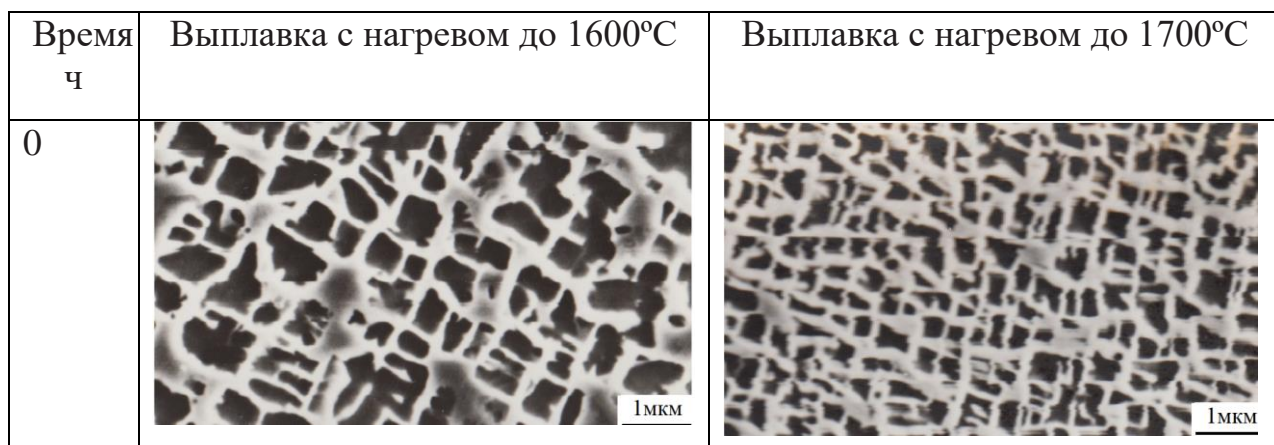


Рис.3.22. Изменение структуры жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, выплавленного по серийной технологии и с применением ВТОР, в период длительных изотермических выдержек при температуре 1150°C.



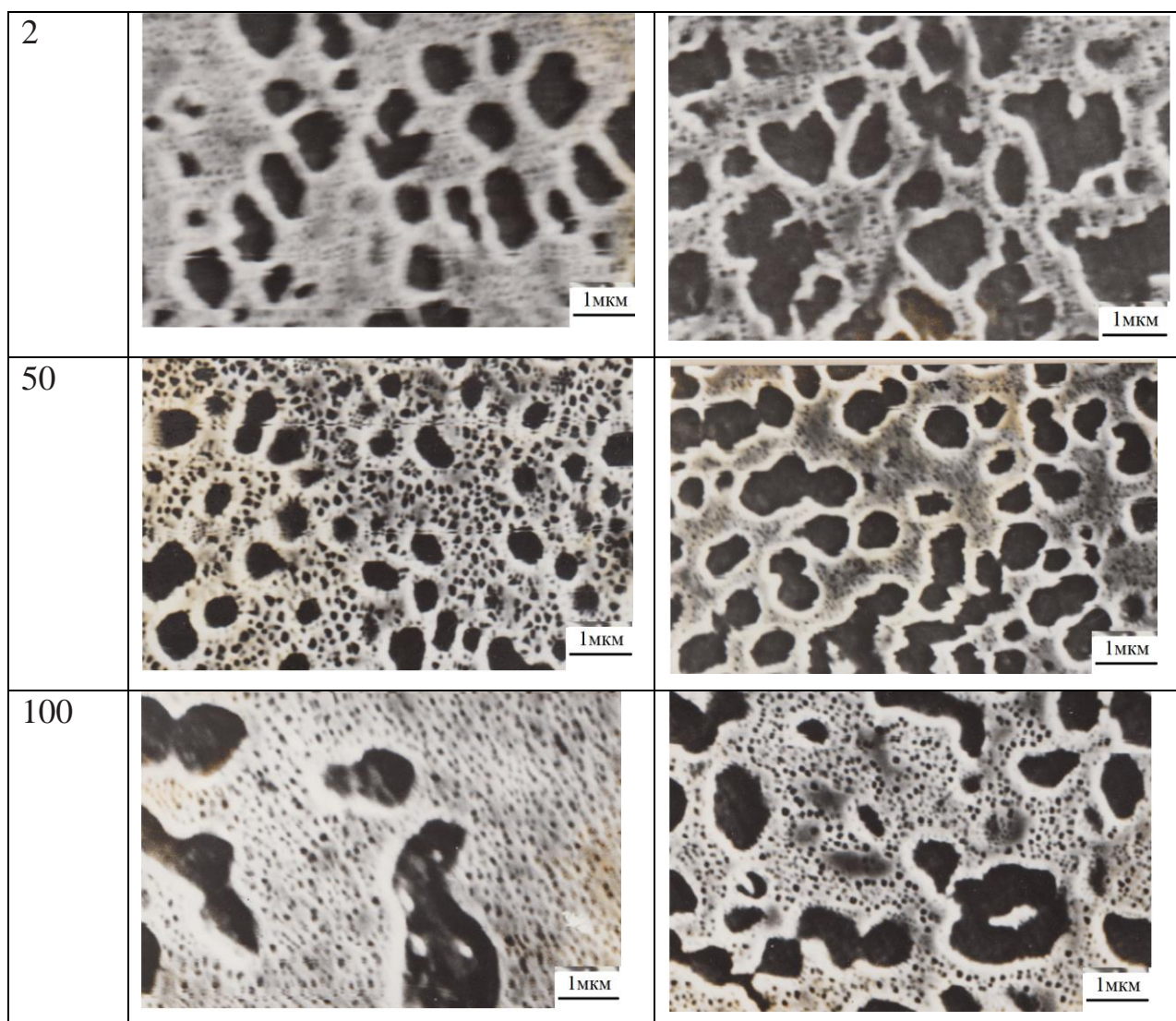


Рис.3.23. Изменение морфологии выделений вторичной  $\gamma'$ -фазы в структуре жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, выплавленного по серийной технологии и с применением ВТОР в период длительных изотермических выдержек при температуре 1150°C.

Результаты исследований образцов жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У и ЭП539Л позволяют сформулировать общие закономерности изменения структуры и свойств, исследуемых жаропрочных никелевых сплавов в период длительных изотермических выдержек при температурах эксплуатации. Под воздействием температуры и растягивающих напряжений в  $\gamma$ -твердом растворе возникают дислокации и рафт-структура. Кубовидные частицы  $\gamma'$ - фазы коагулируют, отдельные частицы объединяются, блоки укрупняются. Значительно изменяется морфология интерметаллидной  $\gamma'$ -вторичной фазой. Выделения карбидных, карбоборидных и карбонитридных



эвтектик уменьшаются в размерах и заменяются множеством округлых частиц. Изолированные MC карбиды стабильнее шрифтовых, но с увеличением времени эксплуатации они вступают в реакцию с никелевой матрицей, в результате чего выделяются новые ТПУ карбиды  $M_6C$  и  $M_{23}C_6$ . Карбид  $M_6C$  пластинчатой морфологии разрушает достижения дисперсионного упрочнения  $\gamma'$ -фазы. Другой карбид  $M_{23}C_6$  так же не стабилен и служит основой для образования тетрагонально плотноупакованных фаз:  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $\pi$  и Лавеса.

Нагрева жаропрочных никелевых сплавов до температур завершения структурных изменений расплава, способствует равномерному распределению легирующих элементов по всему объему, наибольшей степени переохлаждения, повышению количества центров зарождения кристаллов, сокращению температурного диапазона кристаллизации, формированию оптимальной кристаллической структуры, обладающей повышенной структурно-фазовой стабильностью.

В отличие от образцов, выплавленными по традиционной технологии в опытном металле в период длительных изотермических выдержек происходят все те же самые процессы, с отставанием от серийного металла на 100...200 часов. Таким образом, качественная оценка свидетельствует о возросшей структурно-фазовой стабильности. Новый метод и результаты количественных оценок жаропрочности и структурно-фазовой стабильности сплавов на основе никеля, а также влияние на них LLT структурных изменений предложены в пятой главе.

### Заключение по третьей главе и вывод

Кристаллизация расплавов жаропрочных никелевых сплавов по результатам ДТА начинается с зарождения и роста дендритов  $\gamma$  никелевой матрицы. Управление процессом отвода тепла создает условия для формирования требуемой структуры: поликристаллическая, монокристаллическая, равноосная и другие. По мере дальнейшего охлаждения выделяются карбиды и эвтектики, и после завершения формирования твердого раствора выделяется  $\gamma'$  фаза.

Нагрев жидких жаропрочных никелевых сплавов приводит к росту переохлаждения при кристаллизации. При этом понижается температура ликвидус и возрастают температуры солидус и выделения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. Показано, что максимальное переохлаждение, минимальные температура ликвидус и величина интервала затвердевания возникают при кристаллизации, если температура расплава превышала завершение структурных изменений жидком состоянии. Эти явления также оказывают положительное влияние на образование литых структур: повышается дисперсность дендритной структуры, увеличивается доля полиэдрических карбидов и основной упрочняющей  $\gamma'$ -вторичной фазы, уменьшается количество эвтектических фаз, уменьшается разброс по размерам избыточных фаз и, как следствие, повышаются механические свойства. Основное влияние подготовки структуры расплава состоит в существенном улучшении структурно-фазовой стабильности твердого металла.

Нагрев расплава значительно выше температур конца превращений приводит вновь к повышению температуры ликвидус, расширению интервала кристаллизации, понижению температуры начала выделения  $\gamma'$ -вторичной фазы, росту расстояния между вторичными осями дендритов, возрастанию доли эвтектической  $\gamma'$ -фазы и карбидов эвтектического происхождения.

Вывод. Установлены термокинетические закономерности кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов и влияния на них структурных состояний расплава, они заключаются в следующем:

1. Известная последовательность процессов кристаллизации расплавов жаропрочных никелевых сплавов выплавкой с нагревом до критических температур не нарушается от химического состава сплава и структурных изменений расплава.

2. Влияние нагрева расплава ЖНС до температур завершения структурных изменений в жидком состоянии на процесс кристаллизации выявлен в увеличении величины переохлаждения и сужении температурного интервала кристаллизации, что оказывает позитивное влияние на формирование литой структуры и свойств: повышаются температуры выделений избыточных фаз: карбидов,  $\gamma+\gamma'$  эвтектики и основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы; понижаются размеры выделения эвтектики; повышается микротвердость матрицы и междендритного пространства. Указанные изменения сопровождаются повышением жаропрочности.

3. Нагрев жаропрочных никелевых сплавов выше температур завершения структурных изменений расплавов вновь приводит к образованию не благоприятной структуры и свойств.

#### **4. УСТАНОВЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Показано - повышение температуры нагрева расплава и/или увеличение изотермической выдержки жидких жаропрочных никелевых сплавов приводят к LLT структурным изменениям, результатом которых является значительное разрушение атомных микроассоциаций, равномерное распределение легирующих элементов по объему расплава, что необратимо приводит расплав в микрооднородное равновесное состояние, стабильное в широком интервале температур. Повышенный уровень внутренней энергии, привнесенный температурно-временным воздействием в результате последующего охлаждения снижает интенсивность теплового колебательного движения каждой группы атомов относительно общих центров образования зародышей. Такое однородное и равновесное состояние расплава обладает большим переохлаждением. В этих условиях процесс затвердевания начинается при более низких температурах и происходит в узком температурном диапазоне, а формирующаяся структура твердого металла обладает повышенной фазовой стабильностью. Физически обоснованная технология выплавки жаропрочных никелевых сплавов – высокотемпературная обработка расплава (ВТОР), позволяет не только повысить служебные свойства изделий, но и решить сложные технологические проблемы повышения качества металлопродукции и увеличения выхода годного. Поэтому современные режимы плавки и обоснованные параметры направленной кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов в соответствии с ТИ 1.595-1-213-2010 включают технологию высокотемпературной обработки расплава [271].

Подчеркнем – структура жаропрочных никелевых сплавов гетерофазна:  $\gamma$  – твердый раствор, основная упрочняющая  $\gamma'$ -фаза, карбиды изолированные полиэдрические глобулярные и эвтектические шрифтовой морфологии, эвтектика на основе  $\gamma+\gamma'$ . Оптимальным является вариант структуры,

формирующийся при использовании ВТОР: дендритная матрица с максимальным количеством кубоидных выделений вторичной  $\gamma'$ -фазы и изолированными карбидами полиэдрической морфологии, при отсутствии эвтектических  $\gamma+\gamma'$  и карбидных выделений, имеющих меньшую структурную стабильность. К достоинствам разработанной технологии также относится высокая ликвационная однородность и отсутствие следов карбидных реакций.

### Деформируемые сплавы

**ЭП929 и ЭП220** [272]. Применение – детали газотурбинных двигателей, работающих до 950°C. Сплавы близки по химическому составу и являются сложнодеформируемыми. Дальнейшее повышение эксплуатационных свойств путем дополнительного легирования нецелесообразно из-за возможной полной потери способности металла к обработке давлением. В составе шихты используется до 40 % отходов собственного производства и легирующие композиции. Серийная температура выплавки не превышает 1600 °C. Предложенный режим высокотемпературной обработки расплава предусматривает нагрев до 1660 °C с выдержкой 20 минут. Параметры ВТОР определяли путем анализа полтерм удельного электросопротивления. В результате ВТОР в литом состоянии измельчается дендритная структура; на 23% повышается микротвердость матрицы за счет увеличения количества и дисперсности основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы; наблюдается снижение количества поверхностных дефектов и увеличение выхода годного на 4%. Вместе с этим существенно повысились прочностные и пластические свойства: предел длительной прочности на разрыв, относительное удлинение и относительное сужение; повысилась структурная стабильность сплавов. Дальнейшее увеличение температуры нагрева расплава не приводит к заметным изменениям структуры и свойств литого металла.

**ЭП902** [273]. Применяется для изготовления деталей авиационных двигателей, стационарных газовых турбин, химических аппаратов, работающих при температурах (700...750)°С. Основная проблема качества изделий - низкие и нестабильные показатели характеристик пластичности и ударной вязкости. Для определения параметров высокотемпературной обработки расплава использовались результаты исследования политерма удельного электросопротивления и кинематической вязкости.

Выплавка, проведенная с учетом режимов ВТОР, свидетельствует о возможности получения сплава ЭП902, соответствующего по качеству требованиям ТУ. При этом достигается благоприятная микроструктура, высокая стабильность механических свойств и некоторое повышение уровня прочностных характеристик. Оказалось, что основной причиной низкой пластичности и ударной вязкости является наличие литейных дефектов, наблюдаемых на изломах испытанных образцов. Поэлементный микроанализ позволил выявить большое относительно матрицы содержание титана в дефектной области. Поэтапный анализ всего производственного процесса показал возможный путь появления в сплаве титана, не входящего в марочный состав. Использование в шихте некондиционного металлолома, содержащего титан, а затем накопление от плавки к плавке за счет возврата собственного производства в виде обрезки прибыльной части, привело к образованию труднорастворимых соединений с участием титана и ухудшение качества литья. Режим ВТОР (нагрев 1700°С и выдержка 20 минут) способствуют разрушению труднорастворимых соединений. Таким образом, оптимизация режимов высокотемпературной обработки при выплавке сплава ЭП902 позволяет значительно уменьшить дефектность литого металла и повысить уровень механических свойств.

## Литейные сплавы

**ЖСЗ** [174]. Применяется для производства литых прутковых заготовок, предназначенных для последующего переплава и отливки деталей лопаток и других фасонного литья деталей газовых турбин.

Применение высокотемпературной обработки расплава способствовало измельчению дендритной структуры. Контроль отливок, полученных по технологии с ВТОР, не выявил поверхностных дефектов. Положительное влияние ВТОР проявляется и в том, что в отливке границы зерен тонкие, ликвационная и структурная неоднородность незначительна.

Проанализировано влияние ВТОР на морфологию, количество, распределение вторичных выделений по объему изученных изделий. В образцах сплава заводской технологии частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы имели полиэдрическую форму различной дисперсности. Размер их отличался неравномерностью и составлял 0,8-1,0 мкм в междендритных участках и 0,2-0,5 мкм в осях дендритов. Размер выделений вторичной  $\gamma'$ -фазы после ВТОР составлял в среднем 0,5 и 0,2 мкм, соответственно. Форма выделений близка к кубической. В структуре опытного металла отсутствуют карбиды шрифтовой морфологии. Размеры глобулярных карбидов уменьшились. Частицы карбонитридной фазы равномерно распределены по всему объему без образования сплошной сетки. Отдельных скоплений и грубых выделений не наблюдается.

Изменение размеров карбидов, замедление процесса протекания карбидных реакций наряду с другими изменениями структуры литого металла оказывают существенное влияние на механические свойства жаропрочного сплава ЖСЗ: пластичность возросла на 20-25 % и на 6-8 % кратковременная прочность при комнатной температуре. Длительная прочность увеличилась в среднем на 15 %.

**ЖСЗДКВИ** [267, 268, 274]. Сплав является одним из наиболее распространенных, применяемых для изготовления деталей кратковременного

действия, работающих при температурах до 900 °С. Сплав обладал склонностью к образованию поверхностных дефектов, вследствие чего брак по отливкам мог достигать 100%. Дефекты вызваны скоагулированными частицами карбонитрида и нитрида титана. Кроме того, такие скопления неметаллических включений, находясь в объеме металла, являются причиной снижения прочностных и пластических характеристик изделий из этого сплава. Структура состоит из  $\gamma$ -твердого раствора,  $\gamma'$ -фазы, карбидов и карбонитридов титана, а также боридов  $(Mo, W, Cr)_3B_2$ . После термообработки (1210 °С, 4 ч) в структуре металла содержится до 40–47%  $\gamma'$ -фазы, а содержание карбидов и боридов (0,7...1,5)%. Карбонитрид титана, находясь в основном между осями дендритов и по границам зерен, вместе с карбидами образует практически замкнутую сетку. Преимущество этой композиции перед другими сплавами на никелевой основе заключается в повышенных пластичности и ударной вязкости.

Появление нитридов из используемых при выплавке литниковых отходов из этого же сплава создает опасные дефекты, что ограничило возможность их применения. Предложенный режим высокотемпературной обработки расплава, включающий нагрев до 1750 °С и выдержку при этой температуре 7–10 мин обеспечил использование отходов литников в количестве 80% от массы шихты. Высокотемпературная обработка расплава способствовала растворению карбонитридов и проблема была решена. Следует отметить – использование ВТОР открыло принципиально широкую возможность вторичного использования отходов жаропрочных никелевых сплавов.

Металлографические исследования образцов, полученных по традиционной технологии, показали, что в результате ВТОР карбонитриды имеют полиэдрическую форму (рис. 4.1, а). Дискретно расположенные карбонитриды содержат повышенное количество азота. Обнаруженные скопления карбонитридов находятся не только в междендритном пространстве, но и в теле дендритов. Последнее, по-видимому,



свидетельствует о том, что такие включения большей частью образовались не при кристаллизации, а перешли из расплава. В металле, выплавленном с ВТОР, частицы карбонитридной фазы равномерно распределены по всему объему металла без образования сплошной сетки. Отдельных скоплений и грубых выделений не наблюдается (рис. 4.1, б).

В образцах серийной плавки частицы вторичной интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы имеют полиэдрическую форму. Распределение этих частиц неравномерное, и они имеют различную степень дисперсности. Размер частиц, находящихся в междендритных участках, составляет 0,8–1,0 мкм, а в осях дендритов – 0,2–0,5 мкм. После ВТОР форма выделений  $\gamma'$ -фазы близка к кубической (рис. 4.2), а их размер в межосных участках и в осях дендритов составляет в среднем 0,5 и 0,2 мкм, соответственно.

После выплавки по серийному режиму в твердом металле ЖСЗДКВИ встречаются карбиды двух типов: полиэдрические и эвтектические (рис. 4.3). Выплавка сплава по технологии ВТОР способствовала формированию только изолированных карбидов, имеющих меньшие размеры по сравнению с исходными. Отметим также, что такая технология позволила полностью устранить образование карбидов шрифтовой морфологии, уменьшить расстояние между вторичными осями дендритов и увеличить размеры макрозерна.

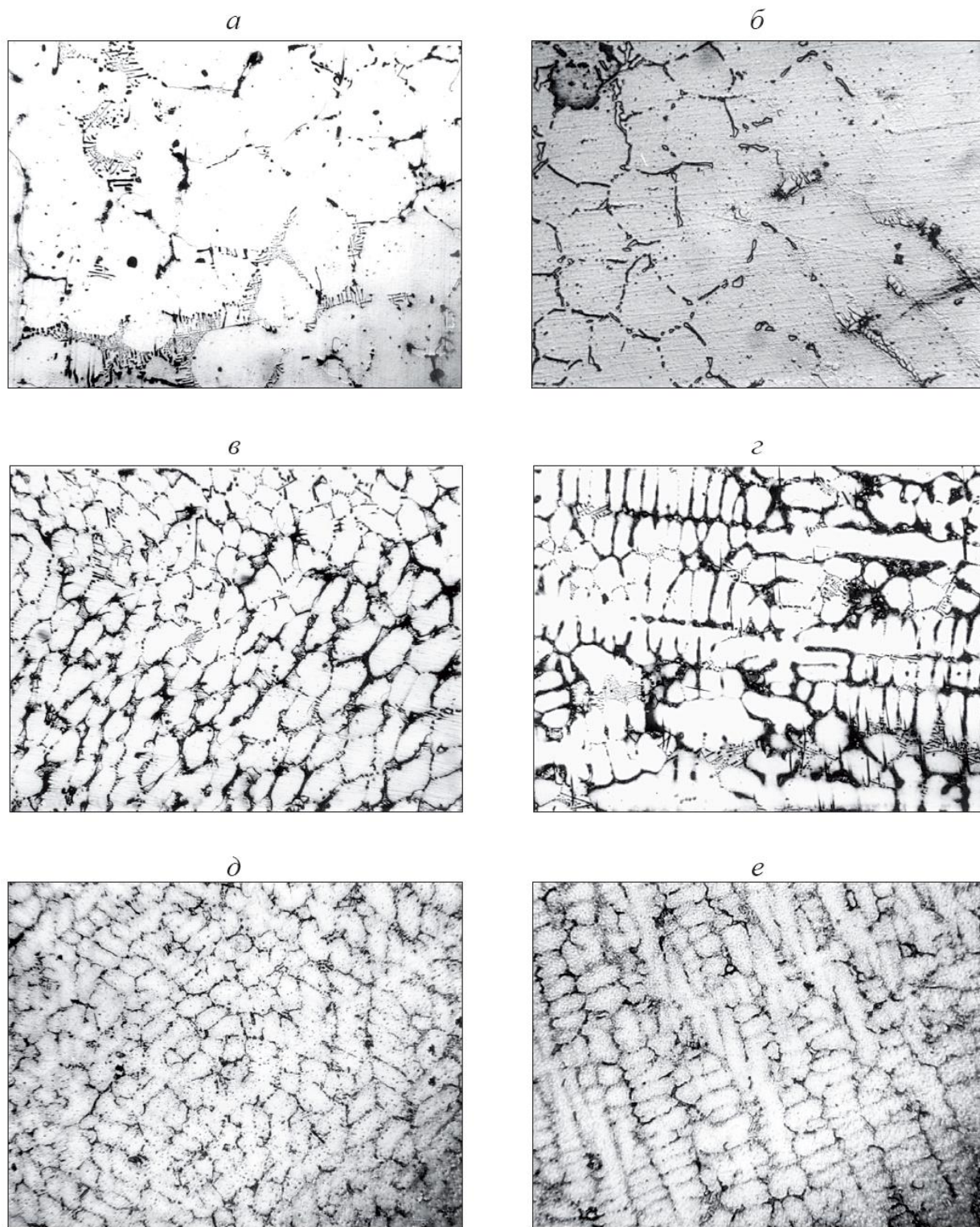


Рис. 4.1. Макроструктура образцов ЖСЗДКВИ серийной (а – в) и со ВТОР (г – е) технологий. Увеличения: а, г,  $\times 50$ ; б, д,  $\times 100$ ; в, е,  $\times 300$

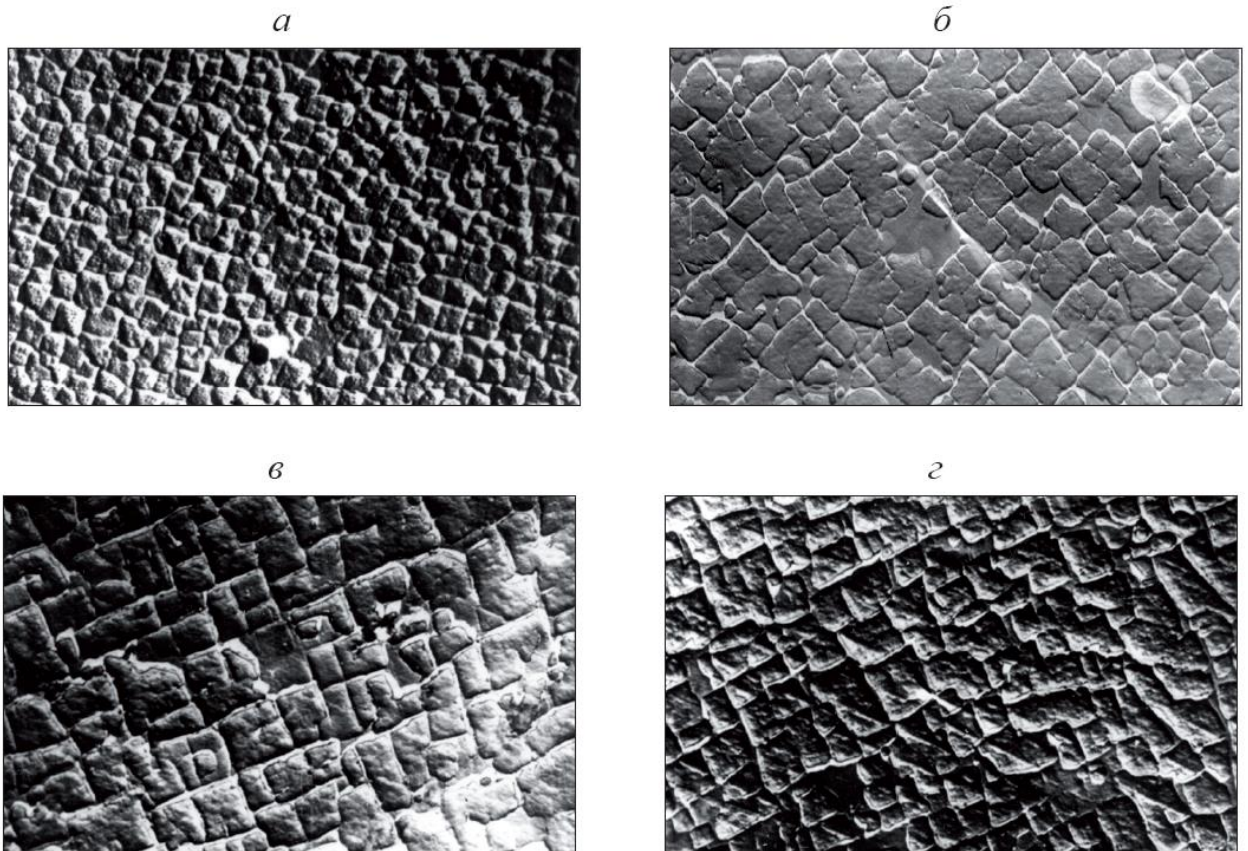


Рис. 4.2. Влияние технологии выплавки сплава ЖСЗДКВИ на морфологию вторичной  $\gamma'$ -фазы в междендритном пространстве (а, в) и в теле дендритов (б, г),  $\times 4000$ . Технологии: а, б – серийная; в, г – с применением ВТОР

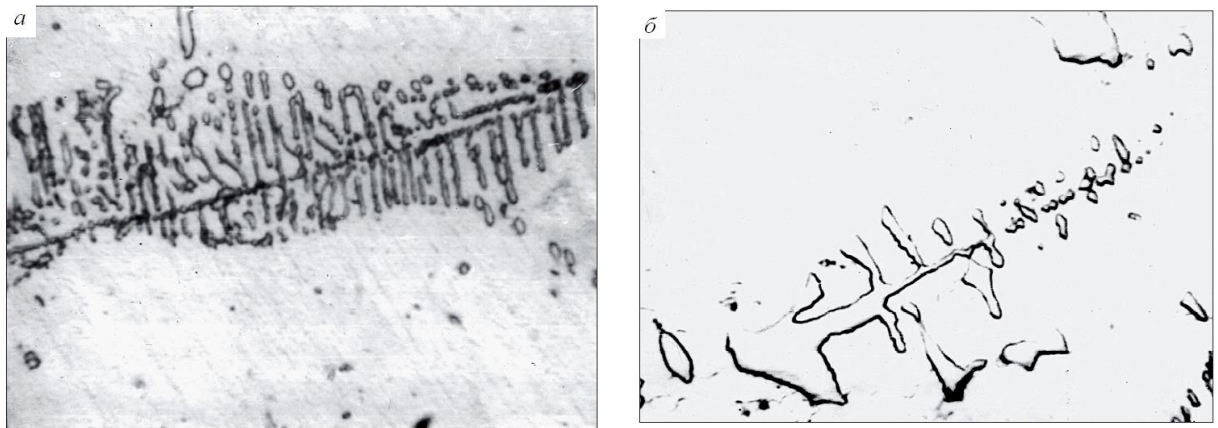


Рис. 4.3. Сложная эвтектика в образце ЖСЗДКВИ серийной плавки (а) и карбидная фаза в образце после ВТОР (б),  $\times 1000$

К достижениям ВТОР относится снижение степени дефектности и структурной неоднородности сплава ЖСЗДКВИ, что обеспечило возрастание пластичности на 20...25%, кратковременной прочности на 6...8%, ударной вязкости в 1,5...2 раза. Длительная прочность при рабочих температурах ( $\tau_{35}^{800}$ ) увеличилась и ее среднее значение возросло со 135 до 290 часов.

**ЖС6У** [247, 275-278]. Самый распространенный жаропрочный никелевый сплав. Предназначен для производства литых прутковых заготовок, предназначенных для последующего переплава и отливки деталей лопаток и других фасонных отливок газовых турбин.

Металлографический анализ образцов выплавленных по серийной технологии показал, что объемная доля карбидов достаточно высока, они имеют большой разброс по размерам, средний размер составляет 15 мкм. Микротвердость в осях и междендритных участках практически одинакова.

Применение ВТОР позволило получить более дисперсную дендритную структуру (рис. 4.4) и не изменило морфологию карбидов (рис. 4.5). Встречаются карбиды шрифтовой и глобулярной морфологии. Размеры их практически не изменились, но уменьшилась объемная доля. Дендритная структура стала менее выраженной

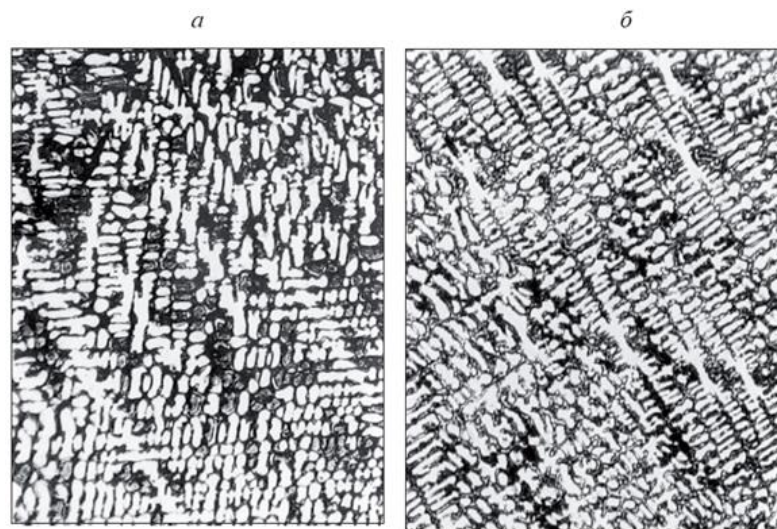


Рис.4.4. Влияние ВТОР на дендритную структуру образцов сплава ЖС6У,  $\times 100$ : а – серийная технология выплавки; б — ВТОР;

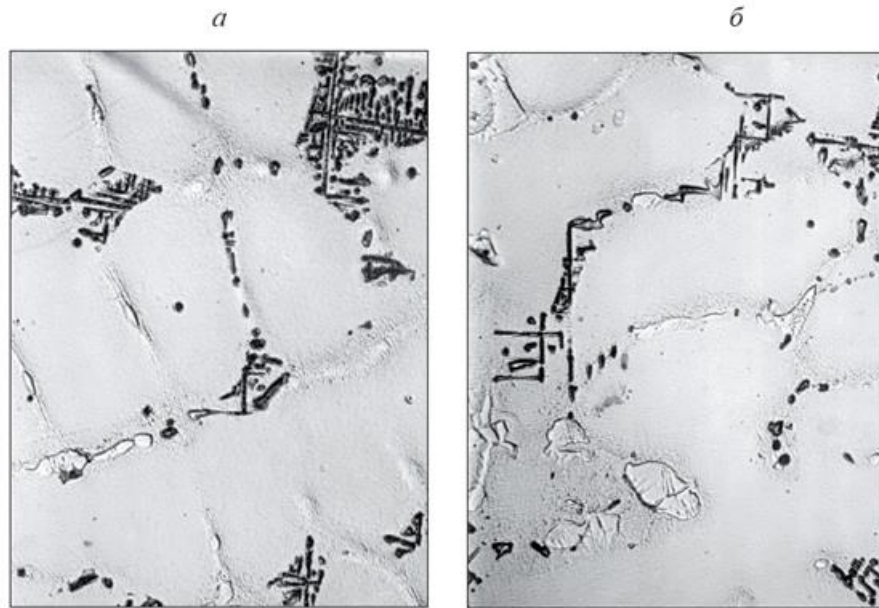


Рис. 4.5. Влияние ВТОР на микроструктуру образцов сплава ЖС6У: а – серийная технология выплавки,  $\times 400$ ; б – ВТОР,  $\times 400$ ;

Вместе с этим на 10% увеличиваются пластические характеристики и на 20% прочностные.

**ЖС6УВИ** [279-281]. Интерметаллидный сплав на основе никеля. Применяется для изготовления деталей газотурбинных двигателей, длительно работающих при температуре до 1050 °С. Для сплава, выплавленного по серийной технологии, характерна неравномерность растворения вторичной  $\gamma'$ -фазы, что, по-видимому, связано с различной структурной стабильностью частиц этой фазы, выделяющихся в осях дендритов и межосных участках.

Максимальные прочностные и пластические характеристики металла получены по технологии с нагревом расплава до 1830 °С и выдержкой при этой температуре в течение 10 мин. Параметры ВТОР определялись методом удельного электросопротивления.

Исследования фазового состава и микроструктуры методами оптической и электронной микроскопии позволили установить следующие различия в сплаве ЖС6УВИ. При сопоставлении карбидной структуры сплава в литом состоянии установлено, уменьшение количества эвтектических карбидов с

ростом температуры обработки расплава. При этом частицы карбидной фазы вместо колоний шрифтовой морфологии имеют полиэдрическую форму и распределены дискретно. Отметим также, что наблюдаемое изменение морфологии карбидов не сопровождалось изменением их состава и параметров решетки. Количество эвтектической  $\gamma'$ -фазы независимо от режима плавки остается постоянным.

В кристаллизующемся сплаве, нагретом предварительно до 1830 °С, не выделяется легкоплавкая эвтектика  $\gamma + \gamma' + M_3B_2 + MC$ , а количество вторичной  $\gamma'$ -фазы увеличивается на 3%. Причем частицы этой фазы измельчаются. В таких образцах отмечено измельчение дендритной структуры и наблюдается увеличение микротвердости матрицы на 30%.

**ЖС32, ЖС32ВИ** [49, 249, 282-287]. Первый отечественный высокожаропрочный, легированный рением, что позволило существенно повысить его жаропрочные свойства по сравнению с ранее применяемыми аналогами. Используется в авиационной технике для изготовления турбинных лопаток 1-й ступени с монокристаллической и направленной структурой.

Монокристаллические отливки состоят из со-направленных блоков. Проблема состояла в большой и неприемлемой величине суммарной угловой разориентации блоков монокристаллов. Для сплава ЖС32ВИ разориентация достигала 15°, что не позволяет считать изделия монокристаллическими.

Обоснованные режимы ВТОР предусматривают нагрев до 1740 °С. Сравнительный анализ микроструктуры изученных сплавов выявил следующее: снижается расстояние между вторичными осями дендритов ( $d_{II}$ ); уменьшается количество карбидов эвтектического происхождения, изменяется их морфология с не стабильной шрифтовой на более стабильную полиэдрическую и возрастают размеры карбидных выделений (рис. 4.6); возрастает микротвердость матрицы.

Выплавка со ВТОР, помимо изменения морфологии выделяющихся карбидов, сопровождается обогащением их сильными карбидообразователями

– танталом, ниобием, вольфрамом и, следовательно, повышением их стабильности.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов свидетельствует о благоприятном снижении ликвационной неоднородности сплава ЖС32ВИ, выплавленного по технологии ВТОР.

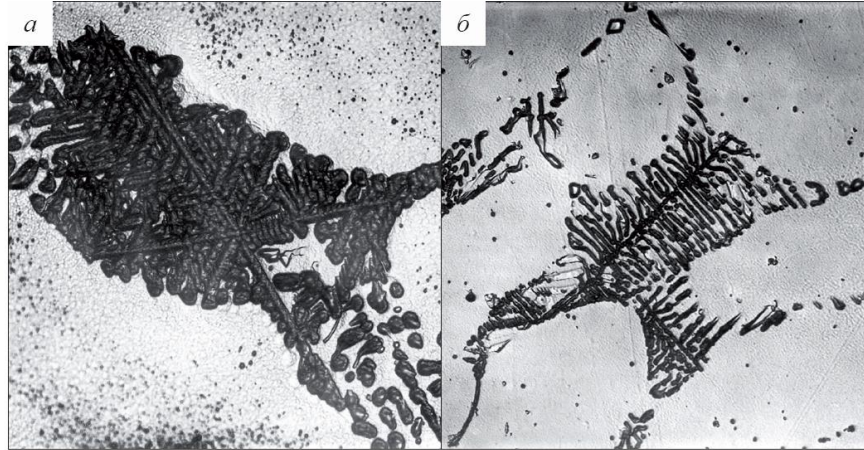


Рис. 4.6. Влияние условий выплавки на морфологию карбидов в сплаве ЖС32ВИ,  $\times 800$ : а – серийная технология; б – ВТОР

Величина углов разориентации первичных осей дендритов сплава ЖС32ВИ определялась на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-3". Повышение температуры нагрева расплава приводит к увеличению степени совершенства монокристаллов. Дифракционные исследования, также показали – высокотемпературная обработка расплава ЖС32ВИ приводит к повышению однородности  $\gamma$ -твердого раствора и к увеличению степени когерентности связи между  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазами, т.е. уменьшается несоответствие параметров их решеток. Дальнейший перегрев снижает этот эффект и несоответствие параметров решеток увеличивается.

Электронно-микроскопические исследования установили – выплавка жаропрочного никелевого сплава ЖС32ВИ с применением ВТОР приводит к более равномерному распределению выделений вторичной  $\gamma'$ -фазы по сечению дендрита. Частицы  $\gamma'$ -фазы имеют форму правильных кубоидов

несколько большего размера. Особенно четко изменение формы выделений  $\gamma'$ -фазы наблюдается в осях дендритов.

Результаты исследований свидетельствуют о существенном повышении устойчивости сплава ЖС32 к растворению лишь при нагреве расплава в процессе плавки до 1740 °С.

Применение технологии выплавки со ВТОР также приводит к увеличению количества  $\gamma'$ -фазы, т.е. более полному распаду  $\gamma$ -твердого раствора. В результате происходит повышение микротвердости матрицы. Несколько изменяется и химический состав частиц - 1,5–2,0 раза увеличивается количество рения, что вызывает, по-видимому, повышение структурной стабильности  $\gamma'$ -фазы.

Применение ВТОР способствует равномерному распределению легирующих элементов и очистке межфазных границ от примесей. Для отливок, полученных с использованием ВТОР, установлено существенное сокращение продолжительности высокотемпературной гомогенизации при термообработке. Технология ВТОР обеспечивает показатели служебных свойств литых изделий из сплава ЖС32ВИ минимум на 10-30% выше паспортных данных. Выход годных лопаток с направленной структурой из сплава повысился с 40 до 60%.

**ЖС26** [111, 288, 289]. Область применения: детали ГТД со столбчатой структурой, работающие при температуре 950 °С. Основные проблемы сплава – пониженная трещиностойкость и низкий предел длительной прочности. Для сплава ЖС26 температура ВТОР составляет 1800°С.

Высокотемпературная обработка расплава ЖС26 способствует сужению температурного интервала кристаллизации с 64° до 22°; повышению величины переохлаждения с 5° до 35°; измельчению дендритной структуры на 10...15%; повышению количества основной упрочняющей вторичной  $\gamma'$ -фазы на 10% (рис.4.7);



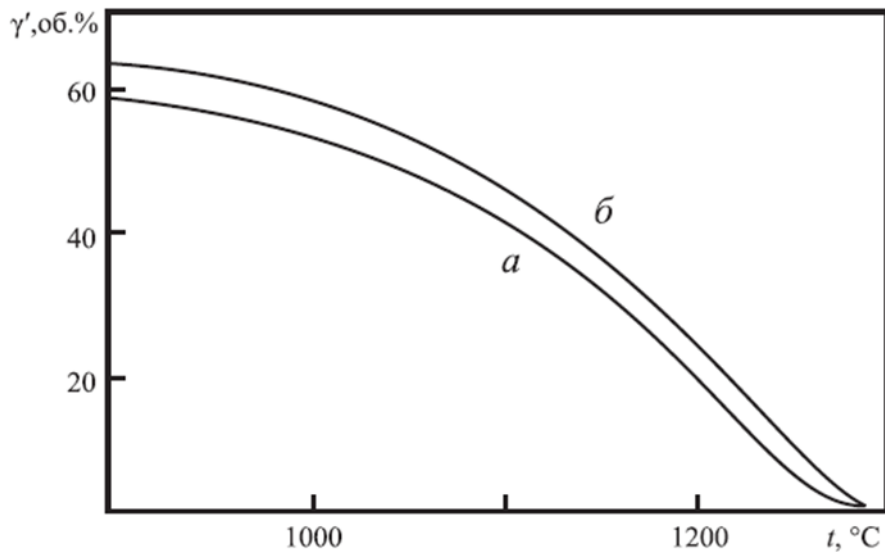


Рис. 4.7. Влияние температуры нагрева на объемную долю вторичной  $\gamma'$ -фазы (скорость растворения) сплава ЖС26: а – серийная технология выплавки; б – ВТОР.

Высокие температуры газа на выходе газотурбинных установок, большое количество теплосмен требуют обеспечения эффективного охлаждения лопаточного аппарата. При решении этих задач необходимы знания: температуро- ( $\alpha$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) материала. Повышение  $\alpha$  и  $\lambda$  позволяет увеличить интенсивность охлаждения лопатки, уменьшить количество необходимого для ее охлаждения воздуха, снизить термические напряжения.

Исследования показали следующую особенность влияния ВТОР на температурную зависимость  $\lambda$ . По экспериментальным зависимостям температуропроводности ( $\alpha$ ) (рис. 4.8), теплосодержания ( $H$ ) (рис.4.9) и плотности ( $d$ ) образцов сплава ЖС26, выплавленных по серийной технологии и со ВТОР, рассчитана их теплопроводность:

$$\lambda = c_p \alpha d \quad (4.1)$$

Значения удельной теплоемкости  $c_p$  (рис. 4.9), определяли по формуле.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (4.2.)$$

Оказалось, что в температурном интервале от 600 до 1200 °С теплопроводность металла, выплавленного с использованием ВТОР, больше, несмотря на одновременное возрастание удельного электросопротивления. Дело в том, что при анализе высокорезистивных материалов, таких как сплав ЖС26, теплопроводность целесообразно разделять на электронную ( $\lambda_e$ ) и решеточную ( $\lambda_p$ ) составляющие:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p \quad (4.3)$$

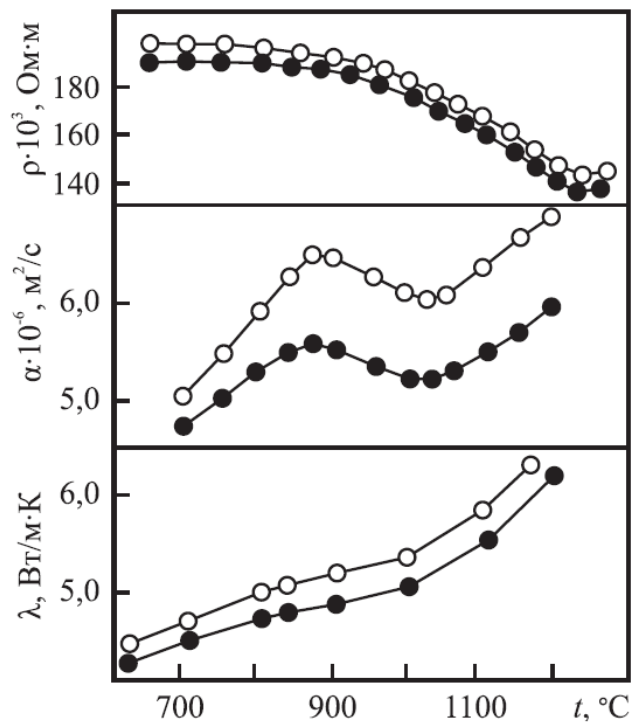


Рис. 4.8. Влияние условий выплавки на теплофизические свойства жаропрочного сплава ЖС26 при высоких температурах;

● серийная технология, ○ применение ВТОР

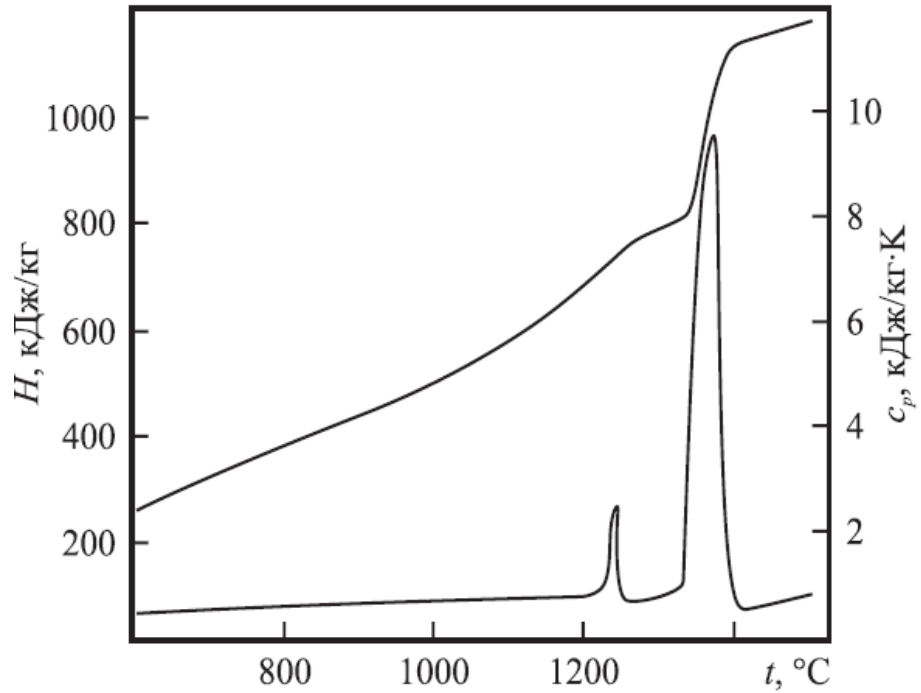


Рис. 4.9. Температурные зависимости теплосодержания (H) и удельной теплоемкости  $c_p$  жаропрочного сплава

Электронная составляющая теплопроводности рассчитывается по закону Видемана–Франца:

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (4.4)$$

( $L$  – постоянная Лоренца,  $\sigma$  – электропроводность;  $T$  – абсолютная температура) и составляет от 30 до 50% общей теплопроводности. Следовательно, в сложнелегированном гетерофазном сплаве решеточная составляющая теплопроводности  $\lambda_r$ , зависящая от совершенства кристаллической решетки и структуры материала, имеет определяющее значение.

Анализ влияния условий выплавки на температурные зависимости физических свойств жаропрочного сплава ЖС26 установил – высокотемпературная обработка расплава приводит к возрастанию удельного

электросопротивления, температуро- и теплопроводности твердого металла, что способствует повышению его долговечности при рабочих температурах.

Рост объемной доли  $\gamma'$ -фазы вносит свой вклад в увеличение времени до разрушения (рис.4.7). В этом случае важное значение приобретает устойчивость  $\gamma'$ -фазы к растворению в условиях нагрева до рабочих температур.

Сравнительные исследования образцов сплава, не подвергавшихся воздействию ВТОР выявили существенную разницу в размерах частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы по сечению дендритной ячейки (рис. 4.10). Более равномерное выделение частиц  $\gamma'$ -фазы в образцах, подвергавшихся ВТОР, обусловлено большей наследственной однородностью твердого раствора после кристаллизации.

Таким образом, металлографическое исследование выявило влияние ВТОР на равномерность распределения вторичной  $\gamma'$ -фазы в осях и межосных участках при различных скоростях процесса кристаллизации. Дисперсность структуры сплава ( $d_{II}$ ) определяется лишь тепловыми параметрами процесса независимо от степени равновесности кристаллизующегося расплава. Увеличение скорости кристаллизации способствует уменьшению  $d_{II}$ . Применение ВТОР стабилизирует скорость охлаждения отливки при скоростях опускания формы вплоть до 13,5 мм/мин, что, в свою очередь, позволяет стабилизировать процессы кристаллизации при скоростях опускания формы 10 мм/мин.

Использование таких скоростей опускания формы в серийной технологии производства лопаток (без ВТОР) приводит к неравномерности тепловых условий на фронте кристаллизации, т.е. применение ВТОР позволяет стабилизировать кристаллизацию при более высоких скоростях опускания формы и тем самым повысить дисперсность дендритной структуры сплавов.

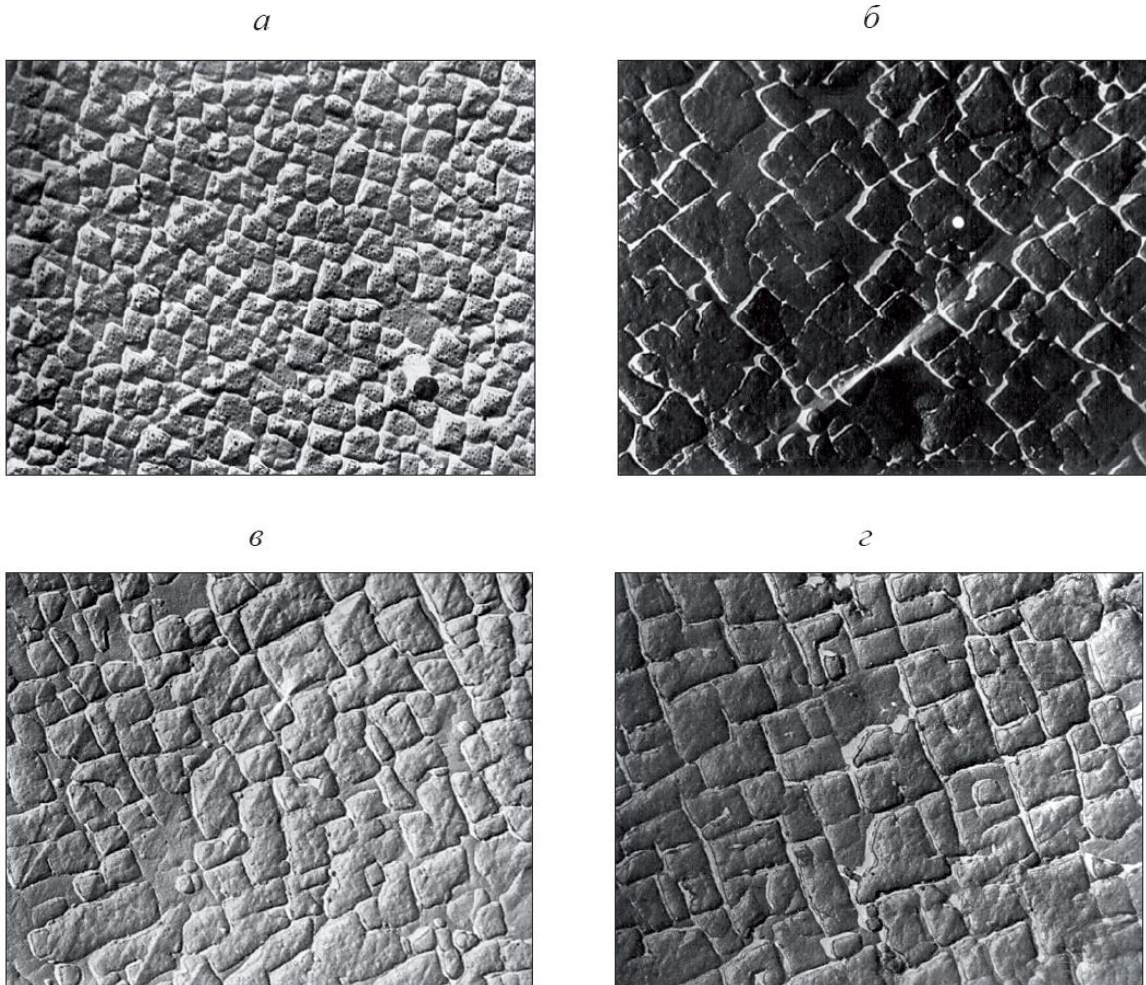


Рис. 4.10. Влияние условий выплавки на морфологию и размеры вторичной  $\gamma'$ -фазы в осях (а, б) и межосных участках (в, г) сплава ЖС26 при скорости вытягивания отливки 10 мм/мин,  $\times 7000$ ;нагрев: а, в – серийная технология; б, г – ВТОР

**ЖС36** [111, 249, 258, 286, 290-294]. Применяется для изготовления лопаток ГТД с монокристаллической структурой. Относится к жаропрочным никелевым сплавам второго поколения (поскольку содержит рений). Отличается малым количеством углерода. Режим ВТОР для этого сплава составил 1760 °С, выдержка 10 мин. Большая длительность выдержки приводит к нежелательному укрупнению ростовой структуры сплава.

Использование ВТОР для сплава ЖС36 позволяет повысить устойчивость  $\gamma'$ -фазы к растворению при нагреве (рис. 4.11), что способствует увеличению длительной прочности; несколько повышает совершенство монокристаллов: исходная суммарная угловая разориентация для

монокристаллов этого сплава составляет  $4^\circ$ , применение ВТОР уменьшает ее примерно до  $2^\circ$ , при этом структура кристалла сохраняет совершенство по всей длине монокристалльной отливки, даже в случае резких изменений сечения кристалла; измельчает ростовую структуру образцов.

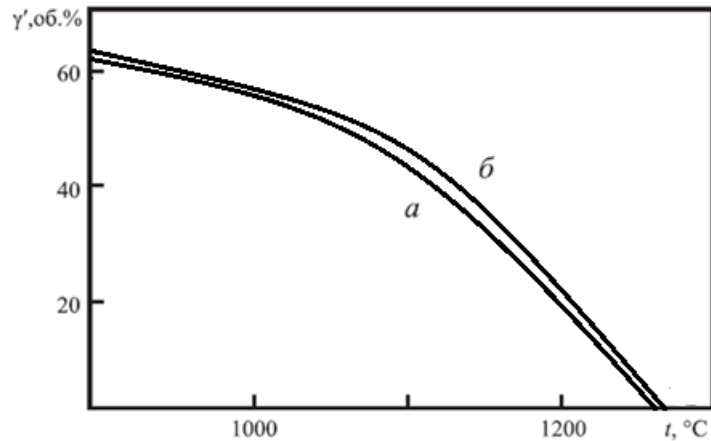


Рис. 4.11. Влияние температуры нагрева на объемную долю вторичной  $\gamma'$ -фазы (скорость растворения) сплава ЖС36: а – серийная технология выплавки; б – ВТОР.

В результате изменения характера ликвации легирующих элементов и очистки межфазных границ от примесей в отливках, полученных с использованием ВТОР, становится возможным существенное сокращение продолжительности высокотемпературной гомогенизации при термообработке. Для сплава ЖС36 режим ВТОР обеспечивает показатели служебных свойств литых изделий минимум на 10-30% выше паспортных данных. Выход монокристаллических лопаток из сплава ЖС36 без дефектов структуры повысился с 60% до 90%

**ЭП539Л** [251, 252]. Предназначается для изготовления деталей ответственного назначения энергомашиностроения, двигателестроения, турбиностроения и других деталей специальной техники. Структурной особенностью сплава, является крупное зерно, по границам которого располагаются грубые выделения боридов и карбидов, ухудшающих механические свойства металла.

Для устранения отмеченных особенностей применена высокотемпературная обработка расплава. Разработка такой технологии осуществлялась на основании результатов комплексных исследований структуры и свойств сплава в жидком и твердом состояниях. Металлографические исследования показали - ВТОР способствует измельчению дендритной структуры литого металла ( $d_{II}$ ), уменьшению количества карбидной фазы и росту микротвердости. При этом карбидные выделения становятся более изолированными.

Карбиды типа  $MC$  в структуре данного сплава не отличаются фазовой стабильностью и во время длительных изотермических выдержек при температурах эксплуатации в результате карбидных реакций возникают две новых модификации  $M_6C$  и  $M_{23}C_6$  относящиеся к тетрагонально плотно упакованным фазам, причем второй является местом развития также ТПУ  $\sigma$ -фазы, что приводит к резкому разупрочнению сплава. К достижениям ВТОР следует отнести более поздний срок начала карбидных реакций, что связано с увеличившейся структурно-фазовой стабильностью этого сплава.

Применение ВТОР позволило увеличить кратковременные прочностные характеристики изделий на 10...25%, пластичность в 2...3 раза, предел длительной прочности при 900°C на 50%.

**ВКНА-4У и ВКНА-4ЛК** [178]. Сплавы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  относят к перспективным жаростойким материалам. Их отличает способность сопротивляться длительному окислению до температур 1200 °C. Такое их свойство в значительной степени объясняется образованием на поверхности сплава тонкой защитной пленки оксида  $\alpha - Al_2O_3$ , которая прочно связана с матрицей. Кроме того, сплавы обладают более высокой структурной стабильностью по сравнению с многими другими жаропрочными сплавами, что обусловлено относительно малыми скоростями протекания диффузионных процессов.

Главным недостатком сплавов, препятствующих их широкому применению в качестве конструкционного материала, оказывается низкий уровень пластичности и, как следствие этого, наличие горячих трещин в отливках. При существующей технологии производства устранить этот недостаток не удастся.

Нежим высокотемпературной обработки расплава предполагает нагрев до 1830°C. Металлографический анализ образцов твердого металла выявил значительное увеличение количества эвтектической фазы и уменьшение карбидов в структуре опытного металла. Пластичность такого металла, возросла в 1,5...1,6 раз. Изменение структуры и свойств за счет температурного воздействия на расплав позволило устранить горячие трещины в отливках интерметаллидных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al.

**ВХ4Л-ВИ** [295]. Жаропрочный литейный никелевый сплав. Применяется для производства литых прутковых заготовок, предназначен для отливки деталей газовых турбин. Проблему составляет низкая ударная вязкость. Причиной является наличие крупных карбидов неблагоприятной морфологии и их протяженных конгломератов, расположенных как в объеме, так и на границах зерен. Установлено – структура карбидов при выплавке наследуется из отходов сплава ЭП648. Применение высокотемпературной обработки расплава ВХ4Л-ВИ позволило использовать до 25% некондиционных отходов сплава ЭП648 и исключить образование в сплаве грубой карбидной фазы. Технология ВТОР обеспечила соответствие свойств готового металла требованиям нормативной документации.

**ВЖМ4-ВИ** [296]. Литейный жаропрочный никелевый сплав. Предназначен для изготовления деталей газотурбинных двигателей, длительно работающие при температуре до 1000°C. Проблема заключалась в переработке некондиционных отходов сплава ВЖМ4-ВИ, содержание углерода в которых превышает требования нормативной документации и не позволяет их использовать в дальнейшем в качестве шихтового материала.



Наиболее эффективным технологическим решением является комплексное применение ВТОР и окислителя в виде оксида никеля, что позволяет в дальнейшем использовать при выплавке сплава ВЖМ4-ВИ ограниченное количество отходов после их переработки, обеспечивая значительную экономию дефицитных и дорогостоящих свежих компонентов сплава, таких как рутений, рений, тантал, и других компонентов.

### Гранулируемые сплавы

**ЭП962.** [297]. Разработан для производства тяжело нагруженных деталей авиакосмической и энергетической техники, работающих до 750°C. Для получения изделий в том числе используются технологии порошковой металлургии. Высокие служебные свойства длительной прочности и сопротивление малоцикловой усталости, достигаются как в результате легирования сплава, так и вследствие применения оптимальной технологии получения изделий. Основными недостатками изделий из сплава ЭП962 являются структурная и химическая ликвационная неоднородность, наличие грубых глобулей эвтектики ( $\gamma+\gamma'$ ), колоний эвтектических карбидов шрифтовой морфологии. Такая неоднородная структура отливки зачастую приводит к браку по трещинам, оказывает решающее влияние на все процессы, происходящие при последующем диспергировании расплава и компактировании заготовки. Для повышения качества порошка разработаны режимы высокотемпературной обработки расплава на стадии вакуумно-индукционного переплава при изготовлении электродов.

Металлографические исследования микроструктуры образцов, выплавленных по серийному режиму и с высокотемпературной обработкой расплава, выявили значительные отличия в морфологии, размерах и количестве карбидов и эвтектики. ВТОР по сравнению с традиционной технологией приводит к уменьшению в структуре литого металла количества

карбидов с 1,6 до 1,1 об.%, а их морфология меняется от колоний "китайских иероглифов" к отдельным выделениям более правильной округлой формы. Содержание эвтектической фазы увеличивается с 3,8 до 4,4 об.%, но размеры ее колоний уменьшаются. Нагрев расплава существенно выше предусмотренного ВТОР оказывает неблагоприятное воздействие на структуру твердого металла: вновь укрупняются карбидные и эвтектические колонии, увеличивается их объемная доля в сплаве. Количество вторичной  $\gamma'$ -фазы остается на уровне 50 об.%. Микротвердость матрицы линейно растет с увеличением температуры нагрева расплава. Дальнейшее совершенствование структуры и свойств изделий из сплава ЭП962 зависит от скорости охлаждения его расплава.

Высокотемпературная обработка расплава также оказывает влияние на технологические свойства получаемого порошка. Опытная технология увеличивает выход порошка используемой фракции (от 50 до 100 мкм) примерно на 25-30%. Обработка результатов рессева по методу Розина-Раммлера позволила аналитически описать их гранулометрический состав, а анализ полученных зависимостей свидетельствует о повышении однородности частиц опытного порошка. Результаты металлографического исследования свидетельствуют о следующем: частицы порошка имеют в основном сферическую форму, но в порошке, полученном по существующей технологии, обнаружено налипание мелких частиц на более крупные, а порошок опытной технологии не имеет таких недостатков. Микроструктура порошка имеет типичное дендритное строение; расстояние между вторичными осями дендритов ( $d_{II}$ ) линейно возрастает с повышением размера частиц независимо от технологии их получения, однако в опытном порошке структура более дисперсна. Микротвердость частиц порошка, полученного по опытной технологии выше для всех изученных фракций порошка и не зависит от размеров, однако микротвердость гранул серийной технологии уменьшается с увеличением размера частиц. В структуре частиц порошка, полученного по существующей технологии, часто встречаются карбиды и

карбонитриды с размерами, близкими к размерам фаз в структуре литого металла и иногда в частицах обнаруживаются участки с не дендритной структурой, идентифицирующийся как фрагменты осей дендритов электродов, не расплавившихся в ходе распыления, в опытном же металле подобных дефектных частиц практически нет.

Таким образом, использование термовременной обработки расплава позволяет сформировать более однородную и мелкодисперсную структуру жаропрочного сплава ЭП962, снизить коэффициент ликвации легирующих элементов, равномернее распределить избыточные фазы по сечению отливок и улучшить служебные свойства. Последующее распыление электродов с однородной структурой позволяет получить порошок высокой однородности с улучшенными технологическими свойствами.

**ЭП741НП.** [45, 298]. Применяется для изготовления из гранул методом горячего изостатического прессования изделий ответственного назначения (заготовок дисков и валов); упругих металлических уплотнений разъемных соединений жидкостных ракетных двигателей. Одним из методов получения гранул является высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР).

Высокоскоростное затвердевание расплава позволяет получить твердый металл в виде частиц или волокон с мелкокристаллическим строением и равномерным распределением высокодисперсных фазовых составляющих сплава. Этот способ открывает возможность дополнительного легирования жаропрочных сплавов элементами упрочняющих фаз и снижения доли брака, связанной с ликвационными отклонениями.

Получаемые частицы ВЗР имеют макроскопическое неоднородное строение и, следовательно, большой разброс свойств по поперечному сечению. Кроме того, процесс их получения методом экстракции характеризуется существенной нестабильностью и низким выходом годного, не превышающим 30%.

Результаты исследований свидетельствуют - состояние расплава позволяет управлять структурой и свойствами формирующегося твердого металла и может оказывать влияние на размер и форму волокон.

Результаты проведенных исследований структуры и свойств жидкого металла свидетельствуют о том, что выдержка расплава при 1780°C-1800°C (завершение LLT структурных изменений) в течение 10 минут способствует его переходу в более равновесное состояние.

На основании полученных данных для сравнительного анализа микроструктуры и свойств волокон проведено диспергирование сплава при температуре 1550°C с предварительным нагревом до температур 1550, 1650, (1780...1800)°C, т.е. ниже и выше температур LLT структурных изменений и выдержкой при температуре максимального нагрева в течение 20 минут.

Нагрев расплава выше температур завершения LLT структурных изменений влияет на фракционный состав дисперсных игольчатых частиц. Годной фракцией считается частица толщиной менее 100мкм и длиной не менее 10мм. При повышении температуры нагрева расплава до (1780...1800) °C выход годного возрос с 28 до 84 %.

Изучена микроструктура полученных волокон. В образцах, полученных с максимальным нагревом до 1550°C, форма поперечного сечения волокон толщиной приблизительно до 100 мкм, серповидная, структура – столбчатая. Столбчатые кристаллы начинают расти от стенки диска-кристаллизатора в направлении теплоотвода. В волокнах с толщинами до 100 мкм замечено увеличение расстояния между кристаллами столбчатой зоны при возрастании поперечного диаметра, но ни в одном случае не наблюдается активный рост осей второго порядка. Последнее позволяет предположить, что по всей толщине такой частицы скорость охлаждения не меньше 106 °C/с. В волокнах с толщиной более 100мкм наблюдается столбчато-ячеистая структура, причем зона структурного перехода имеет ярко выраженный характер. Обнаружено, что при возрастании толщины частиц увеличивается

расстояние между столбчатыми кристаллами, но активного роста осей второго порядка дендритов также не наблюдается.

Если температура нагрева расплава составляла 1650°C, то твердые частицы имели две четкие структурные зоны. В области, прилегающей к охлаждаемому диску, наблюдалось мелкокристаллическое строение, а с противоположной стороны - крупные разориентированные зерна.

При диспергировании равновесного расплава, нагретого до (1780...1800)°C, получены волокна с мелкодисперсными дендритами и равновесными кристаллами без предпочтительной ориентации.

Для оценки степени насыщения твердого раствора в разных структурных зонах волокон проведены измерения их микротвердости. Установлено, что если расплав в процессе выплавки нагревался до 1550°C, то у волокон размером меньше 100мкм микротвердость увеличивается в направлении теплоотвода. При этом разница в различных структурных зонах достигает (30...40)%. Формирование равновесного расплава перед его диспергированием позволило получить волокна практически с одинаковой микротвердостью по всему сечению. Ее среднее значение оказалось на (10...20)% выше. Это свидетельствует о том, что насыщение твердого раствора в волокнах сплава ЭП741НП, полученных диспергированием равновесного расплава, выше и более равномерно по сечению, чем у волокон, полученных диспергированием неравновесного жидкого металла. Подобные результаты получены и при изучении влияния состояния расплава на процесс диспергирования и структуру порошка сплава ЭП962П.

Испытания волокон ВЗР, полученных с высокотемпературной обработкой расплава показали достаточно высокий уровень прочности материала и его значительное превосходство по стабильности результатов по сравнению с серийным способом выплавки.

Таким образом, результаты выполненных исследований образцов сплава ЭП741НП позволили определить влияние высокотемпературной обработки расплава перед его высокоскоростной закалкой и

диспергированием. ВТОР позволяет устранить столбчатую и получить полностью мелкокристаллическую структуру волокон или частиц сплава. При этом микротвердость по сечению волокон практически не изменяется, тогда как в металле, закристаллизованном из неравновесного расплава она изменяется на 30-40%.

### Сплавы зарубежного производства

**Inconel Alloy 718.** [57, 178, 299-303]. Назначение - детали газотурбинных двигателей с температурой эксплуатации до 980 °С. Используемые технологии не всегда обеспечивают необходимое качество, связанное, как правило, с особенностями структуры литого металла. Повышение однородности и равновесности расплава перед затвердеванием позволяет направленно формировать структуру и свойства твердого металла. Для определения параметров ВТОР использовались методы удельного электросопротивления и кинематической вязкости. Высокотемпературная обработка расплава способствует измельчению дендритной структуры, изменению количества упрочняющих карбидных и интерметаллидных фаз, более однородному распределению структурных составляющих по объему литого металла. Отмеченные изменения в структуре сплава оказывают большое позитивное влияние на технологические и эксплуатационные характеристики изделий. В случае получения поликристаллических изделий в сто раз уменьшается размер зерна и во столько же снижается пористость, сокращается количество ТПУ фаз, структура становится более благоприятной и улучшаются служебные свойства.

**DZ125.** [55, 58, 192, 205, 229]. Жаропрочный никелевый сплав производства КНР. Применяется для производства изделий методом направленной кристаллизации. Высокотемпературная обработка расплава, предусматривающая нагрев до 1650°С позволяет сформировать благоприятную структуру: увеличивается расстояние между вторичными

осями дендритов, снижается ликвация легирующих элементов, морфология карбидных фаз меняется со шрифтовой на изолированную полиэдрическую, если время выдержки расплава не превышало 30 минут. Превышение получасовой выдержки вновь приводит к неблагоприятной структуре. Также и дальнейшее увеличение температуры перегрева расплава вновь ухудшает структуру.

Параметры ВТОР определяли методом дифференциального термического анализа поиском минимального интервала кристаллизации постепенным увеличением температуры максимального нагрева расплава. Вместе с этим повышается стабильность и изменяется морфология границы твердое-жидкое от клетки к плоскости при кристаллизации.

Применение ВТОР для этого сплава способствовало равномерному распределению основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы и существенному уменьшению размера зерна в поликристаллических отливках.

**DD3** [53, 59, 61, 64, 304, 305]. Жаропрочный никелевый сплав для монокристаллического литья. Режим высокотемпературной обработки расплава с нагревом до 1780°C способствует совершенствованию монокристаллической структуры – снижается разориентировка блоков, а также благоприятному формированию литой структуры: дендритная структура становится дисперсней, основная упрочняющая  $\gamma'$ -фаза более регулярной, снижается ликвация легирующих элементов, повышается фазовая стабильность и служебные свойства.

**K4169** [65]. Литейный жаропрочный никелевый сплав. Методами количественной металлографии была определена оптимальная выдержка расплава при температуре LLT структурных изменений. Высокотемпературная обработка осуществлялась при температуре 1680°C, выдержка 15 мин. В результате ВТОР структура стала более дисперсной, уменьшилась ликвация легирующих элементов.

**К465** [306]. Литейный поликристаллический сплав. Методами качественной и количественной металлографии исследовалась влияние температуры максимального нагрева расплава. Показано – нагрев расплава до температуры 1850°С повышает величину переохлаждения при кристаллизации, понижает размер зерна, улучшает морфологию карбидных фаз, влияет на содержание вольфрама, снижает ликвацию, повышает однородность основной упрочняющей фазы и карбидных выделений.



### **Заключение по четвертой главе и вывод**

Комплексные исследования структурных изменений расплавов жаропрочных никелевых сплавов, а также изучение взаимосвязи жидкого и твердого состояния позволяют определить параметры для высокотемпературной обработки расплавов на основе никеля, как производственной технологии выплавки. Изначально целью разработки и внедрения новых режимов выплавки являлось повышение жаропрочности никелевых сплавов, но анализ результатов применения высокотемпературной обработки жидких жаропрочных никелевых сплавов позволил обобщить производственный опыт.

**Вывод.** Теоретически и экспериментально обоснована целесообразность применения технологии высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов.

1. Основные причины назначения ВТОР при производстве металлопродукции:

- получение максимальных значений служебных свойств за счет создания наиболее благоприятных структурных характеристик: измельчение дендритной структуры; улучшение морфологии карбидных, боридных и нитридных выделений; снижение количества выделения неблагоприятных эвтектик; повышения дисперсности и количества основной упрочняющей вторичной  $\gamma'$ -фазы, повышение ее когерентной связи с матрицей и равномерное ее распределение по объему изделия; снижение количества неблагоприятных ТПУ фаз; одновременное повышение микротвердости матрицы и междендритного пространства и, самое важное, повышение структурно-фазовой стабильности сплавов. Оптимизация структуры обеспечивает улучшение служебных характеристик металлопродукции: кратковременные прочностные характеристики на 10...25%, пластичность в

2...3 раза, ударную вязкость в 1,5...3 раза, предел длительной прочности на 10...20%; увеличение ресурса эксплуатации изделий на 30...50%;

- многократное и успешное вторичное использование ликвидного (отходы собственного производства) и не ликвидного (отработанные детали машин и механизмов) возврата благодаря снижению количества неметаллических включений и газов с целью экономии дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов;

- снижение металлургического брака: количества и размеров литейных пор, ликвации легирующих элементов, образования трещин в отливках; повышение совершенства монокристалльной структуры. В результате увеличение выхода годного на 15...20%;

- повышение технологических свойств жидкого металла: увеличение переохлаждения и уменьшение интервала кристаллизации;

- повышение технологических свойств твердого металла - высокотемпературная обработка расплава приводит к возрастанию плотности, удельного электросопротивления, температуро- и теплопроводности твердого металла, что способствует повышению долговечности металлопродукции при температурах эксплуатации; изменения характера ликвации легирующих элементов и очистки межфазных границ от примесей в отливках сокращает продолжительность высокотемпературной гомогенизации при термообработке;

2. Основные достижения высокотемпературной обработки расплавов жаропрочных никелевых сплавов заключаются в следующем:

- для деформируемых сплавов – повышение пластичности за счет сокращения литейных дефектов;

- для монокристаллического литья – совершенствование монокристаллических параметров структуры;

- для поликристаллических отливок – существенное измельчение зерна и, соответственно увеличение количества зерен и длины межзеренных границ;

- для гранулируемых сплавов - увеличение выхода порошка используемой фракции; изменение морфологии частиц порошка со столбчатой на мелкокристаллическую; повышение однородность частиц порошка; предотвращение образование частиц из не расплавившихся дендритов и налипание частиц друг на друга; неизменность микротвердости частиц порошка в зависимости от их размера; улучшение служебных характеристик порошка и снижение брака металлопродукции.

3. Высокотемпературные режимы выплавки, не имеющие научного обоснования, не только не приводят к заметным изменениям структуры и свойств литого металла, но зачастую существенно их ухудшают.

## **5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖАРОПРОЧНОСТИ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

### **Жаропрочность и структурно-фазовая стабильность сплавов на основе никеля**

Изложенная в четвертой главе информация свидетельствует о повышении жаропрочности и структурно-фазовой стабильности сплавов на основе никеля в результате высокотемпературной обработки расплава. В работе [51] авторы сделали заключение о соизмеримости свойств жаропрочного никелевого сплава первого поколения после высокотемпературной обработки расплава, и сплава без ВТОР, но содержащего рутений, т.е. относящегося к сплавам следующих поколений. Следует отметить, что применение дорогостоящих и особенно импортируемых легирующих элементов в композиции ЖНС влечет за собой известные риски срыва производственного графика из-за недопоставок наряду с существенным повышением стоимости сплава.

Цель настоящей главы – произвести сравнение сплавов на основе никеля по их жаропрочности и структурно-фазовой стабильности; выявить влияние высокотемпературной обработки расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов, принадлежащих к разным поколениям.

Поскольку такое сравнение осложнено различиями в технологии литья и проведении испытаний, то для достижения целей использованы методы математического моделирования, учитывающие технологические особенности производства металлопродукции. Входными данными являются плавочные составы жаропрочных композиций, технологии литья и результаты испытания на жаропрочность.

Достижение данной цели предполагает выполнение ряда задач. Во-первых, необходимо предложить адекватную математическую связь между композицией ЖНС и исследуемыми свойствами. Главным критерием адекватности модели принята минимальная относительная погрешность

расчетного значения жаропрочности никелевых сплавов от наблюдаемого в эксперименте. Созданная модель может и должна быть использована для прогнозирования значений предела прочности на разрыв ЖНС по предложенному химическому составу.

Во-вторых, состав композиции ЖНС, несомненно, влияет на служебные свойства сплава, однако не исчерпывает это влияние. При проведении сравнения должны быть приняты во внимание технологии литья и методы проведения испытаний, которые учитывают технологические особенности производства металлопродукции.

В-третьих, необходимо указать параметр, который однозначным численным образом характеризовал бы жаропрочность и структурно-фазовую стабильность ЖНС, вне зависимости от поколения сплава. Также необходимо сравнить предлагаемый параметр с уже используемыми.

По мере развития технологий газотурбинного двигателестроения разработано и испытано несколько сотен отечественных и зарубежных составов жаропрочных сплавов на основе никеля. Работы над созданием новых сплавов продолжаются постоянно, преследуя определенную цель: увеличение жаропрочности и структурной стабильности при понижении себестоимости производства сплавов. Обзор литературных источников не выявил публикаций, обобщающих информацию о свойствах ЖНС после всех возможных температурно-временных условий испытаний. Причиной этому – назначаемые новым сплавам отдельные условия испытаний не перекрывают весь возможный температурно-временной диапазон. Другими словами, к настоящему моменту в открытых источниках имеется огромное количество разрозненной и не систематизированной должным образом экспериментальной информации.

Для определения жаропрочности сплавы на основе никеля проходят испытания на разрыв в определенных температурно-временных условиях. Время до разрыва может изменяться от 50 до 10000 часов при постоянной температуре из диапазона от 500°C до 1200°C. Параметры испытаний

определяются условиями эксплуатации проектируемого изделия. К сожалению, каждая марка ЖНС получает ограниченный набор параметров испытаний и разработчики лишены возможности сравнения сплавов или оценки конкретных сплавов на возможность применения их к другим целям.

Всего насчитывается 55 температурно-временных режимов испытаний на предел длительной прочности, но максимально для испытаний одного состава ЖНС применяется не более двадцати. Для достижения поставленной цели необходима полная информация, соответствующая всем режимам испытаний. Такая информация также полезна при разработке новых сплавов для предварительного прогнозирования их свойств.

Получение идеальной структуры позволяет достичь высокого уровня жаропрочности, после чего ее необходимо сохранить в течении максимального периода эксплуатации. Структурно-фазовая стабильность сплава определяет его надежность. На структурно-фазовую стабильность жаропрочных никелевых сплавов влияют как внутренние (пересыщенные твердые растворы, фазовые превращения), так и внешние (термические и механические напряжения) факторы. Скорость диффузионных потоков оказывает решающее влияние на структурно-фазовую стабильность. Длительная эксплуатация изделий в условиях высоких температур приводит к ослаблению межатомных связей и возрастанию интенсивности диффузионных процессов, что увеличивает число вакансий и подвижность точечных дефектов. В результате исходная структура деградирует: происходит распад пересыщенного твердого раствора; коагуляция и растворение выделений  $\gamma'$  и  $\gamma''$  (приводящее к разрушению связей с  $\gamma$  матрицей); карбидные реакции; распад и коагуляция карбидных и боридных фаз, а также эвтектик.

В процессе разработки новых сплавов специалистам необходимо достигнуть баланса между расширением количества и содержания легирующих элементов для повышения жаропрочности с одной стороны, и уменьшения удельной массы изделий и увеличения структурно-фазовой стабильности, с другой стороны.

Для получения новых химических составов жаропрочных никелевых сплавов определяются соотношения между силами межатомных связей и физико-химическими свойствами. Также изучаются корреляционные связи между прочностью связи и электронным строением. Определенная взаимосвязь возникает между диффузионной энергией активации и другими термодинамическими свойствами, в том числе, теплотой сублимации, температурой и теплотой плавления [189, 307].

Данные о термодинамической стабильности фазы и влиянии на стабильность сплава легирующих элементов определяются при исследовании температурной зависимости растворимости фазы. Косвенным показателем фазовой стабильности основной упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$  фазы и структурно-фазовой стабильности сплава в целом является температура ее полного растворения ( $t_{пр}$ ). Другим параметром, оценивающим стабильность  $\gamma'$  фазы является потенциал межатомного взаимодействия, определяющий величину ее дальнего порядка. Установление связи этой характеристики с легированием имеет широкое практическое применение при разработке методов повышения пластичности интерметаллидов. Результаты моделирования влияния легирующих элементов на величину и температурную зависимость  $t_{пр}$  позволили получить соответствующие аналитические выражения, прогнозирующие влияние химического состава сплава на этот параметр [21].

Таким образом, необходимый комплекс свойств ЖНС достигается на основании выявленных закономерностей и зависимостей от химического состава сплава. Композиция сплава создается с учетом обеспечения основных служебных свойств (жаропрочность, жаростойкость), сохранения этих свойств в течении срока эксплуатации изделий (структурно-фазовая стабильность), а также обеспечения технологических свойств металла при реализации определенного способа получения изделий (равноосное литье, направленная кристаллизация, монокристалльное литье).

Для синтеза химического состава и оптимизации свойств ЖНС применяются современные информационные технологии, позволяющие существенно сократить сроки и стоимость разработок. С этой целью широко используются следующие методы:

- базовых диаграмм [308, 309];
- Phacomr [310, 311];
- New Phacomr [312];
- метод компьютерного определения служебных характеристик сплавов на основе никеля [313, 316];
- метод компьютерного проектирования композиций на основе никеля [317];
- способ  $\Delta E$  (дисбаланс легирования) для определения структурно-фазовой стабильности (метод регрессионных моделей) [311];
- CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) – метод расчёта фазовых диаграмм [318, 319].

Перечисленные методы базируются на теории Л. Поллинга о резонансе химической связи [320] и способе регрессионных моделей. Эти методы хорошо себя зарекомендовали и имеют широкое применение, но они не учитывают результаты предыдущих исследований, накопленных мировым опытом. В доступных источниках научно-технической информации отсутствуют данные, объединяющие сведения о химических составах жаропрочных никелевых сплавов и их основных свойствах. Кроме того, нет законченной физической теории или модели, всесторонне охватывающей статистическую корреляцию между всеми комбинациями множеств «химический состав – микроструктура – свойства» для всех марок сплавов. Отмеченное существенно усложняет анализ и моделирование свойств сплавов. Однако, эти вопросы могут быть решены статистическими методами прогнозирования. В отсутствие физических моделей процесс с большим объемом данных может быть описан статистическими моделями. При наличии статистически значимого количества информации о составах и условиях



испытаний сплавов на никелевой основе их можно успешно моделировать современными статистическими методами.

### **Искусственные нейронные сети**

Математическое моделирование также используется для описания структурных и физических процессов, происходящих в цветных сплавах, а также для моделирования структурных изменений под действием горячей пластической деформации. В этой области широко применяются различные методы машинного обучения [321-323]. Новые методы моделирования такие как, искусственные нейронные сети (ИНС), также позволяют экстраполировать известные результаты испытаний на долгосрочную прочность без проведения полномасштабных экспериментов. Использование нейронных сетей подходит для изучения корреляций, которые сложно представляются, трудно поддаются описанию или не могут быть точно смоделированы физическими моделями [324]. Это основная причина применения нейросетевого моделирования при решении такой сложной задачи, как прогнозирование свойств сплавов. Ключевой проблемой при моделировании являются узкие временные и температурные диапазоны испытаний, что приводит к недостаточному объему исходной базы данных для построения моделей. При этом чрезвычайно сложно решить задачу учета влияния того или иного элемента или группы элементов. В частности, это касается дорогих тугоплавких элементов.

Метод ИНС построен на поиске нелинейной взаимосвязи между известными входными и выходными параметрами [324]. ИНС являются современным статистическим методом и широко используются для решения задач с большим количеством данных (big data) и решения трудно формализуемых задач.

Статистический способ искусственных нейронных сетей уже использовался для анализа жаропрочных никелевых сплавов [325-336]. Цель этих работ состояла в следующем:

- получение новых жаропрочных никелевых композиций [325, 333-336];
- прогнозирование изменения значений коэффициента термического расширения [326, 330];
- прогнозирование энергетического гистерезиса [327];
- прогнозирование изменения энергии много цикловой усталости [328];
- прогнозирование распространения усталостных трещин [329];
- моделирование распространения дефектов материалов [331];
- предсказание времени до разрушения [332].

В основном все работы посвящены одной марке сплава. Анализ литературных источников не выявил работ, цели и задачи которых аналогичны настоящей.

Однако, информации по расчету жаропрочности на основании установления корреляций между химическим составом сплава и экспериментально полученными значениями длительной прочности при растяжении для большого количества сплавов не обнаружено. Кроме того, отсутствует анализ изменения жаропрочности и структурно-фазовой стабильности широкой номенклатуры жаропрочных никелевых сплавов в зависимости от режимов испытаний.

Обобщение информации о химических составах сплавов на основе никеля, их жаропрочности и фазовой стабильности позволяет составить базу данных, полезную для специалистов. Нейросетевое моделирование с использованием данных из полученной базы расширит информацию о влиянии химического состава на жаропрочность и фазовую стабильность. Полученные результаты позволят более рационально принимать решения о выборе необходимой марки сплава или о разработки нового состава.

## Вычислительный эксперимент

Для определения закономерностей между плавочными химическими составами и жаропрочностью композиций на основе никеля была подготовлена информация о химических составах и полученной экспериментально жаропрочности 350 никелевых композиций. Полученная база данных не полная, поскольку отсутствуют значения жаропрочности по режимам, не входившим в программу испытаний. Для заполнения базы необходимо установление закономерностей между имеющимися данными, для чего проводится так называемая тренировка или обучение нейронной сети. Вычислительный эксперимент производился по следующему плану:

1. Преобразование входных данных
2. Обоснование конфигурации и составление ИНС
3. Обоснование обучающего алгоритма и тренировка сети
4. Поиск закономерностей между входными параметрами
5. Оценка закономерностей по тестовой выборке
6. Расчет (прогнозирование, предсказание) неизвестных значений жаропрочности для каждого состава сплава.
7. Вычисление параметра структурно-фазовой стабильности для каждого состава сплава

## Математическая формализация задачи

Большинство сплавов из накопленной базы содержат информацию в среднем о 3...5 результатах и условиях испытаний на предел длительной прочности (время  $\tau$ , температура  $t$  и предел прочности на разрыв  $\sigma$ ) [337-415].

С точки зрения применения ИНС к анализу данных накопленной базы, входными параметрами задачи являются:

- химический состав сплава (*chemical\_comp*), где содержание 25 легирующих элементов: С, Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Nb, В, Fe, Y, Zr, Та, Re, Ru, V, Се, La, S, Si, Mn, Mg, P, Hf, Si, выражается весовыми процентами;

- температура изотермической выдержки (Т, К);
- время изотермической выдержки (τ, ч);

С учетом всех легирующих элементов и условий испытания, общее число входных параметров составило 27.

Выходным параметром задачи является величина предела длительной прочности на разрыв  $\sigma_T^{\tau}$  (МПа), характеризующая жаропрочность сплавов. Таким образом, формализованная задача для каждого отдельного состава и каждого результата испытания в заданных условиях записывается в виде:

$$\sigma = f(\text{chemical\_comp}, \tau, T), \quad (5.1)$$

где функционал  $f$  следует понимать в самом широком смысле: некая предполагаемая связь между широким набором независимых переменных (входных данных) и единственной зависимой (выходных данных модели). Таким образом, задача формализуется только самым общим образом. После преобразования исходной базы данных к виду (5.1), сформирована обучающая выборка, содержащая около 2700 записей.

Вычислительный эксперимент условно разделяется на подготовительный и, собственно, расчетный этапы. Целью подготовительного этапа является определение условий, обеспечивающих наибольшую точность результатов эксперимента. Многочисленные попытки провести вычислительный эксперимент, используя входные данные в том виде, как они представлены в литературных источниках, не приводили к значимым результатам, а средняя величина относительной ошибки прогноза не опускалась ниже 60%, несмотря на последовательный выбор сетей, с постепенно усложняющейся архитектурой.

Искусственные нейронные сети, как сложные нелинейные интерполяторы, демонстрируют существенно разные результаты при использовании разных наборов входных данных. Предварительная обработка данных перед моделированием является одним из факторов повышения производительности сети. В данном вычислительном эксперименте применен определенный алгоритм предварительной подготовки переменных, который

будет подробно рассмотрен ниже. Очевидно, что непреобразованные данные, формирующие матрицу входных и вектор выходных переменных сети (5.1), имеют разные масштабы значений и, что более важно, выражаются в разных единицах измерения. Чтобы адекватно учесть взаимную значимость переменных на уровне весов нейронов, их необходимо привести к единой безразмерной шкале.

Чтобы понять, каким именно образом должны быть преобразованы данные, необходимо сначала рассмотреть архитектуру сети и процессы её обучения.

### **Выбор конфигурации и построение искусственной нейронной сети**

Искусственная нейронная сеть состоит из связанных между собой простых синхронных вычислительных элементов – нейронов, которые моделируют работу биологического нейрона. Большинство архитектур ИНС имеют входной слой нейронов, воспринимающий первичную информацию, промежуточные или «скрытые» вычислительные слои и выходной слой, в которых находятся нейроны, получающие информацию от предыдущих слоев и выдающие результат расчета последующим слоям. Количество нейронов во входном и выходном слое определяется количеством параметров, участвующих в расчете и в моделируемом результате. Так же, как и биологические аналоги, искусственные нейроны получают сигналы друг от друга посредством связей, которые называются синапсами. Каждый синапс в искусственной нейронной сети имеет вес, который определяет уровень сигнала, передаваемого через данный синапс. Направление передачи сигнала зависит от выбранной архитектуры ИНС и режима работы: обучение или прогнозирование.

В модели ИНС прямого распространения (рис.5.1) сигналы передаются в одном направлении от входного слоя к выходному. Обучение сети заключается в последовательном определении закономерности между

входными и выходными данными подачей на вход сети обучающего воздействия и сравнением с целевым значением выходной переменной. Результатом данной процедуры является коррекция весов нейронов. Процедура носит итеративный характер.

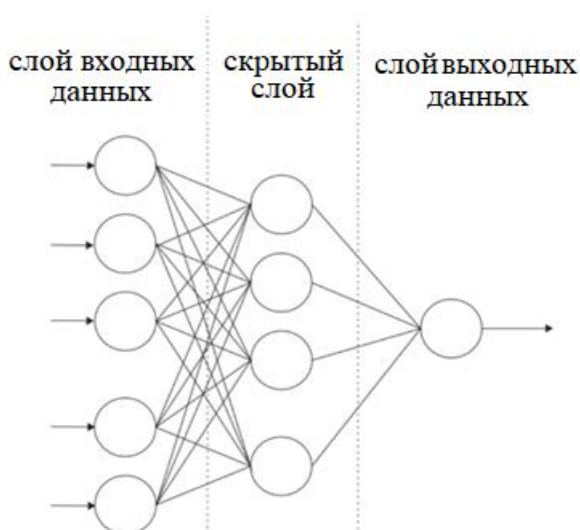


Рис. 5.1. Модель искусственной нейронной сети прямого распространения типа многослойный прецептрон

Первые попытки смоделировать свойства сплавов с помощью искусственных нейронных сетей [329-331] показали, что искусственная нейронная сеть с байесовской регуляризацией (BRANN) более точна, чем стандартные сети с прямым распространением. Применение BRANN может уменьшить или даже устранить необходимость перекрестной проверки и демонстрирует удовлетворительную способность прогнозирования наряду с устойчивостью к переобучению. Однако, использование только байесовской регуляризации оказалось недостаточно для получения желаемой точности прогнозирования. С целью привлечения дополнительной информации, в вектор входных переменных (5.1) был введён ряд дополнительных параметров, учитывающих структурные особенности ЖНС, созданных различными металлургическими технологиями.

В окончательном варианте использована искусственная нейронная сеть глубокого обучения (DLANN), изображенная на рисунке 5.2. Матрица

связности (Interconnection matrix) выполняет функции триггера, регулирующего передачу соответствующего сигнала на следующий уровень. DLANN построена в пакете Matlab. Сеть представляет собой неполносвязный персептрон, в котором отдельные группы нейронов первого скрытого слоя отвечают за подсчет конкретной роли легирующих элементов в соответствии с матрицей связности. Для предотвращения переобучения сети применена байесовская регуляризация и бутстреп.

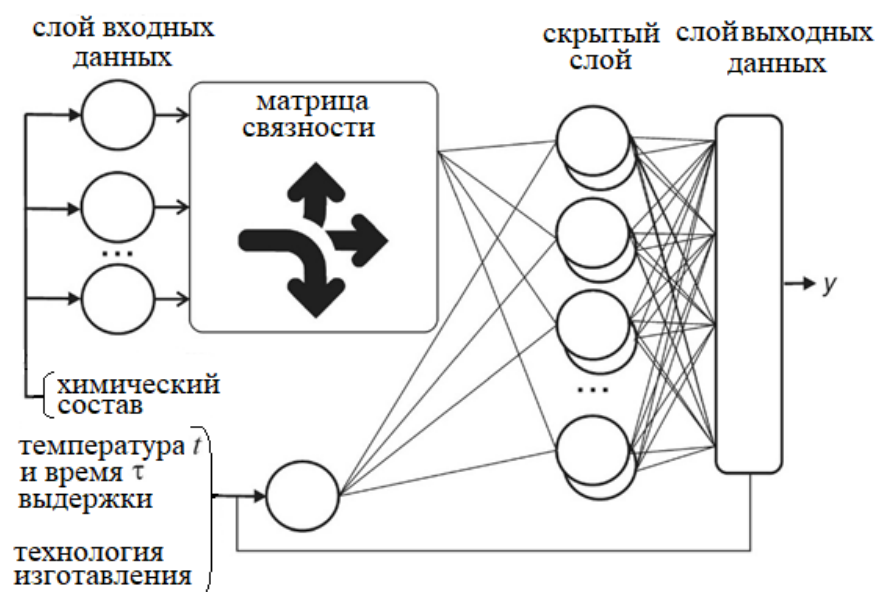


Рис. 5.2. Структура искусственной нейронной сети глубокого обучения DLANN

В первой главе приведена подробная информация о содержании легирующих элементов в жаропрочных сплавах на основе никеля, описана роль каждого элемента, рассмотрен состав и роль избыточных фаз и твердого раствора в упрочнении, а также показано влияние металлургических технологий на формирование структуры и свойств металлопродукции.

Ранее роль легирующих элементов рассматривалась индивидуально, что порождало немало противоречивой информации в моделях. В данном варианте ИНС вся информация о легировании объединена в матрице

связности (табл. 5.1), которая отражает влияние каждого химического элемента или параметра литья на отдельные механические свойства сплава. Следует отметить, что легирующие элементы способствуют различным механизмам упрочнения и разупрочнения, возникающих в сплавах.

Таблица 5.1

## Матрица связности

Входной сигнал	Слои персептрона													
	SSH	MC	M <sub>7C<sub>3</sub></sub>	M <sub>23C<sub>6</sub></sub>	M <sub>6C</sub>	γ'	OxRes	S_Res	Im_Crp	Gr_Bnd	GPR	Tslid_Up	Rest	Out
C		1	1	1	1					1				1
Cr	1		1	1			1	1		1				
Co	1						1	1						1
Mo	1	1		1	1					1		1		
W	1	1		1	1					1	1	1		
Al						1	1					1		
Ti		1				1	1	1		1	1	1		
Nb		1			1	1				1				
B									1	1				1
Fe	1									1				
Zr										1				
Ta	1	1				1			1	1	1	1		
Re	1										1	1		
Ru	1										1			
V	1	1								1				
Ce							1							
La							1							
S													1	
Si								1						
Mn													1	
P													1	
Hf		1				1				1				
CV	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Примечание: Знак "1" обозначает наличие связи; CV – (Casting Vector) вектор литья, отражающий технологию литья, кристаллографическое направление кристаллизации и условия проведения испытания; (τ) время изотермической выдержки, (T) температура изотермической выдержки; SSH – элементы, упрочняющие



твердый раствор на основе никеля; MxCu – элементы, участвующие в образовании соответствующих карбидов;  $\gamma'$  – элементы, участвующие в образовании основной упрочняющей фазы; OxRes – элементы, препятствующие коррозии; S\_Res – элементы, усиливающие устойчивость к сульфидированию; Im\_Crp – элементы, улучшающие жаропрочность; Gr\_Bnd – элементы, упрочняющие границы зерен за счет образования сегрегаций; GPR – элементы, повышающие фазовую стабильность структуры; Tslд\_Up – элементы, повышающие температуру полного растворения  $\gamma'$ -фазы и температуру солидус; Rest – примеси; Out – непосредственное подключение данного сигнала к выходному слою.

Таким образом, глубокая неполносвязная ИНС прямого распространения, состоящая из 27 нейронов на входном слое, 13 скрытых слоев и 1 нейроном в выходном слое (рис. 5.2) реализована в среде MatLab. Число скрытых слоев подбиралось из соображений влияния различных групп легирующих элементов на те или иные эксплуатационные свойства ЖНС. Каждый скрытый слой содержит 2 нейрона.

### Выбор обучающего алгоритма и обучение (тренировка) сети

Сеть обучалась с использованием метода "обратного распространения ошибки" (the back-propagation algorithm), который подробно приведён в [324]. Это наиболее распространённый метод обучения сетей прямого распространения "с учителем", предусматривающее использование для обучения сети известных наборов входных и соответствующих выходных сигналов, например, в виде (5.1). Следует кратко обсудить суть алгоритма в смысле процедуры коррекции синаптических весов, в соответствии с [324].

"Прямое прохождение" называется ситуацией, когда сигнал, формируемый вектором независимых переменных, распространяется от входа к выходу сети. Так, при прямом прохождении на вход  $j$ -го нейрона в  $l$ -м слое подаётся сигнал:

$$v_j^{(l)}(n) = \sum_{i=0}^{m_j^{(l)}} w_{ji}^{(l)}(n) \cdot y_i^{(l-1)}(n), \quad (5.2)$$

где  $y_i^{(l-1)}(n)$  - выходной сигнал  $i$ -го нейрона предыдущего слоя ( $l-1$ ) на итерации  $n$ ;  $w_{ji}^{(l)}(n)$  - синаптический вес связи между  $j$ -м нейроном слоя  $l$  с  $i$ -м нейроном слоя ( $l-1$ ), для  $i=0$   $y_0^{(l-1)} = +1$ , а  $w_{j0}^{(l)} = b_j^{(l)}$  есть т.н. "порог" (bias)

применяемый к нейрону  $j$  слоя  $l$ ;  $m_j^{(l)}$  - совокупное число нейронов предыдущего слоя  $l-1$ , связанное с данным  $j$ -м нейроном слоя  $l$ .

Выходной сигнал  $j$ -го нейрона в слое  $l$  может быть выражен как:

$$y_j^{(l)}(n) = \varphi_j(v_j^{(l)}(n)), \quad (5.3)$$

где  $\varphi_j$  - функция активации  $j$ -го нейрона слоя  $l$ . Функция активации (activation function) всех нейронов сети была выбрана в форме гиперболического тангенса:

$$\varphi(v) = a \cdot th(b \cdot v). \quad (5.4)$$

Гиперболический тангенс, в англоязычной литературе обозначается  $\tanh(x)$ , а в терминах приложения MatLab, выражается в виде встроенной функции  $\text{tansig}$ , является ограниченной нечетной  $s$ -образной функцией. В выражении (5.4)  $a$  и  $b$  - константы, определяемые в процессе обучения. Функция активации выбрана нечетной, поскольку зависимость того или иного эксплуатационного свойства сплава от набора входных данных не является "позитивной". Другими словами, некоторая комбинация входных переменных может приводить как к улучшению, так и к ухудшению того или иного служебного параметра сплава. Отдельные эксплуатационные параметры сплава заданы разными нейронами в соответствии с матрицей связности (табл. 5.1).

В некоторых частных случаях выражение (5.2) может быть существенно упрощено. Так, если  $j$ -й нейрон находится в первом скрытом слое, то  $y_j^{(0)} = x_j(n)$ , где  $x_j(n)$  есть  $j$ -й элемент входного вектора  $X(n)$  - набора аргументов правой части выражения (5.1), подаваемый на вход сети на  $n$ -й итерации ( $n$ -ая последовательность входных аргументов из набора обучающей выборки).

Если  $j$ -й узел находится в выходном слое ( $L$ ), то  $y_j^{(L)} = O(n)$ , где  $O(n)$  - выходной сигнал сети для  $n$ -й комбинации входных аргументов.

Рассматривая  $d(n)$  в качестве желаемого выходного сигнала сети для  $n$ -й комбинации входных данных (в нашем случае, это известный из эксперимента предел длительной прочности на разрыв,  $\sigma$ , левая часть в выражении (5.1)), можно выразить ошибку моделирования как  $e(n) = d(n) - O(n)$ , т.е. как разность между фактическим и предсказанным значением предела длительной прочности.

Вычисление ошибки прогноза  $e(n)$  позволяет при "обратном проходе" (backward computation) рассчитать локальные градиенты (ошибки) отдельных узлов (нейронов) сети по следующей обобщенной формуле:

$$\delta_j^{(l)}(n) = \begin{cases} e^{(L)} \cdot \varphi'(v^{(L)}(n)) - \text{для нейрона } j \text{ выходного слоя } L \\ \varphi'_j(v^{(l)}(n)) \sum_k \delta_k^{(l+1)}(n) \cdot w_{kj}^{(l+1)}(n) - \text{для нейрона } j \text{ скрытого слоя } l \end{cases} \quad (5.5)$$

где  $\varphi'$  означает дифференцирование функции активации по аргументу.

В частности, при условии использования гиперболического тангенса в качестве функции активации нейрона, локальный градиент выходного узла определяется выражением:

$$\delta^{(L)}(n) = e^{(L)} \cdot \varphi'(v(n)) = \frac{b}{a} (d(n) - O(n)) (a - O(n)) (a + O(n)), \quad (5.6)$$

а локальный градиент нейронов скрытых слоёв:

$$\delta_j^{(l)}(n) = \frac{b}{a} (a - y_j(n)) (a + y_j(n)) \sum_k \delta_k^{(l+1)} w_{kj}^{(l+1)}, \quad (5.7)$$

где  $k$  – число нейронов последующего слоя ( $l+1$ ), связанных с данным  $j$ -м нейроном в слое  $l$ .

Коррекция синаптических весов осуществляется в соответствии с обобщенным дельта-правилом (5.8) (generalized delta rule):

$$\omega_{ji}^{(l)}(n+1) = \omega_{ji}^{(l)}(n) + \alpha \cdot \Delta \omega_{ji}^{(l)}(n-1) + \eta \cdot \delta_j^{(l)}(n) \cdot y_i^{(l-1)}(n), \quad (5.8)$$

где  $\alpha$  – постоянная импульса, учитывающая предыдущее состояние, а  $\eta$  – параметр скорости обучения, который определяется в процессе обучения.

Таким образом, анализ формул (5.2)-(5.8) показывает, что ключевой элемент настройки сети, а именно, синаптические веса нейронов на каждом этапе тренировки сети формируют линейную комбинацию со входными сигналами (5.2). Это особенно важно в первом скрытом слое: функция активации (5.4) носит ограниченный характер, и доминирование одного или нескольких параметров по порядку величины приводит к двум нежелательным ситуациям. Во-первых, доминирующий параметр может привести функцию активации в состояние насыщения без видимых физических причин. Во-вторых, даже если не произойдет первой ситуации, рассчитанные значения синаптических весов будут, в свою очередь, сильно различны для разных по порядку величины сигналов и, в следствие этого, не будут реально отражать уровень влияния того или иного параметра. Пристальный анализ вышеизложенных соображений требует привести входные данные к единой безразмерной шкале и к общему диапазону порядков величин, как это показано далее.

### **Преобразование информации о содержании и роли легирующих элементов в сплаве**

Концентрации легирующих элементов переведены из массовых долей в атомные. Затем их нормировали на атомное содержание никеля, как основного элемента сплава (десятичный формат со значениями от 0 до 1). Это кодирование имеет три явных преимущества. Во-первых, содержание любого легирующего элемента не может превышать единицы. Во-вторых, содержание никеля можно исключить из рассмотрения, что уменьшает количество входных переменных. В-третьих, закодированное значение переменной не теряет своего физического смысла, что открывает дополнительные возможности для оценки вклада того или иного легирующего элемента путем анализа весов отдельных нейронов в сети. Неявным преимуществом данного подхода является выявление различий сплавов с одинаковым массовым

содержанием определенного легирующего элемента (как это традиционно делается при описании состава сплава). Например, сплавы MAR-M200Hf и ЖС6Ф содержат 10 мас.% кобальта и 5,5 мас.% алюминия. Однако при переходе к атомным долям, приведенным к никелю, концентрации кобальта становятся равными 0,165 и 0,148, а алюминия — 0,169 и 0,182 соответственно для первого и второго сплавов.

Наглядной иллюстрацией эффективности преобразования процентного весового содержания элементов в относительное атомное служит зависимость температуры полного растворения  $\gamma'$  основной упрочняющей фазы от атомного отношения алюминия к никелю в сплаве (рис.5.3, а). Сплавы упорядочены в порядке возрастания отношения, для наглядности точки соединены ломаной линией. Как отмечалось выше, температура полного растворения фазы рассматривается как параметр, характеризующий фазовую стабильность.

Очевидный максимум приведённой зависимости приходится на диапазон 0,2...0,25 относительного атомного содержания алюминия. Однако, судя по диаграмме состояния (рис.5.3, б), область существования структуры  $Ni_3Al$  (стехиометрическая формула фазы) приходится на узкий диапазон атомных концентраций алюминия 23...27 ат.%, что в пересчёте к атомному отношению составит 0,3...0,37. Из факта существенного расхождения значений следует ряд практических следствий. Во-первых, расхождение легко объясняется тем, что никель входит не только в состав основной упрочняющей фазы, его требуется больше, чем для формирования только чистой структуры  $Ni_3Al$ . Во-вторых, становится очевидным концентрационный диапазон алюминия для создания наиболее удачных композиций ЖНС. В-третьих, температура полного растворения основной упрочняющей фазы не может служить полноценным параметром фазовой стабильности, поскольку физически ограничена сверху ( $\cong 1400^\circ C$ ) в соответствии с диаграммой состояния. Это следствие будет подробно обсуждено далее.

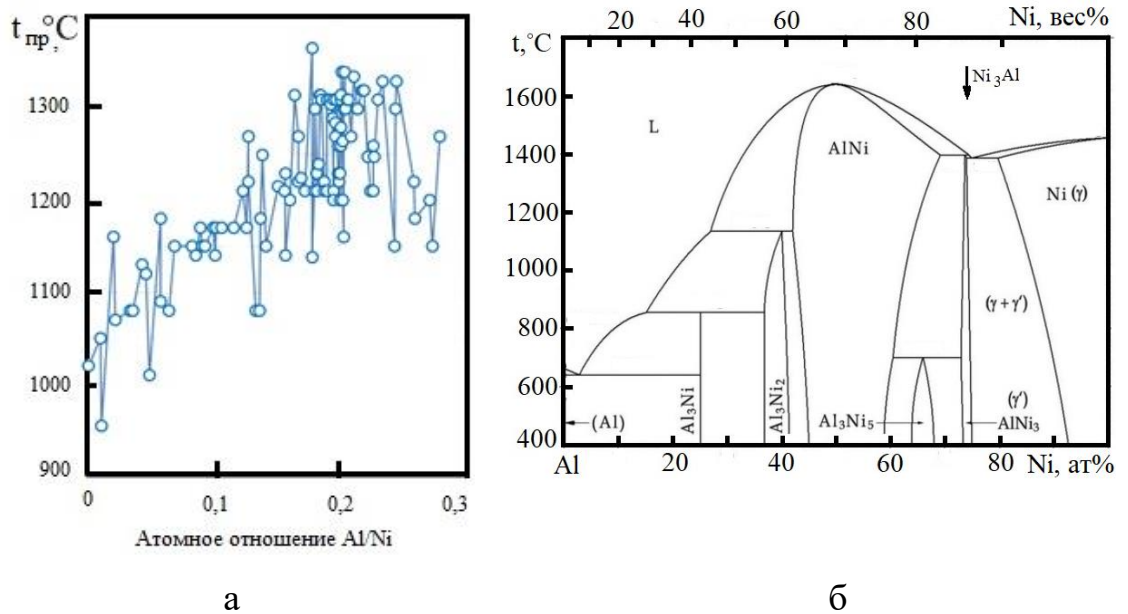


Рис.5.3. Зависимость температуры полного растворения  $\gamma'$  основной упрочняющей фазы от атомного отношения алюминия к никелю в сплаве (а) и диаграмма состояния Al-Ni (б).

### Преобразование температуры и времени изотермической выдержки

В отечественной литературе значения предела прочности на разрыв приводятся с отдельным указанием температуры и времени изотермической выдержки, в зарубежной литературе эти данные объединяются в единый параметр Ларсона-Миллера [416, 417]:

$$P_{LM} = T(C + \lg \tau), \quad (5.9)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $C$  – константа материала;  $\tau$  – время до разрушения. Формально, параметр имеет размерность абсолютной термодинамической температуры – градус Кельвина в метрической системе, в не метрической используется градус Ранкина.

Результаты измерений пределов прочности на разрыв образцов разных марок ЖНС адекватно сравниваются, если испытания проведены после одинаковых режимов изотермических выдержек. Однако, температура и время выдержки каждый раз назначаются разработчиками и варьируются в широких пределах, что затрудняет сравнение результатов испытаний между разными сплавами. С введением параметра Ларсона-Миллера предел длительной прочности  $\sigma_{дл}$  представляется как функция этого параметра:

$$\sigma_{дл} = f(P_{LM}) = f(T(C + \lg \tau)). \quad (5.10)$$

Константа сплава  $C$ , традиционно принимаемая равной 20, используется для экстраполяции данных по длительной прочности, и ее величина зависит от ползучести металла и характера разрушения. Для хрупкого разрушения  $C=20$ , а для вязкого может возрастать до 48 [416, 417]. Параметр Ларсона-Миллера для используемых условий испытания находится в диапазоне 20000...40000К. Для удобства его использования традиционно применяют преобразование (5.11):

$$P_{LM} = T(20 + \lg \tau)/1000. \quad (5.11)$$

В рамках данной работы, для получения значений того же порядка величины, что и концентрация легирующих элементов,  $P_{LM}$  преобразован путем деления на  $10^5$  (5.12)

$$P_{LM} = T \times (20 + \lg \tau)/100000. \quad (5.12)$$

Поскольку экспериментальные численные значения предела прочности на разрыв ( $\sigma$ , МПа) охватывают диапазон нескольких порядков (от единиц до сотен МПа), решено использовать логарифмическое преобразование (5.13), позволяющее делать ошибки прогнозирования относительными:

$$y = -\lg \sigma, \quad (5.13)$$

Для описания выходных параметров сети введена целевая функция ( $y$ ), значения которой для обратного преобразования (5.14) исключают возможность получения отрицательного значения предела длительной

прочности, что физически невозможно. Это существенно повышает точность работы сети.

$$\sigma = 10^{-y} \quad (5.14)$$

Знак "минус" в выражениях (5.13-5.14) имеет целью встроить в процесс обучения сети априорную информацию [324]. Поскольку ставится задача нахождения зависимости длительной прочности от параметра Ларсона-Миллера, которая является убывающей, то и преобразование выходной величины описывается убывающей функцией.

Температура и время испытаний являются элементами входного шестимерного вектора данных CV (Casting Vector). Этот вектор также включает в себя информацию о направлении кристаллизации конкретного сплава (трехмерный нормированный вектор, определяющий направление роста образца) и технологии изготовления кристалла. Направления кристаллизации учитывались как составляющие трехмерного пространственного кристаллографического вектора. Например, если кристалл выращен в направлении [001], значение вектора (0, 0, 1), с направлением роста кристалла [101] значение вектора будет  $(\sqrt{2^{-1}}, 0, \sqrt{2^{-1}})$ , а с [111] - вектор есть  $(\sqrt{3^{-1}}, \sqrt{3^{-1}}, \sqrt{3^{-1}})$ . Литейные технологии представлены компонентами вектора литья, соответствующими равноосному литью (0), направленной кристаллизации (0,5) и монокристаллическому литью (1).

В результате предложенных преобразований, все входные параметры приобрели безразмерный характер и одинаковый масштаб шкалы [0;1]. При этом средняя относительная ошибка прогноза снизилась до 15% на выборке из 350 плавочных составов сплавов и их известных пределов прочности. Полученная точность вычислений соизмерима с экспериментальной погрешностью при определении предела прочности на разрыв [418].



## Оценки точности прогнозирования

Для контроля процесса обучения сети и оценки точности предсказания на разных этапах численного эксперимента используются различные оценки значений ошибок прогнозирования.

Относительная ошибка (RE), определяемая формулой (5.15), имеет смысл погрешности между предсказаниями DLANN и реальными данными из тестовой выборки. Данная оценка используется на этапе обучения: процесс обучения принудительно прерывается, если распределение ошибки содержит больше, чем один пик (моду).

$$RE_i = \frac{y_{predicted\_i} - y_{fact\_i}}{y_{fact\_i}} \quad (5.15)$$

Модуль относительной ошибки (5.15) используется для построения гистограмм ошибок для дифференциальной оценки эффективности работы сети.

Среднеквадратичная ошибка MSE (5.16) также используется на этапе обучения в качестве критерия выхода из очередного цикла.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{predicted\_i} - y_{fact\_i})^2}{n} \quad (5.16)$$

Цикл обучения состоит из нескольких эпох. Каждая эпоха есть прогон всего набора данных обучающей выборки через сеть по алгоритму, описанному выше. После каждой эпохи вычислялся MSE и сравнивался с критериальным значением. Цикл обучения оканчивался, когда текущее значение MSE становилось меньше критериального. В настоящей работе критерием служит соотношение:

$$MSE_{test} \geq 1,3 \times MSE_{training} \quad (5.17)$$

Другими словами, цикл обучения принудительно прекращается, если нарушается условие (5.17). Это сделано для того, чтобы избежать ситуации переобучения сети ("переобучение" - термин из теории нейронных сетей,

соответствует состоянию, когда сеть с высокой точностью предсказывает данные обучающей выборки, но при этом выдаёт значительную погрешность предсказания данных, мало отличающихся от данных обучающей выборки). После прекращения цикла все наборы данных возвращаются в общую выборку и для нового цикла обучения снова, случайным образом, разделяются на тренировочную и тестовую выборки. Эта процедура носит в прикладной статистике название "бутстреп". Процесс обучения оканчивается, когда  $MSE_{training}$  достигает некоторого минимального целевого значения, которое устанавливается эмпирически.

Конечная производительность сети оценивается по относительной среднеквадратической ошибке RRMSE (5.18) вычисленной по данным тестовой либо валидационной выборки

$$RRMSE = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k \left( \frac{\sigma_{predicted\_j} - \sigma_{real\_j}}{\sigma_{real\_j}} \right)^2}{k}} \quad (5.18)$$

Параметр (5.18) в отличие от (5.15) является интегральным и характеризует эффективность работы сети единственным числовым значением.

### **Верификация модели с использованием валидационной выборки**

После выбора конфигурации сети из общей базы сплавов выделена валидационная группа из 15 сплавов, которая не участвовала в дальнейших вычислительных экспериментах и использовалась исключительно для оценки точности прогноза. Валидационная группа формировалась из следующих соображений. Собранная база данных жаропрочных никелевых сплавов содержала юолее 50 различных вариантов изотермических выдержек. Как уже отмечалось, для каждой марки или плавочного состава сплава имелись далеко не все значения предела длительной прочности. В валидационную группу отбирались либо те сплавы, для которых имелась информация не менее чем о

20 вариантах испытаний, т.е. наиболее представительные с точки зрения имеющейся о них информации, либо сплавы, имеющие широкое коммерческое или исследовательское распространение. В обоих случаях результаты расчетов могут быть верифицированы независимым образом.

После выделения сплавов валидационной группы, ИНС обучалась на оставшихся данных с целевой среднеквадратичной ошибкой (5.16), равной  $MSE_{training} = 10^{-3}$ . В процессе обучения на каждом цикле данные разделялись на тренировочную (75%) и тестовую (25%) выборки. На данных тренировочной выборки производилось, собственно, обучение, данные тестовой выборки обеспечивали реализацию критерия (5.17).

В обученную сеть загружались химические составы и Casting Vector сплавов валидационной группы – производилось предсказание предела длительной прочности.

Для каждого сплава валидационной группы результаты предсказания и фактические значения наносились на один график зависимости от параметра Ларсона-Миллера: если имелось экспериментальное значение, оно и наносилось на график, в противном случае наносилось значение, спрогнозированное сетью. В результате получена серия графиков, представленная на рис.5.4.

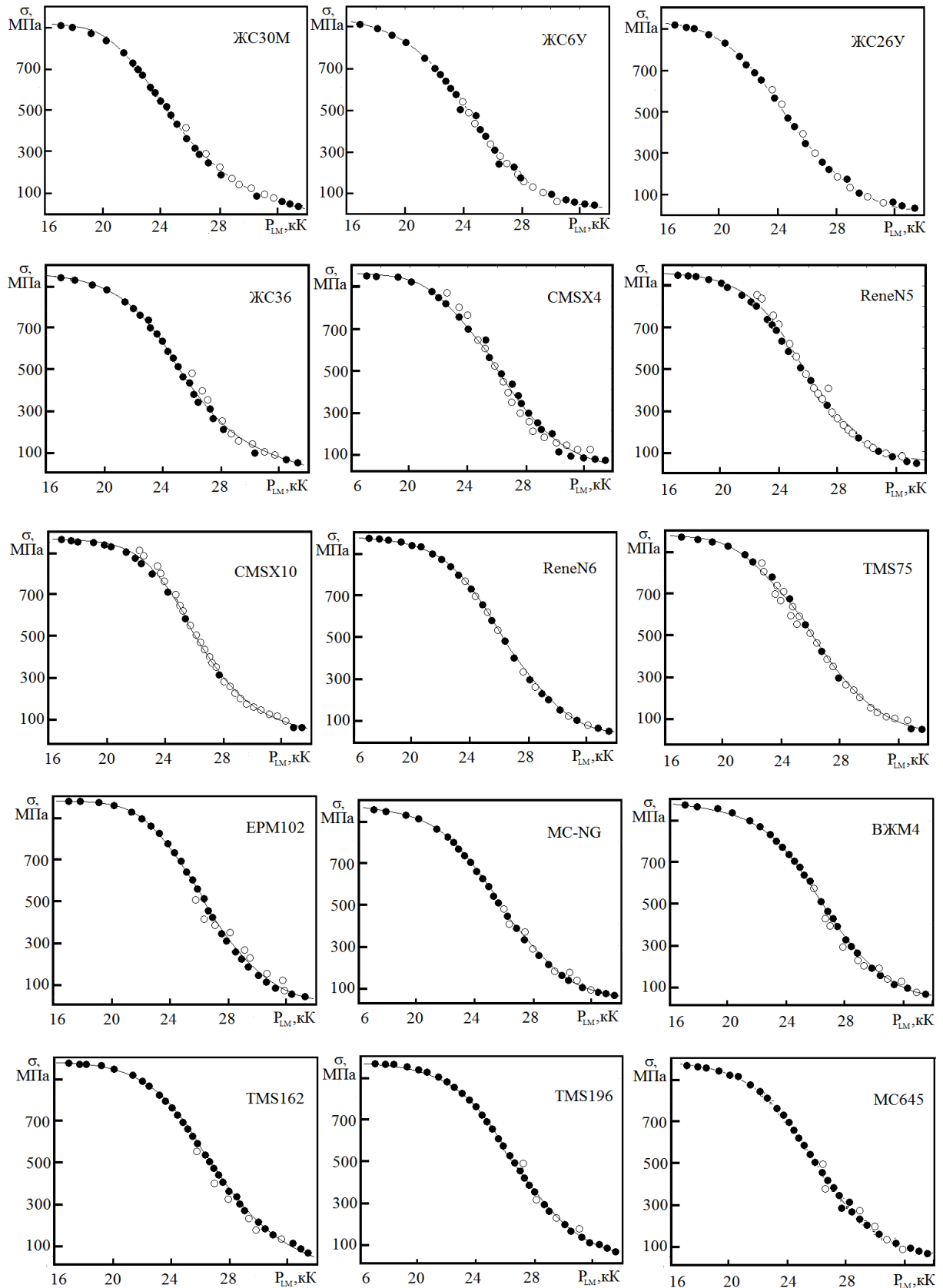


Рис. 5.4. Зависимости предела прочности на разрыв от параметра Ларсона-Миллера валидационной группы жаропрочных никелевых сплавов. Светлые маркеры – экспериментальные значения, темные маркеры – значения предсказанные ИНС. Сплошная линия – модельная зависимость (см.далее).

Сравнение результатов предсказания с экспериментальными данными демонстрирует хорошую сходимость предсказанных и реальных значений, полученных для сплавов валидационной группы. Численной оценкой качества предсказания является величина RE (5.15), гистограмма распределения абсолютной величины которой представлена на рис.5.5. Информация для гистограммы рис.5.5 получена следующим образом. Каждому экспериментальному значению на рис.5.4 (светлые маркеры) соответствует прогноз, сделанный сетью (не показаны на рис.5.4). Эти пары значений, эксперимент и прогноз, и подставлялись в формулу (5.15). Как видно из рис.5.5, для подавляющего числа экспериментальных значений относительная ошибка прогноза не превышает 20%. Этот факт позволяет делать вывод об адекватности предложенной математической модели в виде ИНС.

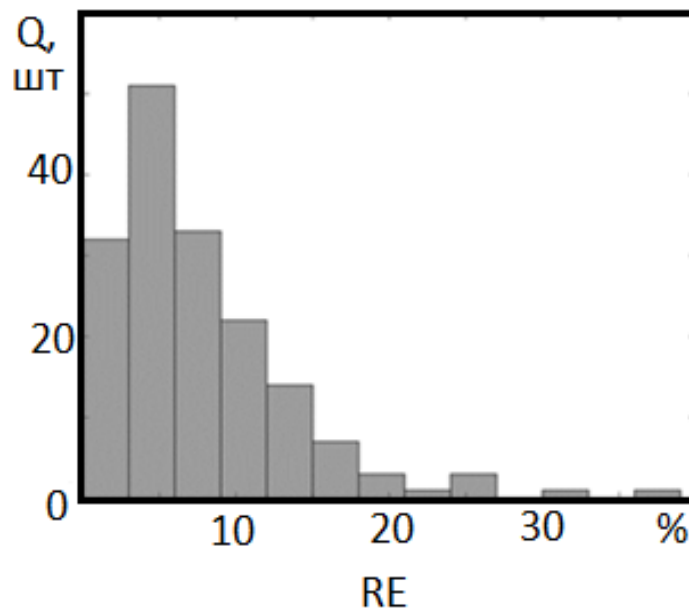


Рис.5.5. Гистограмма распределения относительной ошибки (RE) по данным валидационной выборки.

Дополнительная проверка точности метода проведена при определении другого хорошо известного параметра, такого как плотность жаропрочных никелевых сплавов. На аналогичных принципах кодирования переменных была построена полносвязная нейронная сеть для предсказания плотности

ЖНС, результат показан на рис.5.6. Более подробно о подготовке и проведении данного математического эксперимента описано в [419]. Обращает на себя внимание факт общего линейного тренда и высокой точности предсказания.

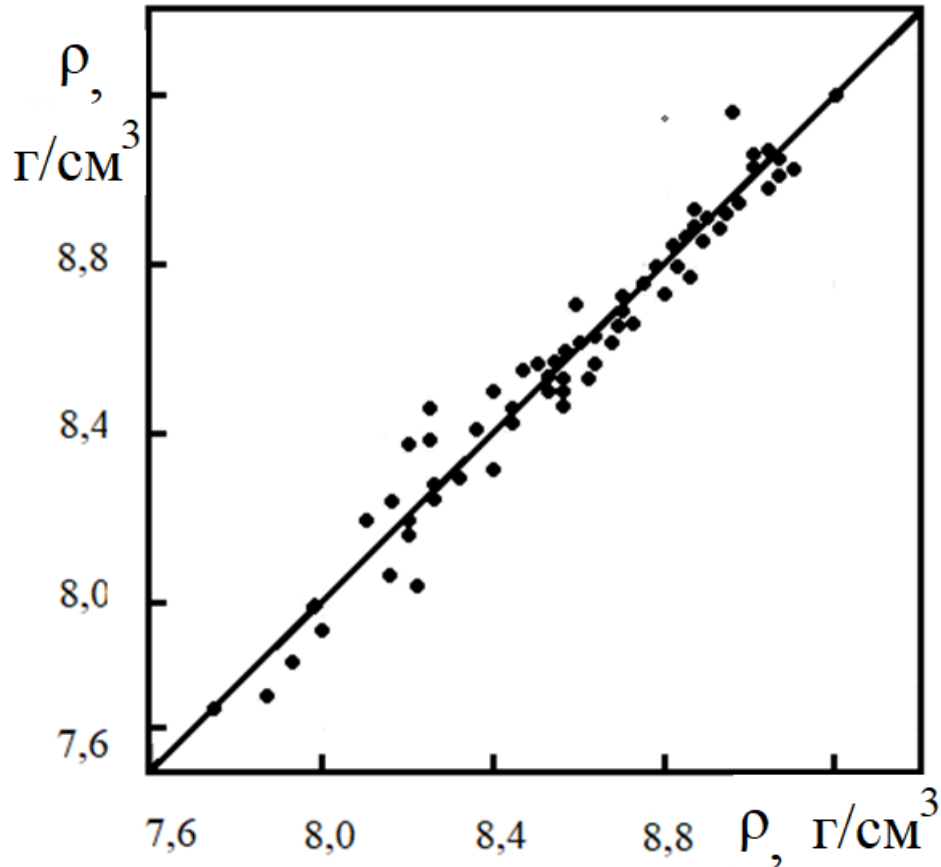


Рис.5.6. Результаты расчета плотности жаропрочных никелевых сплавов, полученные с использованием нейросетевой модели. По оси абсцисс отложено фактическое значение плотности сплава, по оси ординат – предсказание сети. Сплошной линией показан общий линейный тренд

Еще одной проверкой полученной модели стало сравнение результатов нейросетевого моделирования и реальных данных о составе и свойствах никелевых сплавов, содержащих определенное количество тугоплавких элементов.

В качестве валидационных данных о влиянии тугоплавких элементов на свойства никелевых сплавов использованы результаты работы [420], проиллюстрированные на рис.5.7, где показаны результаты испытаний на

разрыв при 1000°C и 1000 часах ( $\sigma_{1000}^{1000}$ ) в зависимости от общего содержания тугоплавких элементов для ряда никелевых сплавов. Вид маркера на рис.5.7 также позволяет проследить распределение сплавов по поколениям.

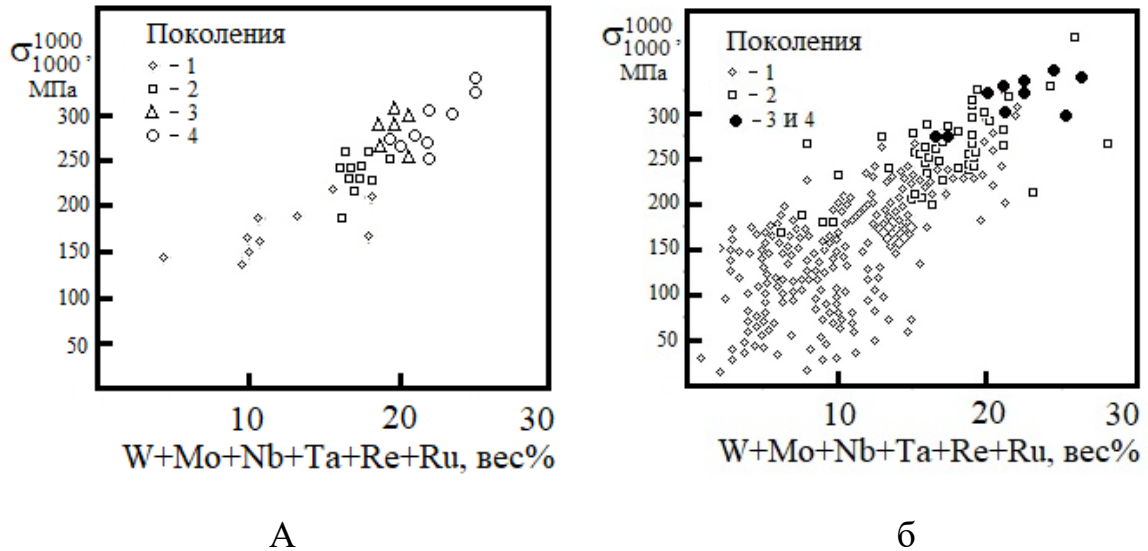


Рис.5.7. Зависимость жаропрочности ( $\sigma_{1000}^{1000}$ ) от общего содержания тугоплавких элементов в никелевых сплавах. а-результаты промышленных испытаний [420]; б- результаты моделирования

Для получения аналогичной зависимости нейросеть обучена по полной базе данных (обучающий набор), а затем выбраны значения  $\sigma_{1000}^{1000}$  для подвыборки никелевых сплавов (около 170 марок сплавов), содержащих все тугоплавкие элементы. Результаты соотнесены с данными из источника [420]. Для оценки точности прогнозирования использовано абсолютное значение относительной ошибки (RE) между предсказаниями DLANN и реальными данными из проверочной выборки. Кроме того, учтено распределение этих сплавов по поколениям. С увеличением суммарного содержания в сплаве тугоплавких легирующих элементов увеличивается его жаропрочность.

## Расчет неизвестных значений жаропрочности. Зависимость разрывного усилия от условий испытания

Успешная валидация обученной сети позволила дополнить недостающие значения жаропрочности, соответствующие всем возможным условиям испытаний, выраженным в форме параметра Ларсона-Миллера ( $P_{LM}$ ) для всех плавочных составов ЖНС, содержащихся в базе. Соотношение между спрогнозированными и экспериментальными значениями кодирующей логарифмической переменной  $y$  (5.13) для  $\sim 2700$  записей базы (5.1) показано на рис.5.8а, гистограмма распределения модуля относительной ошибки RE (5.15), рассчитанной по известным экспериментальным значениям – на рис.5.8б.

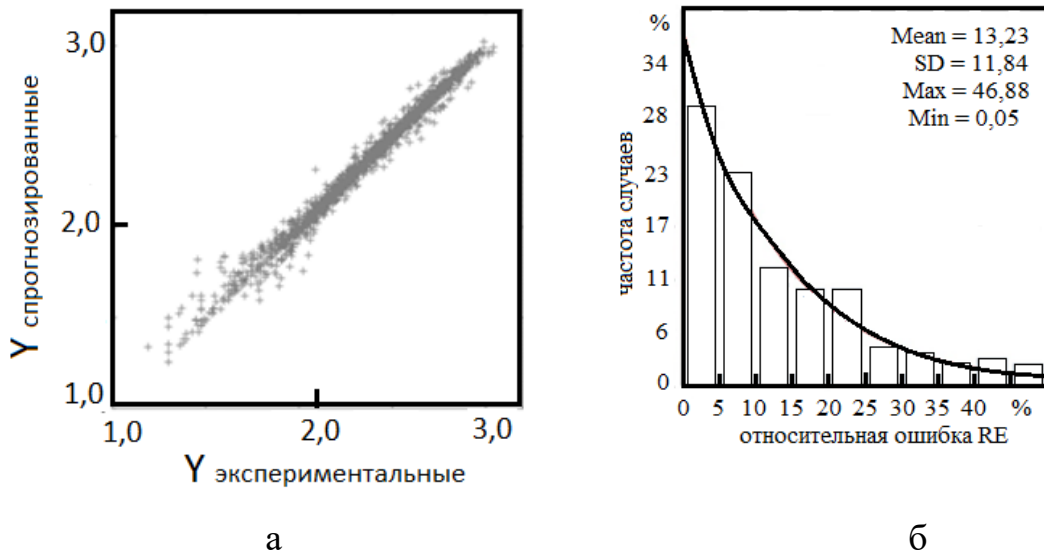


Рис.5.8. Восстановление данных полной базы сплавов. Соотношение истинных и предсказанных значений кодирующей переменной (а). Статистика распределения относительной ошибки прогноза (б)

Дополнительно на рис.5.8б приведены параметры распределения относительной ошибки: Mean – среднее значение, SD – стандартное отклонение, Max / Min – максимальное / минимальное значения. Несмотря на то, что среднее значение (Mean) составляет 13% (усреднённая по всей выборке,  $\sim 2700$  записей, величина относительной ошибки RE), с учётом величины стандартного отклонения (SD), можно утверждать, что 90% значений предсказаны не хуже, чем с 25%-ной относительной ошибкой.



Полученный результат несколько хуже, чем на рис.5.5, тем не менее, он хорошо соотносится с погрешностью, получаемой в условиях реальных испытаний [418].

После восстановления всех значений базы ЖНС были реконструированы зависимости длительной прочности от параметра Ларсона-Миллера для всех жаропрочных никелевых композиций, содержащихся в базе. Вид зависимости, характерный для всех сплавов базы, приведен на рисунке 5.9. Он несколько отличается от традиционного представления подобных зависимостей. В большинстве литературных источников результаты представлены в виде линейной зависимости, вероятно, из всей кривой обычно выделяется только линейный участок, обозначенный в данном случае как 1-2.

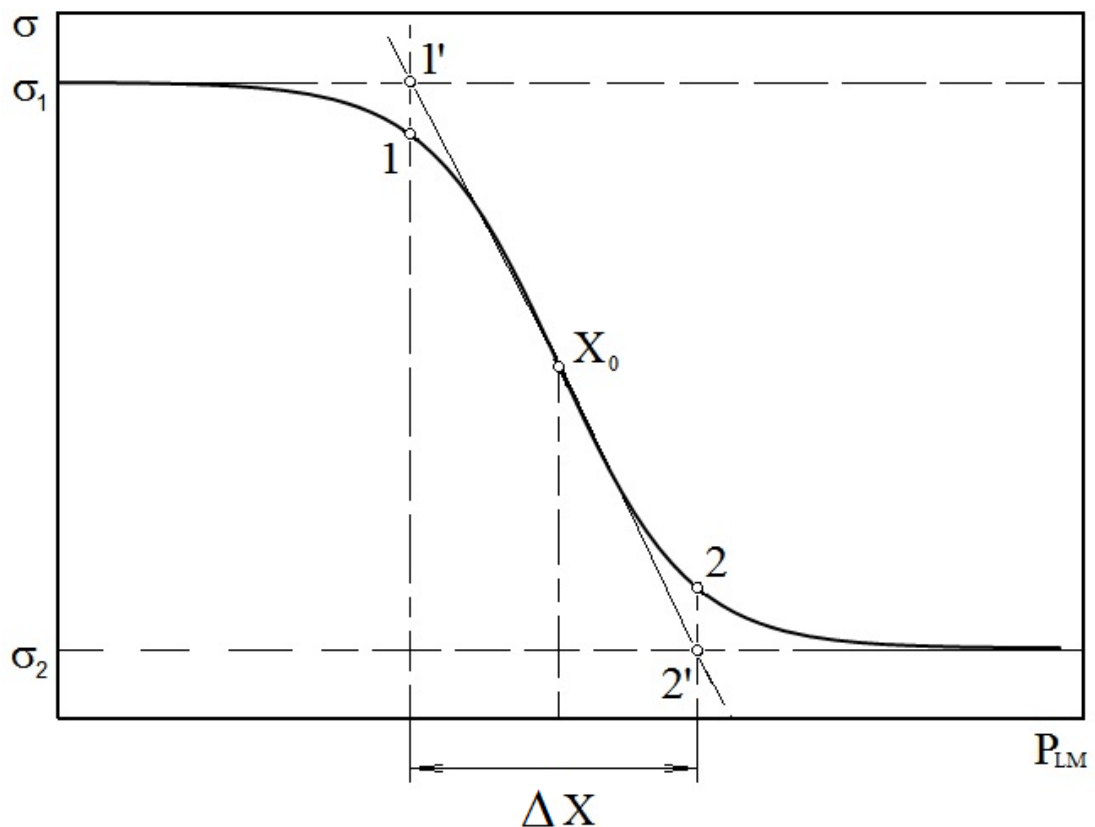


Рис.5.9. Обобщенный вид зависимости предела длительной прочности от параметра Ларсона-Миллера, характерный для всех изученных сплавов на основе никеля

Значения предела длительной прочности (рис.5.9), характеризующего жаропрочность сплава, немонотонно уменьшаются с увеличением значений температурно-временного параметра испытаний. На зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  различаются три участка, характеризующиеся различной динамикой уменьшения  $\sigma$ , их границы обозначены точками 1 и 2. Середина этого участка обозначена как  $X_0$ , через которую проведена касательная линия. Угол наклона касательной отражает структурно-фазовую стабильность сплава. Максимальное и минимальное значение предела длительной прочности обозначены как  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Динамика понижения предела длительной прочности зависит от многоэтапной деградации структуры жаропрочных никелевых сплавов.

Перечисленные в третьей главе структурные изменения жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии приводят к многостадийному разупрочнению исходной структуры, что отражено ходом кривой на рисунках 5.4 и 5.9.

Преобразования Ларсона-Миллера основываются на уравнении Аррениуса:

$$\dot{\varepsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (5.19)$$

где  $A$  – искомая константа, предэкспоненциальный множитель;  $k$  – постоянная Больцмана;  $kT$  – термодинамический потенциал;  $Q$  – энергия активации механизмов дефектообразования;  $\dot{\varepsilon} \equiv \frac{d\varepsilon}{dt}$  – динамика деформации.

Логарифмируя выражение (5.19), получаем

$$\ln A - \ln \dot{\varepsilon} = \frac{Q}{kT} \quad (5.20)$$

Далее вводим некоторые ограничения:

1. Деформация ползучести до разрушения  $\varepsilon_r$  постоянна в рассматриваемом температурном интервале.

2. Деформация находится в установившемся режиме ползучести. В этих предположениях динамика (скорость) деформации может быть выражена через время до разрушения:

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{\varepsilon_r}{t_r}. \quad (5.21)$$

Тогда выражение (5.20) может быть записано в виде:

$$\ln A - \ln \varepsilon^{\circ} = \ln A - \ln \varepsilon_r + \ln t_r = \frac{Q}{kT}. \quad (5.22)$$

Объединяя постоянные величины:

$$\ln A - \ln \varepsilon_r = C. \quad (5.23)$$

Переходя от натурального логарифма к десятичному, получаем:

$$C + \log t = \frac{Q}{kT} \Rightarrow T(C + \log t) = \frac{Q}{k} \equiv P_{LM}. \quad (5.24)$$

Введенный подобным образом параметр функционально связан с приложенным напряжением  $\sigma$  через диаграмму растяжения.

В работе [416] на основании обобщения экспериментальных результатов показано, что в координатах " $\log \sigma - P_{LM}$ " зависимости представляют собой прямые линии в некотором интервале значений параметра Ларсона-Миллера, что подчеркивает верность ограничений (5.21) для металлических материалов.

Однако, в большинстве литературных источников на диаграммах " $\log \sigma - P_{LM}$ " или " $\log \sigma - \log t$ " указываются области излома прямых линий. Наличие излома объясняется изменением механизма разрушения с повышением температуры.

В случае исследования разрывных усилий обычно следуют подходу Нортон-Бэйли [421, 422], используя показательное уравнение Аррениуса в виде:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{\min} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (5.25)$$

И в этом случае ход зависимостей  $\log \sigma = f(P_{LM})$  и  $\log \sigma = f(\log t)$  также соответствует прямой линии, поскольку при логарифмировании показатель  $n$  в выражении (5.22) является постоянным множителем.

Фехер с соавторами [423] расширили подход Нортон-Бэйли на все области диаграммы растяжений, что позволило выявить все экстремумы на диаграммах и учесть влияние температурно-временных параметров испытаний на динамику деградации структуры.

Известно [257, 269, 424-444] – границы начала и завершения процессов деградации структуры в период эксплуатации определить весьма сложно. Наилучшим отображением этих процессов является гладкая сигмоидальная функция, аналитическое выражение которой записывается в виде (5.26).

Таким образом, зависимость  $\sigma=f(P_{LM})$  наиболее оптимально описывается аналитической функцией (5.26, рис.5.9), являющееся следствием уравнения Аррениуса, а для удобства  $x \equiv P_{LM}$ ,  $p \equiv \Delta x$

$$\sigma(x) = \sigma_2 + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{p}\right)}, \quad (5.26)$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $x_0$  и  $p$  – параметры, устанавливаемые в ходе аппроксимации зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  функцией (5.26) для конкретного состава сплава. Величина  $\sigma_1$  – максимальное значение предела длительной прочности, достигнутое в процессе изготовления,  $\sigma_2$  – минимальное значение жаропрочности, соответствующее завершению активных процессов деградации структуры,  $x_0$  – геометрическая середина линейного уменьшения  $\sigma$ .

Для описания зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  используются линейные и экспоненциальные функции, но выявленная сигмоидальная (рис.5.9) объединяет эти два подхода. В научных публикациях авторы чаще рассматривают линейный участок от  $t.1$  до  $t.2$ , свидетельствующий о наиболее динамичной деградации структуры, приводящий к интенсивному понижению прочности.

### **Метод оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов**

Классический метод оценки структурной стабильности ЖНС связан с температурой полного растворения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы ( $t_{пр}$ ) [21]. Данный метод не может корректно применяться для сплавов, легированных рением и рутением. Причина данной некорректности – физический предел

значения температуры полного растворения (1370°C), которое следует из диаграммы состояния Ni-Al [2] (Рис.5.3б).

В данном случае предлагается новый способ численной оценки фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов PS (Phase Stability), который рассчитывается непосредственно по значениям предела длительной прочности при аппроксимации зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  функцией (5.26).

Несмотря на одинаковый вид зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  для всех сплавов (рис.5.4), ее параметры  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $x_0$  и  $p$  зависят от химического состава сплава и, соответственно, структурных изменений, происходящих в сплавах в период длительных изотермических выдержек, предшествующих испытаниям на разрыв.

В рассматриваемой модели (5.26) физически значимым является коэффициент  $p$ , отражающий динамику деградации структуры жаропрочных никелевых сплавов. Геометрически коэффициент  $p$  отражает ширину участка  $\Delta X$  на рис.5.9, чем он больше, тем медленнее деградирует структура. Коэффициент динамики структурной деградации  $p$  выводится из аналитической функции (5.26) дифференцированием:

$$y'(x) = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{[1 + \exp(\frac{x_1 - x_2}{p})]^2} * \exp\left(\frac{x_1 - x_2}{p}\right) * \frac{1}{p} \quad (5.27)$$

Значение производной, вычисленное в точке перегиба  $X_0$ , формально, наклон касательного отрезка 1'-2' к оси абсцисс на рис.5.9, есть:

$$y'(x_0) = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{4} * \frac{1}{p} \Rightarrow p = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{4y'(x_0)} \quad (5.28)$$

С другой стороны, как следует из рис.5.9:

$$y'(x_0) = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\Delta x} \quad (5.29)$$

Таким образом,  $\Delta x = 4p$  и, следовательно:

$$p = \frac{\Delta x}{4} \quad (5.30)$$

Параметр  $p$  функциональной зависимости (5.26) определяет только температурно-временную динамику деградации структуры сплава и имеет ту же размерность, что и  $P_{LM}$ . Следовательно, для определения параметра

фазовой стабильности  $PS$  жаропрочных никелевых сплавов необходимо связать динамику некоторым фактическим значением предела длительной прочности, для чего предложено уравнение:

$$PS = p \cdot \sigma(29), \quad (5.31)$$

где  $\sigma(29)$  – значение предела длительной прочности, полученного в результате испытаний на разрыв после изотермической выдержки в течение 1000 ч при 1000°C, что соответствует  $R_{LM} = 29$ . Поскольку абсцисса точки 2 на рис.5.9 для большинства ЖНС располагается вблизи значения  $R_{LM} = 29$ , то именно это значение предела длительной прочности выбрано в качестве множителя.

### **Сравнение классического и предлагаемого методов оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов**

Для сравнения с классическим (существующим) методом определения структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов база данных дополнена значениями  $t_{пр}$  – температуры полного растворения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. Следует заметить, что в соответствии с диаграммой состояния Ni–Al эта температура не может превышать 1370°C. На рис.5.10 приведены значения  $t_{пр}$  в зависимости от параметра структурно-фазовой стабильности  $PS$ .

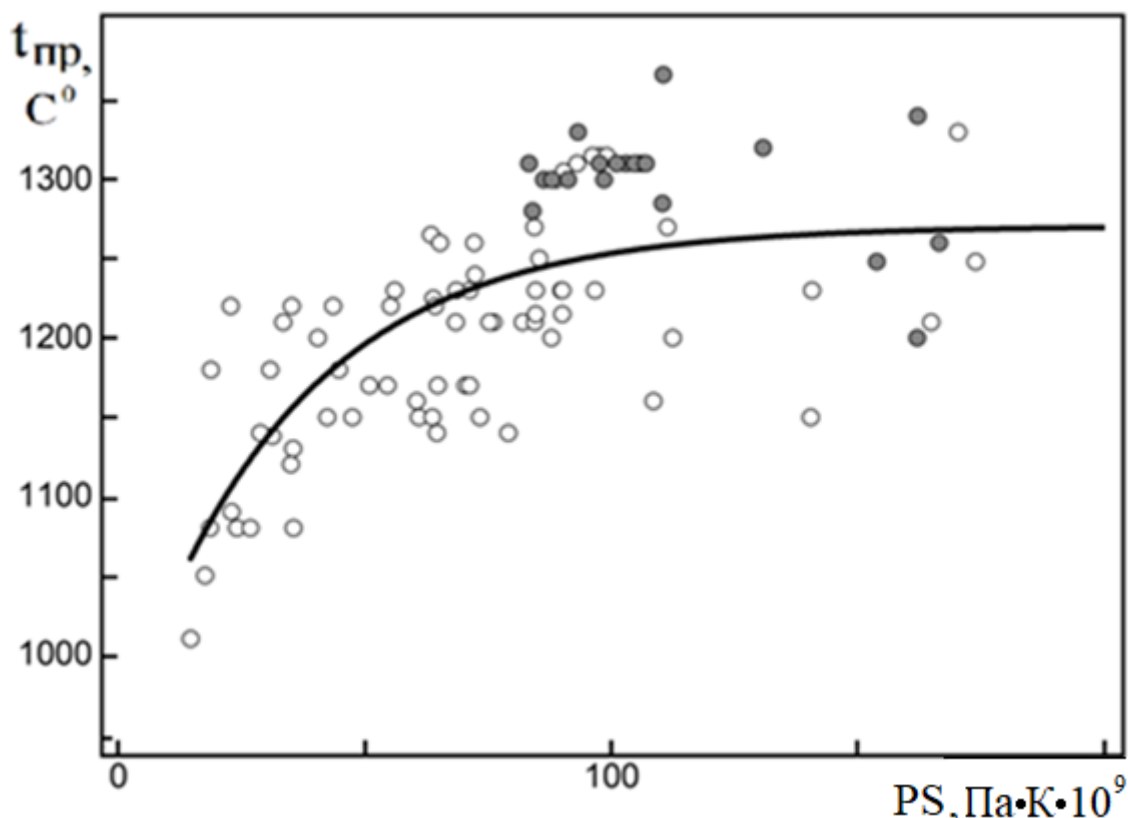


Рис. 5.10. Зависимость температуры  $t_{пр}$  полного растворения основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы от параметра структурно-фазовой стабильности PS. Светлые маркеры – сплавы первого поколения, темные маркеры – сплавы, легированные рением и/или рутением

Зависимость не монотонная и асимптотически приближается к постоянному значению. Значения до перегиба имеют жаропрочные никелевые сплавы, не содержащие таких легирующих элементов, как рений и/или рутений. До перегиба зависимость  $t_{пр} = f(PS)$  характеризуются пропорциональным изменением обеих величин. После перегиба расположены сплавы следующих поколений, отличающихся от сплавов первого поколения наличием в составе рения и рутения. В качестве аппроксимирующей функции использована асимптотически нарастающая экспонента следующего вида:

$$y = A \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{k}\right) \right]. \quad (5.32)$$

Вид аппроксимирующей функции позволяет смоделировать в рамках одной аналитической зависимости два тренда. Во-первых, участок линейного роста значений  $t_{пр}$  в зависимости от введенного параметра PS. Этот тренд

характерен только для сплавов первого поколения и наблюдается в диапазоне (0...100) единиц PS. Во-вторых, горизонтальный участок – область, для которой  $t_{пр}$  как численная оценка структурной стабильности становится неинформативной.

Такая аппроксимация связана с видом наблюдаемой зависимости: возрастание значений  $t_{пр}$  в области малых значений параметра PS с последующим выходом на насыщение. Следует отметить, что точки, соответствующие сплавам, содержащим Re и/или Ru, полностью расположены в области насыщения зависимости.

Известно [8, 21, 424, 443] - Re (0,5 – 10,0)% (масс.) входит в состав твердого раствора участвует в твёрдорастворном упрочнении, существенно снижает коэффициент диффузии легирующих элементов, замедляет укрупнение упрочняющих фаз, повышает температуру солидус, обеспечивает формирование мелкодисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы при ее образовании из  $\gamma$ -твердого раствора и замедляет ее последующее растворение при повышенных температурах. Рутений (1,6 – 6,0)% (масс.) способствует твёрдорастворному упрочнению, не входит в состав  $\gamma'$ -фазы и препятствует образованию ТПУ-фаз. Введение этих элементов улучшает структурно-фазовую стабильность микроструктуры жаропрочных никелевых сплавов путем замедления диффузионных потоков, но температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы при этом изменяется слабо.

Расположение значений, соответствующих сплавам последующих поколений, в области насыщения кривой  $t_{пр} = f(PS)$  является свидетельством того, что температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы не может быть использована для численной оценки структурной стабильности, что весьма подходило для сплавов первого поколения.



### Распределение сплавов на основе никеля по их жаропрочности и структурно-фазовой стабильности, влияние ВТОР

Часто в литературных источниках сплавы на основе никеля сравниваются по пределу прочности на разрыв, определенного после выдержки образцов при 1000°C в течении 1000 часов. Это условие ( $\sigma_{1000}^{1000}$ ) соответствует параметру Ларсона - Миллера  $x=29,3$ . Для части исследуемых сплавов часть таких данных известна по материалам из открытой печати, не известные значения спрогнозированы при помощи метода ИНС. Также предложенная методика позволила получить расчетные значения параметра структурно-фазовой стабильности для каждого состава сплава. Для ранжирования жаропрочных никелевых сплавов предлагается диаграмма их распределения по пределу длительной прочности ( $\sigma_{1000}^{1000}$ ) и структурно-фазовой стабильности (PS).

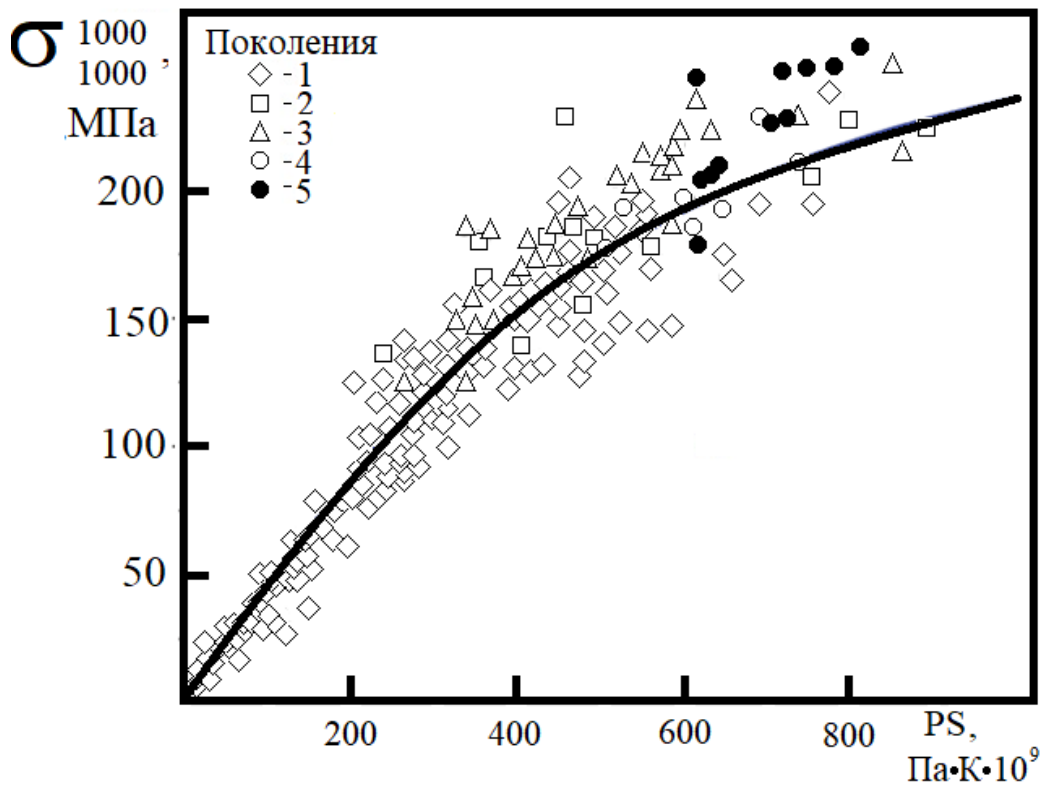


Рис. 5.13. Распределение образцов жаропрочных никелевых сплавов по значениям их предела прочности на разрыв  $\sigma_{1000}^{1000}$  (параметр Ларсона-Миллера  $x=29,3$ ) и параметру структурно-фазовой стабильности

Повышение концентрации рения вместе с вольфрамом значительно увеличивает жаропрочность ЖНС (рениевый эффект), но облегчает образование ТПУ фаз. Для уменьшения вероятности выделения этих фаз сплавы легируются рутением, повышающим структурно-фазовую стабильность сплавов. Себестоимость получения ЖНС возрастает на 80%, при совокупном содержании Re и Ru не более 14%.

Так же диаграмма свидетельствует - жаропрочные никелевые сплавы при одинаковой жаропрочности существенно различаются в значениях параметра структурно-фазовой стабильности.

Диаграмма на рисунке 5.13 отлично демонстрирует рениевый эффект – значения жаропрочности увеличиваются в зависимости от поколений. Однако среди достижений сплавов 2-5 поколений встречаются расчетные и экспериментальные результаты сплавов первого поколения. Следовательно, эти сплавы обладают аналогичными эксплуатационными характеристиками, сопоставимыми со сплавами последних поколений, однако имеют значительно меньшую стоимость из-за отсутствия дорогостоящих легирующих добавок. Оптимальный баланс легирующих элементов способствует достижению лучших показателей жаропрочности и структурно-фазовой стабильности. Авторы [339], обобщили экспериментальные данные о содержании молибдена, хрома, рения, тантала, кобальта и вольфрама (масс.%) на предел длительной прочности, определенный на базе 1000 часов при 1000 °С (рис.5.14а). Метод машинного обучения позволил получить аналогичную информация (рис.5.14б).

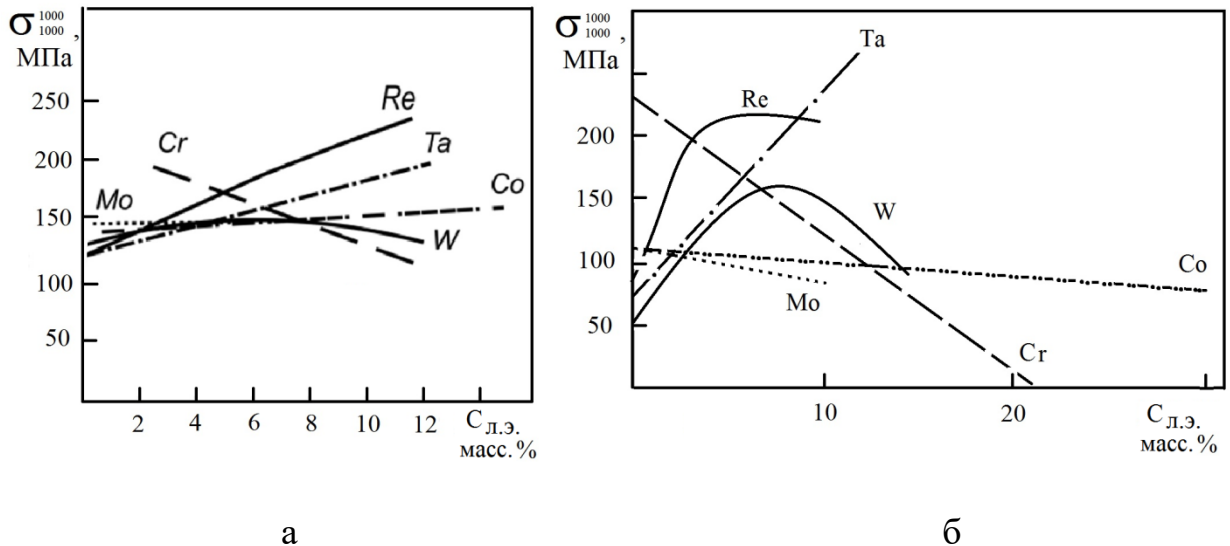


Рис. 5.14. Изменение содержания некоторых легирующих элементов, сопровождающееся повышением величины разрывного усилия  $\sigma_{1000}^{1000}$  (параметр Ларсона-Миллера  $x=29,3$ )

а - по результатам источника [339], б – полученные методом ИНС

Разницу составило лишь изменение содержания кобальта. Авторы [339] отмечают увеличение предела длительной прочности при повышении концентрации Co, данные моделирования свидетельствуют об обратном. Также не линейным характеризуется влияние изменения содержания вольфрама и рения.

Для упрощения анализа изменения концентраций легирующих элементов, сопровождающее увеличение жаропрочности, содержание легирующих элементов выражено в атомных процентах и отнормировано на содержание никеля для каждого состава (рис.5.15). Таким образом,  $Q_{шт}$  - это количество атомов легирующего элемента, приходящаяся на 100 атомов никеля.

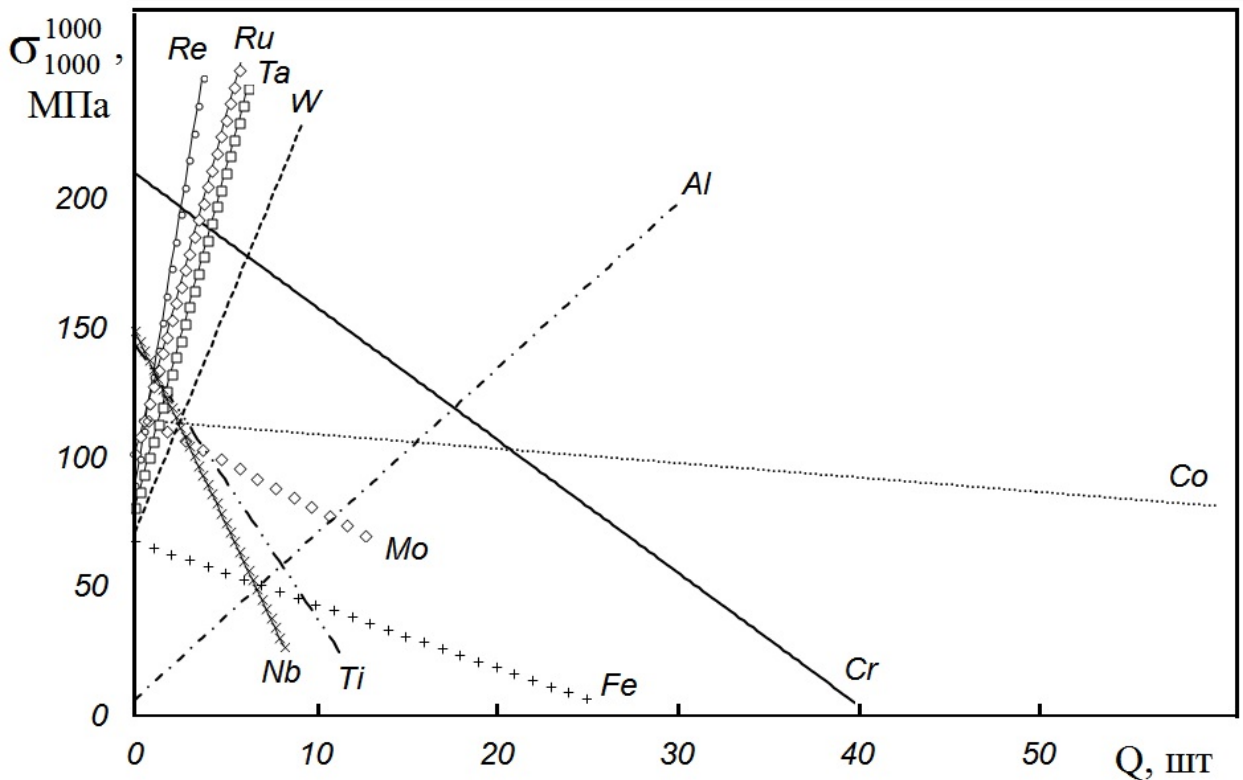


Рис. 5.15. Изменение жаропрочности от содержания легирующих элементов, выраженное в атомных процентах и отнормированное на содержание никеля.

Линии трендов свидетельствуют о повышении предела длительной прочности, одновременно с увеличением концентрации Re, Ru, Ta, W, Al и понижением содержания Co, Cr, Fe, Mo, Ti и Nb.

Из анализа результатов следует – жаропрочность сплавов на основе никеля первого поколения обеспечена оптимизацией содержания основных легирующих элементов: вольфрама, алюминия, тантала, хрома, кобальта, титана, железа, молибдена, ниобия, что способствовало максимальному упрочнению (эффект Кишкина). Рениевый эффект обеспечивает дальнейшее повышение жаропрочности в сплавах второго и последующих поколений.

Известно – нагрев жаропрочных никелевых расплавов до температур завершения структурных LLT изменений при последующей кристаллизации и образовании твердого металла позволяет формировать оптимальную кристаллическую структуру, способствующую существенному изменению

технологических и служебных свойств ЖНС. Нагрев до этих температур и/или длительная изотермическая выдержка расплавов при заданной температуре в промышленности получила наименование высокотемпературной обработки расплава. В четвертой главе приведена основная информация о целях и задачах широкого применения технологии ВТОР при производстве металлопродукции из жаропрочных никелевых сплавов. Главной же целью является повышение жаропрочности и структурно-фазовой стабильности без изменения химического состава и модернизации производства, т.е. без значительных затрат.

Метод нейросетевого моделирования позволил провести сравнение ЖНС по их жаропрочности и структурно-фазовой стабильности, а также продемонстрировать влияние высокотемпературной обработки расплавов на свойства некоторых композиций жаропрочных никелевых сплавов (рис.5.16).

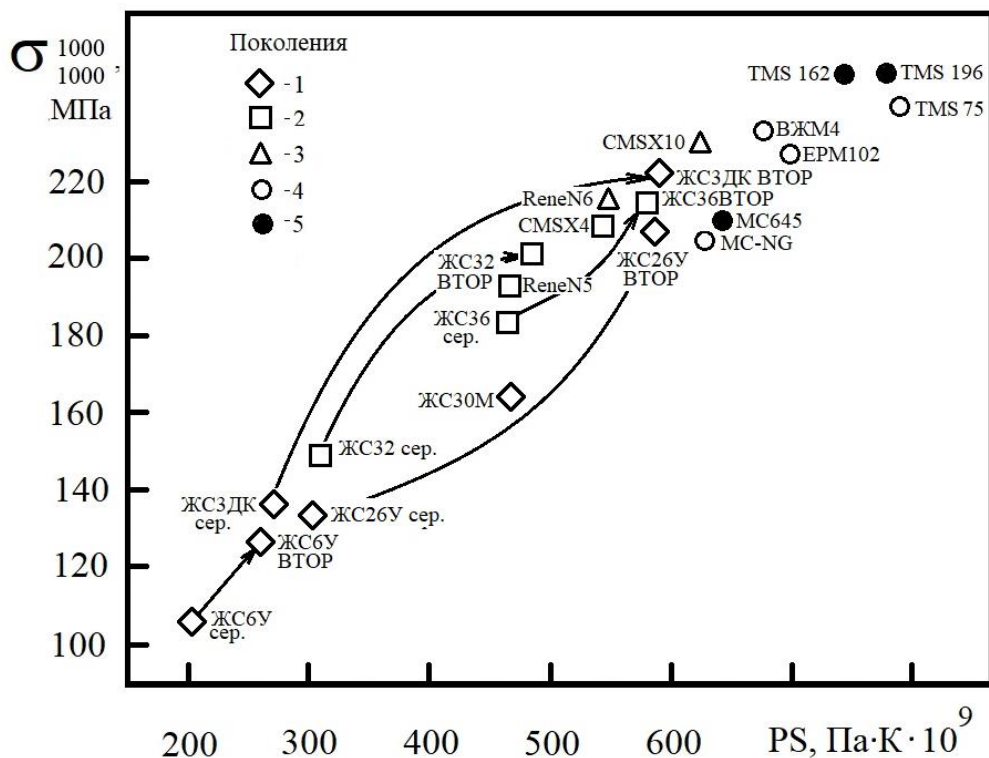


Рис.5.16. Влияние высокотемпературной обработки расплавов, исследованных жаропрочных никелевых сплавов на их жаропрочность и структурно-фазовую стабильность.

Приведенная информация свидетельствует об общей тенденции ЖНС к повышению предела длительной прочности и параметра структурно-фазовой стабильности под влиянием ВТОР.

### **Заключение по пятой главе и выводы**

Создана база данных по влиянию 350 химических составов жаропрочных никелевых сплавах на их жаропрочность.

Жаропрочность никелевых сплавов оценивается пределом прочности на разрыв, в условиях длительной изотермической выдержки из интервала (100...10000) часов, при определенной температуре из диапазона (400...1150)°С. Всего может быть назначено порядка 55 различных режимов, но на практике для испытаний используется от 1 до 15 и отсутствующие данные промышленных испытаний не дают полной возможности сравнения сплавов. В связи с этим была поставлена задача дополнить полученную базу, недостающими данными на основании расчетов, для чего разработать и апробировать вычислительную методику, учитывающую роль каждого легирующего элемента и влияние технологии литья на образование литой структуры жаропрочных никелевых сплавов, что позволило использовать в математических экспериментах всю имеющуюся выборку плавочных составов и свойств жаропрочных никелевых составов.

Основными выбраны методы статистического анализа и искусственных нейронных сетей, позволяющие получить полную базу данных о химических составах и пределах длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов. Методика вычислительного эксперимента заключается в определении закономерностей между плавочными составами жаропрочных никелевых сплавов и результатами их испытаний на предел длительной прочности.

Для моделирования изменения свойств сплавов на основе никеля применена глубокая неполносвязная искусственная нейронная сеть прямого распространения с байесовской регуляризацией, состоящая из 27 нейронов на входном слое, 13 скрытых слоев и 1 нейроном в выходном слое. Сеть реализована в среде MatLab. Обучение сети проводилось по алгоритму обратного распространения ошибки, который был дополнен бутстреп-алгоритмом, предотвращающим переобучение.

Для повышения точности предсказаний предложена методика подготовки данных. Содержание легирующих элементов переведено в формат отношения количества их атомов на сто атомов никеля – т.н. нормализация к концентрации никеля. Температурно-временные режимы испытаний аппроксимированы комплексным параметром Ларсона-Миллера ( $P_{LM}$ ). С целью сохранения размерности параметров Ларсона-Миллера и концентрации легирующих элементов  $P_{LM}$  преобразован путем деления на  $10^5$  и прологарифмирован для трансформации ошибок моделирования в относительные. Примененные преобразования понизили погрешность вычислений до 15%, что соизмеримо с точностью экспериментального определения предела длительной прочности, значит выбрана адекватная модель.

С целью подтверждения точности моделирования подготовлена группа плавочных составов жаропрочных никелевых сплавов с максимальным числом результатов механических испытаний на предел длительной прочности. Параметры этих сплавов не использовались в тренировке нейронной сети. После подготовки и обучения ИНС произведен расчет жаропрочности этой группы сплавов по плавочным химическим составам и произведено сравнение полученных результатов с заранее известными экспериментальными. В результате получено определенное совпадение экспериментальных и расчетных данных, что подтверждает точность примененной модели.

Разработана и реализована математическая компьютерная модель влияния параметров испытания на изменение предела длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов. Методом искусственных нейронных сетей с использованием имеющихся результатов физических испытаний смоделированы недостающие значения пределов длительной прочности, что позволило для каждого плавочного состава получить зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$ . Результаты моделирования являются справочными и могут представлять



интерес для разработчиков жаропрочных никелевых сплавов и конструкторов специальной техники.

Морфология зависимостей  $\sigma=f(P_{LM})$  имеет сигма-образный вид, характерный для большинства жаропрочных никелевых сплавов. Такое изменение предела прочности на разрыв объясняется процессами разупрочнения структуры. Изменение динамики структурной деградации сплавов на кривой зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$ , отмечено как 1 и 2. Координаты этих границ структурных изменений индивидуальны для каждого состава сплава. Наиболее интересен средний участок, поскольку именно его наклон к оси абсцисс, а также координаты точки 2, отражают структурно-фазовую стабильность сплава.

Зависимость жаропрочности от температурно-временных параметров испытаний  $\sigma=f(P_{LM})$  описывается следующим аналитическим выражением:

$$\sigma(x) = \sigma_2 + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{p}\right)},$$

а для вычисления коэффициента изменения структурной деградации предложено следующее выражение

$$p = \frac{\Delta x}{4}$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $x_0$  и  $\Delta x$  параметры, устанавливаемые в ходе аппроксимации зависимости  $\sigma=f(P_{LM})$  для конкретного состава сплава. Данные аналитические функции могут применяться для расчетов жаропрочности и фазовой стабильности без применения метода ИНС.

Предложенный метод может успешно использоваться для предсказания значений длительного предела прочности жаропрочного никелевого сплава и его структурной стабильности по заданному химическому составу с различным содержанием следующих химических элементов: Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Nb, V, Fe, Y, Zr, Ta, Re, Ru, V, Ce, La, Si, Mn, Mg, Hf, Cu, Bi, Pb, Ir.

Использование других элементов предусматривает получение новой модели аналогичным способом.

Разработан новый метод определения структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов PS (Phase Stability), сочетающий в себе зависимость динамики деградации структуры и точку привязки этой динамики к наиболее характерному значению в терминах параметра Ларсона-Миллера, описываемый выражением:

$$PS = p \cdot \sigma(30)$$

Показано, что температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы, которая традиционно использовалась для численной оценки структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов первого поколения, не может корректно применяться для сплавов, легированных рением и рутением. Сравнение классического и вновь предложенного методов оценки структурной стабильности жаропрочных никелевых сплавов свидетельствует о их частичной корреляции. Совпадение оценки обоих методов фиксируется у сплавов первого поколения. Усложнение химического состава жаропрочных никелевых сплавов элементами, подавляющими диффузионные процессы, не приводит к значительному повышению температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы, но существенно улучшает структурную стабильность, что отлично отражает параметр PS. Таким образом, предложенная новая методика более адекватна при оценке структурной стабильности жаропрочных никелевых сплавов.

Сопоставление предела длительной прочности и параметра структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов по диаграммам в координатах  $\sigma_{1000}^{1000} - PS$  позволило ранжировать сплавы по распределению их основных свойств.

Анализ диаграммы сравнения жаропрочных никелевых сплавов позволяет заключить - применение высокотемпературной обработки расплава

к жаропрочным никелевым сплавам позволяет получить изделия с максимальными значениями жаропрочности и структурно-фазовой стабильности.

#### Выводы:

1. Создана электронная база данных химических составов, соответствующих им пределов длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов и разработаны методы предварительной математической обработки данной базы для повышения точности прогнозирования влияния составов на жаропрочность.

2. Разработана и реализована численная модель влияния параметров испытания на изменение предела длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов.

3. Разработан новый метод определения структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов в температурно-временных условиях эксплуатации.

4.. Показано – высокотемпературная обработка расплавов на основе никеля существенно увеличивает жаропрочность и структурно-фазовую стабильность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная диссертационная работа направлена на теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение необходимости высокотемпературной обработки расплава на основе никеля для получения максимальной жаропрочности и структурно-фазовой стабильности металлопродукции. Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Построена математическая модель структурных изменений в неравновесных расплавах на основе никеля при нагреве и изотермической выдержке.
2. Установлено, что нагрев метастабильных жаропрочных расплавов никелевых сплавов до определенных температур или изотермическая выдержка необратимо приводят к фазовому переходу второго рода, сопровождающемуся уменьшением размеров атомных кластеров до нескольких межатомных расстояний ( $\sim 0,5\text{нм}$ ).
3. Зафиксировано, что основной вклад в нестабильность металлической жидкости на основе никеля вносят выделения вторых фаз в исходном твердом состоянии. Образующиеся при расплавлении кластеры, имеют структуру, наследуемую от интерметаллидов, карбидов и нитридов.
4. Установлены термокинетические закономерности кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов и влияния на них структурных состояний расплава.
5. Показано, что наименьший интервал кристаллизации и наибольшая степень переохлаждения жаропрочного никелевого расплава перед кристаллизацией фиксируются при его нагреве до температуры завершения структурных изменений. Дальнейший перегрев ухудшает эти параметры.
6. Теоретически и экспериментально обоснована целесообразность применения технологии высокотемпературной обработки расплава жаропрочных никелевых сплавов.

7. Создана электронная база данных химических составов и соответствующих им пределов длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов и разработаны методы предварительной математической обработки данных базы для повышения точности прогнозирования влияния химических составов на жаропрочность.
8. Разработана и реализована математическая компьютерная модель влияния температурно-временных параметров испытаний на предел длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов.
9. Разработан новый метод определения структурно-фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов, основанный на построении параметрических кривых изменения жаропрочности от показателя Ларсена-Миллера в зависимости от химического состава сплава.
10. Показано, что высокотемпературная обработка расплава позволяет получить металлопродукцию с максимальной структурно-фазовой стабильностью и, соответственно, с максимальной жаропрочностью, достижимой для сплавов на основе никеля данного состава.

### **Рекомендации и дальнейшие перспективы разработки темы**

Одно из перспективных направлений дальнейшего развития квазикристаллической модели микронеоднородного состояния металлических жидкостей, это использование подхода, обоснованного в настоящей работе, для исследования структурных изменений расплавов, вызванных нагревом или изотермической выдержкой других металлических материалов.

Другое направление развития темы связывается с кластерным многообразием расплавов жаропрочных никелевых сплавов. В данной работе были лишь выдвинуты предположения о отдельном существовании атомных микрообразований с различным стехиометрическим составом, что нуждается в подтверждении и детализации. Также большой интерес вызывает выявление

влияния химического состава кластеров жидких жаропрочных никелевых сплавов на образование твердых структур.

Следует также выделить направление развития метода компьютерного материаловедения. В этой работе был применен метод машинного обучения для оценки влияния химического состава на функциональные свойства жаропрочных никелевых сплавов. Определенный интерес вызывает решение обратной задачи, а именно подбор химического состава жаропрочного никелевого сплава под определенный набор свойств. Аналогичный интерес вызывает возможность переноса данного подхода на другие металлические материалы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Резинских В.Ф., Гринь Е.А. Надежность и безопасность ТЭС России на современном этапе: проблемы и перспективные задачи // Теплоэнергетика. 2010. № 1. С. 9–13.
2. Михайлов А.Н., Михайлов В.А., Михайлов Д.А., Пичко А.П., Шейко Е.А. Структурная надежность и методы повышения ресурса газотурбинных двигателей на основе обеспечения функционально-ориентированных свойств // Научно-технические технологии в машиностроении. 2018. № 3. С.32-41. [https://doi.org/ 10.12737/article\\_5a8ef9cf16dbd8.65103997](https://doi.org/10.12737/article_5a8ef9cf16dbd8.65103997)
3. Обзор российского рынка жаропрочных сплавов на никелевой основе по результатам 2017 года // <https://viam.ru/en/review/4887> (дата обращения: 19.09.2023).
4. Шеин Е.А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. №3(39). С.10-21 [https://doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-3-2-2](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-2-2)
5. Roger C. Reed. The Superalloys. Fundamentals and Applications / Cambridge University Press, 2006. 372 с.
6. Myer Kutz. Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design / Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 1342с.
7. Reed R., Mover J., Sato A., Karlsson F., Hasselqvist M. A. New Single Crystal Superalloy for Power Generation Applications // Superalloys 2012: Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys / New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. С. 197 – 204

8. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Попов Н.А. Структура и свойства жаропрочных никелевых сплавов / Издательство Уральского университета. 2016. 164с.
9. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Часть I // Материаловедение. 1997. №4. С. 32–39.
10. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Часть II // Материаловедение. №5. 1997. С.18-25
11. Логунов А. В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин / Москва: Наука и технологии, 2013. 264 с.
12. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой // Авиационные материалы. 2016. №1(40). С.3-19.  
[https://doi.org/ 10.18577/2071-9140-2016-0-1-3-19](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-3-19)
13. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. и др. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
14. Каблов. Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л., Демонис И. М. Никелевые жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36–52.
15. Neumeier, F. Pyzak, M. Göken. The influence of Ruthenium and Rhenium on the local properties of the  $\gamma$ - and  $\gamma'$ -phase in Nickel-base superalloys and their consequences for alloy behavior // Superalloys PA: TMS. 2008. P.109-110.
16. C.M.F. Rae, M.S.A. Karunaratne, C.J. Small, R.W. Broomfield, C.N. Jones, R.C. Reed. Topologically close packed phases in an experimental Rhenium-containing single crystal superalloy // Superalloys. PA: TMS. 2000. P. 767–776.



17. Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А. Методы повышения стойкости никелевых жаропрочных сплавов к высокотемпературной ползучести // Политехнический молодежный журнал. 2019. № 4. С.1-15.  
<https://doi.org/10.18698/2541-8009-2019-04-467>
18. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М. Управление структурой жаропрочных никелевых сплавов при изготовлении лопаток ГТД направленной кристаллизацией // Авиационная промышленность. 1999. №2. г. С. 12-18.
19. Иноземцев А.А., Аношкин Н.Ф., Башкатов И.Г., Гарибов Г.С., Коряковцев А.С. Применение дисков из гранул жаропрочных никелевых сплавов в серийных ГТД авиационной и наземной техники. Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 371–376.
20. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов / Челябинск: Металлургия, 1988. 320с.
21. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технология, покрытия. М.: МИСИС, 2001. 632с
22. Каблов Е.Н., Бронфин М.Б. Эффект С.Т. Кишкина, или почему структура жаропрочных никелевых сплавов должна быть гетерофазной //Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. С. 7–14.
23. Кишкин С.Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды / М.: Наука, 2006. 407с.
24. Поварова О.Б., Базылева О.А., Дроздов А.А. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе  $Ni_3Al$ : получение, структура и свойства / Материаловедение. №4. 2011. С. 39-48.
25. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544с

26. ГОСТ 10145-81 Металлы. Метод испытания на длительную прочность М.: Издательство стандартов. 1981. 10с.
27. ГОСТ 3248-81 МЕТАЛЛЫ Метод испытания на ползучесть. Metals. Creep test method. М.: Издательство стандартов. 1988г. 9с.
28. ISO 204:2018. Metallic materials. Uniaxial creep testing in tension. Method of test <https://www.iso.org/ru/standard/67737.html> (дата обращения 19.09.2023)
29. ASTM E139-70 / ASTM E139 - 11 (2018) Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials <https://www.astm.org/Standards/E139.htm> (дата обращения 19.09.2023)
30. J. Pelleg. Mechanical Properties of Materials / Springer, 2013. V. 190 <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4342-7>
31. J. Schirra, R.H. Caless, R.W. Hatala. The effect of laves phase on the mechanical properties of wrought and cast + hip inconel 718. In Superalloys 718, 625 and Various Derivatives / The Minerals, Metals & Materials Society, 1991. P.375-388
32. Guo W., Zhao H., Ru Y., Pei Y., Wang J., Liu Q., Li X., Wang H., Zhang S., Gong S., Li, S. Topologically Closed Packed Phase and Its Interaction with Dislocation Movement in Ni–Based Superalloy during High–Temperature Creep // Crystals. 2022. №12(10). P.1446. <https://doi.org/10.3390/cryst12101446>
33. M. Simonetti, P. Caron. Role and behavior of  $\mu$ -phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy // Mater Sci Eng A. 1998. № 2 (54). P.1-12.
34. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б., Тимофеева О.Б. О фазовых и структурных превращениях в жаропрочных ренийсодержащих сплавах монокристаллического строения // Литейное производство. 2008. №7. С.2-6.
35. Епишин А.Е., Светлов И.Л., Врускнер У., Link Т., Portella Р., Голубовский Е.Р. Высокотемпературная ползучесть монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов с ориентацией [001] // Материаловедение. 1999. №5. С. 56–73.

36. Hammerschmidt T., Seiser B., Cak M., Drautz R., Pettifor D.G. Structural stability of topologically close-packed phases: Understanding experimental trends in terms of the electronic structure // *Superalloys 2012: Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys* / Edited by E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman. / New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. С. 135 – 142.
37. Stein F., Palm M., Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability // *Intermetallics*. 2004. №12. С.713 – 720.
38. Морозова Г.И., Тимофеева О.Б., Петрушин Н.В. Особенности структуры и фазового состава высококорениевого никелевого жаропрочного сплава // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. №2. С.10-16
39. Каблов Е.Н. Ростовая структура монокристаллических отливок из никелевых жаропрочных сплавов / Е.Н. Каблов, В.Н. Толорайя, Г.А. Остроухова // *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина* : науч.-техн. сб./под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. С. 219–245
40. Патон Б.Е., Строганов Г.Б., Кишкин С.Т. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления. Киев. Наукова думка, 1987. 256с.
41. Бахтеева Н.Д., Виноградова Н.И., Петрова С.Н. Стабильность структуры жаропрочных монокристаллов никелевых суперсплавов // *Тез. Докл. 14-й Междунар. конф. Самара, 27–30 июня, 1995*. С. 252–253.
42. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.:Металлургия, 1969. 750с.
43. Морозова Г.И., Сорокина Л.П. Деградация и восстановление  $\gamma'$ -фазы в жаропрочных сплавах на основе никеля // *МиТОМ*, 1995. № 4. С. 29–32.
44. Grosdidier T., Hazotte D. On the dissolution mechanisms of  $\gamma'$  precipitates in Ni-based superalloys // *Scr. met. et'mater.*, 1995. № 10. P. 1257–1262.

45. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. М.: Металлургия. 1984. 208с.
46. Цепелев В.С., Конашков, В.В., Баум Б.А. Свойства металлических расплавов Ч.1. Екатеринбург.: УГТУ-УПИ, 2008. 358с.
47. Цепелев В.С., Конашков, В.В., Баум Б.А. Свойства металлических расплавов Ч.2. Екатеринбург УГТУ-УПИ, 2008. 383с.
48. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Баум Б.А., Конашков В.В., Федоров А.С. Особенности структурных изменений жидких жаропрочных никелевых сплавов в зависимости от содержания углерода // Расплавы. 2006. №3. С. 66-69.
49. Ключихин В.В., Гнатенко О.В., Наумик В.В. Влияние высокотемпературной термовременной обработки на качество сплава ЖС32-ВИ // Литейное производство. 2013. №3. С.35-39
50. D.-Y Hu, Jn Zhang, T.-W Huang, Z.-Q Jie, Lydiaway Liu, H.-Z Fu. Effect of melt superheating time on solidification microstructure of superalloy K4169 // Zhuzao/Foundry. 2012. Vol. 61. №12. P. 1388-1392.
51. Haijun Su, Haifeng Wang, Jun Zhang, Min Guo, Lin Liu, Hengzhi Fu. Influence of Melt Superheating Treatment on Solidification Characteristics and Rupture Life of a Third-Generation Ni-Based Single-Crystal Superalloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2018. Vol.49. № 4. P. 1537–1546.
52. Zhenxue Shi, Shizhong Liu, Xiaoguang Wang, Xiao-dai Yue, Jia-rong Li. Effect of melting temperature on the microstructure stability of a Nibased single crystal superalloy // Procedia Engineering. Vol. 99. 2015. P. 1415-1420.
53. M. Zou, Lucas Liu, Jn Zhang, Huaida Fu. Effect of the melt superheating treatment on the secondary arm spacing of DD3 single crystal superalloy // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica. Vol.44. №2. 2008. P.155-158.

54. Oy Wang Changshuai, Zhang Jun, Zou Minming, Liu Lin, Fu Hen. The relaxation phenomenon during melt superheating treatment of DZ125AL // *Acta metallurgica sinica*. Vol.46. №6. 2010. P. 674-680
55. Wang C. Microstructure evolution of directionally solidified DZ125 superalloy with melt superheating treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 508. №. 2. P. 440-445.
56. B. Ge, Liu Lin, Zhang Jun, Y. Li, Huaida Fu, X. Liu. Microstructural evolution of directionally solidified DZ125 superalloy castings with different solidification methods // *China Foundry*. 2013. №1. P. 24-28.
57. Ziqi Jie, Taiwen Huang, Lin Liu, Hengzhi Fu. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy // *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 706. P. 76-81.
58. Wang C. et al. Effect of melt superheating treatment on directional solidification interface morphology of multi-component alloy // *Journal of Materials Science & Technology*. 2011. Vol. 27. №. 7. P. 668-672.
59. J. Zhang, B. Li, M.M. Zou, C.S. Wang, L. Liu, H.Z. Fu. Microstructure and stress rupture property of Ni-based monocrystal superalloy with melt superheating treatment // *Alloys Compd*. 2009. № 484. P.753–756.
60. Zhang J. Microstructure and stress rupture property of Ni-based monocrystal superalloy with melt superheating treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 484. №. 1-2. P. 753-756.
61. Minming Z. et al. Influence of the melt superheating treatment on solidification microstructure of DD3 Ni base single crystal superalloy // *Acta metallurgica sinica*. 2008. T. 44. №. 1. P. 59-63.
62. Yin F. S. et al. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy // *Scripta materialia*. 2003. T. 48. №. 4. P. 425-429.

63. Yin Fengshi, Hu Zhuangqi, Sun Xiaofeng. Effect of Melt Superheating Treatment on the Microstructure and High Temperature Stress Rupture Properties of M963 Superalloy // Jan 11, 2003 in Acta Metallurgica Sinica
64. M.M. Zou, J. Zhang, B. Li, L. Liu, H.Z. Fu. Refined dendrite and precise orientation of Nickel-based monocrystal crystal superalloy with melt superheating treatment // International Journal of Modern Physics B. 2009. №23. P.1105–1109.
65. Zou M.-M, Zhang Jn., Liu Lydiaway, Fu H.-Z. Research on effects of melt superheating treatment on solidification microstructures and properties of Ni-based superalloys // Materials Engineering. 2008. №5. P.71-74. <http://jme.biam.ac.cn/EN/Y2008/V0/I5/71>
66. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир. 1969. 280с.
67. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства расплавов. М.: МГВМИ., 2006. 228с
68. G.W.Sterwart, C.A.Benz. The Physical Review. 1934. Vol. 46. P.703
69. I.J.Kirkwood. The Journal of Chemical Physics. 1936. Vol. 19. P.275
70. N.S.Ginrich. Reviews of modern physics. 1943. Vol. 15. P.99
71. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: АН УССР. 1937. 392с.
72. Dr.J.D.v.d.Waals. Lehrbuch der Thermodynamik. Verlag von Johann Amborosius Barth. Leipzig. 1912. 678с.
73. J.D.Bernal. Nature. 1960. Vol. 185. P. 68
74. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л: Наука. 1972. 424с.
75. Stewart G.W. X-ray diffraction in water // The Physical Review. 1931 Vol.37. №1. P. 9-16.

76. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 357 с.
77. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов / М.: Наука, 1988. 296с
78. G.W.Sterwart. Reviews of modern physics. 1930. Vol. 2. P.116
79. Уббелоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура / М.: Мир, 1969. 412с.
80. Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерная структура расплавов // Литье и металлургия. 2013. №4 (73). С. 59-64.
81. Новохатский И.А., Кисунько В.З., Ладьянов В.И. Особенности проявлений различных типов структурных превращений в металлических расплавах // Известия вузов. Черная металлургия. 1985. №9. С. 1-9.
82. Баум Б.А. Металлические жидкости / М.: Наука, 1979. 120с.
83. S.R. Elliott. Nature. 1991. Vol.354. P. 445-452.
84. Лифшиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
85. Наберухин Ю.И. Что такое структура жидкости? // Журнал структурной химии. 1981. Т.22. №6. С. 62-80.
86. Жукова Л.А. Строение металлических жидкостей. Учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. 46 с.
87. Архаров В.И., Новохатский И.А. О квазиполикристаллической модели расплавов. Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов // Свердловск: Уральский политехнический институт, 1974. Р. 52–54.
88. Полухин В.А., Ватолин Н.А., Потемкина Е.А. Структурные единицы ближнего порядка в аморфных металлах и полупроводниках // Материаловедение. 2002. №2. С. 8-13.

89. Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. // The Journal of Chemical Physics. 1952 V.20. №2. P. 411 -424.
90. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по данным электронографии) / Екатеринбург: УГТУ. 1997. 382с.
91. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. №1. С. 22-48.
92. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. Область существования метастабильной квазиэвтектической структуры в системе Sn-Pb // Известия АН СССР. Металлы. 1985. №4. С. 198-201.
93. Гаврилин И.В. Основы модели микронеоднородного строения жидких металлов // Повышение качества отливок и слитков. Горький: Издательство ГПИ, 1979. Вып.2. С.5.
94. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / Владимир: Влад. Гос. Университет, 2000. 260с.
95. Скребцов А.М. Изучение структурных перестроек в жидких металлах на модельном расплаве // Вісник Приазовського державного технічного університету. 2008. Вип. 18. С. 61–65.
96. Новохатский И.А., Ярошенко А. В. Определение плотности металлических жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та. 2002. № 1 (17). С. 1–5.
97. Гей С.Л. Особенности процесса кристаллизации металлов // Вестн. Грод. гос. ун-та им. Я. Купалы. Сер. 6. Техника. 2012. № 2. С. 36–43.
98. Ильинский А.Г. Особенности атомного строения металлических материалов в жидком и аморфном состояниях // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2010. Т. 8. № 3. С. 483–502.



99. YingLiWen-zhiChenBang-shaoDongShao-xiongZhou. Effects of metalloid content on viscosity of Fe-Si-B-P-C alloy melt //Journal of Non-Crystalline Solids. 15 June 2018. Vol. 490. P. 31-34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.042>
100. Z. Fangqiu , Z.Bing, L.Xianfen, Y.Xun, C.Yi. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn-Bi alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2007. №17. P. 893-897.
101. Yarger J.L., Wolf, G.H. Polymorphism in Liquids // Science. 2004. № 306. P. 220–221.
102. Kaban I., Halm T.; Honyer W. Structure of molten copper-germanium alloys. // J. Non-Crystal. Solids. 2001. № 288. P. 96–102.
103. Вертман А.В., Самарин А.М. Свойства расплавов железа / М.: Наука. 1969. 255с.
104. Гельд П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов / М.: Наука. 1985. 231с.
105. Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А. Особенности свойств жидких металлов вблизи критической температуры. Эффект многоэлектронных корреляций // Теплофизика высоких температур. 1987. №25(5). P. 891–899
106. Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Мушников В.С., Цепелев В.С., Тягунов А.Г. Систематизация политерм физических свойств металлических расплавов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 4. С.310-317.
107. Островский О. И., Григорян В. А., Вишкарев А. Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия. 1988. 304с.
108. Арсентьев П.П., Аникин Ю.А., Замятин В.В., Аниол А.В. Об аномалиях вязкости металлических расплавов // Известия вузов. Металлургия.1985. №9. С. 10-15.

109. Starostin I. E., Bykov V. I. Kinetic theorem of modern non-equilibrium thermodynamics / Raleigh, North Carolina: Open Science Publishing, 2017. 229p.
110. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / М.: Мир, 2002. 461с.
111. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Степанова Н.Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии / НИСО УрОРАН. №2(10)-21 2010. 198с.
112. Константинова Н.Ю. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь-алюминий // Теплофизика высоких температур. 2009. Т.47. №3. С. 354–359.
113. Ри Х., Ри Э. Х., Химухин С. Н., Ри В. Э., Зернова Т. С., Князев Г. А. Тепловые воздействия на структурообразование и свойства алюминиевых сплавов // Вестник ТОГУ. 2013. № 2(29). С.137-144.
114. Sidorov, V., Popel, P., Calvo-Dahlborg, M., Dahlborg, U., Manov V. Heat treatment of iron based melts before quenching // Materials Science and Engineering A. 2001. № 304–306. P.480–486.
115. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Керн Э.М. Влияние температуры на структуру расплавленных железа, никеля, палладия и кремния // Доклады академии наук СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 127–130.
116. Клименков Е.А., Гельд П.В., Баум Б.А., Базин Ю.А. О структуре ближнего порядка в жидких железе, кобальте и никеле // Доклады академии наук СССР. 1976. Т.230. № 1. С. 71–73.
117. Li X. F., Zu F. Q., Liu L. J., Yu J., Zhou B. Hump phenomenon on resistivity–temperature curve in liquid Bi, Sb and their alloys // Physics and Chemistry of Liquids. 2007. №45. P. 531. <https://doi.org/10.1080/00319100701344594>
118. Emuna M., Mayo M., Makov G., Greenberg, Y., Caspi, E. N., Yahel, E., Beuneu B. Liquid structure and temperature invariance of sound velocity in supercooled Bi melt // United States: N. p. 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4867098>.

119. Sun, C., Geng, H.R. Viscous and structural behaviors of molten In–Sn alloys // *Materials Characterization*. 2005. №55. P.383–387.
120. Wu A.Q., Guo, L.J., Liu, C.S. Structural characteristics of liquid Sn // *Chinese Physics Letters*. 2005. №22. P.1991–1993.
121. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.: Наука, 1961. 280с.
122. Спектор Е.З., Данилов А.И, Данилов В.И. О характере упорядоченности атомной структуры жидких металлов // *Проблемы металловедения и физики металлов*. 1952. № 3. С. 336-354
123. Романова А.В., Ляшко А.С., Слуховский О.И. Структурные изменения жидкого железа // *Украинский физический журнал*. 1975. Т. 20. № 12. С. 1961-1965.
124. Явойский В. И., Явойский А. В. Научные основы современных процессов производства стали / М.: Металлургия, 1987. 183с.
125. Kurita R, Tanaka H. Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a molecular liquid // *Science*. 2004. №306. P.845–848.
126. Zu F. Q., Li X. F., Guo L. J., Yang H., Qin X. B., Zhu Z. G. Temperature dependence of liquid structures in In–Sn20: diffraction experimental evidence // *Physics Letters A*. 2004. №324. P. 472.  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.03.014>
127. Mingyang Li, Peng Jia, Rongxue Liu, Haoran Geng, Songzao Du, Mingxu Wang, Hong Luo, Shujing Lou. The effect of melt overheating on the melt structure transition and solidified structure of Al-La alloy // *The minerals, metals and materials society*. 2015. Vol. 67. №5. P.948-954.
128. Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В., Шмакова К.Ю. Кинематическая вязкость жидких высокоэнтропийных сплавов Cu–Sn–In–Bi–Pb // *Известия вузов. Цветная металлургия. Спецвыпуск*. 2015. №5. С.57-60  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-1s-57-60>

129. Fang-Qiu Zu. Temperature-Induced Liquid-Liquid Transition in Metallic Melts // A Brief Review on the New Physical Phenomenon. *Metals*. 2015. №5. P. 395-417; <https://doi.org/10.3390/met5010395>
130. Zu, F.Q.; Zhu, Z.G.; Guo, L.J.; Zhang, B.; Shui, J.P.; Liu, C.S. Liquid-liquid transition in Pb-Sn melts // *Physical review B*. 2001. №64. P. 180-203.
131. Zu, F.Q.; Zhu, Z.G.; Zhang, B.; Feng, Y.; Shui, J.P. Post-melting anomaly of Pb-Bi melts observed by internal friction technique // *Journal of Physics*. 2001. №13. P. 11435–11441.
132. Zu F.Q., Zhu Z.G., Guo, L.J., Qin, X.B., Yang, H., Shan W.J. Observation of an anomalous discontinuous liquid-structural change with temperature // *Physical review letters*. 2002. №89. 125505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.125505>
133. Zu F.Q., Li X.F., Guo, L.J., Yang H., Qin, X.B., Zhu, Z.G. Temperature dependence of liquid structures in In–Sn20: Diffraction experimental evidence // *Physics Letters A*. 2004. №324. P. 472–478.
134. Li X.F., Zu, F.Q., Ding, H.F., Yu, J., Liu, L.J., Li, Q., Xi, Y. Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb-Sn alloys // *Physica B: Condensed Matter*. 2005. № 358. P. 126–131.
135. Xi Y., Zu F.Q., Li X.F., Yu, J., Liu, L.J., Li, Q., Chen, Z.H. High-temperature abnormal behavior of resistivity for Bi-In melts // *Physics Letters*. 2004. № 329. P 221–225.
136. Li Q., Zu F.Q., Li X.F., Xi, Y. The electrical resistivity of liquid Pb-Bi alloy. *Modern Physics Letters B*. 2006. № 20. P. 151–158. <https://doi.org/10.1142/S0217984906009037>
137. Chen Z.H., Zu F.Q., Li X.F., Yu, J., Xi, Y., Shen R.R. Temperature-induced liquid-liquid transition process in eutectic Pb–Sn melt explored from kinetic viewpoint // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. №19. 116106.

138. Li X.F., Zu, F.Q.; Ding, H.F.; Yu J., Liu L.J., Xi, Y. High-temperature liquid-liquid structure transition in liquid Sn-Bi alloys: Experimental evidence by electrical resistivity method // *Physics Letters A*. 2006. № 354. P. 325–329.
139. Liu C.S., Li G.X., Liang, Y.F., Wu, A.Q. Quantitative analysis based on the pair distribution function for understanding the anomalous liquid-structure change in In<sub>20</sub>Sn<sub>80</sub> // *Physical review B*. 2005. № 71. P. 4204–4210.
140. Khairulin, R.A.; Stankus, S.V.; Sorokin, A.L. Determination of the two-melt phase boundary and study of the binary diffusion in liquid Bi–Ga system with a miscibility gap. *J. Non-Crystal. Solids* 2007, 297, 120–130.
141. A. Yakymovych, И. Shtablavyi, S.Mudry. Structural studies of liquid Co–Sn alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 610. 2014. P. 438-442
142. Попель П.С. Влияние температурной обработки расплава Al-Sn на структуру и свойства литого металла // *Технология легких сплавов*. 1989. № 4. С. 87-91.
143. Коржавина О.А., Попель П. С., Домашников Б. П. Область существования метастабильной коллоидной микронеоднородности в расплавах системы Al-Ge // *Известия академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1991. Т. 27. № 7. С. 1424-1427.
144. Коржавина О. А. Вязкость и электросопротивление расплавов Al-Si и влияние их структурного состояния на строение литого металла // *Расплавы*. 1991. № 1. С. 10-17.
145. Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions // *High Temperature Materials and Processes*. 1995. Vol. 4. № 4. P.219-233.
146. Чикова О.А. Флуктуационный свободный объем как характеристика структурного состояния металлической жидкости // *Расплавы*. 2008. №9. С. 65-76.

147. Чикова О.А. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина микрорасслоения металлических расплавов // *Расплавы*. 2008. №9. С. 54-64.
148. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 18-30.
149. Лыкасов Д.К. Чикова О.А. Оптимизация технологии легирования сплава 2124 марганцем на основе изучения связи структуры и свойств жидкого и литого металла // *Расплавы*. 2009. № 1. С.31-35.
150. J.Z. Li, John, J.Z. Li, W.K. Rhim, Choongnyun Paul Kim. Evidence for a liquid–liquid phase transition in metallic fluids observed by electrostatic levitation // *Acta Materialia*. 2011. № 59(5). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.017>
151. Гельд П.В., Коршунов В.А., Петрушевский М.С. Некоторые особенности жидких сплавов кремния с железом, марганцем и хромом // *Известия АН СССР. Metallургия и топливо*. 1960. №6. С.129.
152. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Свойства и строения расплавов на основе железа. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 15. № 3. С. 11–19.
153. Wang Z.M., Geng H.R. Zhou, G.R., Guo, Z.Q., Teng, X.Y. Metastable microheterogeneity in liquid monotectic Bi-Ga alloys // *International Journal of Cast Metals Research*. 2011. №4. P. 65–69.
154. Wang Y.Q., Wu, Y.Q.; Liu, J.T.; Bian, X.F. Discontinuous structural phase transition behaviour in multiple component alloy melts // *China Physics Letters*. 2006. №23. P. 2513–2515.
155. Zhou C., Hu L., Sun Q., Qin, J., Bian, X., Yue, Y. Indication of liquid-liquid phase transition in CuZr-based melts // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 103, Issue 17. 171904. <https://doi.org/10.1063/1.4826487>

156. Zu F. Q., Zhu Z. G., Guo L. J., Zhang B., Shui J. P., Liu C. S. Liquid-liquid phase transition in Pb-Sn melts // *Physical Review B*, 2001. №64. P.1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.180203>
157. Greenberg Y., Yahel E.; Caspi E.N., Benmore C., Beuneu B., Dariel, M.P., Makov G. Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth // *Europhysics Letters*. 2009. №86. 36004.
158. Wang YQ, Wu YQ, Liu JT. Discontinuous structural phase transition behavior in multiple component alloy melts // *China Physics Letters*. 2006. №23. P.2513–2515.
159. Popel P.S., Sidorov V.E. Microheterogeneity of liquid metallic solutions and its influence on the structure and properties of rapidly quenched alloys // *Materials Science and Engineering A*. 1997. Vol. 226–228. P. 237–244.
160. Попель П. С., Сидоров В. Е., Бродова И. Г., М. Кальво-Дальборг, У. Дальборг. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков и отливок // *Расплавы*. 2020. № 1. С. 3-36, <https://doi.org/10.31857/S0235010620010065>
161. Zu F., Yi X., Li X., Cheng Z., Zhou B., Cheng, Y. Observation of a reversible liquid liquid structural change in pb sn melts with electrical resistivity method // *International Journal of Modern Physics B*. 2008. №22. P.3683-3693. <https://doi.org/10.1142/S0217979208039940>
162. Попель П.С., Коржавина О.А. Область существования метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al-Sn // *Журнал физической химии*. 1989. Т. 63. Вып. 3. С.838-841.
163. Рожицына Е.В. Взаимосвязь структурного состояния твердых и жидких сплавов Al-Co // *Расплавы*. 2002. № 5. С.36-41.
164. Колобова Т. Д., Чикова О. А., Попель П. С. Вязкость жидких сплавов Ga-Pb // *Известия РАН. Металлы*. 2004. № 6. С.32-35.

165. Кофанов С. А., Чикова О. А., Попель П.С. Вязкость жидких сплавов Al-Ni // Расплавы. 2004. № 3. С.30-37.
166. Лыкасов Д.К., Чикова О.А. Вязкость расплавов Al-Cu // Расплавы. 2007. № 4. С.31-36.
167. Ладьянов В.И., Лагунов С.В., Пахомов С.В. Об осциллирующих релаксационных процессах в неравновесных металлических расплавах после плавления // Металлы. 1998. №5. С.20-23.
168. Васин М.Г., Ладьянов В.И., Бовин В.П. О механизме немонотонных релаксационных процессов в металлических расплавах // Металлы. 2000. №5. С.27-32.
169. Колотухин Э.В., Тягунов Г.В., Николаев Б.В., Баум Б.А. О кинетическом режиме процесса релаксации структуры многокомпонентного металлического расплава // Журнал физической химии. 1989. Т.63. №4. С.1118-1121.
170. Смирнов Л.А., Гудов А.Г., Бурмасов С.П., Орыщенко А.С., Калинин Г.Ю. Исследование физико-химических характеристик расплавов коррозионностойких сталей, легированных азотом // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т.63. №9. С 679-685. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-9-679-685>
171. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Смирнов Л.А. Структурные состояния расплава железа и его растворов с ванадием, кремнием и углеродом // Теория и технология металлургического производства. 2018. № 1 (24). С. 21-27.
172. Жилияков А.Ю., Попов А.А., Беликов С.В., Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Аль-Катави А.А. Исследование влияния температурных режимов выплавки на особенности структурных и фазовых превращений в коррозионно-стойком сплаве ЭК77 при отжиге и старении // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 8 (722). С. 32-38.



173. Жилияков А.Ю., Попов А.А., Беликов С.В., Бурмасов С.П., Гудов А.Г. Влияние режима подготовки жидкого сплава ЭК77 перед кристаллизацией на характеристики литой, гомогенизированной и состаренной структуры в твердом состоянии // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 5. С. 175.
174. Сорокина В.А. Фазовые переходы второго рода // NovaInfo. 2014. №20 URL: <https://novainfo.ru/article/1988> (дата обращения: 03.10.2022).
175. Тягунов Г.В. О влиянии характеристик жидкого металла на свойства твердого металла // Сталь. 1972. №9. С.803-806
176. Ищук Н.Я. Исследование свойств конструкционной стали в жидком и твердом состояниях. Проблема стального слитка / М.: Metallurgia, 1976. вып.6. С. 41-48
177. Liu Z., Xie M. Hypereutectic Al-Si-Mg In Situ Composite Prepared by Melt Superheating // Advanced Materials Research. 2011. Vol.194–196. P.113–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.194-196.113>
178. Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С., Костина Т.К., Третьякова Е.Е., Колотухин Э.В. Металлические жидкости. Стали и сплавы: монография / Екатеринбург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", 2016. 268 с.
179. J. Piątkowski, J. Szymshal. Effect of overheating degree of molten alloy on material reliability and performance stability of AlSi17CuNiMg silumin castings // Archives of foundry engineering. 2010. Volume 10. Issue 4. P. 173 – 176
180. Деев В.Б., Пономарева К.В., Приходько О.Г., Сметанюк С.В. Влияние температуры перегрева и заливки расплава на качество отливок из

алюминиевых сплавов при литье по газифицируемым моделям // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. №3. Р. 65-71.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-65-71>.

181. S. A. Al Kahtani, H. W. Doty, Fawzy Samuel. Combined effect of melt thermal treatment and solution heat treatment on eutectic Si particles in cast Al–Si alloys // International Journal of Cast Metals Research. 2014. №27(1). P.38-48. <https://doi.org/10.1179/1743133613Y.0000000077>

182. J. Wang, S.He, B.Sun, Y.Zhou, Q.Guo, M. Nishio. A356 alloy refined by melt thermal treatment // International Journal of Cast Metals Research. 2001. №14. P. 165-168 <https://doi.org/10.1080/13640461.2001.11819435>

183. Деев В.Б., Селянин И.Ф., Приходько О.Г., Слободчиков А.В., Инзаркин Д.В. Наследственное влияние термовременной обработки на свойства литейных алюминиевых сплавов // Ползуновский альманах. 2011. С.69-71

184. Tomasz Kozieła, Jerzy Latuchb, Sławomir Kaça. Structure of melt-spun Fe–Cu–Si–B–Nb alloy // Journal of Alloys and Compounds. Vol. 586, Supplement 1, 15 February 2014. P. S121-S125 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.169>

185. I.F.Shahri, A.Beitollahi. Effect of super-heat treatment and quenching wheel speed on the structure and magnetic properties of Fe–Si–Nb–Cu–B–Al–Ge melt spun ribbons // Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 354. Issue 14. 1 March 2008. P. 1487-1493. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.036>

186. Шумихин В. С., Щерецкий А. А., Лахненко В. Л., Беспалый А. А. Литые композиционные материалы с аморфной матрицей на основе циркония. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2009. Т. 7. № 3. С. 901—909.

187. Wang, Y.B., Zhao G., Liu C.S., Zhu Z.G. Ab initio molecular dynamics simulations on the structural change of liquid eutectic alloy Si<sub>15</sub>Te<sub>85</sub> from 673 to 1373 K // Physica B: Condensed Matter. 2010. № 405. P.785.

188. Lad'yanov V., Sterkhova I., Kamaeva L., Maslov V. Kerel'chuk V. On the viscosity of the amorphizing Co(Cr,Fe)SiB melts. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. №144(1). P. 012112. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012112>.
189. F.S.Yinab, X.F.Suna, H.R.Guana, Z.Q.Hua. Effect of thermal history on the liquid structure of a cast nickel-base superalloy M963 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol.364. Issues 1–2. №2. P. 225-228.
190. Fredriksson Hasse, Fredriksson E. A model of liquid metals and its relation to the solidification process // *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2005. №12. P.455-459. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.024>
191. Скребцов А.М., Макуров С.Л., Качиков А.С. Кластеры металлического расплава, их геометрическая фигура и разрушение при нагреве // *Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки*. 2016. Вып.33. С.15-21.
192. McMillan P. Jumping between liquid states // *Nature*. 2000. № 403. P.151–152.
193. Cui Xiao, Zhang Qi, Li Xiao, Zu FQ. On crystallization behavior and thermal stability of Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> metallic glass by controlling the melt temperature // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 452. №9. P. 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.015> [10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.015)
194. Yixuan He, Jinshan Li, Jaw-Yuan Wang, Hongchao Kou, Eric Beagunon. Liquid–liquid structure transition and nucleation in undercooled Co-B eutectic alloys // *Applied Physics A*. 2017. №5. Vol.123. P.391. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0984-4>.
195. Hongyang Cui, Yi Tan, Rusheng Bai, Yi Li, Longhai Zhao, Xinpeng Zhuang, Yilin Wang, Ziang Chen, Pengting Li, Xiaogang You, Chuanyong Cui. Effect of

melt superheat treatment on solidification behavior and microstructure of new Ni–Co based superalloy // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol.15. P.4970-4980. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.122>.

196. A.G.Tyagunov, E.E.Baryshev, G.V.Tyagunov, V.S.Mushnikov, V.S.Tsepelev. Polytherms of the Physical Properties of Metallic Melts // *Steel in Translation*, 2017. Vol. 47. №4. P. 250–256.

197. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mushnikov V.S., Tsepelev V.S. Systematization of physical properties polytherms of metallic melts // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2017. №60(4). P. 310-317.

198. Z. H. Chen, X. D. Bao, Z. J. Huang, G. Wang, X. B. Zhu, Y. F. Sun. Influence of melt overheating on microstructure and soldering properties of SnBiCu solder alloy // *Kovove Material*. 2015. Vol. 53. P. 79–84.

<https://doi.org/10.4149/km.2015.2.79>

199. Li X.F., Zu F.Q., Yu, J., Zhou B. Effect of liquid-liquid transition on solidification of Bi-Sb10 wt% alloy // *Phase Transitions*. 2008. № 81. P. 43–50.

200. Повадатор А.М., Вьюхин В.В., Цепелев В.С., Тягунов А.Г. Способ бесконтактного измерения электрического сопротивления металлического твердого образца или его расплава методом вращающегося магнитного поля и устройство для его осуществления.

Патент на изобретение №2299425 от 20 мая 2007г

201. Чикова О. А., Вьюхин В. В., Цепелев В. С. Влияние перегрева расплава на литую структуру сплавов Al-Sn // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2021. № 27(2). P. 40-48. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-40-48>

202. Боровых М.А., Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В. О влиянии режима термообработки на удельное электросопротивление расплава стали

- 35ХГФ // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2018. № 61(3). P. 237-243. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-3-237-243>
203. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. М.: Наука, 1976. т.V. 584с.
204. Вертоградский В. А., Рыкова Т. П. Исследование фазовых превращений в сплавах типа ЖС методом ДТА. Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе / М.: Наука, 1984. С. 223–227.
205. Changshuai Wang, Jun Zhang, Lin Liu Hengzhi Fu. Effect of Melt Superheating Treatment on Directional Solidification Interface Morphology of Multi-component Alloy // Journal of Materials Science and Technology. 2011. Vol. 27, Issue 7. P. 668-672.
206. Баум Б.А., Шульгин Д.Б., Булер Т.П. Осциллирующий характер процесса релаксации металлической жидкости // Металлофизика. 1989. Т.11. №5. С.90-93.
207. Zou M.-M., Zhang. Jn., Liu Lydiaway, Fu H.-Z., Microstructure evolution of Ni-base single crystal superalloy under different melt holding time // Material Science and Technology. 2008. Vol.16. №10. P.86-90.
208. Zou M. Influence of Melt Superheating Time on the Solidification Microstructure of DD3 Single Crystal Superalloy // Acta metallurgica sinica-chinese edition. 2008. Т. 44. №. 2. P.150-154.
209. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / М.: Мир, 1988. 608с.
210. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Willers B., Eckert S. Electronic properties and viscosity of liquid Pb–Sn alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2005. № 394. P.63–68.
211. Т. Е. Faber, J. М. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals // Philosophical Magazine. 1965. № 11 (109). P.153-173.

212. J. M. Ziman. The Physics of Metals. Vol. 1 Electrons / New York, Cambridge Univ. 1969. 449p.
213. L. M. Falicov, Felix Yndurain. Theory of binary alloys including short-range order properties // Physical review B. 1975. № 12. P.5664.
214. O. Senninger, P. W. Voorhees. Eutectic Growth in Two-Phase Multicomponent Alloys // Materials Science. 2016. №116. P.308.  
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1602.04931>
215. Лекции лауреатов Демидовской премии (1993–2004) / Екатеринбург: издательство Уральского университета, 2006. С.199-214.
216. X.L. Tian, C.W. Zhan, J.X. Hou, X.C. Chen, J.J. Sun. Nanocrystal Model for Liquid Metals and Amorphous Metals[J] // Journal of Materials Science & Technology. 2010. №26(1). P.69-74.  
[https://www.jmst.org/EN/abstract/article\\_18607.shtml](https://www.jmst.org/EN/abstract/article_18607.shtml)
217. Скребцов А. М. Разрушение кластеров металлического расплава при его нагреве (по данным рентгенодифракционного анализа) // Процессы литья. 2009 № 5. С.6-11
218. Абгарян К. К., Елисеев С. В., Журавлев А. А., Ревизников Д. Л. Высокоскоростное внедрение. Дискретно-элементное моделирование и эксперимент // Компьютерные исследования и моделирование. 2017. Т.9. Вып. 6. С. 937–944.
219. W. J. Gross, D. Vasileska, D. K. Ferry. A Novel. Approach for Introducing the Electron–Electron and Electron–Impurity Interactions in Particle-Based Simulations // IEEE Electron device letters. 1999. Vol. 20. № 9. P. 463–465.
220. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. Transport Phenomena / John Wiley & Sons. 2006. 928p.
221. M. I. Ojovan. Viscous flow and the viscosity of melts and glasses // Physics and Chemistry of Glasses. 2012. Vol. 53. № 4. P. 143–150.

222. A.K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. New York: Academic Press, 1994. 570p.
223. K. M. Zeyde. The Motion of Electrons under the Action of Inertial Forces in the Rarefied Medium // 2022 3rd URSI Atlantic and Asia Pacific Radio Science Meeting (AT-AP-RASC). Gran Canaria, Spain. 2022. P. 1-4.  
<https://doi.org/10.23919/AT-AP-RASC54737.2022.9814326>.
224. Бунтушкин В.П., Ефимов В.Е., Николаев Б.В. Влияние микродобавок на критическую температуру расплава и жаропрочность литейного сплава на основе интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  // Известия РАН. Металлы. 1995. № 3. С. 60–69.
225. Колотухин Э.В., Авдюхин С.П., Тягунов Г.В., Ларионов В.Н. Условия существования нитридной фазы в жидком сложнелегированном никелевом сплаве // Известия вузов. Черная металлургия. 1989. №9. С.115-120.
226. Fernander R., Lecomte I.C., Kattamis T.Z. Effect of Solidification parameters on the Growth geometry of MC carbide in IN-100 dendritic monocrystals // Metallurgical Transaction. 1978.V.9A. № 10. P.1381-1386/
227. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ // МиТОМ. 2013. №8. С. 3–11.
228. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Герасимов В.В., Симонов В.Н., Мин П.Г. Исследования закономерностей поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30ВИ // 77-30569/377117 №4. 2012. Электронное научно-техническое издание Наука и образование: <http://technomag.edu.ru/doc/377117.html>
229. Tong, H. Y. Shi, F. G. Abrupt discontinuous relationships between supercooling and melt overheating // Applied Physics Letters. Vol. 70. Issue 7. №2. 1997. P.841-843.

230. Kalin I., Dragnevski Andrew, M.Mullis, Robert F.Cochrane. The effect of experimental variables on the levels of melt undercooling // *Materials Science and Engineering: A*. Vol.375–377, №6. 2004. P. 485-487.
231. Zu FQ, Chen Jie, Li Xian-Fen, Mao Li-Na, Liu Yong-Chi. A new viewpoint to the mechanism for the effects of melt overheating on solidification of Pb-Bi alloys // *Journal of Materials Research*. Vol.24. №7. 2009. P. 2378-2384.
232. Zu, F. Q., Zhu, Z. G., Guo, L. J., Qin, X. B., Yang, H., Shan, W. J. Hurst's empirical law in the probability of atomic distribution in liquids // *Physical Review Letters*. №89. 2002. P.1.
233. Chen Zhi Hao, Zheng Wei1, Zu Fang Qiu, Zhu Xie Bing1, Sun Yu-Feng. Influence of Liquid Structure Change on Microstructure and Properties of SnZnBi Solder Alloy // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 463-464. P. 489-493.
234. Баталова Е.А., Камаева Л.В. Переохлаждение и неравновесная кристаллизация расплавов Al-Mg // *Химическая физика и мезоскопия*. 2021. Т.23. №3. С.325-336. <https://doi.org/10.15350/17270529.2021.3.29>
235. Yun Xi, Xian Fen Li, Fang-Qiu Zu. Liquid-liquid Structure Transition and Its Effects on Solidification Behavior of Binary Alloys // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 554-556. P. 714-720.
236. Rudolph P., Schaefer N., Fukuda T. Crystal growth of ZnSe from the melt // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 1995. № 15. P. 85–133.
237. Enisz M., Kristof-Mako E., Oravetz, D. Phase transformation in doped Y-Ba-Cu-O superconductors obtained by different melt processing techniques // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. № 27. P. 1105–1111.
238. Koh H.J., Rudolph P., Schaefer N., Umetsu K., Fukuda T. The effect of various thermal treatments on supercooling of Pb-Te melts // *Materials Science and Engineering B*. 1995. № 34. P. 199–203.



239. Li P., Nikitin V.I., Kandalova E.G., Nikitin K.V. Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al–16wt.%Si alloy structure // *Materials Science and Engineering A*. 2002. № 332. P. 371–374.
240. Ulf Dahlborg, Monique Calvo-Dahlborg, Dmitry Eskin, Pjotr Popel. Thermal Melt Processing of Metallic Alloys // *Springer Series in Materials Science*. 2018. №1. P. 277-315. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-94842-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-94842-3_8)
241. Суханова Т. Д. Взаимосвязь структурного состояния жидких и твердых сплавов Al-Pb // *Расплавы*. 2000. № 6. С. 11-15.
242. Голубев С.В., Коржавина О.А., Попель П.С. Влияние вязкости и электросопротивления на структурное состояние расплавов Al-Sc и строение литого металла // *Известия АН СССР. Металлы*. 1991. №1. С.36-52.
243. Stefanescu D.M., Upadhyya G., Bandyopadhyay D. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1990. №21. P. 997–1005.
244. Wang J., He S.H., Sun B.D., Guo Q.X., Nishio M. Grain refinement of Al–Si alloy (A356) by melt thermal treatment // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. № 141. С. 29–34.
245. Барышев Е.Е., Тягунова Л.Г., Елсуков А.Е. Влияние температуры максимального нагрева расплава на процесс кристаллизации и структуру литого жаропрочного сплава // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1994. №4. С. 43–44.
246. Барышев Е.Е., Баум Б.А., Тягунов Г.В. Влияние состояния расплава перед затвердеванием на процесс его кристаллизации // *Известия РАН. Металлы*. 1995. № 4. С. 26–31.
247. Костина Т.К., Тягунов А.Г., Савина Л.Г., Павлинич С.П., Мысик Р.К., Семенова И.П., Барышев Е.Е. Влияние обработки расплава на структуру

жаропрочного сплава ЖС6У в жидком состоянии и процесс его кристаллизации // Высокотемпературные расплавы. 1997. №1. С.26-31.

248. Changshuai Wang Jun, Zhang Lin, Liu Lin, Liu Hengzhi Fu. Effect of Melt Superheating Treatment on Directional Solidification Interface Morphology of Multicomponent Alloy // Journal of Materials Science and Technology. 2011. № 27(7). P. 668-672. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60123-0](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60123-0)

249. Петрушин Н.В., Панкратов В.А., Башашкина Е.В., Денисов А.Я. Особенности формирования структуры жаропрочных никелевых сплавов после высокотемпературной обработки расплава // Авиационная промышленность. Приложение. 1989. №2. С. 14.

250. Кочегура Н.М., Казачков С.П., Ткач В.Н., Вишневский А.С. Температурно-временная обработка никелевых сплавов в жидком состоянии // Литейное производство. 1985. № 10. С. 13–14.

251. Масленкова Е.А., Кобылкин А.Н. Влияние температуры нагрева, времени выдержки и скорости охлаждения расплава на кристаллизацию сплава ХН62БМКТЮ // Структура, механические и физические свойства металлических материалов. 1987. №11. С. 93–99.

252. Тягунов А.Г., Костина Т.К., Лесников В.П., Барышев Е.Е. Влияние высокотемпературной обработки расплава на структуру никелевого жаропрочного сплава ЭП539Л // Литейное производство. 1994. №1. С13-14.

253. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. Учебник для вузов. М.: Металлургия. 1985. 408с

254. Колясникова Н.В., Цвигунов А.И., Бонах Л.В. Изучение фазового состава сложнолегированных литейных никелевых сплавов // Современные методы контроля структуры и свойств металлопродукции в черной металлургии. 1988. №2. С. 78–84.

255. Баканова Т.П., Костоногов В.Г. Состав избыточных фаз в литом жаропрочном Ni-Cr сплаве // *Металловедение и термообработка*. 1975. №4. С. 75.
256. Барабаш Р.И., Барабаш О.Н., Бабаило М.Б. Структура направленно закристаллизованных жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник киевского политехнического института*. 1991. №3. С 68–71.
257. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе / М.: Машиностроение. 1987. 111с.
258. Немировский Ю.Р., Лесников В.П., Полева В.В., Худякова И.И. Особенности морфологии и кристаллографии карбида типа МС в направленно-закристаллизованном сплаве на никелевой основе // *Физика металлов и металловедение*. 1989. Т. 68. № 5. С.1032–1034.
259. Курчман Б.С., Лашко Н. Ф., Михеева В.В., Богданов А.М. Повышение жаропрочности литейных сплавов на никелевой основе комбинированным упрочнением интерметаллидами, карбидами и боридами // *Труды НАМИ*, 1964. Вып. 71. С. 71–102.
260. Качанов Е.Б., Петрушин Н.В. Жаропрочные сплавы с карбидно-интерметаллидным упрочнением // *Металловедение и термообработка*. 1995. № 4. С. 24–29.
261. Алексеев В.И., Дегтярева Н.В. Термодинамика реакций образования карбидов хрома в сплавах на основе никеля // *ЖФХ*, 1979.Т 53, № 4. С. 876–880.
262. Бабаскин Ю.З., Краснощеков М.М., Марковский Е.А. Об образовании и распределении карбидной фазы в хромоникелевых сплавах // *Известия АН СССР. Металлы*. 1983. № 4. С. 98–99.

263. Yu Xihong, Zhang Yunghua. The morphological transition rule for MC type carbide under rapid solidification // *Advanced Materials and Processes. 2nd Sino-Rus Symp*, Xi'an, oct 8–13, 1993. P. 591–594.
264. Богданов А.М. Исследование никельхромовых литейных сплавов со смешанным интерметаллидным и карбоборидным упрочнением для турбинных колес турбоагрегатов дизельных двигателей // *Труды НАМИ*. 1979. Вып. 175. С. 15–21.
265. Лавренко А. С., Варинская Л. А., Шмырко В. И. Высокотемпературное термоциклирование – способ повышения прочностных свойств лопаток ГТД с целью обеспечения их безопасной эксплуатации // *Конструкция и прочность*. 2007. №5. С.66-68.
266. Петрушин Н.В, Панкратов В.А., Башашкина Е.В., Денисов А.Я. Применение высокотемпературной обработки расплава при производстве монокристаллических лопаток на никелевой основе ЖС32 и ЖС36 // *Электрометаллургия*. 2005. №6. С.43-46
267. Ларионов В.Н., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е. Влияние способа выплавки на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖСЗДК // *Авиационная промышленность*. 1989. № 8. С. 69–72.
268. L.N. Wang, X.F. Sun, H.R. Guan. Effect of melt heat treatment on MC carbide formation in nickel-based superalloy K465 // *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 2111-2117. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.020>.
269. Бакрадзе М.М., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Чабина Е.Б. Оценка структурно-фазовой стабильности жаропрочного сплава ВЖ175 после термической обработки и имитации наработок при рабочей температуре // *Труды ВИАМ*. №7(55). 2017. С.48-54.

270. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 22–27
271. Оспенникова О.Г. Разработка научных основ создания нового поколения литейных жаропрочных наноструктурированных никелевых сплавов пониженной плотности с требуемым комплексом механических свойств. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М: ВИАМ. 2018. 308с
272. Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Михайлов В.Б. Тягунов А.Г. Эффективная технология производства жаропрочных сплавов ЭП220 и ЭП929 с использованием высокотемпературной обработки расплава // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. №9. С.26-29.
273. Вьюхин В.В., Барышев Е.Е., Костина Т.К., Колотухин Э.В., Тягунов А.Г. Повышение качества сплава ЭП902 на основе изучения свойств в жидком и твердом состояниях // Электрометаллургия. 2014. №5. С.31-34.
274. Каухер В.А. Технологический процесс рафинировочного переплава для сплава ЖСЗДК // В сборнике «Передовой производственно-технический опыт. Литейное производство». 1987. Сер. ТЗ. № 1. С. 11–12.
275. Тягунов А.Г., Костина Т.К., Лесников В.П., Семенова И.П., Барышев Е.Е. Влияние длительных высоко-температурных выдержек при 950°С на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖС6У // Физика металлов и металловедение. 1998. т.86. №1. С.65-69
276. Павлинич С.П., Костина Т.К., Баум Б.А., Тягунов А.Г., Семенова И.П., Барышев Е.Е. Разработка технологии изготовления отливок из жаропрочного сплава ЖСбу на никелевой основе // Цветные металлы. 1996. №11. С.59-61.

277. Баум Б.А., Тягунов А.Г., Семенова И.П., Костина Т.К., Павлинич С.А., Барышев Е.Е. Влияние углерода на структуру и свойства сплава ЖС6У в жидком и твердом состояниях // Расплавы. 1997. №4. С.32-35.
278. Костина Т.К., Ганеев А.А., Савина Л.Г., Тягунов А.Г., Деменов О.Б., Барышев Е.Е. Влияние обработки расплава и модифицирования на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖС6У // Расплавы. 1998. №3. С.36-42.
279. Барышев Е.Е., Костина Т.К., Ларионов В.Н., Зуев Г.И. Зависимость микроструктуры и свойств никелевого сплава от условий выплавки // Литейное производство. 1985. № 7. С.10–11.
280. Барышев Е.Е., Костина Т.К., Руденко В.К. Влияние условий подготовки расплава на структуру сплава типа нимоник // Металловедение и термообработка. 1985. №6. С.15-20.
281. Баум Б.А., Ларионов В.Н., Коваленко Л.В. Ресурсосбережение и улучшение служебных характеристик отливок из жаропрочных никелевых сплавов посредством высокотемпературной обработки расплавов // Известия РАН. Металлы. 1993. № 1. С.31–37.
282. Кочегура Н.М. Температурно-временное воздействие на никелевые жаропрочные сплавы в жидком состоянии // Спецэлектротехнология. 1986. № 60. С.23–27.
283. Ларионов В.Н., Кулешова Е.А., Тягунов Г.В. Совершенствование технологии литья деталей из жаропрочного сплава ЖС26 // Авиационная промышленность. 1989. № 12. С.50–52.
284. Родионов П.Д., Кулешова Е.А., Сазонова В.А. Влияние высокотемпературной обработки расплава на структуру монокристаллов жаропрочных сплавов // Физика металлов и металловедение. 1991. № 4. С.95–102.

285. Кочегура Н.М., Соколов В.И., Марковский Е.А. Изменение химической неоднородности и термодинамическая оценка образования карбидов и нитридов в никелевых сплавах при температурно-временной обработке // Термодинамика процессов формирования структуры литых сплавов. Киев. 1986. С.39–47.
286. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Мушников В.С., Цепелев В.С. Политермы физических свойств металлических расплавов. Известия вузов. Черная металлургия. №4 2017. С.310-317.  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-4-310-317>
287. Денисов А.Я., Романов Л.М. Повышение эффективности производства лопаток из жаропрочных никелевых сплавов для турбин высокого давления // Заготовительные производства в машиностроении. 2005. №4. С.4-7.
288. Sidorov V.E., Vandsheva I.V., Tutrin F.A. Thermophysical properties of dilute Ni-Cr alloys and some industrial Ni-Cr-based alloys // Book of Abstracts 17th European Conference on Thermophysical Properties. Bratislava, Slovakia. 2005. P. 181.
289. Талуц С.Г., Внуковский Н.И., Барышев Е.Е. Теплофизические свойства жаропрочных сплавов // Тезисы докладов I областной конференции “Актуальные проблемы атомной науки и техники”. Свердловск. 1984. С.21–22.
290. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение. 1997. 336с.
291. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // Металлы. 2001. № 2. С.63–73.

292. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин. Ч.1 // *Материаловедение*. 2000. № 2. С.23–29.
293. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин. Ч.2 // *Материаловедение*. 2000. № 3. С.38–43.
294. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // *Материаловедение*. 1998. № 5. С.2–10.
295. Сидоров В.В., Петров Д.Н., Косенков О.М. Влияние высокотемпературной обработки на структуру и механические свойства сплава ВХ4Л-ВИ // *Электротехнология*. 2020. №11 С.2-11.  
<https://doi.org/10.31044/1684-5781-2020-0-11-2-11>
296. Сидоров В.В., Петров Д.Н., Косенков О.М. Разработка технологических параметров переработки некондиционных отходов жаропрочного никелевого сплава ВЖМ4-ВИ с целью снижения в них содержания углерода. *Электротехнология*. №12. 2019. С. 28-36.
297. Вьюхин В.В., Барышев Е.Е., Акшинцев Ю.Н., Тягунов Г.В. Тягунов А.Г. Костина Т.К. Оптимизация технологических режимов получения порошка жаропрочного сплава ЭП962П // *Вестник Южноуральского гос университета. Серия Металлургия*. 2014, т.14. №2, С.15-20
298. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Шмакова К.Ю. Оптимизация температурного режима получения волокон из жаропрочного сплава ЭП741НП. *Электротехнология*. 2016. № 7. С. 3-8.
299. Tyagunov, A., Baryshev, E., Tyagunov, G., Shmakova, K., Tsepelev, V. The influence on niobium and titanium on electrical resistivity in liquid state and solidification of IN718 alloy // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2017. №23(1). С.79-86.



300. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В. Исследование взаимосвязи структуры и свойств сплава In 718 в жидком и твердом состояниях // *Электрометаллургия*. 2010. №5. С.18-21.
301. Tarasov D., Tyagunov A., Milder O. The melt heat treatment and the structural changes in zhsbu and inconel 718 / В сборнике: *Journal of Physics: Conference Series*. 5. Сер. "5th International Conference on Mechanical, Aeronautical and Automotive Engineering, ICMAA 2021". 2021. С.012005.
302. Шатульский А.А., Поляков С.А. Изучение влияния режимов термической обработки синтезированных заготовок из никелевого сплава inconel 718 на структуру и фазовый состав // *Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева*. 2021. № 3 (58). С.71-76.
303. Ziqi Jie, Jun Zhang, Taiwen Huang, Lin Liu, Hengzhi Fu. The effect of melt superheating treatment on the casting structure and the properties of superalloy superalloy IN718C // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 706. P.76-81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.210>
304. Lin Liu, Taiwen Hang, Minming Zou, Weiguo Zhang, Jun Zhang , Hengzhi Fu. The effects of withdrawal and melt overheating histories on the microstructure of a nicked-based single crystal superalloy // *Superalloy*. 2008. TMS. P.287-293
305. Jun Zhang, Bo Li, Minmin Zu, ChangShuang Wang, Lin Liu, Pengzhi Fu. Microstructure and fracture resistance of a singlecrystal heatresistant nickelbased alloy with melt overheating treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 484. Issues 1-2. P.753-756. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.035>
306. Pei Zhongyeya, Zhao Minghanb, Tian Yanwena, Li Juntaob, Chen Xingfub, Wu Jiantaob. Effect of melt superheating treatment on the cast structure of K465 nickelbased superalloy // *RARE METALS*. 2009. Vol.28. №.2., P.193-196. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0038-y>

307. Скребцов А.М., Иванов Г.А., Секачев А.О., Кузьмин Ю.Д., Назаренко Е.А. Новый способ определения числа атомов в кластере металлического расплава // Вісник приазовського державного технічного університету. 2006. Вып.16. С.1-7.
308. Авраменко Д.С. Прогнозирование длительной прочности жаропрочности никелевых сплавов методом базовых диаграмм // Детали аэрокосмических летательных аппаратов. 2005. №8. С.26-28.
309. Кривенюк М.М. Прогнозирование длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов // Металл и литье Украины. 2009. № 11-12. С.20-25.
310. M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, H. Ezaki. New phacomp and its application to alloy design. In Superalloys 1984. The Minerals, Metals & Materials Society, 1984. P.523-532.
311. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. Т.46. №3. 2005. С.154-155
312. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Афоничева О.С. Аналитический метод оптимизации легирования жаропрочных никелевых сплавов // Материаловедение. 2000. №2. С.14-19.
313. Логунов В.А., Шмотин Ю.Н., Лещенко И.А., Старков Р.Ю. Моделирование и разработка новых жаропрочных сплавов. Двигатель. №5 (89). 2013. С 24-27.
314. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть I // Технология металлов. 2014. №5. С.3–10.
315. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе Часть II // Технология металлов. 2014. №6. С. 3-10.

316. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе Часть III // Технология металлов. 2014. №7. С. 3-11.
317. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов / Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина // М.:Наука, 2006. С.56 – 78.
318. Firsk K., Gustafson P. An assessment of the Cr-Mo-W system // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 1988. Vol. 12. P. 247-254
319. Гайдук С. В., Кононов В. В., Куренкова В. В. Многокритериальная оптимизация состава литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава для получения лопаток методом направленной кристаллизации // Современная электрометаллургия. 2017. № 4 (129). С.44-53.
320. Паулинг Л. Природа химической связи. Л.: Госхимиздат. 1947. 440с.
321. Lin Y.C., Li J., Chen MS. A deep belief network to predict the hot deformation behavior of a Ni-based superalloy // Neural Computing & Application. 2018. №29. P.1015–1023. <https://doi.org/10.1007/s00521-016-2635-7>
322. Lin Y.C., Liang YJ., Chen MS. A comparative study on phenomenon and deep belief network models for hot deformation behavior of an Al–Zn–Mg–Cu alloy // Applied Physics A. 2017. №123. P.68. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0683-6>
323. M. S. Chen, Y. C. Lin, F. Wu. A design framework for optimizing forming processing parameters based on matrix cellular automaton and neural network-based model predictive control methods // Applied Mathematical Modelling. 2019. Vol.76. P.918–937. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2019.07.023>
324. Саймон Хайкин. Neural Networks: A Comprehensive Foundation / Москва. Вильямс, 2017. 1104с.

325. Yoo Young Soo, I. S. Kim, D. H. Kim, Chang Yong Jo, H. M. Kim, C. Neil Jones. The application of neural network to the development of single crystal superalloys // *Superalloys*. 2004. P.941-950.

[https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS\\_2004\\_941\\_950](https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS_2004_941_950)

326. N. Bano, M. Nganbe. Modeling of Thermal Expansion Coefficients of Ni based Superalloys using Artificial Neural Networks // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013. Vol. 22. Issue 4. P. 952-957.

327. N. Bano and M. Nganbe: Neural Network Approach for Modeling the Hysteresis Energy of Ni based Superalloys // *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering and Mechatronics*. Ottawa, Canada. 15 - 17 August 2012.

328. N. Bano, A. Fahim, M. Nganbe: Neural Network Model to Predict Low Cycle Fatigue Failure Energy of Rene77, *Proceedings of the AES-ATEMA'2010 Fifth International Conference*, Montreal, Quebec, Canada. June 2010. P.123-126

329. N. Bano, A. Fahim, M. Nganbe. Fatigue Crack Initiation Life Prediction of IN738LC using Artificial Neural Network // *Proceedings of the AES-ATEMA'2010 Fifth International Conference*. Montreal, Quebec, Canada. June 2010. P.117-121.

330. N. Bano, A. Fahim, M. Nganbe. Determination of Thermal Expansion Coefficient of IN738LC with Duplex Size Gamma Prime using Neural Network // *Proceedings of the Conference of Metallurgists*, Winnipeg, August 2008.

331. Shuo Feng, Huiyu Zhou, Hongbiao Dong. Using deep neural network with small dataset to predict material defects // *Materials & Design*. 2019. Vol. 162, P.300-310. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.060>

332. Muhammad H Hasan, Muataz Al Hazza, Mubarak W. ALGرافي, Zubair Imam Syed. ANN Modeling of Nickel Base Super Alloys for Time Dependent Deformation // *Journal of Automation and Control Engineering*. 2014. Vol. 2. № 4, P.353-356. <https://doi.org/10.12720/joace.2.4.353-356>

333. Нургаянова О.С., Ганеев А.А. Нейросетевые подходы к проектированию новых жаропрочных литейных никелевых сплавов // Нейрокомпьютеры: разработка, применение. 2007. № 10. С. 70-74.
334. Нургаянова О.С., Ганеев А.А. Синтез литейных никелевых жаропрочных сплавов для отливок с направленной и монокристаллической структурой // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2007. Т.9. № 1. С.160-169.
335. Нургаянова О.С., Ганеев А.А. Математическое моделирование влияния легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов с монокристаллической структурой // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2006. Т. 8. № 4. С. 91-95.
336. Нургаянова О.С., Ганеев А.А. Система автоматизированного проектирования литейных никелевых жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой // Ползуновский альманах. 2006. № 3. С. 22-26.
337. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П., Петрушин Н.В., Мубояджян С.А. Структура и фазовый состав монокристаллического сплава ВЖМ4 с газоциркуляционным защитным покрытием // МиТОМ. 2011. №3. С.28–32.
338. Povarova K.B., Drozdov A.A., Antonova A.V., Morozov A.E., Bondarenko Y.A., Bazyleva O.A., Arginbaeva E.G. Effect of directional solidification on the structure and properties of Ni<sub>3</sub>Al-based alloy single crystals alloyed with Cr, Mo, W, Ti, Co, Re, and REM // Russian metallurgy. 2015. № 1. P. 43-50.
339. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Литейные жаропрочные никелевые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 15–19.

340. T Hino, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, T. Yamagata Development of a new single crystal superalloy for industrial gas turbines // *Superalloys-2000*.TMS. 2000. P.729-736. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_729\\_736](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_729_736)
341. G.K. Bouse, J.C. Schaeffer, M.F. Henry. Optimizing SC Rene N4 alloy for DS AFT-stage bucket applications in industrial gas turbines // *Superalloys-2008*, 2008. TMS. P.99-108.
342. Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa. Third generation single crystal superalloys with excellent processability and phase stability // *Cost Conf. Liege. Part 2*. 1998. P.1089-1098.
343. Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Толораия В.Н., Демонис И.М. Литейные жаропрочные сплавы и технология получения монокристаллических турбинных лопаток ГТД // *Технология лёгких сплавов*. №4. 2002. С. 100-105
344. Ломберг Б.С., Галкина В.Г., Подольский М.С., Арюина В.П. Влияние термической обработки на структуру и свойства жаропрочного сплава ВЖ122(ЭП962) // *Авиационная промышленность*. №7. 1980. С. 48-49
345. A.R. Braun, J. Radavich. A microstructural and mechanical properties comparison of P/M 718 and P/M TA 718 // *Superalloy*. 1989. P. 623-629.
346. S. Mannan, G.D. Smith, S. Patel. Thermal stability of inconel alloy 783 at 593C and 704C // *In Superalloys 2004*, The Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P.627-635. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_627\\_635](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_627_635)
347. K.K. Sharma, S.N. Tewari. A high performance wrought nickel-base superalloy EI-929 // *Journal of Materials Science*. 1983. №18. P.2915-2922.
348. C.J. Cowen, P.D Jablonski. Elevated temperature mechanical behavior of new low cte superalloys // *In Superalloys 2008*. The Minerals, Metals & Materials Society. 2008. P.201-208
349. L.M. Pike. Development of a fabricable gamma prime strengthened superalloy // *In Superalloys 2008*. The Minerals, Metals & Materials Society. 2008. P.191-199.

[https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS\\_2008\\_191\\_200](https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS_2008_191_200)

350. R. L. Kennedy Allvac718plus, superalloy for the next forty years. Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives // TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005. P. 1-14. [https://doi.org/10.7449/2005/Superalloys\\_2005\\_1\\_14](https://doi.org/10.7449/2005/Superalloys_2005_1_14)

351. Yutaka Koizumi, Toshiharu Kobayashi, Tadaharu Yokokawa, Zhang Jianxin, Makoto Osawa, Hiroshi Harda, Yasuhiro Aoki, Mikiya Arai. Development of next generations Ni-base single crystal superalloys // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 2004. №67(9). P.35-43. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_35\\_43](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_35_43)

352. Richard B. Frank. Custom age 625 plus alloy-a higher strength alternative to alloy 625. Superalloys 718, 625 and various derivatives. // The Minerals, Metals & Materials Society. 1991. P.879-893. <https://doi.org/10.1007/BF02682685>

353. Earl W. Ross, Kevin S. O'Hara. Rene N4: a first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance low angle boundary strength and superior long time rupture strength // Superalloys. The Minerals, Metals & Materials Society. 1996. P.19-25.

[https://doi.org/10.7449/1996/SUPERALLOYS\\_1996\\_19\\_25](https://doi.org/10.7449/1996/SUPERALLOYS_1996_19_25)

354. Федосеев С.Н. Состав и структура жаропрочного сплава PWA 1480 // XIX Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» 15-19 апреля 2013г. Научные труды. С.174-175.

355. Rojer A., Bastie P. Misfit and lattice parameter of single crystal AM1 superalloy: effect of temperature, precipitate morphology and  $\gamma-\gamma'$  interfacial stresses // Superalloys. The Minerals, Metals and Materials Society. 1996. P. 221-227.

[https://doi.org/10.7449/1996/Superalloys\\_1996\\_221\\_228](https://doi.org/10.7449/1996/Superalloys_1996_221_228)

356. Miller M., Jayaram, R., Lin L., Cetel A. APFIM characterization of single-crystal PWA 1480 nickel-base superalloy // *Applied Surface Science*. 1994. Vol. 76-77. P.172–176. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90339-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90339-5)
357. J.X. Zhang, T. Murakumo, H. Harada, Y. Koizumi, T. Kobayashi. Creep deformation mechanisms in some modern single crystal superalloys // *Superalloys 2004*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). P.189-195. [https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS\\_2004\\_189\\_195](https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS_2004_189_195)
358. Akihiro Sato, Hiroshi Harada, An-Chou Yeh, Kyoko Kawagishi, Yutaka Koizumi, Toshiharu Kobayashi, Tadaharu Yokokawa, J-X.Zhang. A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability // *Superalloys 2008*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). P.131-138. [https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS\\_2008\\_131\\_138](https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS_2008_131_138)
359. Yafang Han, Wenyu Ma, Ziqiang Dong, Shusuo Li, Shengkai Gong. Effect of ruthenium on microstructure and stress rupture properties of a single crystal nickel base superalloy. *Superalloys 2008*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2008. P.91-97. [https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys\\_2008\\_91\\_97](https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys_2008_91_97)
360. S. Walston, A. Cetel, R. MacKay. Joint development of a fourth generation single crystal superalloys // *Superalloys 2004*. Warrendale, PA:TMS. 2004. P.15-24. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_15\\_24](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_15_24)
361. G. L. Erickson. The development and application of CMSX-10 // *Superalloys 1996*. Warrendale, PA:TMS. 1996. P.35-44. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_285\\_294](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_285_294)
362. Y. Murata, R. Hashizume, A Yoshinari. Alloying effects on surface stability and creep strength of nickel based single crystal superalloys containing 12mass%Cr // *Superalloys 2000*. Warrendale, PA:TMS. 2000. P.285-294. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_285\\_294](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_285_294)



363. J.X. Zhang, T. Murakumo, H. Harada. Dependence of creep strength on the interfacial dislocations in a fourth generation SC superalloy TMS-138 // *Scripta Materialia*. 2003. №48. P.287–293. [https://doi.org/10.1016/s1359-6462\(02\)00379-2](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(02)00379-2)
364. Koizumi, Yutaka, Zhang Jianxin, Toshiharu Kobayashi, Tadaharu Yokokawa, Hiroshi Harada, Yasuhiro Aoki, Mikiya Arai. Development of Next Generation Ni-base Single Crystal Superalloys Containing Ruthenium // *Journal of The Japan Institute of Metals*. 2003. Vol. 67. P.468-471.  
[https://doi.org/10.2320/JINSTMET1952.67.9\\_468](https://doi.org/10.2320/JINSTMET1952.67.9_468)
365. D. Argence, C. Vernault, Y. Desvallees, D. Fournier. 4th MC-NG: A generation single-crystal superalloy for future aero-nautical turbine blades and vanes // *Superalloys 2000*. Warrendale, PA:TMS, 2000. P.829-837  
[https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_829\\_837](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_829_837)
366. A.C. Yeh, S. Tin. Effects of Ru and Re additions on the high temperature flow stresses of Ni-base single crystal superalloys // *Scripta Materialia*. 2005. №52. P.519–524. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2004.10.039>
367. Koizumi Y., Jianxin Z., Kobayashi T., Yokokawa T., Harada H., Aoki Y., Arai M. Development of Next Generation Ni-base Single Crystal Superalloys Containing Ruthenium // *Journal of The Japan Institute of Metals*. 2003 №67. P.468-471.  
[https://doi.org/10.2320/JINSTMET1952.67.9\\_468](https://doi.org/10.2320/JINSTMET1952.67.9_468)
368. Yeh A.C., Tin S. Effects of Ru on the high-temperature phase stability of Ni-base single-crystal superalloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006. Vol.37 P.2621–2631. <https://doi.org/10.1007/BF02586097>
369. G. E. Fuchs. Solution heat treatment response of a third. generation single crystal Ni-base superalloy // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 300(1-2). P.52-60. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01776-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01776-7)
370. Ломберг Б.С, Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных

газотурбинных двигателей и газотурбинных установок // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №10. С.98-103.

371. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С.14–25. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25>.

372. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный (на основе  $\gamma'$ -фазы) сплав для лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 34–40. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40>.

373. Карачевцев Ф. Н., Летов А. Ф., Проценко О. М., Якимова М. С. Разработка и применение стандартных образцов перспективных материалов авиационного назначения. [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=1021](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1021). (дата обращения 26 октября 2023) <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-10-8-8>

374. Шарова Н. А., Тихомирова Е. А., Барабаш А. Л., Живушкин А. А., Брауэр В. Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД // Авиационная и ракетно-космическая техника. Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2009. №3(19). С.249-255.

375. Walston S., Alan David Cetel, Rebecca A. MacKay, Kinya Ohara, David Noel Duhl, Robert L. Dreshfield. Joint Development of a Fourth Generation Single Crystal Superalloy // Superalloys. 2004. P.15-24.

[https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS\\_2004\\_15\\_24](https://doi.org/10.7449/2004/SUPERALLOYS_2004_15_24)

376. Ножницкий Ю.А. Голубовский Е.Р. Монокристаллические рабочие лопатки высокотемпературных турбин перспективных ГТД. Авиационная космическая техника и технология, 2006. - №9 [35] С. 117-125.

377. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Конструкционные жаропрочные материалы на основе соединения Ni3Al для деталей горячего тракта ГТД. Технология легких сплавов. №2. 2007. С.75-80.
378. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №10. С.68-78.
379. Каблов В.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.Л. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения. В сборнике «80 лет. Авиационные материалы и технологии», приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии». 2012. С.4-29.
380. Бунтушкин В.П., Буркина В.И., Тимофеева О.Б., Юшакова Ф.В. Состав структура и свойства монокристаллического сплава ВКНА-25 // Авиационные материалы и технологии. 2008. №1(6). С.10-14.
382. Мин П.Г., Сидоров В.В., Вадаев В.Е. Рафинирование монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов от примесей кремния, фосфора и серы методом направленной кристаллизации расплава с весьма низкой скоростью перемещения фронта // Труды ВИАМ. 2017. №3 (51). С.14-23. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-3-2-2>
383. K.S. Mukhtarova, R.V. Shakhov, S.K. Mukhtarov, V.V. Smirnov, V.M. Imayev. Microstructure and mechanical properties of the Inconel 718 superalloy manufactured by selective laser melting // Materials Letters. 2019. Vol.9(4). P.480-484  
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-480-484>
384. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Тенденции разработки и применения Ni-суперсплавов для лопаток ГТД в современных перспективных силовых установках авиационного назначения // Технологии легких сплавов. 2011. №4. С.11-17.

385. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. Влияние примесей на структуру и механические свойства литейных никелевых жаропрочных сплавов и разработка эффективных способов их рафинирования. Сб. докл. науч.-техн. конф. «Климовские чтения–2015. Перспективные направления развития авиадвигателестроения» / СПб.: Скифия-принт, 2015. С. 275–283.
386. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Филонова Е.В., Тимофеева О.Б. Структурные исследования и свойства монокристаллов сплавов ВЖМ4-ВИ и ВЖМ5-ВИ, содержащих повышенное количество фосфора. Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2017). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-3-2-2>.
387. Мин П.Г., Горюнов А.В., Вадеев В.Е. Современные жаропрочные никелевые сплавы и эффективные ресурсосберегающие технологии их изготовления // Технология металлов. 2014. №8. С.12–23.
388. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Висик Е.М., Рассохина Л.И., Тимофеева О.Б. Жаропрочные сплавы низкой плотности. Литейное производство. №6. 2012. С.5-11.
389. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Колядов Е.В. Структурные параметры и механические свойства интерметаллидного сплава на основе никеля, полученного методом направленной кристаллизации // Труды ВИАМ. 2015. №12. С.3-10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-1-1>
390. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Панкратов В.А. Особенности получения рабочих лопаток малогабаритных ГТД из сплава ВКЛС-20 // Авиационная промышленность. 1993. №2. С.9-10.
391. Качанов Е.Б., Петрушин Е.В., Светлов И.Л. Жаропрочные эвтектические сплавы с карбидно-интерметаллидным упрочнением // Металловедение и термическая обработка. №4.1995. С.24-29.

392. Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.И. Интерметаллидные сплавы на основе  $Ni_3Al$  // Все материалы.

Энциклопедический справочник. №5. 2012. С.27-29.

393. Базылева О.А., Ангибарова Э.Г., Туренко Е.И. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы //

Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С.57–60.

394. Дубровский В.А., Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Бунтушкин В.П. Новый литейный сплав ВКНА-4У для лопаток ГТД //

Авиационная промышленность. №7. 1997. С.26-30.

395. Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Калицев В.А., Аргинбаева Э.Г. Влияние высокотемпературной газостатической обработки на свойства интерметаллидного сплава ВКНА-1В // Литейное производство. 2011. № 9. С. 5–8.

396. Базылева О.А. Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Высокотемпературные интерметаллидные сплавы для деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии 2013. №3. С. 26–31

397. Герасимов В.В. От монокристаллических неохлаждаемых лопаток к лопаткам турбин с проникающим (транспирационным) охлаждением, изготовленным по аддитивным технологиям (обзор по технологиям литья монокристаллических лопаток ГТД) // Труды ВИАМ. 2016. №10(46). С.3-28

398. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г. Исследование структуры и физико-механических свойств интерметаллидных никелевых сплавов с разной кристаллографической ориентацией // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 14–19.

399. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Булахтина М.А., Аргинбаева Э.Г., Антонова А.В., Морозов А.Е., Нефедов Д.Г. Влияние способа получения монокристаллов сплавов на основе  $Ni_3Al$  на макро- и

микрооднородность распределения компонентов, структуру и свойства // *Металлы*. 2014. №3. С. 40-51.

400. Монастырская Е.В., Морозова Г.И., Власов Ю.Б. Структура, фазовый состав и свойства коррозионностойкого жаропрочного сплава ЧС88У // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006. №8(614). С.39-44.

401. Хрящев И.И., Зайцев Н.А., Шатульский А.А. Разработка безрениевого экономнолегированного сплава со свойствами на уровне ЖС32 // *Вестник РГАТА имени П.А. Соловьева*. 2015. №2(33). С.11-17.

402. Хрящев И.И., Зайцев Н.А., Шатульский А.А., Логунов А.В. Разработка и оптимизация экономнолегированного жаропрочного никелевого сплава // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2017. Т.15. №12. С.560-565.

403. Хрящев, И.И., Логунов А. В., Зайцев Н.А., Шатульский А.А. Разработка и исследование перспективного жаропрочного сплава с повышенными характеристиками жаропрочности // *Сборник трудов конференции Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов*. Москва, 2015. С.7-14.

404. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Заводов С.А., Лещенко И.А., Данилов Д.В., Хрящев И.И., Ммихайлов А.М., Семин А.Е., Михайлов М.А. Разработка экономно-легированного жаропрочного никелевого сплава СЛЖС32БР с монокристаллической структурой // *Материаловедение*. 2015. №12(225). С.24-28.

405. Logunov A.V., Shmotin Y.N., Zavodov S.A., Leshchenko I.A., Danilov D.V., Khryashchev I.I., Mikhaylov A.M., Semin A.E., Mikhaylov M.A. Investigation of SLZHS32BR economically doped heat-resistant alloy with single-crystal structure // *Inorganic materials: applied research*. 2015. Vol.7. №4. P.564-569.

<https://doi.org/10.1134/S2075113316040195>

406. Logunov A.V., Shmotin Y.N., Zavodov S.A., Leshchenko I.A., Danilov D.V., Khryashchev I.I., Mikhaylov A.M., Semin A.E., Mikhaylov M.A. Development of SLZhS32 BR economically doped heat-resistant alloy with single-crystal structure // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. Vol.7. №4. P.531–535.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113316040183>
407. A. Logunov, Igor A. Leshchenko, Denis V. Danilov, I. I. Khryashchev. Results of development and tests of economically doped single crystal superalloy for rotor blades of gas turbines // *Materials, methods & technologies*. 2016. Vol.10. P.58-65.
408. Данилов, Д.В. Разработка высокожаропрочного никелевого сплава с повышенной коррозионной стойкостью в условиях воздействия морской солевой среды для монокристаллических лопаток ГТУ / Рыбинск. РГАТУ. 2015. 150с.
409. Gudou J.-Y., Isabelle Augustins-Lecallier, L. Naz, P. Caron, Didier Locq. Development of a new fatigue and creep resistant PM nickel-base superalloy for disk applications // *Superalloys*. 2008. P.21-30.  
[https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS\\_2008\\_21\\_30](https://doi.org/10.7449/2008/SUPERALLOYS_2008_21_30)
410. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И П. Структура и свойства жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ / Екатеринбург: Квист, 2010. 84с.
411. R.C. Reed, J.J. Moverare, A. Sato, F. Karlsson, M. Hasselqvist. A new single crystal superalloy for power generation application // *Superalloys*. TMS. 2012. P.197–204. <https://doi.org/10.1002/9781118516430.ch22>
412. Назаркин Р. М., Петрушин Н. В., Рогалев А. М.. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. 2017. № 2(50). С. 2.
413. Koizumi Y., Kobayashi T., Yokokawa Tadaharu, Zhang JX, Osawa M., Harada H., Aoki Yasuhiro, Arai M. Development of Next-Generation Ni-Base Single

Crystal Superalloys // Proceedings of the International Symposium on Superalloys. 2004. №67. P.35-43. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_35\\_43](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_35_43).

414. Wilston B.C., Fuchs G.E. The effect of composition, misfit, and heat treatment on the primary creep behavior of single crystal nickel base superalloys PWA 1480 and PWA 1484 // Superalloys-2008. TMS. 2008. P.149-158. [https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys\\_2008\\_149\\_158](https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys_2008_149_158)

415. Качанов Е.Б. Состояние и перспективы работ по жаропрочным сплавам для лопаток турбин //Технология легких сплавов. №4-5. 2005. С.10-18.

416. Larson, F.R. and Miller, J. Time-temperature relationship for rupture creep stress // Transaction ASME. 1952. №74(5). P.765-771. <https://doi.org/10.1115/1.4015909>

417. Sinayski B.N., Belyaev M.S., Zhukov N.D., Panteleev A.D. Temperature-time approach to approximation and extrapolation of characteristics of resistance of high-cycle nickel alloys to high-cycle fatigue // Strength problems. 1989. №3. P.44–50. <https://doi.org/10.1007/BF01529183>

418. Stepnov M.N., Golubovskii E.R., Inozemtseva I.A. Characteristics of the long-term static strength of monocrystalline materials // Strength Material. 1993. №25. P.103–107. <https://doi.org/10.1007/BF00782188>

419. Тарасов Д.А., Мильдер О.Б., Тягунов А.Г. Точная эмпирическая формула определения плотности жаропрочных никелевых сплавов. Письма о материалах. 2021. Т. 11. № 2 (42). С. 192-197. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-2-192-197>

420. Шмотин Ю.Н., Логунов А.В., Лещенко И.А. и др. Разработка и исследование безрениевого жаропрочных никелевых жаропрочных сплавов для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД // Металлы. 2016. С.1214–1220. <https://doi.org/10.1134/S0036029516130188>



421. F.N.Norton. The Creep of Steels at High Temperatures / McGraw-Hill, New York, 1929. 112p.
422. R.W. Bailey. Note on the softening of strain-hardened metals and its relation to creep // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 1926. №35. P.27-40.
423. Fehér A., Linn S., Schwienheer M., Scholz A., Berger C.R. An interactive approach to creep behavior modeling // Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2009. №510. P.29-34. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2008.04.090>
424. Juraj Lapin, Marek Gebura, Tatiana Pelachová, Oto Bajana. Microstructure degradation of nickel base single crystal superalloy CMSX-4 // Metal. 2009. 19. – 21. 5. 2009. Hradec nad Moravicí. P.1-8
425. Давыдов Д.И., Виноградова Д.И., Казанцева Н.В., Степанова Н.Н. Исследование структуры двух никелевых сплавов после высокотемпературной деформации. Физика металлов и металловедение. 2015. Т.116. №2. С.210-218. <https://doi.org/10.7868/S0015323015020059>
426. E. Doloria R., Lahrman., Field R.D. Formation of topologically closed packed phases in nickel based single crystal nickel-base single crystal superalloys // Superalloys. 1988. TMS-AIME. P.255-265. [https://doi.org/10.7449/1988/SUPERALLOYS\\_1988\\_255\\_264](https://doi.org/10.7449/1988/SUPERALLOYS_1988_255_264)
427. Петрушин Н.В., Логунов А.В., Горин В.А. Структурная стабильность никелевых жаропрочных сплавов при высоких температурах. Металловедение и термическая обработка металлов, 1984. № 5. С. 36-39.
428. Кравчук Л. В., Куриат Р. И., Буйских К. П., Киселевская С. Г. Деграция поверхностных слоев жаропрочных сплавов и термоусталостная повреждаемость конструкционных элементов ГТД // Проблемы прочности. 2008. № 5. С.72-80.

429. Chang, J.C., Choi, C., Kim, J.C. Development of microstructure and mechanical properties of a Ni-base single-crystal superalloy by hot-isostatic pressing // *Journal of Materials Engineering and Perform.* 2003. №12. P.420–425. <https://doi.org/10.1361/105994903770342953>
430. H. Zhoua, Y. Roa, H. Harada. Deformation microstructures after low-cycle fatigue in a fourth-generation Ni-base SC superalloy TMS-138 // *Materials Science and Engineering A.* 2004. №381. P.20–27. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.051>
431. Морозова Г.И., Сорокина Л.П., Богина Н.Х. Деградация и восстановление  $\gamma'$ -фазы. *Металловедение и термообработка металлов.* №4. 1995. С.29-32
432. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Kostina T.K., Baum B.A., Lesnikov V.P., Semenova I.P. The effect of long-term high-temperature heat treatment at 950°C on the structure and mechanical properties of the zhs6u superalloy // *The Physics of Metals and Metallography.* 1998. Т.86. № 1. С.65-69.
433. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Kostina T.K., Semenova I.P., Lesnikov V.P. Thermal stability of the structure of a high-temperature nickel alloy fabricated by two different technologies // *Metal Science and Heat Treatment.* 1999. Т.41. №11-12. С.538-541.
434. Михайлов Д.Л., Ермишкин В.А., Минина Н.А. Термическая стабильность жаропрочных хромоникелевых сплавов по данным дифференциального термического анализа / *Машиностроение и техносфера XXI века // Сборник трудов XXIX международной научной-технической конференции в г. Севастополе 12-18 20 сентября 22 г.* Донецк: ДонНТУ. 2022. С.4-6. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14668.08328>.
435. J. Schirra, R.H. Caless, and R.W. Hatala. The effect of laves phase on the mechanical properties of wrought and cast + hip inconel 718 In Superalloys 718, 625 and Various Derivatives // *The Minerals, Metals & Materials Society.* 1991. P.375-388

436. Поклад В.А., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Восстановительный ремонт монокристаллических рабочих лопаток турбины высокого давления из сплава ЖС32-ВИ //

Авиационно-космическая техника и технология. 2005. № 9(25). С.17-21.

437. Орлов М.Р. Структура направленно закристаллизованных жаропрочных сплавов и работоспособность лопаток турбины высокого давления // Новые материалы и технологии в металлургии

и машиностроении. 2002. № 1. С. 70 – 74

438. Ющенко К. А., Малашенко И. С., Яровицын А. В., Кушнарера Т. Н., Гусев Ю.В., Петрик И. А. Анализ разрушения и долговечности лопаток турбин с защитным покрытием //

Вібрації в техніці та технологіях. 2015. № 1(77). С.117-124.

439. Беликова Ю.А., Кондратьев С.Ю., Петров С.Н. Структурный анализ фазового превращения карбида ниобия в жаропрочных НР-сплавах при эксплуатации // Уральская школа молодых металловедов: материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых (Екатеринбург, 07-11 февраля 2022), Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2022. С. 225-229. <http://hdl.handle.net/10995/119093>

440. Пташник А.В., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Превращения упрочняющих карбидных фаз в жаропрочных сплавах НР40Nb при высокотемпературной эксплуатации // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2015. №3(226). С.40-53.

441. Рыльцев Р.Е., Эстемирова С.Х., Ягодин Д.А., Стерхов Е.В., Упоров С.А. Структура, термическая стабильность и транспортные свойства жаропрочного высокоэнтропийного сплава ZrTiHfNb // Физика твердого тела. 2021. Т.63. Вып.12. С.1974-1977. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51652.29s>

442. Селиванов Н.В., Неупокоева Н.В. О влиянии высоких температур на стабильность структуры дисперсно-упрочненных сплавов // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2004. №1. С. 32-35. <https://rucont.ru/efd/505074> (дата обращения: 07.11.2023)

443. R.Sowa, S.Aarabasz, M.Parlinska-Wojtan. Classification and microstructural stability of high generation single crystal nickel-based superalloys // Zastita Materijala. 2016. №57(2). P.274 – 281. <https://doi.org/10.105937/ZasMat1602274S>

444. Kamaraj M. Rafting in single crystal nickel-base superalloys – An overview. // Sadhana. 2003. P. 115-128. <https://doi.org/10.1007/BF02717129>

## ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по инновационной деятельности  
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»  
Агеев Г.К.



Дата 19.02.2024

## СПРАВКА

об использовании результатов диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук Тягунова Андрея Геннадьевича "Влияние структурного состояния жаропрочных никелевых расплавов на технологические параметры производства, структурно-фазовую стабильность и функциональные свойства изделий"

Научные результаты диссертационной работы Тягунова Андрея Геннадьевича используются в научно-исследовательской деятельности стратегического проекта «Высшая инженерная школа аэрокосмических технологий» (ВИШАТ) в рамках программы Приоритет 2030, а именно:

1. Выявленные причины возникновения, разнообразия и изменения динамических атомных ассоциаций, составляющих структуру жидких жаропрочных никелевых сплавов.
2. Установленные закономерности влияния структурного состояния расплава на термокинетические закономерности кристаллизации никелевых жаропрочных сплавов.
3. Новая численная модель влияния химического состава и температурно-временных параметров испытаний на предел длительной прочности и структурно-фазовую стабильность жаропрочных никелевых сплавов.

Полученные диссертантом результаты, а именно:

1. Термокинетические закономерности кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов
2. Теоретические и практические основы применения высокотемпературной обработки жаропрочных никелевых расплавов в литейном производстве

используются в учебном процессе при подготовке магистрантов образовательной программы «сварочные и литейные технологии в авиадвигателестроении» направления 15.04.01.

Директор Института технологий и материалов»  
доктор технических наук  
руководитель стратегического проекта ВИШАТ

Ю.Г. Хусаинов

И.о. зав. кафедрой сварочных, литейных и  
аддитивных технологий

А.Ю. Медведев