

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім.
І.М.ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ГРЕЧАНЮК ІГОР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 621.791.72.03

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ НОВИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ, КОБАЛЬТУ,
ТИТАНУ Й МІДІ ТА НОВІТНЬОГО ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО
ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Гречанюк І.М.)

Науковий консультант: Баглюк Геннадій Анатолійович, д.т.н., професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Гречанюк І.М. «Науково-технологічні засади створення нових композиційних матеріалів на основі нікелю, кобальту, титану й міді та новітнього електронно-променевого обладнання для їх отримання» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2020. Подається до спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої науково-технічної проблеми – створенню нових матеріалів різного функціонального призначення: нанесення покриттів з високими експлуатаційними властивостями, медичного застосування, високочистих сплавів для вирощування монокристалічних лопаток, лігатур різного хімічного складу завдяки розробці та удосконаленню електронно-променевих технологій їх отримання. Об'єктом дослідження є фізико-хімічні процеси отримання матеріалів, сплавів і покриттів методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації.

Мета роботи полягала в створенні нових складнолегованих сплавів, композиційних матеріалів і виробів з них на основі нікелю, кобальту, титану й міді методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації. Для досягнення поставленої мети вирішені наступні завдання за головними напрямками досліджень:

- Розроблено і детально досліджено структуру, хімічний, фазовий склад, механічні характеристики нових матеріалів зливків, порошків і трубчатих катодів на основі сплавів Ni(Co)CrAlY(Si) для осадження захисних покриттів на лопатки газових турбін з використанням електронно-променевих технологій.

- Вивчено структуру, хімічний, фазовий склад покриттів із матеріалів Ni(Co)CrAlY(Si), нанесених електронно-променевим та плазмовим методами. Визначено технологічні параметри формування зв'язуючого шару на межі метал/кераміка та встановлено його хімічний склад.
- Досліджено структуру, хімічний, фазовий склад та механічні характеристики сплавів системи TiZrNbSi медичного призначення, отриманих методом електронно-променевої плавки.
- Досліджено структуру, хімічний, фазовий склад та фізико-механічні властивості кондиційних зливків, отриманих з відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ методом електронно-променевого переплаву.
- Отримано та досліджено хімічний склад лігатур Ni-Y, Hf-Ni, Ti-Zr, Al-Mo, V-Al, Nb-Ti, одержаних із компонентів з суттєво різною пружністю пари методом електронно-променевої плавки вихідних матеріалів.
- Отримано високочисті сплави визначеного хімічного складу: Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Ni-W, які використовуються для виготовлення затравок при вирощуванні монокристалічних лопаток.
- Розроблено конденсовані з парової фази композиційні матеріали на основі малолегованого сплаву на основі міді (CuZrYNb) і молібдену додатково легуваних хромом та нанодисперсною карбідною фазою.
- Для отримання матеріалів і виробів, які складно або неможливо було одержати на експлуатованих в даний час установках, розроблено конструкторську документацію і виготовлено пілотні зразки лабораторного, промислового спеціалізованого й універсального електронно-променевого обладнання.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Вперше показана характерна особливість структури сплавів на основі систем NiCrAlY та CoCrAlY, отриманих з використанням одностадійної технології електронно-променевої плавки, що полягає у відсутності в структурі сплаву дисперсних оксидних включень, які проявляються у складі аналогічних сплавів, отриманих за двостадійною технологією, яка включає попередню вакуумну індукційну плавку. Наявність вказаних оксидних домішок різко

знижує якість покриттів, сформованих з таких матеріалів, за рахунок мікрокрапельного переносу оксидної фази в шар покриття. Відмічено також зниження вмісту шкідливих домішок в сплавах, отриманих за одностадійною технологією до рівня: Fe<0,05; Cu< 0,05; C< 0,05; S< 0,02; P< 0,02; O< 0,08; N < 0,001; H< 0,0008 % (мас.).

2. За результатами дослідження особливостей структури та фазового складу жаростійких сплавів на основі систем NiCrAlY та CoCrAlY, отриманих електронно-променевою плавкою, встановлено, що переважною фазою в сплаву Ni - (20-24) % Cr - (10-14) % Al - (0,2-0,6) % Y (мас.) є фаза β - NiAl. В складі сплаву присутні також ланцюгові і глобулярні виділення, характерні для фази γ' -Ni₃Al і невелика кількість сполук змінного складу на основі фази α -Cr. В сплаві Co - (20-24) % Cr - (10-14) % Al - (0,2-0,6) % Y (мас.) основною фазою є інтерметалідна фаза β -CoAl, а також присутні фази γ -CoCr і α -Cr.

3. Вперше показано можливість отримання високоякісних порошків фракції 40-100 мкм з поліедричною формою часток із сплавів системи CoCrAlYSi з вмістом алюмінію 10 - 13 % мас., які характеризуються мінімальним окисненням (вміст кисню до 0,05-0,09 % мас.) хрому, алюмінію й ітрію за рахунок використання технології подрібнення прокаткою на двовалковому вертикальному стані.

4. Вперше встановлено кінетичні закономірності формування зв'язуючого шару на межі метал/кераміка при нанесенні покриттів із сплавів системи Ni(Co)CrAlY(Si) методом випаровування-конденсації. Показано, що після витримки попередньо нагрітих до 850±30 °C лопаток над поверхнею керамічного матеріалу ZrO₂-(6-8)% мас.Y₂O₃ з температурою 2600±50 °C протягом 10 хв. товщина мікрошару не перевищує 1 мкм, тоді як збільшення часу витримки до 15 хв. призводить до збільшення товщини мікрошару до 2 мкм. Встановлено, що у зв'язуючому шарі присутні кисень, нікель та цирконій, що свідчить про утворення складних шпінелей в складі зв'язуючого мікрошару.

5. Встановлено, що при нанесенні покриттів із сплавів системи Ni(Co)CrAlY(Si) методом випаровування-конденсації у металічному шарі

елементи нікель, кобальт, хром і алюміній рівномірно розподілені в об'ємі покриття, що вказує на стабільність їх випаровування із сплаву і забезпечує відповідність фазового складу покриттів і вихідних сплавів.

6. Комплексно досліджені структура, хімічний, фазовий склад та фізико-механічні характеристики зливків, отриманих з відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ. Проведено порівняльний аналіз сплавів, отриманих з відходів зі стандартними. Показано, що за властивостями він не поступається матеріалу, виготовленому з вихідних компонентів.

7. За результатами дослідження особливостей структури, хімічного та фазового складу і механічних характеристик сплавів системи TiZrNbSi медичного призначення в широкому інтервалі концентрацій цирконію (1,9-15,2)% мас. та ніобію (11-20)% мас., встановлено оптимальний вміст складових сплаву, а саме - Ti - (18-20) % Nb - (1,9-2,2) % Zr - (0,9-1,1)% Si (мас.), що забезпечує найвищі механічні властивості в литому стані: межа міцності - 900-950 МПа, межа плинності - 840-890 МПа, подовження - 0,3-2,5%, модуль Юнга - 70-100 ГПа. Показано, що структура зазначеного сплаву, складається з первинних β -зерен, по межах яких розташована силіцидна фаза Ti_5Si_3 . В середині первинних β -зерен знаходиться дрібнодисперсна α -фаза з високодисперсними силіцидами, які виділилися по її межах.

8. Вперше показано можливість отримання методом електронно-променевої плавки лігатур Ni-Y; Al-Mo; V-Al; Nb-Ti; Zr-Ti; Gf-Ti із компонентів з суттєво різною пружністю пари та високочистих сплавів, % мас.: Fe - (3,9-4,5)Al; Fe - (35-37)Co - (1,2-1,8)Al - (0,3-0,7)Ti - (2,7-3,3)Cu; Fe - (35-37)Co - (3,2-3,8)Al - (0,3-0,7)Ti - (2,7-3,3)Cu і Ni - 33,1W для використання в якості затравок при вирощуванні монокристалічних лопаток газових турбін з мінімальним вмістом (до 0,001 - 0,08 % мас.) домішок, що в багатьох випадках більше як вдвічі нижче, в порівнянні з аналогічними матеріалами, одержаними іншими методами.

9. Вперше запропоновані нові оптимізовані склади композиційних матеріалів на основі системи (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ для ковзних та розривних електричних контактів та нові технологічні підходи для їх виготовлення шляхом

конденсації із парової фази, що включає одночасне випаровування з двох незалежних тиглів зливків сплаву Cu-(0,2-0,41)% мас. Cr через ванну посередник (Cu-Zr-Y-Nb) і Mo. Встановлено, що максимальні значення характеристик міцності композиту досягаються при концентрації молібдену близько 12 % мас. (межа міцності композиту становлять 580-620 МПа), однак, із збільшенням вмісту Mo пластичність матеріалів різко знижується вже при концентрації останнього 6 % до рівня, що не перевищує 1-2,5 %. Введення в склад матричного сплаву до 1,0 % мас. вуглецю призводить до істотного зменшення (в 3-4 рази) зносу і майже вдвічі - до зниження коефіцієнта тертя матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів.

Проводиться промислове виготовлення та постачання отриманих матеріалів CoCrAlY (згідно з ТУ У 27.4-20113410.002-2001 (Зміни №3 від 06.10.2015) в Україну та КНР; порошоків CoCrAlYSi – в Україну. Для КНР виготовлені експериментальні партії сплавів Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Fe-Co-Al-Ti-Cu, для США – сплави TiZrNbSi. Розроблена дослідно-промислова технологія переробки відходів, яка дозволяє відмовитись від закупівлі приблизно 20 % загального об'єму імпорту сплаву ЖС26-ВИ з РФ.

Для розробки, удосконалення й виготовлення зазначених вище матеріалів і покриттів за участю автора розроблена конструкторська документація й виготовлені пілотні зразки електронно-променевого обладнання: універсальна лабораторна установка L-2 для плавки и рафінування металів та сплавів, нанесення захисних покриттів на лопатки турбін, отримання товстих (до 5 мм) відокремлених від підкладки конденсованих з парової фази композиційних матеріалів і порошоків; промислова установка L-4 для плавки та рафінування металів і сплавів; промислова установка L-8 для осадження захисних покриттів на лопатки турбін; промислова універсальна установка L-8.3, яка характеризується такими ж функціями як установка L-2, але відрізняється більшою продуктивністю й оснащенням газорозрядними гарматами. Відповідне обладнання поставлено в такі країни: L-2 - Україна, КНР; L-4 - Україна, Вірменія; L-8 - РФ.

Ключові слова: електронно-променево обладнання, плавка металів і сплавів, покриття, конденсовані з парової фази композиційні матеріали, структура, фазовий і хімічний склад, механічні характеристики.

ABSTRACT

Grechanyuk I.M "Scientific and technological principles of creating new composite materials based on nickel, cobalt, titanium and copper and the latest electron-beam equipment for their production" - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.02.01 "Materials science" (13 - Mechanical engineering). - Institute of Problems of Materials Science. IM Frantsevych of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020. Submitted to the specialized scientific council D 26.207.03 of the Institute of Problems of Materials Science named after IM Frantsevich NAS of Ukraine.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and technical problem - creation of new materials of different functional purpose: coating with high operational properties, medical application, high - purity alloys for growing single crystal blades, ligatures of different chemical composition due to development and improvement of electron beam technologies. The object of research is the physico-chemical processes of obtaining materials, alloys and coatings by electron beam melting and high-speed evaporation-condensation.

The aim of the work was to create new complex alloys, composite materials and products from them on the basis of nickel, cobalt, titanium and copper by methods of electron beam melting and high-speed evaporation-condensation. To achieve this goal, the following tasks have been solved in the main areas of research:

- The structure, chemical, phase composition, mechanical characteristics of new materials of ingots, powders and tubular cathodes based on Ni (Co) CrAlY (Si) alloys for deposition of protective coatings on gas turbine blades using electron beam technologies have been developed and studied in detail.

- The structure, chemical, phase composition of coatings from Ni (Co) CrAlY (Si) materials applied by electron beam and plasma methods have been studied. The technological parameters of the formation of the bonding layer at the metal / ceramic boundary are determined and its chemical composition is established.
- The structure, chemical, phase composition and mechanical characteristics of medical TiZrNbSi alloys obtained by electron beam melting have been studied.
- The structure, chemical, phase composition and physical and mechanical properties of conditioned ingots obtained from waste heat-resistant alloys ЖС26-ВН by electron-beam remelting have been studied.
- The chemical composition of ligatures Ni-Y, Hf-Ni, Ti-Zr, Al-Mo, V-Al, Nb-Ti, obtained from components with significantly different vapor elasticity by electron beam melting of raw materials, was obtained and studied.
- Obtained high-purity alloys of a certain chemical composition: Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Ni-W, which are used for the manufacture of seeds in the cultivation of single-crystal blades.
- Vapor phase condensed composite materials based on low-alloy alloy based on copper (CuZrYNb) and molybdenum additionally doped with chromium and nanodispersed carbide phase have been developed.
- To obtain materials and products that were difficult or impossible to obtain at the currently operated facilities, design documentation was developed and pilot samples of laboratory, industrial specialized and universal electron-beam equipment were manufactured.

The scientific novelty of the obtained results is as follows:

1. For the first time the characteristic feature of the structure of alloys based on NiCrAlY and CoCrAlY systems obtained using one-stage electron-beam melting technology is shown, which consists in the absence in the alloy structure of dispersed oxide inclusions, which are manifested in similar alloys obtained by two-stage technology. pre-vacuum induction melting. The presence of these oxide impurities dramatically reduces the quality of coatings formed from such materials, due to microdrop transfer of the oxide phase in the coating layer. There was also a

decrease in the content of harmful impurities in the alloys obtained by one-stage technology to the level of: Fe <0,05; Cu <0.05; C <0.05; S <0.02; P <0.02; O <0.08; N <0.001; H <0.0008% (wt.).

2. According to the results of the study of the structure and phase composition of heat-resistant alloys based on NiCrAlY and CoCrAlY systems obtained by electron beam melting, it was found that the predominant phase in the alloy Ni - (20-24)% Cr - (10-14)% Al - (0.2-0.6)% Y wt. Is the phase of β - NiAl. The alloy also contains chain and globular secretions characteristic of the γ' -Ni₃Al phase and a small number of compounds of variable composition based on the α -Cr phase. In the alloy Co - (20-24)% Cr - (10-14)% Al - (0.2-0.6)Y % wt. The main phase is the intermetallic phase β -CoAl, and there are phases γ - CoCr and α -Cr.

3. For the first time the possibility of obtaining high-quality powders of fraction 40-100 μm with polyhedral shape of particles from alloys of CoCrAlYSi system with aluminum content 10 - 13% wt., Which are characterized by minimal oxidation (oxygen content up to 0,05-0,09% wt of chromium, aluminum and yttrium due to use of technology of grinding by rolling on a two-roll vertical condition.

4. For the first time, the kinetic regularities of the formation of the bonding layer at the metal / ceramic boundary during the coating of Ni (Co) CrAlY (Si) alloys by the evaporation-condensation method have been established. It is shown that after holding the pre-heated to 850 ± 30 °C blades above the surface of the ceramic material ZrO₂- (6-8) wt.Y₂O₃ with a temperature of 2600 ± 50 °C for 10 min. the thickness of the microlayer does not exceed 1 μm , while increasing the exposure time to 15 minutes leads to an increase in the thickness of the microlayer to 2 μm . Oxygen, nickel and zirconium were found to be present in the binder layer, indicating the formation of complex spinels in the binder microlayer.

5. It is established that when applying coatings from alloys of the Ni (Co) CrAlY (Si) system by the method of evaporation-condensation in the metal layer, the elements of nickel, cobalt, chromium and aluminum are evenly distributed in the coating volume, which indicates the stability of their evaporation from the alloy and ensures compliance of the phase composition of the coatings and the original alloys.

6. The structure, chemical, phase composition and physical and mechanical characteristics of ingots obtained from waste heat-resistant alloys ЖС26-ВН are comprehensively studied. A comparative analysis of alloys derived from waste with standard. It is shown that its properties are not inferior to the material made of the original components.

7. According to the results of the study of the structure, chemical and phase composition and mechanical characteristics of alloys of the TiZrNbSi system for medical purposes in a wide range of concentrations of zirconium (1,9-15,2)% and niobium (11-20)% wt., The optimal the content of the components of the alloy, namely - Ti - (18-20)% Nb - (1,9-2,2)% Zr - (0,9-1,1)Si % wt., which provides the highest mechanical properties in the cast state: yield strength - 900-950 МПа, yield strength - 840-890 МПа, elongation – 0,3-2,5%, Young's modulus - 70-100 ГПа. It is shown that the structure of this alloy consists of primary β -grains, within which the silicic phase of Ti_5Si_3 is located. In the middle of the primary β -grains is a fine α -phase with highly dispersed silicides, which stood out along its boundaries.

8. For the first time the possibility of obtaining by the method of electron beam melting of Ni-Y ligatures is shown; Al-Mo; V-Al; Nb-Ti; Zr-Ti; Gf-Ti from components with significantly different vapor elasticity and high-purity alloys Fe - (3.9-4.5) Al; Fe - (35-37)% Co - (1,2-1,8)% Al - (0,3-0,7)% Ti - (2,7-3,3)% Cu; Fe - (35-37)% Co - (3,2-3,8)% Al - (0,3-0,7)% Ti - (2,7-3,3)% Cu and Ni - 33, 1% W for use as a seed in the cultivation of single-crystal blades of gas turbines with a minimum content (up to 0.001 - 0.08%) of impurities, which in many cases is more than twice lower, compared to similar materials obtained by other methods.

9. For the first time proposed new optimized compositions of composite materials based on the system (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ for sliding and discontinuous electrical contacts and new technological approaches for their manufacture by condensation from the vapor phase, including simultaneous evaporation from two independent crucibles of ingots of the alloy Cu- (0.2-0.41)% wt. Cr through the bath mediator (Cu-Zr-Y-Nb) and Mo. It is established that the maximum values of the strength characteristics of the composite are achieved at a

concentration of molybdenum of about 12% wt. The strength limit of the composite is (580-620 МПа), however, with increasing Mo content of plasticity decreases sharply at a concentration of the last 6% does not exceed 1-2,5%. Introduction to the matrix alloy up to 1,0 % . wt carbon leads to a significant reduction (3-4 times) in wear and almost halves - to a reduction in the coefficient of friction of the material.

The practical significance of the obtained results. Industrial production and supply of the obtained CoCrAlY materials (according to TY Y 27.4-20113410.002-2001 (Changes №3 dated 06.10.2015) to Ukraine and China; CoCrAlYSi powders - to Ukraine. Experimental batches of Fe-Al alloys; Fe- Co-Al-Ti-Cu, Fe-Co-Al-Ti-Cu, for the USA - TiZrNbSi alloys The research and industrial technology of waste processing is developed, which allows to refuse purchase of approximately 20% of the total import volume of ЖС26-ВИ alloy from RF. For development, improvement and manufacturing of the above-stated materials and coverings with participation of the author the design documentation is developed and pilot samples of the electron-beam equipment are made: - universal laboratory installation L-2 for smelting and refining of metals and alloys, application of protective coatings on turbine blades, obtaining thick (up to 5 mm) separated from the substrate condensed from the vapor phase composite materials and powders; industrial plant L-4 for smelting and refining of metals and alloys; industrial installation L-8 for deposition of protective coatings on turbine blades; industrial universal installation L-8.3, which is characterized by the same functions as the installation L-2, but is more productive and equipped with gas-discharge guns. Relevant equipment was delivered to the following countries: L-2 - Ukraine, China; L-4 - Ukraine, Armenia; L-8 - RF. Key words: electron-beam equipment, smelting of metals and alloys, coatings, composite materials condensed from vapor phase, structure, phase and chemical composition, mechanical characteristics.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Minakova R.V. Structure, electrical conductivity and mechanical characteristics of copper-tungsten composite obtained by electron beam physical vapour deposition (EB-PVD) technique / R.V. Minakova, **I.N.Grechanyuk**, V.V. Bukhanovsky, N.P.Rudnitsky, I. Mamuzić // Transactions of Famena.– 2010. – 34(2), С.37-46. (<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=20325&tip=sid>, Famena, Croatia, indexed in Web of Science, Scopus, Google Scholar) (*Автором проведено дослідження структури і механічних характеристик мідь-вольфрамкових композицій*).
2. Bukhanovskii V.V. Effect of composition and heat treatment on the structure and properties of condensed composites of the Cu - W system / V.V. Bukhanovskii, R.V. Minakova, **I.N. Grechanyuk**, I. Mamuziæ, N.P.Rudnitskii // Metal Science and Heat Treatment. – 2011. – 53 (1-2). – 14-23 ([doi: 10.1007/s11041-011-9334-x](https://doi.org/10.1007/s11041-011-9334-x), Springer, USA, indexed in Web of Science, Scopus, Google Scholar) (*Автор прийняв участь у встановленні впливу термообробки на структуру і властивості конденсованих композицій Cu – W*).
3. Bogdan M. The actual state and prospects of a high power electron beam technology for metallic and non-metallic compositions used in electric contacts and electrodes / M. Bogdan, H. Marcin, **I.N. Grechanyuk**., R.V. Minakova., Xu L.J. // Advanced Materials Research. – 2014. V. 875-877. – P. 1437-1448 ([doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.1437](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.1437), Trans Tech Publication, Germany, indexed in EBSCO, Cambridge Scientific Abstracts, Google Scholar) (*Автором проведений аналіз використання металічних і неметалічних композицій для електричних контактів*).
4. Grechanyuk N.I. Industrial electron-beam installation L-4 for melting and vacuum refining of metals and alloys / N.I Grechanyuk, P.P. Kucherenko, A.G. Melnik, **I.N. Grechanyuk**, Y.A. Smashnyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 55. – № 7-8. – P. 489-495 ([doi: https://doi.org/10.1007/s11106-016-9831-y](https://doi.org/10.1007/s11106-016-9831-y),

Springer, USA indexed in Web of Science, Scopus) (*Автор приймав участь в розробці конструкторської документації для електронно-променевої установки Л-4*).

5. Grechanyuk N.I. Laboratory Electron-Beam Multipurpose Installation L-2 for Producing Alloys, Composites, Coatings, and Powders. / N.I. Grechanyuk, G.A. Baglyuk, P.P. Kucherenko, A.G. Melnik, **I.N. Grechanyuk**, V.G. Grechanyuk, Y.A. Smashnyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2017. – № 56(1-2). – P.113-121 ([doi: 10.1007/s11106-017-9878-4](https://doi.org/10.1007/s11106-017-9878-4), Springer, USA, indexed in Web of Science, Scopus, Google Scholar) (*Автор приймав участь в розробці конструкторської документації для електронно-променевої установки Л-2*).

6. Grechanyuk, N.I. New Electron-Beam Equipment and Technologies for the Production of Advanced Materials Using Vacuum Melting and Evaporation Methods Developed at SPE “Eletekhmash”] /N.I.Grechanyuk, P.P.Kucherenko, A.G.Melnik, **I.N. Grechanyuk**, Y.A. Smashnyuk, V.G.Grechanyuk, A. Manulyk // Minerals, Metals and Materials Series. – 2019. – P. 105-113. ([doi:org-443.webvpn.fjmu.edu.cn/10.1007/978-3-030-35790-0_9](https://doi.org/443.webvpn.fjmu.edu.cn/10.1007/978-3-030-35790-0_9), Springer, USA, indexed in Web of Science, Scopus, Google Scholar) (*Автор прийняв участь в розробці нового обладнання і технологій для отримання композиційних матеріалів і покриттів*).

7. Гречанюк Н.И. Новое электронно-лучевое оборудование и технологии получения современных материалов и покрытий / Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, **И.М. Гречанюк** // Автоматическая сварка. – 2007. – № 5 (649). – С. 36-41 <https://patonpublishinghouse.com/rus/journals/as/2007/05/00>, indexed in «Welding Abstracts» UK) (*Автором зроблений огляд по застосуванню нових розробок електронно-променевого обладнання для отримання сучасних матеріалів*).

8. Grechanyuk N.I. Modern Electron Beam Technologies and Equipment for Melting of Metals and Alloys, deposition of Protective Coatings, Production of Composites Condensed from Vapor Phase and Powders / N.I. Grechanyuk, A.G. Melnyk, **I.N. Grechanyuk**, V.I.Melnyk, D.V. Kovalchuk // Elektrotechnica and Elektronika

(Bulgaria). – 2014. – Vol. 49. – № 5-6. – P.115-121 (<https://epluse.ceec.bg/modern-electron-beam-technologies-and-equipment-for-melting-of-metals-and-alloys-deposition-of-protective-coatings-production-of-composites-condensed-from-vapor-phase-and-powders/#example>, indexed by EBSCO, ROAD, Google Scholar, and at the [RSC](#)) (*Автор експериментально довів можливість використання технології плавки для отримання сучасних сплавів*).

9. Grechanyuk N.I. Industrial electron beam installation L-8 for deposition of heat – protective coatings on turbine blades / N.I. Grechanyuk, P.P. Kucherenko A.G.Melnik, D.V. Kovalchuk, **I.N. Grechanyuk** // The Paton Welding Journal. – 2014, No 10. – P. 45-50. (<https://doi.org/10.15407/tpwj2014.10.09>, IA "Welding", indexed by SCOPUS, Google Scholar, and „Welding Abstracts” UK) (*Автор приймав участь в розробці конструкторської документації для електронно-променевої установки Л-8*).

10. Grechanyuk N. I. The new condensed from vapor phase composite materials based on copper and their applications / N. I. Grechanyuk, V.G. Grechanyuk, E.V. Khomenko, **I. N. Grechanyuk**, V.G. Zatovskii, D. Kovalchuk // Electrotechnica & Electronica (Bulgaria). – 2016. – № 5-6. – P. 199-205.

(<https://epluse.ceec.bg/wp-content/uploads/2018/09/20160506-34.pdf>, IA "Welding", indexed by EBSCO, ROAD, Google Scholar, and at the [RSC](#)) (*Автор узагальнив результати по використанню конденсованих матеріалів на основі міді*).

11. Grechanyuk N.I. Modern composite materials for switching and welding equipment Information 2. Application of high-rate vacuum evaporation methods for manufacturing electric contacts and electrodes / N.I. Grechanyuk, V.G. Grechanyuk, E.V. Khomenko, **I.N. Grechanyuk**, V.G. Zatovsky // The Paton Welding Journal. – 2016. – № 2. – P. 34-39.

(<https://doi.org/10.15407/tpwj2016.02.06>, IA "Welding", indexed by SCOPUS, Google Scholar, and Welding Abstracts UK) (*Автор проаналізував сучасний стан використання конденсованих матеріалів для контактів і електродів*).

12. Grechanyuk N.I. New electron beam equipment and technologies for producing of advanced materials using vacuum melting and evaporation methods developed at spe

eltekhnash / N.I. Grechanyuk, P.P. Kucherenko, A.G. Melnik, **I.N. Grechanyuk**, Y.A. Smashnyuk, V.G. Grechanyuk // The Paton Welding Journal. – 2016. – № 5-6. – P. 48-55. (<https://doi.org/10.15407/tpwj2016.06.08>, IA "Welding", indexed by SCOPUS, Google Scholar, and "Welding Abstracts"UK) (*Автор узагальнив результати по використанню електронно-променевого обладнання для плавки металів і сплавів з 2008 по 2015 рік*).

13. Клочихин В.В. Структура и свойства слитков, полученных электронно-лучевым переплавом кондиционных возвратных отходов жаропрочного сплава ЖС-26 ВИ / В.В. Клочихин, Н.И. Гречанюк, Ю.А. Смашнюк, **И.Н. Гречанюк**, В.В. Наумик // Современная электрометаллургия. – 2017. – №4 (129). – С. 17-27 (<https://doi.org/10.15407/sem2017.04.03>, IA "Welding", indexed in EBSCO, Google Scholar, "Welding Abstracts"UK) (*Автор визначив режими електронно-променевого переплаву для отримання зливків сплавів із відходів жароміцного сплаву ЖС-26 ВИ*).

14. **Hrechaniuk I.M.** Possibility of the method of explosive electron-beam evaporation- condensation in vacuum to obtain the refractory and complexly doped compounds for various purposes / I.M. Hrechaniuk, O.V. Khomenko, G.A. Bagliuk // KPI Science News. – 2019. – №4. – С. 54-64.

(DOI: <https://doi.org/10.20535/kpi-sn.2019.4.180747>, NTU, indexed in EBSCO, Index Copernicus, Google Scholar) (*Автор отримав зразки складнолегованих порошків*).

15. Гречанюк Н.И. Электронно-лучевая выплавка трубчатых заготовок из сплавов NiCrAlY, используемых в качестве катодов для ионно-плазменного нанесения покрытий / Н.И. Гречанюк, Ю.О. Смашнюк, Е.В. Хоменко, В.В. Клочихин, **И.Н. Гречанюк** // Современная электрометаллургия. – 2019. – №1. – С.17-23 (<https://doi.org/10.15407/sem2019.01.02>, IA "Welding", indexed in EBSCO, Google Scholar, "Welding Abstracts"UK) (*Автор запропонував технологію отримання трубчатих заготовок із сплавів NiCrAlY*).

16. **Гречанюк I.M.** Корозійна й ерозійна стійкість конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді й молібдену / I.M. Гречанюк, В.Г.

Гречанюк // Современная электрометаллургия. – 2020. – № 1. – С. 32-38 (International Association "Welding", indexed in EBSCO, Google Scholar, "Welding Abstracts" UK) <https://doi.org/10.37434/sem2020.01.04> (Автор виготовив зразки для проведення дослідів по вивченню корозійної та ерозійної стійкості композиційних матеріалів).

17. Дуднік О.В. / Високоентропійна кераміка для термобар'єрних покриттів на основі ZrO_2 , комплексно легованого оксидами РЗЕ / О.В. Дуднік, С. М. Лакиза, **І.М. Гречанюк**, В.П. Редько, М.С. Глабай, В.Б. Шмібельський, І.О.Марек, О.К. Рубан, М. І. Гречанюк // Порошковая металлургия. – 2020. - № 9-10. – С. 12-21 (ІПМ НАНУ, ІПМ НАНУ, indexed in Web of Science, Scopus) (Автор запропонував технологію нанесення термобар'єрних покриттів з використанням нової кераміки).

18. Dudnik E.V. Protective and Functional Powder Coatings Thermal Barrier Coatings Dased on ZrO_2 Solid Solutions / E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, **I.N. Hrechanyuk**, A.K. Ruban, V.P. Redko, I.O. Marek, V.B. Shmibelsky, A.A. Makudera, N.I. Hrechanyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. –Vol. 59. –№. 3-4. – P. 179-200 ([DOI: 10.1007/s11106-020-00151-8](https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8), Springer, USA, indexed in Web of Science, Scopus) (Автор приймав участь в узагальненні результаті по використанню твердих розчинів ZrO_2).

19. Денисенко В.О. Структура і фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі міді та вольфраму, отриманих методом електронно-променевого випаровування / В.О. Денисенко, Р.В. Мінакова, В.Г. Гречанюк, **І.М. Гречанюк** // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008.– вип. 422 – С.26-33

(http://library.chnu.edu.ua/res//library/elib/visnyk_chnu/visnyk_chnu_2008_0422.pdf, ЧТУ МОНУ, журнал входить до переліку фахових видань МОН України в галузі технічних наук) (Автор провів дослідження по вивченню механічних властивостей композиційних матеріалів на основі міді).

20. Гречанюк Н.И. Современные теплозащитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей и оборудование для их получения / Н.И. Гречанюк,

П.П. Кучеренко, **И.Н. Гречанюк**, О.П. Василега, Р.В. Минакова // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. Луцьк. – 2011. – № 30. – С. 92 – 100 (http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2011_31_19, ЛНТУ МОНУ, журнал входить до перелікку фахових видань МОН України в галузі технічних наук) (*Автор розробив технологію осадження теплозахисних покриттів на лопатки газотурбінних двигунів*).

21. Гречанюк Н.И. Современное состояние и перспективы применения технологии высокоскоростного электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме металлов и неметаллов для получения материалов электрических контактов и электродов / Н.И. Гречанюк, Р.В. Минакова, О.П. Василега, **И.Н. Гречанюк**, Г.Е. Копылова, Б. Медзинский // Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия» сборник ИПМ НАНУ. – 2010. – С. 54-67.

(<http://www.materials.kiev.ua/issue/39/article/462> , ИПМ НАНУ, журнал входить до перелікку фахових видань МОН України в галузі технічних наук) (*Автор експериментально показав можливість використання електронно-променевої технології для отримання матеріалів електричних контактів*).

22. Grechanyuk N.I. Current state and prospects for application of a high power electron beam technology to produce metallic and nonmetallic components for electric contacts and electrodes / N.I. Grechanyuk, R.V. Minakova, **I.N. Grechanyuk**, B. Miedzinski, L.Xu // Труды ИПМ НАН Украины. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия». Киев. – 2014. – С. 233-245 (<http://www.materials.kiev.ua/issue/72/article/1157>, ИПМ НАНУ, журнал входить до перелікку фахових видань МОН України в галузі технічних наук) (*Автор встановив вплив технологічних параметрів на експлуатаційні характеристик композитів*).

23. Акримов В.А. Промислова технологія нанесення двошарових плазмових теплозахисних покриттів на лопатки газових турбін / В.А.Акримов, **І.М.Гречанюк**, Ю.О.Смашнюк, В.Г.Гречанюк, М.П.Любаренко // Сучасна електрометалургія. – 2020. – № 4. – С.28-31.

<https://doi.org/10.37434/sem2020.04.05> (Автор приймав участь в дослідженні структури покриттів).

24. Гречанюк М.І. Патент України на винахід №114451 «Композиційний матеріал для електричних контактів та спосіб його отримання» / М.І.Гречанюк, **І.М Гречанюк.**, В.Г Затовский., В. Г Гречанюк. Бюл. №11 від 2017 р. <https://sis.ukrpatent.org/uk/search/detail/710578/>, (Автор розробив метод легування для покращення експлуатаційних властивостей контактів).

25. Гогаєв К.О. Патент України на винахід № 99557 «Спосіб одержання складнолегованих порошків на основі кобальту» / К.О. Гогаєв, М.І. Гречанюк, В.К. Грибков, В.Г. Затовский, Р.В. Мінакова, О.П. Василега, В.О. Акрімов, Є.В. Онопрієнко, **І.М. Гречанюк**, Бюл. № 16 від 2012 р. <https://sis.ukrpatent.org/uk/search/detail/1278088>, (Автор приймав участь в розробці технології отримання порошків).

Які додатково відображають наукові результати дисертації

26. Гречанюк М.І. Патент України на винахід №104673 «Композиційний матеріал для електричних контактів та спосіб його отримання» / М.І.Гречанюк, В.Г. Гречанюк, Р.В. Мінакова, **І.М. Гречанюк**, В.В. Бухановський, Бюл. № 4 від 2014 р.

<https://sis.ukrpatent.org/uk/search/detail/1020065/> (Автор запропонував склад композиційного матеріалу).

27. **Гречанюк І.Н.** Influence of treatment of surface of substrate on mechanical properties of condensed from steam phase materials / І.Н. Гречанюк // Metalurgija. – 2008. – vol.47. – № 3. – Р. 236-239. (Автор приймав участь в обговоренні та узагальненню результатів).

28. **Grechanyuk I.N.** The Modern State of Works in Field of electron-biamTechnology of Melting and evaporation of Metals and non-Metals in a Vacuum / I.N. Grechanyuk, N.I. Grechanyuk, G. Croitoru // Metallurgy and Materials science. – 2008. – № 2. – Р. 85-90.

<https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mms/article/view/3108> (Автор приймав участь в обговоренні та узагальненню результатів).

29. **Grechanyuk I.N.** Corrosion resistance in neutral saline fog of the composites Cu-Mo obtained by PVD method / I.N. Grechanjuk, V.G. Grechanyuk, L. Orac // Metallurgy and Materials science. – 2009. – № 5. – P.297-304 (*Автор провів дослідження по вивченню корозійної стійкості композитів Cu-Mo*).

30. Grechanyuk N.I. Composite Materials with Metal Matrix Condensed from Vapor Phase: Microlayer Materials / N.I. Grechanyuk, **I.N.Grechanyuk**, E.V Khomenko, A.G. Melnik, V.G. Grechanyuk // Elektrotechnica and Elektronika (Bulgaria). – 2014. – Vol. 49. – № 5-6. – P. 201-205.

<https://epluse.ceec.bg/composite-materials-with-a-metal-matrix-condensed-from-vapor-phase-dispersion-strengthened-metals/> (*Автор вивчив механічні властивості конденсованих матеріалів*).

31. Гречанюк І.М. Вибір зміцнюючих фаз для формування композицій з заданими фізико-хімічними властивостями / **І.М. Гречанюк**, В.Г. Гречанюк // Труды ИПМ НАНУ. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия», Киев. – 2016. – С. 83-88.

<http://www.materials.kiev.ua/article/2349>, ИПМ НАНУ, журнал входить до Переліку фахових видань МОНУ) (*Автор провів експериментальні дослідження по вибору зміцнюючих фаз*).

32. **Гречанюк И.Н.** Новые направления работ НПП «Элтехмаш» по получению перспективных материалов и покрытий методами электронно-лучевой плавки и высокоскоростного испарения-конденсации в вакууме / И.Н. Гречанюк // Труды ИПМ НАН Украины. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия» Киев. – 2018. – С.108-112.

(<http://www.materials.kiev.ua/article/2615>, ИПМ НАНУ, журнал входить до Переліку фахових видань МОНУ).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях

33. Equipments and applications of electron-beam technology for obtaining of new type of materials and remelting / N. Grechanyuk, V. Osokin, **I. Grechanyuk**, P. Shpak // NATO Advanced research workshop “Fuel cell technologies: state and

perspectives”, Kiev. – 2004. – P. 25 (*Автор приймав участь в розробці нових матеріалів, отриманих методом переплаву*) (очна участь).

34. Protective and decorative vacuums coatings on wares of artistic castings / N. Grechanyuk, V. Grechanyuk, **І.Гречанюк** //“Turnatoria de la rigoarea tehnicii la arta “Artcast 2006”, Romania. – 2006. – P.131-135 (*Автор приймав участь в розробці покриттів*) (заочна участь).

35. Structure, physico-chemical, mechanical, and operational characteristics of condensed composite materials of the Cu-W system for electric contacts / N. I.Grechanyuk, **I. N.Grechanyuk**, V. A. Osokin, V.V.Kharchenko, V.V. Bukhanovskii, N.P. Rudnitskii, R. Krizanac // 8 th International symposium of Croatian metallurgical society SHMD-2008, Sibenik, Croatia, (June 2008). – 2008. – P. 232 (*Автор досліджував структуру композитів*)(заочна участь) (заочна участь) (заочна участь).

36. Коррозия парофазных конденсатов (Cu-Gr)-Mo / Я.Ю. Артюх, В.Г. Гречанюк, **І.М. Гречанюк**, І.Ф. Руденко //Международная конференция’’Электрические контакты и электроды’’ (Сентябрь 21-27). – Кацивели, Украина, 2009. – С. 34-36 (*Автор отримав парофазні композити (Cu-Gr)-Mo*) (очна участь).

37. Electron Beam Technologies and Equipment for Melting Metals and Alloys, Covering Depositions, Producing of the Composition, Producing of the Composition Materials Condensed from a Steam Phase and Powders / N.I, Grechanyuk, **I.N. Grechanyuk**, G. Groitoru // Tehnologii si materiale avantsate, Conferinta internationala, universiara «Dunarea de Jos», Galati (Oct 23-24). – 2009. – P. 394-398 (*Автор приймав участь в проведенні досліджень і обговоренні результатів*) (очна участь).

38. Современные электронно-лучевые технологии и оборудование для плавки металлов и сплавов, получения конденсированных из паровой фазы композиционных материалов, покрытий и порошков / В.В. Скороход, Н.И. Гречанюк, Р.В. Минакова, **И.Н. Гречанюк** // 6 Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования,

применение, экологически чистые технологии пр-ва и утилизации изделий»: Тезисы докладов (Сентябрь 20-24). – Украина, Крым, Ялта, 2010. – С. 398 (*Автор прийняв рівноцінну участь в проведенні досліджень і обговоренні результатів*) (очна участь).

39. Современное лабораторное и промышленное электронно-лучевое оборудование для плавки металлов и сплавов, получение композиционных материалов и нанесение покрытий / В.В. Скороход, И.Н. Гречанюк, Р.В. Минакова, П.П. Кучеренко, **И.Н. Гречанюк**, О.П. Василега // 3-я Междун. конф. "HighMatTech": тезисы докладов (Октябрь 03-07). – Киев, Украина, 2011. – С. 349 (*Автор прийняв участь в обговоренні використання сучасного електронно-променевого обладнання для нанесення покриттів*) (очна участь).

40. Влияние состава и термической обработки на структуру и свойства конденсированных композитов системы Cu-W / Н.И. Гречанюк, В.В., Бухановский, Р.В Минакова, **И.Н. Гречанюк**, И. Мамузич, Н.П.Рудницкий // Форум «Металловедение и термическая обработка металлов. Композиционные материалы», Москва (январь). – 2011. – №1(687). – С. 9 (*Автор приймав участь в дослідженні механічних властивостей композицій*) (заочна участь).

41. Corrosion Resistance in Excited Environments of Composite Materials on the Basis of Copper and Molybdenum / **I.N. Grechanyuk**, V.G.Grechanyuk, V.J Aranasenko, I.F.Rudenko // 10 th International symposium of Croatian metallurgical society SHMD-2006, Metalurgija, Sibenik, Croatia (June). – 2012. – P. 387 (*Автор досліджував корозійну стійкість мікрошарових матеріалів мідь молибден*) (заочна).

42. Composite Materials with a Metal Matrix Condensed from Vapor Phase: Dispersion-Strengthened Metals / N.I Grechanyuk, **I.N.Grechanyuk**, E.V.Khomenko, A.G.Melnik, V.G. Grechanyuk //11th International Conference on Electron Beam Technologies, Varna, Bulgaria (june 2014). – 2014. – P. 196-200 (*Автор приймав участь в отриманні дисперсно-зміцнених матеріалів для досліджень*) (заочна участь).

43. The new condensed from vapor phase composite materials based on copper and their applications / N. I. Grechanyuk, V.G. Grechanyuk, E.V Khomenko, **I. N. Grechanyuk**, V.G.Zatovskii, D. Kovalchuk // 12 th International Conference on Electron Beam Technologies, Varna, Bulgaria, (june 2016). – 2016. – P. 199-205 (*Автор приймав участь в проведенні досліджень і обговоренні результатів*) (очна участь).
44. **Гречанюк И.Н.** Современные теплозащитные покрытия для лопаток авиационных двигателей и электронно- лучевое оборудование для их нанесения // Proceedings of XIII International Conference on Modern Achievements of science and Education, Netanya, Israel (September 6-13). –2018. – P. 64-67. (очна участь).
45. **Гречанюк И.Н.** Электронно-лучевое оборудование для плавки и испарения металлов и сплавов // Proceedings of XIII international conference on science and education, Hungary (January 4-13). –2019. – P. 44-47. (очна участь).
46. New electron-beam equipment and technologies for production of advanced materials using vacuum melting and evaporation methods developed at SPE «ELTECHMASH» / A. Manulyk, N. I. Grechanyuk, P.P. Kucherenko, A.G. Melnik, **I.N. Grechanyuk**, Y.A. Smashnyuk, V.G. Grechanyuk // Proceedings of 20 th World Congress on Materials Science and Engineering, Vienna, Austria (June 24-26). – 2019. – P.29-30 (*Автор прийняв рівноцінну участь в обговоренні щодо використання новітнього обладнання та технологій*) (заочна участь).
47. **Гречанюк И.Н.** Получение высокочистых молибдена и вольфрама методом электронно-лучевой плавки // Proceedings of XIV International Conference on Modern Achievements of science and Education Netanya, Israel (September 26-October 3). –2019. – P. 45-48. (очна участь).
48. **Гречанюк И.Н.** Производство кондиционных слитков из отходов жаропрочных сплавов методом электронно-лучевой плавки // Proceedings of XIII international conference on science and education, Hungary (January 4-13). – 2020. – P. 34-36. (очна участь).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	25
ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ЖАРОМІЦНІ Й ЖАРОСТІЙКІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ТА КОБАЛЬТУ, ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ, ТИТАНОВІ, МІДНІ СПЛАВИ ТА ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ	
1.1. Сучасні високочисті метали і сплави на основі Ni, Co, Ti, Cu та технології їх отримання методом електронно-променевої плавки.....	37
1.1.1. Жароміцні й жаростійкі сплави на основі нікелю.....	37
1.1.2. Жароміцні й жаростійкі сплави на основі кобальту.....	42
1.1.3. Сплави на основі титану.....	45
1.1.4. Сплави на основі міді.....	51
1.2. Матеріали для захисних покриттів на лопатки газових турбін і методи її осадження.....	53
1.3. Конденсовані з парової фази композиційні матеріали та обладнання для їх отримання.....	83
1.4. Шляхи вдосконалення обладнання для створення передових електронно- променевих технологій отримання матеріалів і покриттів.....	90
1.5. Мета та завдання досліджень.....	99
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ, СТРУКТУРИ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТРИМАНИХ КОМПОЗИТИВ	
2.1. Вихідні матеріали для отримання експериментальних зразків сплавів, конденсованих з парової фази композиційних матеріалів та покриттів.....	102
2.2. Електронно-променеве обладнання для одержання дослідних партій сплавів, композиційних матеріалів і покриттів та технології їх отримання...	103
2.3. Методи дослідження структури, фракційного, хімічного і фазового аналізів та механічних характеристик отриманих матеріалів.....	110

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ, ТРУБЧАТИХ КАТОДІВ З НИХ ТА ПОРОШКІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМ Ni(Co)CrAlY, CoCrAlYSi, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

3.1 Структура, хімічний і фазовий склад сплавів Ni(Co)CrAlY, CoCrAlYSi....	111
3.1.1. Сплави NiCrAlY.....	114
3.1.2. Сплави CoCrAlY.....	119
3.1.3. Промислова установка L-4 для плавки металів і сплавів.....	127
3.1.4. Промислова електронно-променева установка L-8 для осадження покриттів.....	139
3.2. Хімічний, фазовий склад, структура та особливості технології отримання трубчатих заготовок із сплавів NiCrAlY.....	151
3.3. Хімічний, фазовий склад, структура та технологія отримання сплавів CoCrAlYSi і порошків із них.....	159
3.4. Висновки до розділу 3.....	169

РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНИЙ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПЛАВІВ, ЛІГАТУР І ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ

4.1. Хімічний, фазовий склад, структура та механічні властивості сплавів TiZrNbSi медичного призначення	171
4.2. Хімічний склад і особливості електронно-променевої технології отримання лігатур різного складу.....	175
4.2.1. Лігатура нікель-ітрій.....	177
4.2.2. Лігатура алюміній-молібден.....	178
4.2.3. Лігатура гафній-нікель.....	179
4.2.4. Лігатура ванадій-алюміній.....	181
4.2.5. Лігатура цирконій-титан.....	182
4.2.6. Лігатура ніобій-титан.....	183

4.3. Хімічний, фазовий склад, макро-, мікроструктура та фізико-механічні властивості матеріалів, отриманих із кондиційних відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ методом електронно-променевої плавки.....	184
4.4. Висновки до розділу 4.....	201
РОЗДІЛ 5. ВИСОКОЧИСТІ МЕТАЛІЧНІ СПЛАВИ І КЕРАМІКА ДЛЯ ПОТРЕБ АВІАЦІЙНОЇ ТЕХНІКИ	
5.1. Хімічний склад і технологія отримання сплавів на основі заліза і нікелю.....	203
5.1.1. Сплави на основі заліза.....	203
5.1.2. Сплави на основі нікелю.....	207
5.2. Конденсовані з парової фази композиційні матеріали на основі малолегованих сплавів міді і молібдена для електроческих контактів і електродів.....	208
5.3. Нові керамічні матеріали для створення термобар'єрних покриттів.....	215
5.4. Висновки до розділу 5.....	216
РОЗДІЛ 6. ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ І УНІВЕРСАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО І ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ	
6.1. Використання сплавів Ni(Co)CrAlY і порошоків CoCrAlYSi для нанесення двошарових теплозахисних покриттів метал/кераміка.....	218
6.2. Універсальна лабораторна установка L-2 для плавки, осадження покриттів, отримання композиційних матеріалів і порошоків.....	224
6.3. Дослідно-промислова універсальна електронно-променева установка L-8.3.....	238
6.4. Області застосування отриманих матеріалів.....	256
6.5. Висновки до розділу 6.....	258
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	260
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	263
ДОДАТКИ.....	289

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ККМ – конденсовані композиційні матеріали

ГТД – газотурбінні двигуни

МШК – мікросхаруваті конденсати

МДК – електроконтактні матеріали на основі міді

ТБП – термобар’єрні покриття

ЕПП – електронно-променева плавка

ЕПН – електронно-променеве напилення

ПНП – плазмове напилення у повітрі

ТВС – термобар’єрні покриття

ЕВ-PVD – електронно-променеве осадження покриттів з парової фази

FGC – градієнтні функціональні покриття

CVD – хімічне осадження з парової фази

ВІП – вакуумно-індукційна плавка

ПДП – плазмово-дугова плавка

ВДП – вакуумно-дугова плавка

ЕШП – електрошлаковий переплав

ДСП – дугові сталеплавильні печі

ЕППІ – електронно-променева гарнісажна плавка

ЕМП – електромагнітне перемішування

YSZ – шар ZrO_2 частково стабілізований оксидом ітрію

КМФС – розплавлення силікатних відкладань з навколишнього середовища

NASA – національне управління з аеродинаміки і дослідження космічного простору

ВСТУП

Необхідність отримання сплавів, матеріалів і покриттів з високим фізико-механічними та експлуатаційними властивостями потребує подальшого дослідження електронно-променевих процесів та вдосконалення електронно-променевої технології.

Розвиток електронно-променевої технології йде в трьох основних напрямках:

- плавка і випаровування в вакуумі для отримання високочистих металів і сплавів, нанесення плівок, покриттів, формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (ККМ) з використанням потужних (до 1 МВт і більше) електронно-променевих агрегатів при прискорюючій напрузі 20-30 кВ і невеликій концентрації потужності енергії (не більше 10^9 Вт / м²);
- зварювання металів з використанням обладнання трьох класів: низько-, середньо-і високовольтне, що охоплює діапазон прискорюючих напруг від 20 до 150 кВ. Потужність установок становить 1-20 кВт і більше при максимальній концентрації потужності енергії 10^9 - 10^{10} Вт / м²;
- прецизійна обробка матеріалів (свердління, фрезерування, різання) з використанням високовольтних установок (80-150 кВ) невеликої потужності (не більше 1 кВт), що забезпечують питому потужність до $5 \cdot 10^{12}$ Вт / м².

Якщо оцінювати темпи розвитку електронно-променевої технології в перерахованих трьох напрямках, то слід визнати, що останнім часом найбільш інтенсивно розвивається техніка плавки і випаровування металів і неметалів.

Рафінування металів і сплавів при електронно-променевій плавці (ЕПП) відбувається внаслідок фракційної дистиляції, зневоднення, флотації та коагуляції. Електронно-променева плавка є досить перспективним способом отримання зливків тугоплавких і хімічно високоактивних металів. Тут використовуються такі особливості електронно-променевої плавки, як висока питома поверхнева потужність в робочій плямі і наявність вакууму, який перешкоджає поглинанню газів в процесі плавки. Можливість управляти

потужністю пучка в просторі та часі дозволяє здійснити ряд варіантів процесу, які важко або неможливо провести іншими методами вакуумної металургії.

Осадження електронним пучком з парової фази плівок і покриттів (ЕВ-РVD) є похідним від методу електронно-променевої плавки. Значний прогрес зростання технології ЕВ-РVD обумовлений трьома основними факторами: поступальним розвитком комп'ютерної техніки; поліпшенням вакуумної технології виробництва, вдосконаленням електронно-променевого обладнання. ЕВ-РVD технологія постійно набирає репутацію і довіру в широкому діапазоні застосувань, включаючи жаростійкі, теплозахисні, термобар'єрні і зносостійкі тверді покриття. Роль покриттів надзвичайно важлива в оптиці, авто- і аерокосмічній промисловості. Більше 75% деталей авіаційних двигунів захищені металевими, керамічними або комбінованими покриттями метал/кераміка з метою підвищення їх надійності в екстремальних умовах навколишнього середовища, де характерні процеси корозії, окиснення при високих температурах і знос. Багатошарові керамічні та металеві плівки широко використовуються при виробництві мікроелектронних компонентів. Останнім часом технологія ЕВ-РVD знайшла застосування при виробництві електричних контактів і електродів. Для цього використовуються відокремлені від підкладки товсті плівки (до 10 мм), що служать як контактні майданчики, які припаюються або приварюються до контактотримача.

Однак, практично всі технологічні процеси отримання нових матеріалів і покриттів методами плавки та високошвидкісного випаровування конденсації реалізуються на обладнанні, яке було створено в кінці 20 століття.

Як правило, формування зливків (слябів), осадження покриттів, отримання з парової фази композиційних матеріалів проводять в ручному режимі з використання недосконалих електронно-променевих гармат, які не забезпечують стабільність і відтворюваність того чи іншого технологічного процесу, і як результат, знижують експлуатаційні характеристики виробів з них.

У зв'язку із зазначеним актуальність роботи полягає в подальшому удосконаленні електронно-променевих технологій та створенні з їх допомогою

нових матеріалів й покриттів з високими експлуатаційними властивостями. Таку задачу можна вирішити з використанням новітніх електронно-променевих технологій плавки та випаровування металів і сплавів і конструюванням та виготовленням нових зразків електронно-променевого обладнання з сучасними системами управління, застосуванням більш досконалих електронно-променевих нагрівачів (гармат), які дають можливість прецизійно регулювати потужність електронного пучка і забезпечують стабільність ведення технологічного процесу в напівавтоматичному та автоматичному режимах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами і планами

Виконання дисертаційної роботи пов'язано з наступними темами:

- Розробка нових високоміцних контактних матеріалів на мідній основі і технологія їх виробництва, забезпечення підвищення ефективності та ресурсу роботи електродів контактних машин і мундштуків для підводу струму зварювальної апаратури (№ держреєстрації 0108U0001311) (2007-2011 р.р.).

- 11-6-07 (Р) Розробка основ створення високо ерозійностійких композиційних матеріалів і технології їх виробництва та комплексна оцінка фізико-механічних властивостей нових матеріалів 2007-2009 р.р. (№0107U005144).

- Дослідження впливу фазово-структурного стану матриці на основі міді, вмісту, природи і дисперсності тугоплавкого наповнювача на властивості спечених композиційних матеріалів – як шляху підвищення температури їх зміцнення і функціональних властивостей з них (№ 0108U001311) (2008-2012 р.р.)

-11-10-07(Н), Керована технологія механо- та гідроактивованого синтезу композиційних наноструктурних порошків сплавів, а також консолідовані матеріали на їх основі з особливими магнітними властивостями, жароміцністю та жаростійкістю, 2007-2011 р.р. (№ 82/07-Н).

- III-10-11 Проектування мікроструктури порошкових композиційних матеріалів на основі міді на стадіях виготовлення, обробки, оптимізації властивостей при використанні для комутаційної та зварювальної техніки 2011-2013 р.р. (№011U002122).

- Ш-30-12 (Ц) Створення нових шаруватих та шарувато-градієнтних композиційних матеріалів для рухомих контактних з'єднань та розробка керованих процесів їх виготовлення 2012-2016 р.р. (№0112U002302).

- Ш-19-14 Оптимізація технології нанесення жаростійких покриттів, отриманих за допомогою іонно-плазмового методу на установках МАП-1, МАП-2 2014-2016 р.р. (№0114U000228).

- Ш-21-16 Отримання композиційних порошків сплавів на основі Cu, Fe та Ti методами високошвидкісного та вибухового електронно-променевого випаровування-конденсації для авіаційної, електротехнічної та суднобудівної промисловості, в тому числі і для адитивних технологій 2016-2018 р.р. (№ 0116U004768).

- Ш-12-19 Наукові та технологічні засади ресурсозберігаючих технологій для переробки відходів виробництва жароміцних складнолегованих нікелевих сплавів методами електронно-променевої плавки 2010-2021 р.р.

Мета та завдання досліджень

1. Метою роботи є вирішення науково-технічної проблеми створення нових складнолегованих сплавів, композиційних матеріалів і виробів з них на основі нікелю, кобальту, титану і міді методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання за головними напрямками досліджень:
2. Розробити і детально дослідити структуру, хімічний, фазовий склад, механічні та експлуатаційні характеристики нових матеріалів зливків, порошків і трубчатих катодів на основі сплавів Ni(Co)CrAlY для осадження захисних покриттів на лопатки газових турбін з використанням електронно-променевих технологій.
3. Дослідити структуру, хімічний, фазовий склад та механічні характеристики сплавів системи TiZrNbSi медичного призначення, отриманих методом електронно-променевої плавки.

4. Дослідити структуру, хімічний, фазовий склад та фізико-механічні властивості кондиційних зливків, отриманих з відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ методом електронно-променевого переплаву.
5. Отримати та дослідити хімічний склад лігатур Ni-Y, Hf-Ni, Ti-Zr, Al-Mo, V-Al, Nb-Ti, одержаних із компонентів з суттєво різною пружністю пари методом електронно-променевої плавки вихідних матеріалів.
6. Отримати високочисті сплави визначеного хімічного складу: Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Ni-W, які використовуються для виготовлення затравок при вирощуванні монокристалічних лопаток.
7. Розробити конденсовані з парової фази композиційні матеріали на основі малолегованого сплаву на основі міді (CuZrYNb) і молібдену додатково легуваних хромом та нанодисперсною карбідною фазою.
8. Провести порівняльний аналіз розроблених матеріалів з подібними композитами, які використовуються на сьогоднішній день.
9. Дослідити структуру, хімічний та фазовий склад покриттів, осаджених на лопатки турбін електронно-променевим і плазмовим методами із матеріалів Ni(Co)CrAlY(Si)/
10. Для отримання матеріалів і виробів, які складно або неможливо було одержати на експлуатованих в даний час установках, розробити конструкторську документацію і виготовити пілотні зразки лабораторного, промислового спеціалізованого й універсального електронно-променевого обладнання.

Об'єкти дослідження. Фізико-хімічні процеси отримання матеріалів, сплавів і покриттів методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації.

Предмет дослідження. Особливості структури, хімічного та фазового складу, що забезпечують високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалів, отриманих методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації.

Методи дослідження: оптична, растрова і електронна мікроскопія; рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний, хіміко-аналітичний, спектроскопічний аналізи; визначення твердості, межі плинності, відносного подовження, межі міцності; ситовий аналіз фракційного складу порошків.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечувалась застосуванням широкого комплексу фізико-хімічних и механічних методів дослідження та промисловою апробацією розроблення матеріалів в різних галузь промисловості.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Вперше показана характерна особливість структури сплавів на основі систем NiCrAlY та CoCrAlY, отриманих з використанням одностадійної технології електронно-променевої плавки, що полягає у відсутності в структурі сплаву дисперсних оксидних включень, які проявляються у складі аналогічних сплавів, отриманих за двостадійною технологією, яка включає попередню вакуумну індукційну плавку. Наявність вказаних оксидних домішок різко знижує якість покриттів, сформованих з таких матеріалів, за рахунок мікрокрапельного переносу оксидної фази в шар покриття. Відмічено також зниження вмісту шкідливих домішок в сплавах, отриманих за одностадійною технологією до рівня: Fe<0,05; Cu< 0,05; C< 0,05; S< 0,02; P< 0,02; O< 0,08; N < 0,001; H< 0,0008 % мас.

2. За результатами дослідження особливостей структури та фазового складу жаростійких сплавів на основі систем NiCrAlY та CoCrAlY, отриманих електронно-променевою плавкою, встановлено, що переважною фазою в сплаві Ni - (20-24) % Cr - (10-14) % Al - (0,2-0,6) % Y (мас.) є фаза β - NiAl. В складі сплаву присутні також ланцюгові і глобулярні виділення, характерні для фази γ' - Ni₃Al і невелика кількість сполук змінного складу на основі фази α -Cr. В сплаві Co - (20-24) % Cr - (10-14) % Al - (0,2-0,6) % Y (мас.) основною фазою є інтерметалідна фаза β -CoAl, а також присутні фази γ -CoCr і α -Cr.

3. Вперше показано можливість отримання високоякісних порошків фракції 40-100 мкм з поліедричною формою часток із сплавів системи

CoCrAlYSi з вмістом алюмінію 10 - 13 % мас., які характеризуються мінімальним окисненням (вміст кисню до 0,05-0,09 % мас.) хрому, алюмінію й ітрію за рахунок використання технології подрібнення прокаткою на двовалковому вертикальному стані.

4. Вперше встановлено кінетичні закономірності формування зв'язуючого шару на межі метал/кераміка при нанесенні покриттів із сплавів системи Ni(Co)CrAlY(Si) методом випаровування-конденсації. Показано, що після витримки попередньо нагрітих до 850 ± 30 °C лопаток над поверхнею керамічного матеріалу $ZrO_2-(6-8)\% \text{мас.} Y_2O_3$ з температурою 2600 ± 50 °C протягом 10 хв. товщина мікрошару не перевищує 1 мкм, тоді як збільшення часу витримки до 15 хв. призводить до збільшення товщини мікрошару до 2 мкм. Встановлено, що у зв'язуючому шарі присутні кисень, нікель та цирконій, що свідчить про утворення складних шпінелей в складі зв'язуючого мікрошару.

5. Встановлено, що при нанесенні покриттів із сплавів системи Ni(Co)CrAlY(Si) методом випаровування-конденсації у металічному шарі елементи нікель, кобальт, хром і алюміній рівномірно розподілені в об'ємі покриття, що вказує на стабільність їх випаровування із сплаву і забезпечує відповідність фазового складу покриттів і вихідних сплавів.

6. Комплексно досліджені структура, хімічний, фазовий склад та фізико-механічні характеристики зливків, отриманих з відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ. Проведено порівняльний аналіз сплавів, отриманих з відходів зі стандартними. Показано, що за властивостями він не поступається матеріалу, виготовленому з вихідних компонентів.

7. За результатами дослідження особливостей структури, хімічного та фазового складу і механічних характеристик сплавів системи TiZrNbSi медичного призначення в широкому інтервалі концентрацій цирконію (1,9-15,2)% та ніобію (11-20)% (мас.), встановлено оптимальний вміст складових сплаву, % мас.: Ti - (18-20) Nb - (1,9-2,2)Zr - (0,9-1,1)Si, що забезпечує найвищі механічні властивості в литому стані: межа міцності - 900-950 МПа, межа плинності - 840-890 МПа, подовження - 0,3-2,5%, модуль Юнга - 70-100 ГПа.

Показано, що структура зазначеного сплаву, складається з первинних β -зерен, по межах яких розташована силіцидна фаза Ti_5Si_3 . В середині первинних β -зерен знаходиться дрібнодисперсна α -фаза з високодисперсними силіцидами, які виділилися по її межах.

8. Вперше показано можливість отримання методом електронно-променевої плавки лігатур Ni-Y; Al-Mo; V-Al; Nb-Ti; Zr-Ti; Gf-Ti із компонентів з суттєво різною пружністю пари та високочистих сплавів, : мас.: Fe - (3,9-4,5)Al; Fe - (35-37)Co - (1,2-1,8)Al - (0,3-0,7)Ti - (2,7-3,3)Cu; Fe - (35-37)Co - (3,2-3,8)Al - (0,3-0,7)Ti - (2,7-3,3)Cu і Ni - 33,1W для використання в якості затравок при вирощуванні монокристалічних лопаток газових турбін з мінімальним вмістом (до 0,001 - 0,08 % мас.) домішок, що в багатьох випадках більше як вдвічі нижче, в порівнянні з аналогічними матеріалами, одержаними іншими методами.

9. Вперше запропоновані нові оптимізовані склади композиційних матеріалів на основі системи (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ для ковзних та розривних електричних контактів та нові технологічні підходи для їх виготовлення шляхом конденсації із парової фази, що включає одночасне випаровування з двох незалежних тиглів злиwkів сплаву Cu-(0,2-0,41)% мас. Cr через ванну посередник (Cu-Zr-Y-Nb) і Mo. Встановлено, що максимальні значення характеристик міцності композиту досягаються при концентрації молибдену близько 12 % мас. (межа міцності композиту становлять 580-620 МПа), однак, із збільшенням вмісту Mo пластичність матеріалів різко знижується вже при концентрації останнього 6 % до рівня, що не перевищує 1- 2,5 %. Введення в склад матричного сплаву до 1,0 % мас. вуглецю призводить до істотного зменшення (в 3-4 рази) зносу і майже вдвічі - до зниження коефіцієнта тертя матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів

Проводиться промислове виготовлення та постачання отриманих матеріалів CoCrAlY (згідно з ТУ У 27.4-20113410.002-2001 (Зміни №3 від 06.10.2015) (Додаток 1, 2, 3) в Україну; порошоків CoCrAlYSi – в Україну. Для КНР виготовлені експериментальні партії сплавів Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu; Fe-Co-Al-Ti-Cu, для США – сплави TiZrNbSi. Розроблена дослідно-промислова

технологія переробки відходів, яка дозволяє відмовитись від закупівлі приблизно 20 % загального об'єму імпорту сплаву ЖС26-ВИ з РФ.

Для розробки, удосконалення й виготовлення зазначених вище матеріалів і покриттів за участю автора розроблена конструкторська документація й виготовлені пілотні зразки електронно-променевого обладнання: універсальна лабораторна установка L-2 для плавки и рафінування металів та сплавів, нанесення захисних покриттів на лопатки турбін, отримання товстих (до 5 мм) відокремлених від підкладки конденсованих з парової фази композиційних матеріалів і порошоків; промислова установка L-4 для плавки та рафінування металів і сплавів; промислова установка L-8 для осадження захисних покриттів на лопатки турбін; промислова універсальна установка L-8.3, яка характеризується такими ж функціями як установка L-2, але відрізняється більшою продуктивністю й оснащенням газорозрядними гарматами. Відповідне обладнання поставлено в такі країни: L-2 - Україна, КНР; L-4 - Україна, Вірменія; L-8 - РФ.

Особистий внесок здобувача

Наведені в роботі результати досліджень були одержані безпосередньо автором або за його участю. Формулювання науково-технологічного напрямку, обґрунтування мети дослідження, постановка наукових задач, вибір об'єктів дослідження, розробка теоретико-технологічних підходів, розробка технологій отримання нових матеріалів здійснено здобувачем особисто.

Дослідження структури, хімічного та фазового складу нових матеріалів, визначення фізико-механічних характеристик виконано автором у співпраці з колегами ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України та ІНМ ім.Бакуля д.ф-м. н. Карпцем М.В. та член-кор. НАН України д.т.н. Пріхною Т.О.

Розробка конструкторської документації, виготовлення пілотних зразків обладнання, відпрацювання технологічних режимів отримання зливків, порошоків, лігатурі, кераміки, композиційних матеріалів для ковзних контактів виконані за безпосередньою участю дисертанта.

Узагальнення отриманих результатів, їх інтерпретація й висновки виконані здобувачем и обговорені з науковим консультантом д.т.н., проф. Г.А. Баглюком. Надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто та у співавторстві.

Дисертант висловлює щиру подяку за допомогу при проведенні спільних досліджень: д.т.н., член-кор. НАНУ Пріхні Т.О., д.ф.-м.н. Карпцю М. В., д.т.н., член-кор. НАНУ Гогаєву К.О.

Апробація результатів дисертації.

NATO Advanced research workshop “Fuel cell technologies: state and perspectives”, Kiev, 2004; “Turnatoria de la rigoarea tehnicii la arta, Artcast 2006”, Romania, 2006; 8 th International symposium of Croatian metallurgical society SHMD-2008, Sibenik, Croatia, (June 2008); Международная конференция «Електричні контакти та електроди», Україна, Крим, 2009; Tehnologi si material, Conferinta international, universitare ”Dunarea de Jos” Romania, 2009; 6 Международная конференция «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів», Україна, Киев, 2010; 3-я Международная конференция «Hige Mat Tech» Україна, Киев, 2011; Форум «Металловедение и термическая обработка металлов. Композиционные материалы», Москва (январь), 2011; 10 th International symposium of Croatian metallurgical society SHMD-2006, Sibenik, Croatia (June), 2012; Modern achitvtmts of Science and Education, Israel 2018, 2019; Materials Science and Engineering, Austria, 2019; Science and Education, Hungary, 2019, 2020.

Публікації.

Основний зміст дисертації викладено у 48 наукових працях, в тому числі 23 публікації надруковано у фахових журналах України та інших держав, з яких 17 статей - у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (Scopus, Web of science та ін.), 3-х патентах на винахід України та в 16 публікаціях за матеріалами доповідей на конференціях. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, загальних

висновків, списку використаних літературних джерел із 231 найменування, додатків. Обсяг основного тексту складає 11,66 аркушів, робота містить 85 рисунків, 51 таблиця.

Розділ 1

СУЧАСНІ ЖАРОМІЦНІ Й ЖАРОСТІЙКІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ТА КОБАЛЬТУ, ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ, ТИТАНОВІ, МІДНІ СПЛАВИ ТА ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1. Сучасні високочисті метали і сплавів на основі Ni, Co, Ti, Cu та технології їх отримання методом електронно-променевої плавки

1.1.1. Жароміцні й жаростійкі сплави на основі нікелю

Аналіз можливостей застосування електронно-променевої плавки для отримання зазначених сплавів наведений в ряді монографій і статей [1-7]. Перші відомості про успішне застосування електронно-променевого переплаву для отримання зливків і сплавів вaspалой, 718 і рене 41 опубліковані в [1,8]. При цьому передбачалося, що висока рафінуюча здатність електронно-променевої гарнісажної плавки (ЕПГП) і руйнування поверхні контакту розплаву з керамічними матеріалами тигля позитивно позначиться на якості литих виробів. Однак виплавити сплави заданого складу в гарнісажній ємності без примусового перемішування рідкого металу виявилось складним завданням, а при необхідності отримання досить великих об'ємів розплаву - взагалі неможливим [5]. Тому приступити до застосування нової технології для плавки і литва жароміцних сплавів реально вдалося тільки після розробки процесу з електромагнітним перемішуванням (ЕМП) розплаву в гарнісажному тиглі [9, 10]. При ЕПГП з ЕМП спостерігаються досить високі питомі витрати електроенергії в поєднанні з більш складною технологією і більш дорогим обладнанням в порівнянні з вакуумно-індукційною плавкою (ВП), що ставить під сумнів можливість широкого практичного застосування нової технології.

Зазначені недоліки вдалося до певної міри подолати після розробки процесу плавки з використанням поєданого індукційного і електронно-променевого нагріву. Суть цієї технології полягає в тому, що плавлення шихти і нагрівання розплаву здійснюється шляхом індукційного нагріву в керамічному тиглі, а рафінування забезпечується за рахунок додаткового обігріву електронним променем. Зазначена технологія була розроблена в кінці 90-х років минулого століття. В роботі [5] розглянуті технології рафінування відходів сплавів ЧС70-ВИ і ЧС-88 ВИ для лопаток стаціонарних газотурбінних двигунів (ГТД) і відходів сплавів ЖСЗДК ВИ і ЖС26 ВИ.

Передбачалося, що електронно-променева гарнісажна плавка може забезпечити поліпшення експлуатаційних характеристик лопаток з цих сплавів, перш за все підвищення тривалої міцності при збереженні високого значення опору високотемпературній корозії. Отримані авторами результати [11-15] свідчать про те, що запропонована технологія виплавки досить надійно (в 90% випадків) гарантує забезпечення заданого хімічного складу. Відхилення зазвичай спостерігається тільки за вмістом хрому і тільки тоді, коли в початкових заготовках вміст цього елемента знаходиться поблизу нижньої межі складу, встановленого згідно з ТУ.

При виплавці жароміцних сплавів одним з найбільш важливих завдань, поряд із забезпеченням вмісту основних елементів, є їх рафінування від домішок інших елементів, що розглядається як суттєва перевага електронно-променевої плавки [5, 15]. Встановлено, що при електронно-променевої плавці спостерігається випаровування вісмуту, міді, марганцю і цинку. Не вдається домогтися зменшення в сплавах вмісту заліза, силіцію та олова. У меншій мірі, ніж очікувалося, скорочується вміст в сплавах свинцю. Вміст сірки в сплавах зменшується на 25 ÷ 30% (з 0,04 ÷ 0,06% до 0,03 ÷ 0,04%), а фосфору залишається практично незмінним (на рівні 0,06 ÷ 0,009%).

Електронно-променева плавка забезпечує більш глибоке очищення сплавів від газів, проте це спостерігається тільки при допустимому натіканні зовнішнього повітря в установку не більше 0,65-1,33 л/Па·с. У зв'язку з

зазначеним необхідно звертати увагу на герметичність вакуумної системи електронно-променевої ливарної установки. Зміна вмісту кисню та азоту в металі добре корелює з наявністю в ньому неметалевих включень [5].

Сплави електронно-променевої виплавки (ЕПП) характеризуються більш високими значеннями короткочасної міцності і зниженими значеннями пластичності в порівнянні з металом ВП. Найбільш важливим результатом досліджень є збільшення тривалої міцності. Виходячи з цього, автори роблять висновок про можливість помітного збільшення ресурсу роботи лопаток зі сплавів, виготовлених по ЕПП, в порівнянні з ВП. Наведені дані підтверджують доцільність застосування електронно-променевої ливарної технології для отримання сплавів.

Авторами [5, 15] також показана можливість отримання великогабаритних зливок зі сплаву ЕЛ-202. В результаті застосування запропонованої технології, а також з використанням обробки методом високотемпературного ізостатичного тиску вдалося значно знизити брак зливок за дефектами усадочного походження.

В роботі [7] розглянута принципово інша технологічна схема отримання жароміцного сплаву ЭИ-648 методом електронно-променевої плавки. Шихтова заготовка для виплавки зливка сплаву марки ЭИ-648 являла собою зливку первинного індукційного перепау. Легуючі компоненти з високою пружністю пари додані з урахуванням компенсації втрат на випаровування [16-17]. У процесі плавки шихтову заготовку безперервно подавали із заданою швидкістю в зону плавки над проміжною ємністю, де під дією електронно-променевого нагріву відбувалося її сплавлення. Після наповнення проміжної ємності рідкий метал зливали в мідний водоохолоджуваний кристалізатор. У міру наплавлення зливок опускали вниз механізмом витягування за напівбезперервним режимом. З метою поліпшення процесів рафінування було збільшено час витримки рідкого металу в проміжній ємності і кристалізаторі за рахунок зниження продуктивності від 280 до 220 кг/год. Дослідження показали,

що вміст кисню і азоту в зливках сплаву ЭИ-648 знижується на 75% і 60% відповідно.

У процесі отримання лопаток з вихідних матеріалів на підприємствах-виробниках ГТД накопичується значна кількість відходів, викликаних браком литва і форм, наявністю прибилей тощо. Висока вартість первинних жароміцних сплавів зумовила появу тенденції використання при шихтовці плавки для литва лопаток відходів ливарного виробництва, що дозволило знизити собівартість продукту. У зв'язку з цим важливою проблемою в ливарному виробництві є рафінування відходів жароміцних сплавів.

В роботі [5] досліджена можливість рафінування відходів сплавів ЧС 70 ВИ і ЧС88У-ВИ для литва лопаток стаціонарних ГТД, а також відходів сплавів ЖСЗДК-ВИ і ЖС26-ВИ для литва лопаток авіаційних ГТД з використанням поєднаного індукційного й електронно-променевого нагріву. Авторами встановлено, що в разі використання тільки індукційної плавки, тобто при проведенні процесу за схемою ВІП → ВІП не забезпечуються необхідні значення тривалої міцності сплаву. У той же час при плавці за схемами ВІП → (ВІП + ЕПП) і (ВІП + ЕПП) → (ВІП + ЕПП) час до руйнування зразків перевищує 100 годин, і таким чином сплави відповідають вимогам ТУ по цьому головному нормативному показнику для лопаток турбін.

Авторами [5] була показана можливість рафінування відходів жароміцних сплавів ЖСЗДК-ВИ і ЖС26-ВИ для лопаток авіаційних ГТД. В цілому отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що поєднані індукційна й електронно-променева плавки забезпечує ефективне рафінування ливарних відходів вищезазначених сплавів від шкідливих домішок і газів, що дозволяє виплавляти з них якісні шихтові заготовки визначених розмірів для наступних переплавок. Також надається можливість перевірити використання зазначеної технології для рафінування некондиційних відходів жароміцних сплавів з метою повернення їх у виробництво.

С.В. Анохіним спільно з співробітниками [7] проведено роботи по отриманню злиwkів жароміцних сплавів на основі нікелю ЭП 708 і ЭИ 698

шляхом використання в шихтових заготовках 100% оборотної сировини. Шихтову заготовку для виплавки зливок формували в невитратний короб.

Плавку проводили через проміжну ємність з порційним зливом рідкого металу в прямокутний кристалізатор. Порівняльний аналіз показав, що при ЕПП рафінування від марганцю і сірки збільшується в 2-3 рази, також знижується вміст заліза. Вміст силіцію і тугоплавких елементів (молібдену, ніобію, вольфраму) практично не змінюється. Електронно-променевої переплав брухту жароміцних сплавів ЭП 708 і ЭИ 698 супроводжується небажаним ефектом видалення таких легуючих елементів, як хром і алюміній. Втрати зазначених елементів компенсуються підвищенням їх вмісту у вихідній шихтовій заготовці. У процесі роботи проведено порівняльний аналіз вмісту газів в сплаві ЭИ 698 після плавки в дуговій сталеплавильній печі (ДСП), ВП, вакуумно-дуговій печі (ВДП) і ЕПП. З аналізу даних витікає, що ЕПП жароміцних сплавів через проміжну ємність знижує вміст кисню і азоту по відношенню до інших видів переплавок в 1,5-2,0 і в 2-3 рази відповідно. Розміри неметалевих включень в зливках після ЕПП значно менші, ніж у вихідному металі. Максимальний розмір включень в сплаві в початковому стані становить 16 – 18 мкм, після ЕПП – 8 -10 мкм, середній бал забрудненості неметалевими включеннями становить для вихідного металу 2; після ЕПП - 0,5.

Таким чином, проведений аналіз робіт показав, що ЕПП з використанням різних технологічних схем переплавки є ефективним способом отримання якісних зливок жароміцних сплавів на основі нікелю, які за хімічним складом повністю відповідають вимогам стандартів. При цьому метал характеризується зниженим вмістом газів і неметалевих включень.

На відміну від нікелевих жароміцних сплавів, інтерметаліди Ni_3Al і $NiAl$ характеризуються низькими значеннями густини (відповідно $7,3 \cdot 10^3$ і $5,9 \cdot 10^3$ кг/м³), модуля пружності, опору окислення, що робить їх перспективними в якості матричних матеріалів для двигунобудування [18]. У США розроблено і запатентовано п'ять сплавів на основі Ni_3Al (типу ІС-438) для соплових лопаток

ГТД, теплових екранів металургійних печей, рольгангів для випалу посуду та інших вузлів і деталей різного призначення [18-20].

У РФ в 2011-2012 роках розроблені інтерметалідні сплави ВИН 2, ВИН 3 і ВИН 4, які перевершують сплави аналогічного застосування ВКНА-1В і ВКНА-25 по питомій жароміцності на 20%, а сплав ІС-438 – на 30%. Встановлено, що оптимальні властивості при температурі 1200°C при випробуванні в повітряному середовищі має інтерметалідна сполука Ni_3Al , в якій частина атомів нікелю замінена на хром або кобальт, а частина атомів алюмінію – на хром, титан, вольфрам і молібден. Підвищення жароміцності інтерметаліда Ni_3Al в системі сплавів $NiAlCrWTiMo$ при 1200°C досягається при оптимізації фазового складу.

Дослідження в області технології виготовлення інтерметалідних сплавів на основі сполуки Ni_3Al дозволили виявити два основні чинники, які впливають на стабільність їх властивостей і жароміцність: по-перше, підвищену кількість газових і інших домішок; по-друге, зменшення пористості в литві.

Електронно-променева плавка, яка забезпечує найбільше очищення від домішок укорінення і легкоплавких домішок, є перспективною для отримання інтерметалідів різних систем, в тому числі $NiAl$. Перша згадка про можливість отримання подібних інтерметалідів зроблено в роботі [21]. Про існуючі дослідні електронно-променеві технології отримання зазначених матеріалів повідомляється в роботах [22-24]. Зливки інтерметалідів системи $NiAl$ в основному використовуються в якості матеріалу, який випаровується, при осадженні захисних покриттів.

1.1.2. Жароміцні й жаростійкі сплави на основі кобальту

У перших авіаційних газотурбінних двигунах сплави на основі кобальту широко застосовувалися як для робочих, так і для соплових лопаток [1]. З огляду на більш високу їх вартість у порівнянні з нікелевими, їх застосування постійно скорочується. В огляді [25] вказується на використання в авіаційній

промисловості наступних сплавів на основі кобальту: ESX-414, MAR M-302, MAR M 509, X-40 / X-45. Литі (а також деформовані) сплави на основі кобальту зазвичай мають матрицю з ГЦК граткою, яка являє собою твердий розчин (аустеніт), що містять один або більше атомів карбідів. Міцність сплавів досягається за рахунок зміцнення твердого розчину танталом, ніобієм, молібденом, вольфрамом і хромом, а також за рахунок, що більш важливо, дисперсного зміцнення карбідами цих елементів або карбідом цирконію. Нікель в зазначених сплавах стабілізує ГЦК гратки і знижує тенденцію переходу її в ГПУ, що має місце при легуванні кобальту тугоплавкими металами. Серед сплавів, що деформуються, на основі кобальту найбільш широке застосування знайшов сплав Хейнес 88, що поєднує в собі високу міцність, пластичність і стійкість до високотемпературного окислення.

Жароміцні матеріали на основі кобальту, внаслідок їх низької міцності і пластичності в області проміжних температур у порівнянні з відповідними властивостями сплавів на основі нікелю, не знайшли широкого застосування, за винятком їх використання для нерухомих деталей, що працюють при порівняно невеликих швидкостях. Розробки перспективних жароміцних сплавів на основі кобальту зосереджені на їх зміцненні за рахунок когерентних інтерметалідних виділень, які забезпечують міцність при проміжних температурах, а також дисперсному зміцненні, що дає можливість підвищити властивості при більш високих температурах.

Нові високоміцні і стабільні жароміцні сплави на основі кобальту з властивою їм високою стійкістю до газової корозії і більш високою температурою плавлення, можуть знайти застосування для багатьох цілей, де зараз використовуються нікелеві сплави. Сплави CoCrAl, що містять в якості основної структурної складової алюмінід CoAl з упорядкованою β -граткою привертають до себе увагу своєю унікально високою жаростійкістю і хорошою структурно-фазовою стабільністю при температурах 900-1100°C [26 -27]. Найцікавішими з цієї точки зору вважаються двофазні сплави [28], в яких β -фаза визначає рівень жароміцності, а γ -фаза, твердий розчин з неупорядкованою

ГЦК граткою, що дозволяє помітно підвищити пластичність сплаву у разі використання дисперсних двофазних структур з приблизно рівним вмістом β - і γ -фаз. Детальний аналіз структури, фазового складу і експлуатаційних характеристик покриттів з високолегованих сплавів на основі кобальту з % мас.: Cr - (до 25), Al - (12-13), сформованих різними методами, наведено в роботах [26 -29].

У роботі [26] досліджували відокремлені від підкладки масивні конденсовані з парової фази матеріали % мас.:Co - (20-24)Cr - (10-13)Al - (0,05 - 0,1)Y отримані при температурі 950 -1000°C. У структурі конденсатів виявлені переважно інтерметаліди β - CoAl і твердий розчин γ - Co, є також незначна кількість α - Cr і σ - CoCr. Об'ємна частка β - фази в міру збільшення температури підкладки знижується. Характерним є присутність σ - фази в початкових (невідпалених) конденсатах. Після вакуумного відпалу при температурі 1020-1040°C протягом 2 годин σ - фаза зникає незалежно від температурних умов формування конденсатів. При цьому об'ємна частка β - фази зростає.

Перехід хрому з σ - фази в γ - Co знижує граничну концентрацію алюмінію в твердому розчині, завдяки чому надлишковий алюміній витрачається на утворення інтерметаліду β - CoAl. Термічна стабільність β - фази пояснюється дуже високою енергією міжатомного зв'язку Co і Al, через який в процесі витримки при температурах порядку 1100°C відбувається перерозподіл елементів, що прагнуть до утворення β - фази, близької до стехіометричного складу.

У технічній літературі практично відсутні відомості про виплавку жароміцних сплавів на основі кобальту за допомогою електронно-променевої плавки. У той же час в [1] відзначається, що висока продуктивність електронно-променевих печей дозволяє виплавляти подібні сплави, що мають мінімально можливий вміст шкідливих домішок при порівняно низькій вартості. Крім того, цей спосіб дозволяє отримувати злитки будь-якого профілю, а також переплавляти електроди і порошки. Електронно-променевий переплав може

знайти застосування при переробці відходів жароміцних сплавів на основі кобальту, за аналогією з подібними сплавами на основі нікелю [7].

Електронно-променева плавка знайшла обмежене застосування при отриманні злитків жаростійких сплавів, які використовуються в якості вихідних матеріалів при осадженні жаростійких і термобар'єрних покриттів на лопатки газових турбін [30, 31].

1.1.3. Сплави на основі титану

Докладний аналіз сучасного виробництва титану і його сплавів та перспективи подальшого розвитку даного напрямку зроблені в роботах К.А. Цикуленко [32-34]. Численні способи отримання злитків титану і його сплавів можна умовно розділити на дві великі групи з використанням титанового електроду, який витрачається, і з безпосереднім переплавом губки і скрапу. Різні варіанти технологій переплавів (вакуумно-дугового, електронно-променевого, електро-шлакового, плазмово-дугового, індукційного) докладно описані в літературі [35-38].

Показано, що при електронно-променевої плавці (ЕПП) за допомогою незалежних джерел теплоти (електронних гармат) можна регулювати тривалість перебування розплаву в рідкому стані, що позначається на ефективності його рафінування. Крім того, при ЕПП розплав піддається впливу більш високого вакууму і підвищеної температури, ніж при вакуумно-дуговому переплаву (ВДП). Велика глибина вакууму в плавильному просторі печі при ЕПП покращує умови процесів дегазації і дисоціації неметалічних включень. Збільшення температури розплаву впливає переважно на процеси випаровування елементів, при цьому одночасно з видаленням шкідливих домішок відбуваються втрати металу (основи і легуючих компонентів). Залежність цих втрат від потужності електронно-променевої установки і питомих витрат електроенергії є практично лінійною [38]. Електронно-променева плавка титанової губки істотно не впливає на вміст основних

домішок [2]. Концентрація кисню та азоту знаходиться на рівні вихідного металу [6]. Це пов'язано з високою пружністю пари і термодинамічною стабільністю його оксидів і нітридів. Виняток становить водень, масова частка якого при ЕПП знижуються в 3-6 разів, тобто помітно більше знижується, ніж при ВДП. Як наслідок, ударна в'язкість металу при ЕПП приблизно в 2 рази вища, ніж при ВДП. При плавці типових сплавів і особливо кускової шихти відбувається значне зниження вмісту легуючих компонентів з більш високою пружністю пари ніж у титану, наприклад, марганцю, алюмінію хрому та ін. Перш за все, це стосується алюмінію, оскільки він є легуючим елементом практично у всіх титанових сплавах. Втрати на випаровування можна зменшити шляхом застосування замість шихти заготовки, що витрачається, або додаванням при плавці відповідних лігатур.

Інтенсифікації процесів рафінування титану від азоту і кисню сприяє збільшення наведеної поверхні реагування, що здійснюється в схемах переплаву з проміжною ємністю. Використання останньої передбачає більш значне перебування розплаву в рідкому стані. При цьому відбувається усереднення хімічного складу, видалення тугоплавких включень з розплаву за рахунок їх осадження на дно ємності, спливання неметалевих включень низької щільності, їх дисоціація під впливом електронного променя. Крім того, така схема дозволяє використовувати в якості вихідної шихти лом (до 100%) і губчастий титан гіршої якості, а також виплавляти зливки-сляби [39-40] і порожнисті заготовки [41]. ЕПП показав свою ефективність при переробці титанового скрапу і отриманні вторинного титану [6], можливість відмовитися від застосування електродів, які витрачаються (вимагає створення відповідного виробництва), що зумовило відповідну роль цього процесу в титановій промисловості України [42-45]. Вибір того чи іншого процесу для виробництва титанових злитків дуже індивідуальний і залежить від безлічі факторів: інфраструктури на відповідних виробництвах, вимог до якості металу, призначення останнього, необхідного об'єму його виробництва та ін. На Україні сформувались і успішно функціонують три провідних центри з

виробництва титанової продукції: Державне підприємство науково-виробничий центр «Титан», міжнародна компанія «Антарес», ТОВ «Стратегія Б М». Кожна з організацій освоїла випуск промислового обладнання та виробництво певного асортименту титанових сплавів.

ДП НВЦ «Титан» виробляє в промисловому масштабі сплави: ВТ 1-0, ВТ 1-00, ВТ 3-1, ВТ 5, ВТ 6, ВТ 8, ВТ14, ВТ20, ВТ 22, ПТ 3В, ПТ 7М, ПТ 1М, 3М ЭТ 3, Grade 1, Grade 2, Grade 5 наступних типорозмірів, мм: спляби - 165x950x4000, 150x530x4000; злитки Ø80-1100 мм, довжиною до 4000 мм. Продукція сертифікована на систему якості ISO9001 і поставляється в Англію, Китай, Німеччину, РФ, США, Францію, Швецію, Японію. На підприємстві експлуатується шість електронно-променевих установок з річною продуктивністю 3-5 тис.т в залежності від асортименту [42].

Для виробництва великогабаритних злитків з недроблених блоків губчастого титану [45] на ДП НВЦ «Титан» експлуатуються електронно-променеві установки УЭ 580 і УЭ 5812. Установка УЭ 5812 дозволяє виробляти з блоків губчастого титану кожний з масою до 1 т зливки діаметром до 850 мм і довжиною до 4500 мм [46], а електронно-променева установка УЭ 5810 з блоків масою до 4 т зливки діаметром до 1200 мм і довжиною до 4500 мм. На установці також можна оплавляти бічну поверхню злиwkів для виключення механічної обробки. Для визначення оптимальних умов кристалізації великогабаритних злиwkів розроблена математична модель теплопереносу в циліндричному злиwку [47].

Міжнародна компанія «Антарес», заснована в 1994 році, нерозривно пов'язана з розвитком високих технологій в області електронно-променевої металургії [48]. Компанією розроблені і застосовуються новітні технології електронно-променевого переплаву. Компанія здійснює: розробку і виготовлення вакуумних електронно-променевих печей для переплавки різних металів і сплавів, установок для електронно-променевого зварювання, напилення та інших процесів у вакуумі, виробництво злиwkів з титану, цирконію, жароміцних і спеціальних сплавів діаметром від 370 до 1100 мм і

довжиною до 4 000 мм, слябів шириною 1100 - 1350 мм, товщиною 180 - 425 мм і довжиною до 4000 мм. Базу виробництва компанії складають дві вакуумні електронно-променеві установки потужністю по 2,5 мВт і продуктивністю 2,5 тис.т титану кожна.

В даний час введена в експлуатацію піч нового покоління ВТ 02 з встановленою потужністю 3,2 мВт і з використанням високовольтних інверторних джерел живлення з річною продуктивністю до 3 тис.т. Конструкція печі дозволяє отримувати круглі злитки і сляби титану і його сплавів масою до 14 т, довжиною 5500 мм. Технології переплаву в зазначених електронно-променевих печах дозволяють: здійснювати економний процес плавки при вбудованій горизонтальній подачі з одночасним плавленням заготовок, що витрачаються; переплавляти некомпактну (губчастий титан, лом), брикетовану або пруткову шихту з мінімальними витратами на її попередню підготовку; забезпечити високу продуктивність процесу плавлення хімічно активних і тугоплавких металів за рахунок застосування електронно-променевих гармат високовольтного тліючого розряду, які стабільно працюють при значеннях тиску 1,33-0,33 Па; здійснювати отримання одночасно двох і більше злитків; управляти процесом кристалізації для забезпечення заданої структури злитків.

Одним з найбільших виробників електронно-променевих установок, а також титанової продукції також є українське підприємство ТОВ «Стратегія БМ» [49]. В результаті реконструкції промислової установки ТІСО-15 М її продуктивність становить 600 т злитків на рік. Освоєно виробництво злитків нелегованого титану Grade 2 ASTM B 348 з титанової губки марок ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120, ТГ-130. Ковані сляби, виготовлені із зазначених злитків, успішно прокатані в листи на підприємствах Європи. На підприємстві освоєно холодноподовий процес плавки слябів. Розроблено промислову електронно-променеву установку нового покоління серії ВМО потужністю 3150 кВт продуктивністю до 3000 т / рік; максимальні розміри злитків \varnothing 910 мм, слябів 500x1350x4000 мм. Паралельно з освоєнням нових потужностей з виробництва злитків (слябів) титану здійснюється розробка нових типів продукції з

низькосортного губчастого титану [50]. Авторами показана можливість виплавки стрічкових литих заготовок нелегованого титану марок BT1-0 і Grade 2 з шихти, що включає низькосортний губчатий титан марок ТГ-150 і ТГ-ТВ. Шихта, яку переплавляють, може містити в своєму складі до 100% низькосортної титанової губки в залежності від вмісту домішок в ній. Високий вміст низькосортного губчастого титану в шихті знижує собівартість продукції. Автори відзначають, що стрічкові заготовки відповідають вимогам вітчизняних і зарубіжних стандартів і виплавляються за один технологічний цикл.

На ДП «Титан» ІЕЗ ім. Є.О. Патона освоюється промислове виробництво стандартних складнолегованих титанових сплавів BT23, BT19 [51-54], а також нового високоміцного сплаву T120 [55-56].

Останнім часом підприємство спільно з ІЕЗ і ІПМ НАНУ приділяє особливу увагу розробці нових складнолегованих сплавів на основі титану [57-59], а також сплавів на основі інтерметалідів титану [60-61]. Сплав T1-1,5Al-6,8Mo-45Fe, отриманий способами електронно-променевої плавки та гарячої прокатки [58], після відпалу як у двофазній ($\alpha + \beta$) області, так і в однофазній β -області характеризується високим комплексом механічних властивостей коли міцність на рівні вище 1100 МПа поєднується з достатніми пластичними характеристиками, властивими для більш легуваних і дорогих титанових сплавів.

Проведений в роботі [59] комплекс робіт дозволив удосконалити процес підготовки шихтових матеріалів і визначити технологічні параметри електронно-променевої плавки злиwkів жароміцного сплаву системи TiSiAlZrSn. Продуктивність процесу ЕПП становила 30 кг/год, потужність електронно-променевого нагріву в кристалізаторі - 20 кВт. Злиwки жароміцного сплаву системи TiSiAlZrSn, отримані способом ЕПП, характеризується достатньою хімічною однорідністю і відсутністю дефектів (пор, раковин, включень низької та високої щільності). Після прокатки в сплавах системи TiSiAlZrSn з β -області утворюється дрібнозерниста структура з пластинчато-голчастою внутрішньозеренною будовою, що забезпечує високі

характеристики міцності і пластичності як при кімнатній, так і при температурах 650-700 °С. Сплави системи TiSiAlZrSn рекомендовані для виготовлення деформованих напівфабрикатів.

Останнім часом досить широке застосування знайшли матеріали на інтерметалідній основі. Наприклад, при легуванні інтерметалідної сполуки Ti_3Al , яка досить добре вивчена, але не знайшла широкого застосування через низьку пластичність, ніобієм в кількості більше 10 % ат. в структурі сплавів з'являється нова упорядкована фаза Ti_2AlNb , так звана орто - фаза [62]. Основними перевагами сплавів на основі орто - фази являються висока міцність, пружність, пластичність, жароміцність, жаростійкість, низький коефіцієнт термічного розширення. Недоліком цих сплавів є підвищена щільність і складність металургійного виробництва в зв'язку з присутністю великої кількості тугоплавких легуючих елементів, зокрема ніобію.

Аналіз літературних даних показав, що основні принципи легування сплавів на основі алюмініду титана (Ti_2Al) ніобієм зводяться до наступного [62-63]: вміст алюмінію в сплаві становить не менше 23-25 % ат., що дозволяє підвищити міцність, пластичність, в'язкість і характеристики жароміцності. Для підвищення пластичності і жароміцності запропоновано додаткове легування молібденом. Додаткове легування цирконієм підвищує опір повзучості без значного впливу на пластичність і межу плинності. Незважаючи на переваги зазначених сплавів, на сьогодні в промислових масштабах не освоєно виробництво будь-якого орто-сплаву.

Автори [60] вважають, що метод електронно-променевої плавки може забезпечити необхідні умови для промислового виробництва зливок з цих матеріалів. Ними проведені роботи по створенню технології ЕПП орто-сплавів, що містять молібден, вольфрам і цирконій. Показано, що ЕПП дозволяє отримати хімічно однорідний зливок сплаву на основі інтерметалідної сполуки Ti_2AlNb з високим вмістом ніобію і легований тугоплавкими елементами - вольфрамом, молібденом, цирконієм. В роботі [61] викладено особливості отримання великих зливок алюмінідів титану в електронно-променевих

установках. Показана можливість отримання зливків інтерметалідного сплаву Ti 29Al діаметром 200 мм.

З розвитком хірургії по заміні хворих суглобів ендопротезами, а також збільшенням обсягів дослідження імплантації в стоматології, істотно зріс інтерес до титану. До теперішнього часу для виготовлення ендопротезів і імплантів широко використовувалися такі матеріали, як нелегований титан і сплав Ti 6Al 4V. Однак матеріали, що застосовуються в медицині, особливо ті, які використовують для виготовлення ендопротезів і імплантів, повинні бути нетоксичними і забезпечувати тривалий термін служби деталей, виготовлених з них, тому їх необхідно легувати тільки біологічно сумісними нетоксичними елементами, тоді як такі легуючі елементи, як ванадій і нікель можуть утворювати в організмі людини токсичні сполуки [64.] В ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України розроблено титанові сплави медичного призначення TM1 (Ti-3,5Al-Nb-3Zr) [65] і TM2 (Ti-5Al-6Nb-2Fe-0,6Zr) [66], які розраховані на різний рівень міцності [67] і характеризуються високою корозійною стійкістю і біологічною сумісністю, що дозволяє широко застосовувати їх в таких областях медицини як ортопедія і стоматологія.

Подібні дослідження з розробки сплавів медичного призначення проводяться в Інституті проблем матеріалознавства НАН України [68] і Фізико-технологічному інституті НАН України [69].

Для сплава системи TiNbSi [68] характерні значення межі міцності ≥ 940 МПа і модуля Юнга ≤ 150 ГПа. Сплав системи TiAlMoNbZr має такі показники механічних властивостей: межа міцності 1120-1130 МПа, подовження 11-12%, ударна в'язкість 320-380 кДж/м². Наведені вище результати досліджень вказують на можливість застосування ЕПП при виробництві зливків титану і сплавів на його основі для різного народно-господарського використання.

1.1.4. Сплави на основі міді

Сучасні методи рафінування металів і сплавів забезпечують досить

ефективну очистку від металевих домішок, неметалічних включень і газів. В разі рафінування міді для отримання виробів відповідального призначення найбільший інтерес представляють відомі технології ВІП, ПДП, ВДП і ЕШП, які, як було встановлено, істотно не впливають на підвищення електротехнічних характеристик металу. Більш вагомими результатами по рафінуванню міді були отримані при використанні технології електронно-променевого переплаву [2,70]. Позитивні результати отримання зливків високочистої міді дозволили поставити питання про доцільність використання електронно-променевої технології для виробництва литих виробів з міді [71].

У загальній проблемі отримання високочистої міді важливе місце займає переробка відходів промислового виробництва. Для України це питання має принципове значення, оскільки відсутність вітчизняного виробництва первинної міді викликає необхідність максимального використання наявних запасів вторинних металів. При отриманні мідних зливків для подальшого виготовлення з них виробів різного призначення необхідно досить глибоке рафінування вторинного металу. В роботі [2, 72, 73] показано, що рафінування відходів міді можна успішно здійснювати, використовуючи технологію ЕПП з проміжною ємністю, яка в останні роки широко застосовується для переробки відходів. У монографії [5] описана технологія рафінування відходів міді за допомогою електронно-променевої тигельної плавки, особливістю якої є те, що її проводять в тиглях, футерованих графітом, з електромагнітним перемішуванням. Це забезпечує отримання міді не тільки з невеликим вмістом кисню і хорошими електротехнічними властивостями, але також знижує питомі витрати електроенергії і втрати металу при переплаві [74]. Коефіцієнт зливу металу в таких тиглях наближається до 1,0.

Отримання виробів методами електронно-променевої ливарної технології, порівняння з методами штамповки, збільшує коефіцієнт використання металу, особливо з огляду на можливість повернення ливарних відходів у виробництво [75]. Авторами [5] описані електронно-променеві технології литва наконечників стрижнів обмоток електричних машин з використанням до 30%

промислових відходів міді. При цьому якість виливків, отриманих із відходів кристалізаторів, плавильних ємностей і зливних носиків, не поступається якості виробів, одержуваних з первинного металу. Результати досліджень виробів, отриманих із відходів, свідчать, що технологія їх виготовлення з використанням електронно-променевої плавки забезпечує необхідну якість прутків, труб невеликого діаметра, заготовок для анодів теристорів.

1.2. Матеріали для захисних покриттів на лопатки газових турбін і методи її осадження

Подальше збільшення питомої потужності і коефіцієнта корисної дії сучасних машин і апаратів (деталей газових і парових турбін, атомних реакторів, ракетних двигунів, апаратів хімічного синтезу і т.п.) пов'язане з підвищенням робочих температур і збільшенням агресивності навколишнього середовища, в зв'язку з чим висувуються жорсткі вимоги до високотемпературних конденсованих матеріалів. Сучасні жароміцні матеріали на основі заліза, нікелю, кобальту практично вичерпали свої можливості по жаростійкості. Тугоплавкі метали і сплави, незважаючи на їх високу міцність при високих температурах, не знаходять широкого застосування через низьку жаростійкість.

Створення жаростійких і термобар'єрних покриттів є кардинальним і економічно виправданим рішенням проблеми поєднання високої конструкційної міцності матеріалів зі здатністю протистояти хімічному руйнуванню при високих температурах. В даний час знаходять практичне застосування різні методи нанесення покриттів: електрохімічне осадження з водних розчинів і розплавів солей, хімічне осадження з газової фази, дифузійне насичення поверхні, полум'яне і детонаційне напилення, вакуумні методи осадження [86-108]. Особливості їх формування, фізико-хімічні та механічні властивості описані в чисельних статтях і монографіях [26, 29, 76-84].

Вакуумні методи осадження, що базуються на фізико-хімічних принципах випаровування-конденсації і здійснюються за допомогою відносно складної і дорогої апаратури, вигідно відрізняються від інших методів прецизійністю і практично необмеженими можливостями управління структурою і властивостями покриттів [88-91, 94,97-102]. Парова фаза не має обмежень у взаємній розчинності компонентів. Одночасне випаровування декількох металів, сплавів, тугоплавких сполук, змішування їх парових потоків і подальша конденсація дозволяють отримати різні поєднання металевих і неметалевих матеріалів, що практично неможливо досягти іншими методами. За допомогою методу випаровування-конденсації можна отримати металеві, керамічні, кераміко-металічні, градієнтні, багатофазні, дисперсно-зміцнені, багатошарові і мікропористі матеріали [109-112].

Серед сучасних промислових методів осадження високотемпературних захисних покриттів найбільшого поширення набули методи фізичного осадження з парової фази (PVD), хімічного осадження з парової фази (CVD) і розпилення [85]. Кожен з цих процесів має свої переваги і недоліки. Хімічні та фізичні умови в процесі реакцій осадження сильно впливають на склад, залишкову напругу і мікроструктуру покриттів (тобто аморфний або полікристалічний стан, епітаксіальні й текстуровані шари). Вплив цих умов на фізико-механічні властивості і області застосування визначають вибір методу нанесення покриття при розпиленні (Spray Deposition processes): Thermal spray, High - velocity-oxy-fuel (HVOF), Detonation gun (d-gun).

При розпиленні попередньо легований порошок вводять в струмінь газоносія з використанням джерела високої енергії. Матеріал покриття транспортується у вигляді розплавлених або частково розплавлених крапель і безпосередньо наноситься на вироби (деталі). Принцип цього процесу полягає в подачі порошку в плазму, де частинки швидко нагріваються до температури плавлення і прискорюються до швидкостей порядку 300 м/с. Через кілька мілісекунд розплавлені частинки порошку вдаряються, вирівнюються на захисній поверхні об'єкта і швидко тверднуть. Адгезія частинок до підкладки в

основному визначає механічну міцність. Швидкість осадження покриття і якість покриття (щільність) залежать від обраного процесу випаровування (D-гармата, HVOF, дуга прямої дії і т.п.), параметрів обробки, а також використовуваних матеріалів покриття і підкладки. Істотною перевагою цього способу є швидкість осадження (100-1000 частинок/хв) і той факт, що за його допомогою можна наносити різні металеві і оксидні покриття. Недоліком процесів розпилення є неможливість отримання однорідних, високої якості і щільних покриттів.

Деякі з труднощів в процесі розпилення можуть бути подолані шляхом використання процесу хімічного осадження з пари (CVD). Термін CVD визначається як процес, в якому за допомогою газового реагенту суміш пропускають в високотемпературний реактор з утворенням твердого продукту у вигляді плівки на поверхні підкладки. Нанесення покриттів методом CVD здійснюють в діапазоні температур 800-1200°C. При цьому можливе нанесення різних металевих, керамічних і металоподобних (оксидів, карбідів, нітридів) захисних шарів. До недоліків зазначеного методу відносяться низька швидкість осадження і високі температури нанесення покриттів. Технологічний процес призводить до утворення хімічних відходів (наприклад, кислот), що є екологічно неприйнятним.

Деякі недоліки процесу CVD можуть бути вирішені за допомогою процесу осадження з парової фази (PVD). Термін PVD визначає такі процеси вакуумного осадження, в яких матеріал покриття випаровується за допомогою різних механізмів (резистивного нагріву іонізованого газу високої енергії або бомбардування електронним пучком). На відміну від процесу CVD, метод PVD хімічно чистий. Основним недоліком PVD процесів (за винятком EB-PVD) є низькі швидкості осадження і труднощі нанесення оксидних і металоподобних покриттів. До недоліків різних сучасних методів PVD (вакуумна-дугового розряду, дуги постійного струму, ВЧ інерційне осадження) слід також віднести той факт, що при випаровуванні мішені спостерігається крапельне перенесення рідини і невідповідність хімічного складу мішені хімічному складу покриття

(перш за все по алюмінію) [85-87]. Розплавлені або тверді частинки розміром від 1 мкм до 15 мкм укорінюються в зростаючу плівку, викликаючи неоднорідність мікроструктури і пористості.

Процес EB-PVD пропонує широкі можливості для управління зміною структури і складу конденсованих матеріалів (покриттів). Метод дозволяє варіювати склад покриття по товщині, створюючи градієнтні функціональні покриття (FGC), багат шарові (мікрос шарові) і ін. Процес EB-PVD забезпечує широкий спектр необхідних характеристик, таких, як відносно високі швидкості осадження (до 150 мкм /хв) зі швидкістю випаровування приблизно 10-15 кг/год, необхідну щільність, контрольоване управління складом і мікроструктурою, низький рівень забруднення, високу теплову ефективність. Мікроструктура і склад покриття можуть бути легко змінені шляхом управління параметрами процесу і складу матеріалу зливка, який випаровується. Метод дозволяє формувати різні металеві покриття при відносно низьких температурах нагріву поверхні, яка захищається. Слід також відзначити, що EB-PVD процес забезпечує осадження покриттів з металів (сплавів) з низькою пружністю пари (Mo, W, Nb, Ta) і вуглецю.

Найбільше застосування для захисту різних деталей і вузлів газових турбін знайшли жаростійкі, а згодом і термобар'єрні покриття [113-117]. Вимоги до ефективності газових турбін, що використовуються в авіації та енергетиці, постійно зростають. Причиною цього є прагнення до економії палива і, тим самим, зниження виробничих витрат. Основним способом підвищення коефіцієнту корисної дії турбін є збільшення температури перед входом у проточну частину турбіни. Отже, матеріали, які використовуються в конструкції турбіни, повинні витримувати високі температури, великі механічні навантаження, високу корозійну й ерозійну стійкість і інші важкі робочі умови.

Конструкція і компоненти газових турбін удосконалюються десятиліттями. Спершу зміни в основному зосереджувалися на матеріалі лопатки і її термічній стійкості. Значні кроки були зроблені в 60-х роках минулого століття завдяки

вдосконаленню методів плавки, розробці нікелевих сплавів, оптимізації форми деталей, їх розмірів, кристалічної структури та використання спеціальних методів охолодження. Цей процес триває й зараз. Однак розробки в області досягнення максимальних температур деталей гарячого тракту турбін практично досягли меж, встановлених законами твердого тіла. З 70-х років для захисту поверхні деталей турбін з нікелевих сплавів від високотемпературної корозії почали застосовувати багатокомпонентні жаростійкі покриття $MeCrAlY$, де Me - Ni , Co або їх суміші. Вивченню фізико-механічних властивостей подібних покриттів присвячена величезна кількість робіт. Серед них слід відзначити вітчизняні та зарубіжні огляди [18, 19, 26, 29, 83].

Удосконалення конструкції подібних покриттів (одношарові, двошарові, багатшарові, градієнтні), оптимізація їх хімічного складу (мікролегування кремнієм, тугоплавкими елементами, РЗЕ), успішне застосування жаростійких покриттів інтенсифікували пошук, розробку і впровадження в промисловість неметалічних (керамічних) покриттів із здатністю термічної ізоляції.

У газотурбінних двигунах, які використовуються в транспортній, енергетичній і оборонній галузях, застосовують різні типи високомолекулярних термобар'єрних покриттів (ТВС). Це дозволяє підвищити ефективність і потужність газових турбін.

До теперішнього часу опубліковано величезну кількість робіт, присвячених різним аспектам дослідження і застосування ТВС. Зупинимося на найбільш значущих, з точки зору автора, статтях і оглядах, присвячених даному напрямку [93-110].

Керамічні покриття вперше почали розробляти в кінці 40-х і в 50-ті роки. У 60-х роках їх почали використовувати в соплах ракетних двигунів Х-15 та для захисту жарових труб газотурбінних двигунів. Починаючи з перших повідомлень у 1976 р. про випробування турбінних лопаток з теплобар'єрним покриттями (ТБП), розробка таких покриттів для гарячих зон двигунів стала одним з актуальних напрямків сучасного матеріалознавства. Будову сучасного ТБП наведено на рис. 1.1.

Покриття складається з матеріалу лопатки, зв'язуючого покриття, тонкого шару Al_2O_3 , що утворюється в процесі експлуатації виробу при високій температурі, і власне ТБП. Зв'язуюче покриття згладжує різницю коефіцієнта термічного розширення між матеріалом лопатки і ТБП і породжує тонкий шар Al_2O_3 , який перешкоджає потоку іонів кисню вглибину лопатки і, відповідно, подальшому її окисненню.

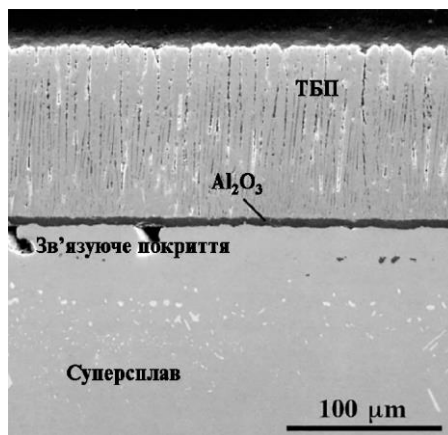


Рис. 1.1. Поперечний переріз покриття YSZ (ZrO_2 , стабілізований Y_2O_3), нанесеного за технологією електронно-променевого напилення на жароміцний суперсплав

Основний тепловий удар приймає на себе керамічне верхнє покриття, тому сучасне ТБП є складною багатофункціональною плівкою товщиною від 100 мкм до 2 мм, яка захищає металічні частини двигуна від високотемпературних потоків газів.

Матеріалом для лопаток газових турбін зазвичай слугують спрямовано закристалізовані суперсплави на основі нікелю (наприклад, Inconel 718), які мають високу межу міцності на розрив і стійкість до крипу при високих температурах (~ 1100 °C). Традиційним матеріалом для зв'язуючого покриття, який першим напилюється на матеріал лопатки, є сплав MeCrAlY (Me - Ni, Co, Fe). Як саме ТБП використовують ZrO_2 , стабілізований Y_2O_3 (YSZ), у вигляді метастабільної t' -модифікації.

Актуальною проблемою є збільшення робочої температури і часу роботи двигуна. Тому інтенсивний пошук нових матеріалів і вдосконалення технологій

їх нанесення стоїть на порядку денному протягом останніх десятиліть.

У результаті багаторічних зусиль сформульовано вимоги, які висуваються до нових матеріалів ТБП. Це висока температура плавлення, відсутність фазових перетворень при термоциклюванні в інтервалі робочих температур, низька теплопровідність, стійкість до термоциклювання, коефіцієнт термічного розширення, що відповідає термічному розширенню підкладочних матеріалів, стійкість до механічних напруг, відсутність взаємодії матеріалу ТБП з Al_2O_3 , стійкість до окиснення та корозії, низька здатність до спікання пористих мікроструктур. Набір вимог дуже жорсткий. Досі не знайдено матеріалу, який відповідав би всім вимогам і перевершував традиційний YSZ. Але, пошуки тривають, і знайдено ряд матеріалів, які вважаються перспективними.

Створення нового ТБП зазвичай вимагає проходження ряду етапів:

- вибір матеріалів для наплення шляхом вимірювання теплопровідності та коефіцієнта термічного розширення спечених зразків;
 - перевірка хімічної сумісності матеріалу покриття з Al_2O_3 , як продукту окиснення зв'язуючого покриття в процесі експлуатації ТБП;
 - вибір методу нанесення покриття;
 - визначення механічних властивостей ТБП (мікротвердості та в'язкості руйнування);
 - управління пористістю ТБП;
 - визначення корозійної стійкості ТБП у продуктах згоряння палива та аерозолях повітря.

Вибір матеріалів для наплення шляхом вимірювання теплопровідності та коефіцієнта термічного розширення. При створенні сучасних ТБП розробляються дві групи матеріалів з низькою теплопровідністю. Це, перш за все, ZrO_2 , частково стабілізований оксидом ітрію (YSZ), з добавками одного або декількох оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Друга група — цирконати і змішані цирконати РЗЕ зі структурою типу пірохлору. Значну увагу в літературі приділяють легуванню YSZ рядом оксидів РЗЕ. Крім Y_2O_3 , до діоксиду цирконію додають ще два катіони, один – з меншим іонним радіусом

(Yb, Sc), інший – з більшим (Sm, Nd, Gd). У таких матеріалах утворюються так звані “дефектні кластери”, виявлені методом просвічуючої електронної мікроскопії, причому такі нанокластери утворюють більші і менші катіони РЗЕ, у той час як катіони ітрію розподілені рівномірно. Такі кластери ефективно розсіюють фотони і знижують теплопровідність до ≈ 1 Вт/м·К. Крім цього, легування ZrO_2 декількома катіонами стабілізує тетрагональну структуру покриття при температурах до 1400°C і витримці 500 год без переходу до моноклінної структури при охолодженні [110].

Заміна частини цирконію на гафній, який завжди присутній як домішка, покращує час експлуатації покриття і пригнічує процес його спікання. Перелік деяких матеріалів для ТБП на основі $ZrO_2-Ln_2O_3$ наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Деякі матеріали для ТБП на основі $ZrO_2-Ln_2O_3$

Матеріал	Метод нанесення/ одержання	Теплопровідність, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Коефіцієнт термічного розширення, $\alpha\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$	Термостійкість
$ZrO_2\cdot 4\%$ Gd_2O_3	ПНП	2,25-2,0 (150- 650 $^\circ\text{C}$)		Покриття гірше спікається, але – фаза розпадається легше ніж YSZ. 50 циклів 1100-25 $^\circ\text{C}$
$ZrO_2\cdot Y_2O_3-$ La_2O_3	ПНП	1,3-1,4	9-10	
$Zr(\text{Sm})O_2$	хімічний	1,41- 1,86(600- 25 $^\circ\text{C}$)		
$Zr(\text{Ce}, Y)$	ПНП		12,64-10,69 (50-900 $^\circ\text{C}$)	В процесі експлуатації Се змінює валентність
$Zr(\text{Gd})O_2$	керамічний ПНП	2,1-1,8 (200- 1000 $^\circ\text{C}$)		
$Zr(Y, Yb)O_2$	ПНП	1,52-1,19		

$Zr(Sc,Y)O_2$	ПНП			Наноструктурний матеріал має вищу термічну стабільність, ніж 7YSZ
$Zr(Y,Dy)O_2$	керамічний	2,3	10,8-16 (400-900°C)	

Незважаючи на низку очевидних переваг, покриття YSZ має ряд недоліків. Перший полягає в обмеженні верхньої температурної межі експлуатації (1200 °C). Другий недолік – чутливість цього типу покриття до гарячої корозії через використання недостатньо чистих сортів палива, яке містить сполуки V_2O_5 та Na_2SO_4 . Третій недолік – присутність у покритті домішок SiO_2 , які при термічному циклюванні дифундують уздовж границь зерен, концентруються, у так званих, потрійних точках і змінюють розмір і форму зерен. Крім цього, SiO_2 вимиває стабілізатор Y_2O_3 з YSZ, викликаючи його локальну дестабілізацію. Діоксид силіцію надає полікристалам ZrO_2 надпластичність, яка в свою чергу, різко прискорює спікання і зменшує електропровідність. Також матеріали покриття YSZ мають значну концентрацію вакансій іонів кисню, яка при високих температурах сприяє переносу кисню і окисненню зв'язуючого покриття на межі зв'язуючий шар/ТБП, сприяючи утворенню оксида, що призводить до відлущування кераміки. Такий механізм є домінуючим для тонких покриттів газових турбін. Цю проблему вдалось вирішити створенням стійкого до окиснення зв'язуючого покриття з використанням Al_2O_3 та мулліту.

Оксиди зі структурою типу пірохлору $A_2B_2O_7$ є відносно новими матеріалами у матеріалознавстві ТБП. Перший патент отримано у 2000 р. Цирконати РЗЕ зі структурою типу пірохлору утворюються при $Lu = La-Gd$. При $Lu = Ho-Lu$ замість пірохлорів у системах $ZrO_2 - Lu_2O_3$ утворюються σ -фази $Lu_3Zr_4O_{12}$, що мають ромбодричну структуру. Обидва типи фаз є похідними від структури типу флюориту і по відношенню до неї є надструктурами.

Крім вищезгаданих матеріалів, перспективними вважають й інші оксидні сполуки: $Y_4Al_2O_9$, $Y_3Al_5O_{12}$, $HfO_2 \cdot 7,5 Y_2O_3$, $ThO_2 \cdot 8 YSZ$ та інші [110-112].

Побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ при 1250 °C [110] підтвердила, що YSZ можна наносити безпосередньо на зв'язуюче покриття, оскільки фаза YSZ не реагує з прошарком Al_2O_3 , що утворюється при експлуатації виробу. Сказане поширюється і на ZrO_2 , легований декількома стабілізаторами.

У випадку з цирконатами РЗЕ зі структурою типу пірохлору ситуація протилежна. Пірохлори відповідають основним вимогам до матеріалів ТБП (висока температура плавлення, відсутність фазових перетворень, хімічна інертність). Але побудова елементів діаграм стану систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_2O_3$, (де Ln = La, Sm, Nd, Gd) у вигляді ізотермічних перерізів при 1250 та 1650 °C показала, що фази $Ln_2Zr_2O_7$ реагують з Al_2O_3 з утворенням структури T- або F- ZrO_2 і $LnAlO_3$. Поява нових фаз зі своїми коефіцієнтами термічного розширення на межі ТБП і Al_2O_3 приводить до пучення, відшарування і, в решті-решт, до руйнування покриттів. У цьому випадку запропоновано рішення, пов'язане з двошаровими покриттями, а саме: цирконатне ТБП відокремили від оксидної плівки Al_2O_3 традиційним шаром YSZ. Однак при цьому виникає проблема сумісності фаз з різними коефіцієнтами термічного розширення. Ідеальної їх рівності досягти неможливо, а навіть незначні відмінності цих величин із ростом часу експлуатації призводять до появи тріщин і, в підсумку, до руйнування покриття. Оминути цю проблему можливо шляхом використання фаз зі структурою типу пірохлору, які не взаємодіють з Al_2O_3 .

Певні надії ми пов'язуємо з гафнатом лантану $La_2Hf_2O_7$ та титанатами РЗЕ типу $Ln_2Ti_2O_7$. Побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем $Al_2O_3-HfO_2-La_2O_3$ та $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ показала, що гафнат лантану і титанати РЗЕ не реагують з Al_2O_3 і, таким чином, немає потреби у двошарових ТБП, які ускладнюють комбінації коефіцієнтів термічного розширення, що призводить до розтріскування і відшарування покриттів.

Сучасні ТБП наносять переважно двома найбільш поширеними методами:

електронно-променевим напиленням (ЕПН) та плазмовим напиленням у повітрі (ПНП) [110, 118-132]. Перший метод дозволяє отримувати покриття з найбільшим часом експлуатації, другий – найнижчою теплопровідністю. Відповідно, зусилля по технології ЕПН були зосереджені на зниження теплопровідності до значень, отриманих методом ПНП (≤ 1 Вт/м·К), шляхом модифікації кількості і архітектури пор за рахунок зміни параметрів процесу. До них належать збільшення тиску в камері, відстані від джерела пари у процесі осадження, застосування переривчастої плазми для модуляції щільності, періодичне введення домішок у зону осадження для припинення і поновлення більш дрібного стовпчастого росту, маніпулювання підкладками для одержання зигзагоподібної структури, в якій міжстовпчасті пори орієнтовані похило для більш ефективного блокування перенесення тепла через покриття. Останні два підходи відображають важливі зміни в розумінні архітектури пор, де міжстовпчасті пори більше не розглядаються лише як джерело зменшення напруг, але також як потенційні учасники зниження теплопровідності. Мінімальна теплопровідність у всіх цих випадках, як і раніше, становить ≥ 1 Вт/м·К.

Найбільш радикальним нововведенням в ЕПН-технологію є, можливо, застосування потоку газу високої швидкості для фокусування факелу пари, відоме як “спрямоване осадження з газової фази”. Деталі зі складною поверхнею легко піддаються напиленню саме цим методом.

У технології ПНП особливо помітно дві події. Перша з них – одержання щільного, з вертикальними тріщинами ТБП [108], в якому введення тріщин, що імітують сегментацію ЕПН-покриттів, приводить до підвищення стійкості до деформаційних напруг. Шляхом варіювання параметрами осадження щільність покриття може бути зменшена поблизу поверхні для полегшення полірування і оптимізації аеродинаміки профілів. Така технологія перспективна для габаритних комплектуючих турбін, особливо камер згоряння і форсунок, у новітніх електрогенераційних установках.

Другим нововведенням в технології плазмового нанесення покриттів

стало напилення з розчинів вихідних речовин. За цією технологією утворюється наноструктуроване покриття шляхом послідовно швидкого випаровування розчинника, піролізу і кристалізації, котрі проходять як в паровому потоці, так і на підкладці. Одержані дані свідчать, що значне поліпшення циклічної довговічності, порівняно з методами ПНП і навіть ЕПН, забезпечується щільною, з вертикальними тріщинами мікроструктурою. Однак теплопровідність таких покриттів значно вища, ніж у звичайних ПНП-покриттів ($1,4 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$).

Прогрес в області фундаментального розуміння процесів осадження ТБП був значним за останні роки. Механізми, відповідальні за різні види пористості в ЕПН-покриттях, розкривають кілька способів взаємодії фронту росту з падаючими парами. Ще більш важливим є затінення, яке відіграє вирішальну роль при утворенні текстур в площині та поза площиною стовпчатих покриттів, а також при зміні видів мікроструктур. Останнє є результатом локальних змін у напрямках потоків пари, які утворюються в результаті взаємодії потоку з геометрією захищеного виробу. Останні розробки в області методів дослідження відкривають нові перспективи для прогнозування властивостей і оптимізації процесів нанесення покриттів шляхом створення необхідної кількісної інформації про ці складні мікроструктури.

Крім вищезгаданих, розроблено ще ряд методів нанесення ТБП. Серед них хімічний метод напилення металоорганічних покриттів [110]. Він полягає у реакції більш дешевих металоорганічних сполук з кисневмісними сполуками (O_2 , H_2O , CO_2) при порівняно низьких ($850\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) температурах з утворенням YSZ-покриттів. Недоліком методу є осадження вуглецю і утворення карбідів цирконію, що погіршує властивості покриттів. Метод склоподібного емалювання полягає у диспергуванні порошку, наприклад, ZrO_2 (3% мас. Y_2O_3) у термічно надстійкому алюмоборосилікатному склі $\text{AO-B}_2\text{O-C}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{A} = \text{Ca, Mg, Ba}$; $\text{B} = \text{Na, K}$; $\text{C} = \text{Al, V}$). Золь-гель метод нанесення покриттів має свої переваги завдяки більш низькій вартості, більшій гнучкості і можливості ремонту пошкоджених покриттів. Цей метод також

перспективний для одержання низькотемпературних плівкових датчиків для контролю за станом здоров'я людини.

Новий процес плазмового осадження пари створено для зниження ступеню окиснення при напиленні. Він полягає у плазмовому напиленні при пониженому тиску або у вакуумі і сприяє швидкому осадженню покриттів. Зокрема, цей метод є додатковою життєздатною альтернативою процесам ПНП і ЕПН.

Крім високотемпературних термічних властивостей, для використання ТБП велику роль відіграють механічні властивості: модуль Юнга, твердість, міцність і в'язкість руйнування. В умовах впливу високотемпературних газів гаряча ерозія відіграє вирішальну роль для довговічності покриттів. Крім цього, в таких умовах на ТБП впливають жорсткі теплові стреси, пов'язані з нагріванням і охолодженням. Тому покриття повинні витримувати великі напруги без руйнування, що вимагає великої стійкості до розтріскування і деформації. Висока в'язкість руйнування покриттів необхідна не лише для стійкості до ударів і ерозії, але і відлущення.

Для характеристики стійкості до термоударів використовують критичний коефіцієнт стійкості до термоудару R , який визначають за формулою:

$$R = \sigma_f(1 - \mu)/E\alpha,$$

де: σ_f – міцність на вигин, μ – коефіцієнт Пуасона, E – модуль Юнга, α – коефіцієнт термічного розширення. Чим вищий R , тим вища стійкість до термоудару. Виходячи з критерію R , слід зауважити, що ТБП повинно мати максимальну міцність на вигин σ_f та мінімальні значення коефіцієнта Пуасона, модуля Юнга та коефіцієнта термічного розширення.

Міцність на вигин, σ_f	120 МПа
Міцність на стиск, σ_c	270–700 МПа
В'язкість руйнування, KIc	1,7–2,0 МПа · м ^{0,5}
Твердість за Віккерсом, HV . . .	14 ГПа

Аналіз літературних даних свідчить, що повний перелік механічних

властивостей нових перспективних матеріалів для ТБП відсутній. Це стимулює проведення відповідних досліджень спечених матеріалів і покриттів з них.

Після того, як вибрано матеріал з достатньо низькою теплопровідністю, встановлено його інертність до Al_2O_3 , а також достатній рівень механічних властивостей, можна знижувати рівень теплопровідності ТБП регулюванням його мікроструктури. Перш за все, це можна здійснити шляхом вибору методу напилення. Тут перше місце заслужено посідає метод ЕПН. Для оптимізації мікроструктури покриттів, нанесених цим методом, слід зрозуміти природу особливостей мікроструктури, їх внесок у теплову ізоляцію та зміни при експлуатації. На рис. 1.2 наведено основні типи пористості YSZ-покриття, нанесеного методом ЕПН.

Пустоти між колонами, позначені як тип 1, виникають у результаті конденсації парів речовини і впливу макроскопічного затінення, спричиненого кривизною кінчиків колон, що є результатом обертання деталей при напиленні. Оскільки затінення діє перш за все вздовж площини падіння пари, колони значно ширші.

Округлі та видовжені пори (тип 2) є також наслідком ротації. Вони розташовуються шарами від краю до центру колон майже паралельно поверхні підкладки, точніше паралельно кожному кінчику колони в процесі росту. Кожен шар відповідає одному оберту. Пори цього типу є, очевидно, порами закритого типу.

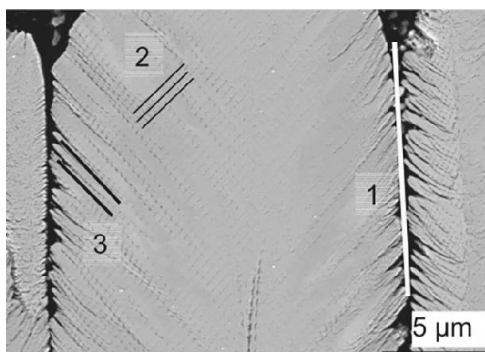


Рис. 1.2. Три типи пор у свіжнанесеному ЕПН-покритті YSZ в напрямку паралельному осі обертання

Остання особливість мікроструктури, названа “відростками пера” (тип 3 на рис. 1.2), є результатом затінення кроками росту на вершині колони біля її центру. Оскільки з енергетичних міркувань площини $\{111\}$ мають перевагу при побудові граней на кінчику колони, то, коли цей кінчик викривляється через макроскопічне затінення, утворюються множинні кроки росту, які при подальшому розростанні, в свою чергу, служать центрами затінення. Це приводить до максимально відкритої пористості, зорієнтованої під кутом приблизно 45 град до головної осі колони. Утворюються відкриті пори розміром $200 \div 250$ нм у відростках пор (тип 3) з характерним співвідношенням ширини до довжини 1 : 10. Усі три типи пористості породжують велику питому поверхню (4–6 м²/г) для YSZ- покриттів, одержаних методом ЕПН.

Зменшення теплопровідності таких покриттів можна регулювати впливом на внутрішньокolonні пори типів 2 і 3, тоді як міжкolonні пори (тип 1) впливають на теплопровідність не так ефективно. Важливими факторами, що характеризують внутрішньокolonну пористість, є розмір, розподіл, концентрація і морфологія пор. Відомо, що мікроструктура ЕПН покриттів залежить від таких параметрів процесу, як температура напилення, швидкість обертання, тиск газу у камері, напрямок переміщення парів, затінення і т. п. У результаті високотемпературної експлуатації ТБП відбуваються швидкі зміни мікроструктури. Міжкolonне спікання пор 1-го типу підвищує модуль Юнга кераміки через утворення точок контакту між колонами, що, таким чином, приводить до росту напруг у покритті в процесі експлуатації.

Додаткова еластична енергія, накопичена у кераміці, забезпечує подальшу рушійну силу зародження та поширення тріщини і породжує відлушення покриття, знижуючи його стійкість. Це відбувається, коли температура експлуатації перевищує 1200–1300 °С, але зміни мікроструктури спостерігаються вже при 900 °С. Такі зміни підвищують теплопровідність. Для ЕПН ТБП таке підвищення залежить від температури, але при певному температурному режимі воно не перевищує 20%, що значно нижче, ніж для плазмово напилених ТБП.

Спiкання покриттiв включає декiлька механiзмiв:

- зниження внутрiшньої вiльної поверхневої енергiї, головним чином, завдяки трансформацiї вiдросткiв пера в лiнiйний ряд крупнiших закритих пор, утворюючи заокруглену гладку поверхню колон;

- додаткове зростання пор типiв 2 та 3, що супроводжується змiною їх дольового вiмiсту;

- утворення в результатi спiкання шийок в точках контактiв колон в областi пор типу 1.

Приклад змiни мiкроструктури наведено на рис. 1.3. Хоча в результатi загальна щiльнiсть покриття змiнюється незначно, питома поверхня пор вище 900 °C значно зменшується, що свiдчить про утворення великих пор за рахунок малих (наприклад, <10 нм). Беручи до уваги лише пори розмiром бiльше 1 мкм, якi можна визначити методом комп'ютерної мiкротомографiї, встановили, що пористiсть рiзко знижується при температурах нижче 1100 °C в основi покриття через велику кiлькiсть дрiбних колон, натомiсть вiдсоток пор, бiльших за 1 мкм, зростає у верхнiй частинi покриття. Для збереження низької теплопровiдностi необхідна значна стiйкiсть до спiкання при тривалiй роботi покриття при високих температурах.

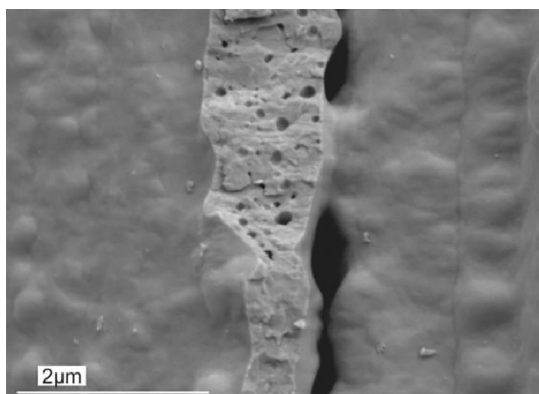


Рис. 1. 3. Мiкроструктура покриття ЕПН пiсля 9-разового вiдпалу протягом 100 годин при температурi 1100 °C

Фазова стабiльнiсть керамiчних покриттiв є однiєю з вимог до сучасних ТБП при робочих температурах вище 1200°C. Хоча лiтературнi данi не завжди

збігаються, більшість досліджень показують швидкий розклад метастабільної t' -фази на стабільні моноклінну та кубічну фази. Залежно від умов охолодження і, можливо, від методів підготовки зразків (вільне напилення, чи напилення на металеву або сапфірову підкладки, які управляють станом напруги у ТБП), моноклінна фаза може бути присутня при кімнатній температурі. На реальних лопатках, особливо на увігнутих поверхнях, вже після 350 год при 1100 °С, а також після ви-пробування у двигунах виявлено невелику кількість моноклінної фази. Її утворення є важливим фактом, оскільки фазове перетворення $t - m$ пов'язане із об'ємними змінами до 5%, що створює значні навантаження на керамічне покриття. Є інформація, що значна кількість моноклінної фази у щойно напилених ЕПН-покриттях може бути прийнятною.

Змінюючи умови нанесення ТБП, можна керувати їх мікроструктурою і, відповідно, властивостями. Покриття ЕПН при високих тисках у камері і низьких температурах підкладки мають низьку щільність, яка характеризується великими щілинами між колонами і збільшеними діаметрами колон при рості товщини покриття.

Чим нижча температура підкладки, тим нижча здатність конденсованих атомів до дифузії у стабільні позиції кристалічної ґратки. Це приводить до утворення збуреної і недосконалої мікроструктури з низькою щільністю. Кореляція між щільністю і теплопровідністю лінійна і дозволяє знизити теплопровідність приблизно на 15%. Більше зниження теплопровідності і покращення живучості покриттів було виявлено для ТБП, нанесених при підвищених тисках (до 0,15 Па) з використанням сумішей кисню та інертного газу.

Утворення нахилених колон за своєю природою є вродженою здатністю таких покриттів. Будь-яке відхилення напрямку падіння парів на підкладку від перпендикуляра незалежно від причини веде до нахилення колон. Відхилення може бути спричинене нахилом вісей обертання зразків, розміщенням деталі не строго над випаровуючою ванною, або у випадку стаціонарного напилення –

нахилом площини підкладки. Знання цих особливостей використано для одержання так званих «zig-zag», або «ялинкових структур, які забезпечують значне зниження (до 40%) теплопровідності. На рисунку 1.4 наведено приклад мікроструктури, створеної подібним чином.

Основна проблема нахилених структур полягає в їх чутливості до ерозії. Чим вище нахил колони, тим нижча ерозійна стійкість.

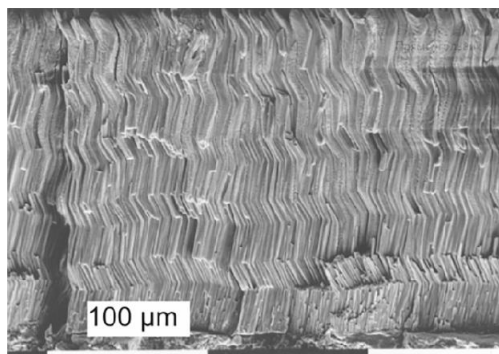


Рис. 1.4. Зигзагоподібна структура покриття ЕПН

Подібні мікроструктури було отримано змінами швидкості обертання і кута падіння пари. Очікуване зниження теплопровідності досягало 20%. Такі ж мікроструктури типу “zig-zag” було успішно отримано методом спрямованого наплення електронним променем.

Мікроструктуру ЕПН покриттів, особливо пористість типу 2, можна легко змінити, варіюючи швидкість обертання зразків. Однозначної кореляції між швидкістю обертання і теплопровідністю не встановлено, хоча можна допустити, що при високій швидкості обертання збільшиться кількість міжшарових пор типу 2 і, відповідно, знизиться теплопровідність. Одержання булавоподібної структури колон одночасною зміною швидкості обертання і температури наплення під час процесу ЕПН дозволяє отримати ТБП з винятково низьким модулем Юнга і низькою тенденцією до спікання. Біля поверхні підкладки утворюється велика кількість маленьких колон, більшість з яких при подальшому рості вироджуються і лише декілька досягають більших розмірів. Ця прикоренева область (зазвичай менша 20-30 мкм) має мікроструктуру з великою кількістю границь на шляху теплового потоку. Тому

теплопровідність у цій області значно нижча. Найтонше покриття (52 мкм) мало на 35% нижчу теплопровідність, ніж покриття товщиною 350 мкм. Таку залежність теплопровідності ЕПН-покриттів від його товщини слід враховувати при порівнянні теплоізоляційних властивостей нових покриттів.

Щоб отримати структури, подібні до таких при основі ТБП по всій товщині покриття, слід використовувати метод переривання напилення. Цього можна досягти послідовним введенням і виведенням тримача зразків в робочу камеру, або періодичним перекриванням потоків парів. Теплопровідність покриттів, нанесених у такий спосіб, лише трохи знижується, хоча зміни мікроструктури спостерігаються саме для цього методу і є результатом значних температурних флуктуацій. Це приводить до максимум 20%-ї знижки теплопровідності. Зазначено, що при високотемпературній витримці до 1316 °С утворюється шарувата пориста структура з кращими теплозахисними властивостями. Хоча дієвість цієї технології встановлено, виробники все ще уникають її застосовувати у промисловості через тривалі відпали, що знижують економічність виробництва.

Мікроструктуру основи покриття було змінено періодичним впуском забруднюючого середовища в камеру напилення, яка забезпечує повторне зародження керамічного шару, знижуючи, таким чином, його теплопровідність. Цей метод змінює щільність окремих шарів і забезпечує до 37–45% зниження теплопровідності при кімнатній температурі.

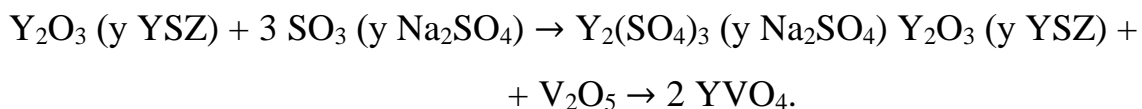
Довготривала стабільність будь-якого покриття забезпечується його високими ерозійними властивостями. В зв'язку з цим було запропоновано наносити зовнішнє покриття на відростки пір'їн типу 3 шляхом просочення. Це дозволило зберегти низьку теплопровідність і менше зниження модуля Юнга при тепловому навантаженні. При цьому керамічне тіло ТБП залишається незмінним. Золь-гель просочення ТБП діоксидом титану показали, що успіх такого підходу залежить від можливостей нанотехнологій і для використання повного потенціалу цього методу потрібні подальші дослідження.

Для сучасних ТБП розглядають два типи корозії: корозію верхнього

керамічного покриття (у результаті реакції V_2O_3 і Na_2SO_4 , що містяться у продуктах згоряння низькоякісного палива, з силікатним склом КМАС (кальцій-магній-алюмо-силікат), яке всмоктується у двигун повітрям); окиснення матеріалу лопатки при її експлуатації.

Крім цього, невеликі домішки SiO_2 (навіть до 1% (мас.)) до YSZ- покриття негативно впливають на тривалість експлуатації покриттів. У щільній кераміці на основі ZrO_2 діоксид кремнію сегрегує переважно до границь зерен, збираючись у так званих потрійних точках. Його присутність на границях зерен змінює розміри і форму останніх і може розчиняти Y_2O_3 , що міститься у приграничних зернах YSZ. Це приводить до локальної дестабілізації таких зерен. Діоксид кремнію може підвищувати суперпластичність полікристалів ZrO_2 і, як наслідок, значно збільшувати швидкість спікання і зменшувати електропровідність. Це може також підвищувати швидкість крипу, що спостерігалось у кремнійвмісних кераміках [110]. З іншого боку, силікати мають значно нижчу кисневу провідність, ніж YSZ, тому тонка плівка силікатів на поверхні зв'язуючого покриття може зіграти роль протикисневого бар'єру і покращити стійкість до окиснення цього покриття.

Домішки (переважно Na та V), які містяться в паливі низької якості, наприклад у нафтовому коксі, утворюють солі Na_2SO_4 і V_2O_5 на поверхні лопатки турбіни. Механізм руйнування покриттів полягає у взаємодії цих сполук з Y_2O_3 (стабілізатором ZrO_2) з утворенням сполуки YVO_4 . Стабілізатор вимивається з покриття, яке руйнується в результаті деструктивного фазового перетворення $T-ZrO_2 \leftrightarrow M-ZrO_2$ через збільшення об'єму на 3–5%. Сумарні реакції можна записати так:



Було запропоновано ряд методів для підвищення стійкості до високотемпературної корозії ТБП шляхом використання більш стійких стабілізаторів, таких як In_2O_3 , Sc_2O_3 , CeO_2 та ін., осадження більш щільного верхнього шару глинозему на поверхню YSZ, лазерне оскління і повторне

оплавлення, які дають щільне покриття без пор, що запобігає проникненню солей.

У роботах [110-111] показано, що довговічність YSZ-покриття досить висока у середовищі Na_2SO_4 , але низька у середовищі V_2O_5 . Покриття ж $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ демонструє чудову стійкість до гарячої корозії V_2O_5 , але погано працює проти Na_2SO_4 . Обидва типи покриттів володіють обмеженою стійкістю до високотемпературної корозії у агресивному середовищі суміші Na_2SO_4 і V_2O_5 .

У випадку покриття YSZ + $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ розплавлена суміш Na_2SO_4 + V_2O_5 реагує з фазою $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, утворюючи сполуки GdVO_4 і M-ZrO_2 . На основі залежності швидкості деградації від товщини корозійного шару і загального стану покриття після високотемпературної корозії зроблено висновок, що покриття $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ демонструють вищу корозійну стійкість при $1050\text{ }^\circ\text{C}$, ніж покриття YSZ.

Встановлено, що оксид P_2O_5 реагує з покриттями YSZ, отриманим методом ПНП, з утворенням цирконію пірофосфату (ZrP_2O_7) при всіх температурах експерименту. При $200\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ розплавлений P_2O_5 вступає в реакцію з твердим YSZ, утворюючи ZrP_2O_7 , що зменшує кількість ZrO_2 в YSZ (тобто t' -YSZ збагачується Y_2O_3), що сприяє формуванню кубічної фази ZrO_2 типу флюориту. На ПНП-покриттях 8YSZ після обробки лазером можна отримати щільні плаковані шари різного складу. При контакті з агресивною корозійною сумішшю V_2O_5 + Na_2SO_4 протягом 100 год при 1173 K ТБП 8YSZ, плаковані Al_2O_3 , показало хорошу корозійну поведінку при високих температурах і, відповідно, продовжений термін служби.

Підвищення температури роботи двигунів створює також нові проблеми в матеріалах для керамічних ТБП, а саме деградацію ТБП 7YSZ через розплавлення силікатних відкладень, утворених всмоктуванням дрібних частинок з навколишнього середовища (піску, вулканічного попелу). Через основні компоненти силіатного скла це явище зазвичай називають КМАС-атакою. Це, в першу чергу, впливає на двигуни, які працюють при вищих за

традиційні температурах. У разі наземних електрогенеруючих двигунів важко відфільтрувати найдрібніші частинки, які переносяться разом з вхідним повітрям альтернативними видами палива, таким як, наприклад, синтетичний газ. Тому можливість пом'якшити КМАС-атаку стає додатковою важливою вимогою для майбутніх ТБП.

Дослідники приділяли велику увагу захисту від впливу КМАС на стійкість ТБП. Усі результати можна поділити на два напрямки: застосування герметика або подавлення змочування зовнішнього шару покриття; введення жертвового шару або частинок кристалічного Al_2O_3 в 7YSZ-покриття. Перший підхід страждає недоліком розтріскування/ерозії зовнішніх шарів при термоциклюванні і експлуатації, в той час як логічне обґрунтування другого полягає у гальмуванні поширення КМАС-фронт, використовуючи Al_2O_3 . Проте, обмеженням цього підходу є внесення напруг через диспаритет теплового розширення між 7YSZ і другою фазою (Al_2O_3), а також зростання загальної теплопровідності покриттів.

Встановлено, що чим більший розмір катіонів РЗЕ, тим швидше відбувається кристалізація силікатного розплаву КМАС, і їх відносна ефективність зростає зі збільшенням концентрації оксиду РЗЕ в матеріалі покриття з цирконатів або гафнатів, які містять Yb_2O_3 , Gd_2O_3 чи La_2O_3 .

Щоб бути ефективною проти КМАС-атаки, кераміка покриття повинна активно взаємодіяти з розплавленим склом, що приводить до його швидкої кристалізації. Утворення сполуки $Y_2Zr_2O_7$, як видається, є оптимальним для майже повного подавлення проникнення розплавленого КМАС.

Мікроструктура реакційної зони (рис. 1.5) покриття YSZ і ФТКМАС (Ф і Т – Fe_2O_3 та TiO_2 відповідно), а також сумісність фаз, встановлена за допомогою додаткових експериментів зі спікання, дозволили виявити двостадійність процесів корозії.

Перший етап полягає в наявності безкремнієвого джерела кальцію, скоріше за все $CaSO_4$ з газової фази, яке утворює тонкий шар $CaZrO_3$ на верхньому покритті. Другий етап з високою активністю Fe, Ti і Si, несприятливий для утворення $CaZrO_3$, приводить

до стабілізації фази кімзеїту (мінералу з емпіричною формулою $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Si})_3\text{O}_{12}$) зі структурою типу гранату.

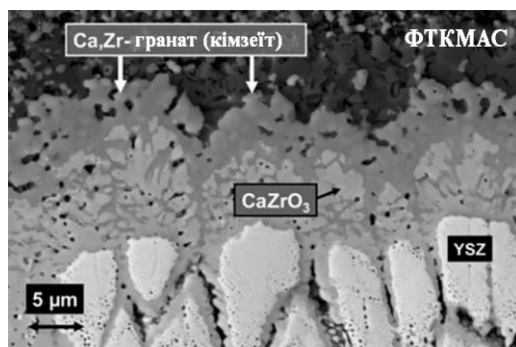


Рис.1. 5. Подвійний шар CaZrO_3 /кімзеїт реакційної зони ФТКМАС/YSZ у верхній частині ТБП (зображення у зворотньо розсіяних електронах)

Існування подвійного шару CaZrO_3 /кімзеїт може бути використано як датчик для оцінки ефективних температур у процесі експлуатації лопатки турбіни з YSZ покриттям. На гарячій поверхні покриття такий шар забезпечує ефективний дифузійний бар'єр для компонентів КМАС.

Дякуючи широкій області гомогенності, гранатова структура кімзеїтового типу є ефективним поглиначем компонентів ФТКМАС, вирівнюючи хімічний градієнт і знижуючи рушійну силу розчинення YSZ-покриття. Якщо максимальна температура поверхні турбінної лопатки не перевищує температури плавлення кімзеїту (~ 1290 °C), то стабільна робота покриття можлива тривалий час.

Дослідження впливу повітряного вулканічного попелу на функціонування ЕПН YSZ-покриття аеродинамічних поверхонь турбін високого тиску показало відмінність від впливу КМАС. ЕПН покриття YSZ змочується повністю і частково просочується вулканічним попелом при 1100 °C, що на 100 – 150 °C нижче, ніж початок інфільтрації за стандартом КМАС. При 1200 °C глазурований верхній шар вулканічного попелу глибоко проникає в покриття, крім залишкових фаз типу плагіоклазу та гематиту. Оскільки вулканічний попіл вище 1000 °C діє як ефективний розчинник Y_2O_3 , вміст

останнього в YSZ зменшується, але повна дестабілізація YSZ, тобто перетворення фази в моноклінну, не спостерігається. Замість цього при 1200 °C з'являється фаза $ZrSiO_4$. Для початку помітної взаємодії покриття YSZ з вулканічним попелом необхідна його більша кількість і довший час теплового навантаження.

Очікується, що у покритті, просоченому вулканічним попелом, виникатимуть вищі термічні напруги при термоциклюванні, що зменшить робочий час покриття. Зміна мікроструктури (розсмоктування і коалесценція пор) може погіршувати теплові ізоляційні характеристики, як це встановлено для КМАС. Крім того, неможливо регулювати взаємодію просоченого вулканічного попелу та Al_2O_3 на межі YSZ/зв'язуюче покриття. Відносна низька температура розм'якшення (1100 °C) і в'язка течія вулканічного попелу може також викликати серйозні проблеми для отворів охолодження лопатки. Слід підкреслити, що попіл з різних вулканічних провінцій має різні хімічні і фазові склади і, отже, може взаємодіяти з ТБП YSZ у різний спосіб.

Рядом дослідників встановлено, що цирконат гадолінію $Gd_2Zr_2O_7$ стійкий до дії розплавленого КМАС. Автори [111] показали, що ПНП-покриття, виготовлене з $Gd_2Zr_2O_7$, є надзвичайно ефективним проти пошкодження розплавленими відкладеннями летючого попелу. Результати показують, що летючий попіл бурого вугілля, який є домішкою у вигляді частинок у синтез-газі, при контакті зі звичайними ПНП-покриттями 7YSZ при 1200 °C проникає на всю товщину (200 мкм) покриття і руйнує його повністю. Проте, за тих же умов ПНП-покриття $Gd_2Zr_2O_7$ мають високу стійкість, так як розплавлений летючий попіл просочує покриття лише на 25% його товщини. Зниження пошкодження ТБП відбувається за рахунок утворення стійкого непроникного кристалічного шару на межі між ТБП і розплавленим попелом повітря. Встановлено, що механізм атаки ПНП-покриття 7YSZ розплавленим лігнітовим попелом повітря ідентичний до дії піску КМАС і вулканічного попелу.

Теплобар'єрні покриття стали невід'ємною частиною конструкцій турбін,

які повинні бути більш ефективними, продуктивними і породжувати менше викидів і шуму. Це матиме ще більше значення у задоволенні зростаючих енергетичних і транспортних потреб суспільства, доки великомасштабне виробництво енергії з поновлюваних джерел (сонячна енергія, вітер та ін.) стане економічно більш життєздатним.

Майбутнє деталей із спрямовано закристалізованих евтектик буде також залежати від ТБП. Теплозахисні покриття еволюціонували від простих теплоізолюючих шарів до складних конструкцій. Проте конструктори турбін ставляться двояко до ТБП через неприйнятний розкид лабораторних і експлуатаційних характеристик двигунів, навіть маючи базове покриття YSZ, через різні причини, пов'язані переважно з технологією, а також з пошкодженням від мікрочасточок в операційному середовищі турбіни. Спектр розкиду властивостей диктує необхідність роботи турбіни в найнижчій його частині. Тому звуження розкиду величин працездатності повинне підвищити ефективність ТБП.

Складність взаємодії між чотирма основними шарами і матеріалами в ТБП (керамічне верхнє покриття, термічно вирощений оксид, металеве зв'язуюче покриття, основний суперсплав) і їх еволюція з плином часу і температурою потребує синергетичного прогресу у всіх областях для надійної роботи ТБП при ще більш високих температурах в майбутньому.

Виділяються три основні проблеми. Перша полягає у підвищенні відтворюваності у нанесенні покриттів. Друге завдання полягає в тому, щоб більш повно змоделювати еволюцію покриття і його руйнування при експлуатації, а також отримати більш докладний опис властивостей матеріалу, особливо за високих температур. Третя основна задача полягає у розв'язанні нових проблем, які виникають при більш високих температурах. Зокрема, це радіаційне перенесення тепла через ТБП. Будуть необхідні нові підходи щодо відбиття і/або розсіювання випромінювання і запобігання його потраплянню на металічні частини.

Високоякісні теплозахисні покриття витримують дуже високий тепло вий

потік при випробуванні у плазмовому пальнику, і ці спостереження наводять на думку, що тепловий потік газотурбінного двигуна не є основним фактором погіршення якості покриття.

Використання ТБП дозволяє здійснювати необхідний тепловий захист від гарячих газів в турбінах і двигунах і, отже, є основним способом зниження температури поверхні робочої деталі. Проте виникають проблеми при роботі у жорсткому робочому середовищі при високих температурах. Це включає корозію, окиснення, ерозію, пошкодження об'єкта ззовні, спікання і фазові перетворення. Покриття YSZ руйнуються через напруги, що виникають в результаті об'ємних змін, які супроводжують фазові перетворення матеріалу.

ТБП в процесі експлуатації являє собою динамічну систему. Складові частини цієї системи (верхній шар, термічно вирощений оксид, зв'язуюче покриття і суперсплав основи) піддаються безперервним змінам складу, мікроструктури і кристалічних фаз протягом всього терміну служби. Це призводить до змін механічних і фізичних властивостей ТБП на різних етапах їх експлуатації.

Можна очікувати, однак, що температура у зв'язуючому покритті все ще може бути найважливішим фактором, хоча вплив градієнтів температури на фазові перетворення, спікання і ущільнення поверхні, компенсація деформації на межі поділу фаз, а також окиснення і механічні властивості зв'язуючого покриття також відіграватимуть важливу роль.

Зв'язуюче покриття впливає на повільний ріст термічно вирощеного оксиду, тривалість терміну служби, заміну металів платинової групи, а та кож зниження інтердифузії. Все ще існує необхідність звести до мінімуму використання дорогих елементів (Pt, Re, Ta і Ru). Недостатність запасів РЗЕ також викликає занепокоєння у промисловців. Максимальна температура зв'язуючого покриття буде, як і раніше, обмежена температурою сплаву лопатки через мінімальний температурний градієнт між зв'язуючим покриттям і основою. Прогноз життєздатності, випробування стійкості до окиснення і гарячої корозії, що моделює поведінку двигуна, будуть продовжуватися.

Триватимуть також пошуки ефективних дифузійних бар'єрів.

Крім того, під час попереднього нагрівання і осадження верхнього шару методом ЕПН тонкий шар (0,05–0,1 мкм), що складається з частинок оксидів цирконію і ітрію, розсіяних в матриці термічно вирощеного оксиду, утворюється між верхнім шаром покриття YSZ та оксиду. Механіку впливу цієї “змішаної зони” на адгезію ТБП/оксид необхідно детальніше вивчити і підтвердити.

Продовжуються зусилля з метою досягнення для ТБП рівня “повної впевненості”. Повна впевненість потребує усунення нестабільностей процесів нанесення, дотримання якості та ефективності з плином часу та довгого і передбачуваного життя ТБП.

Технології ПНП і ЕПН продовжують залишатися найбільш універсальними і сприяють швидкому процесу осадження. Перша забезпечує більш високу ефективність ізоляції, друга – довший термін експлуатації і є статистично більш надійною.

Технологічні розробки в області передового вакуумного плазмового напилення призвели до інноваційних змін в існуючих процесах, а також створення ряду нових процесів, таких як плазмове напилення суспензій, метод щільних вертикальних тріщин і спрямоване осадження з парової фази.

Серед нового покоління керамічних ТБП з більш низькою теплопровідністю є кілька цікавих цирконатів, як-от $Gd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, $Dy_2Zr_2O_7$, і сполук BaY_2O_4 , $LaTi_2Al_9O_{10}$, SrY_2O_4 , $Sr(Zr_{0,9}Yb_{0,1})O_{2.95}$.

Проте існують побоювання щодо можливих руйнівних взаємодій між ТБП і вирощеним оксидом, тому що цілісність ТБП–оксид має життєво важливе значення для довговічності системи. Досі багато з недавно розроблених методом ЕПН ТБП були введені в експлуатацію або в наземні випробування тільки з основним стандартним керамічним YSZ шаром-підкладкою. Оксиди РЗЕ перспективні для ТБП завдяки їх низькій теплопровідності, високому коефіцієнту термічного розширення і хімічній інертності. Інші критерії відбору

важливих матеріалів включають: термодинамічну стійкість покриття до термічно вирощеного оксиду алюмінію при високих температурах; питому теплопровідність; опір ерозії; схильність до втрат через випаровування в присутності води, що міститься в середовищі.

Наше розуміння механізмів управління поведінкою ТБП значно покращилось після досліджень і розробок останніх двох десятиліть, проте не було знайдено однозначного верхнього покриття, яке б перевершувало YSZ; баланс властивостей все ще є проблемою. NASA все ще користується розробленим базовим верхнім шаром. Це був по суті подарунок матері-природи після недовгих зусиль в області розвитку, головним чином в NASA, ґрунтуючись на знанні властивостей консолідованих оксидів, які використовувались в промисловості. Дефектні кластерні матеріали привертають найбільшу увагу через їхню низьку теплопровідність і досить високі коефіцієнти теплового розширення. Ці матеріали не породжують серйозних проблем під час наплення, тому на сьогодні вони видаються найбільш перспективними.

Найбільш швидкий прогрес імовірний тільки у поєднанні інтуїції про кристалічні структури і взаємодоповнюючого моделювання на атомному рівні для проведення експерименту.

Концепція багатошарової структури є ефективною для покращення стійкості ТБП до теплових ударів, тому що жоден матеріал не задовольняє всіх вимог. Композиції з низькою теплопровідністю $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ і $\text{Sr}(\text{Zr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ потребуватимуть шару-підкладки YSZ через хімічну несумісність з термічно вирощеним оксидом. Це ускладнить технологію і вартість. Ерозія і ударостійкість композицій з низькою теплопровідністю поступається ТБП YSZ. Необхідні зіставлення даних лабораторних випробувань з результатами перевірки у двигуні, однак досвід такої роботи поки що обмежений.

Теплопровідність матеріалів покриття обмежується фононною механікою розсіювання, що пов'язане з внутрішніми властивостями матеріалів, такими як їх архітектура, структура і атомні зв'язки.

Іони і атоми з різними іонними радіусами також можуть розсіювати фонони шляхом локальної деформації довжин зв'язку \bar{a} , таким чином, вводячи поля пружної деформації в ґратку. Матеріали, що мають велику середню атомну масу, низький модуль Юнга і випадково розподілені точкові дефекти з достатньо високою щільністю, сприяють зменшенню довжини вільного пробігу фононів \bar{a} , як наслідок, зниженню теплопровідності. Крім того, матеріали із зернами нанорозмірів мають більш низьку теплопровідність внаслідок значно інтенсивнішого розсіювання фононів границями зерен.

Ударні пошкодження, заподіяні падаючими частинками, можуть бути зменшені за допомогою багат шарових архітектур із заданою мікроструктурою, що дозволяє згладжувати розподіл напружень поперек шарів і зводити до мінімуму концентрацію напружень на межі розподілу. Функціонально-градієнтні покриття складаються з багатофазних композитів, які демонструють плавну просторову зміну складових. Це досягається шляхом нанесення зв'язуючого покриття на металічну основу з подальшим нанесенням металокерамічних шарів і керамічного верхнього шару. Необхідними є випробування, які включають удар однієї частинки. Вимірювання таких властивостей, як твердість і в'язкість руйнування при підвищених температурах, сприятиме подальшому розумінню в цій галузі.

ТБП, отримані з використанням наноструктурованої вихідної сировини, мають низьку теплопровідність завдяки існуванню розплавлених і пористих нанодоменів в їх мікроструктурі. Традиційні способи нанесення захисних покриттів справляють деякий негативний вплив на властивості металу підкладки.

Отже, у цьому випадку бажано використовувати ультратонке захисне покриття. Графен, що складається з одного шару атомів вуглецю, пов'язаних в 2D гексагональній мережі, перспективний для таких застосувань.

Необхідність ремонту пошкоджених ТБП і створення багат шарових ТБП для дотримання точних розмірів і концентрації легуючих домішок актуалізували використання золь-гель технологій. Ці гнучкі і економічно

ефективні процеси здатні формувати покриття з неспрямованою пористістю. Золь-гель метод вже використовується для виготовлення датчиків для ТБП.

Розуміння поведінки матеріалів при високій температурі повинно деталізуватися за допомогою точних методів вимірювання властивостей (таких, як в'язкість руйнування і твердість) при цих температурах. Існує необхідність вимірювання точної температури на поверхні, а також на межах розділу компонентів ТБП.

Сенсорні теплозахисні покриття полегшують дистанційне вимірювання температури і зносу всередині покриттів шляхом включення оптично активного матеріалу в ТБП. Разом з неруйнівними методами оцінки будуть отримані дані про залишковий час життя ТБП, а також контрольовану якість процесу їх виробництва.

Дослідження взаємодії покриттів YSZ та $Gd_2Zr_2O_7$ з розплавленою сумішшю $Na_2SO_4 + V_2O_5$ показало, що покриття, які містять $Gd_2Zr_2O_7$, демонструють вищу корозійну стійкість при 1050 °C, ніж покриття YSZ.

Натиск кальцій-магній-алюмосилікатного пилу, який обмежує температуру поверхні ТБП до 1200 °C, може стати його найслабшим місцем. Основні підходи в цьому напрямку полягають у застосуванні герметиків і напиленні жертвних шарів на YSZ ТБП. Зниження пошкоджень КМАС при більш високих температурах вимагає підбору складу і модифікації технологій напилення при доступній вартості. Використання рідкоземельних цирконатів показало їх перспективність в цьому відношенні.

Наукове розуміння поведінки ТБП у процесі експлуатації за останнє десятиліття суттєво просунулось в результаті співпраці між промисловістю, державними лабораторіями та університетами. На жаль, такі спільні роботи сповільнилися, принаймні у Сполучених Штатах. Співпрацю потрібно продовжувати, тому що майбутні системи ТБП для застосування при більш високих температурах, швидше за все, будуть дуже складними, включатимуть багатофункціональні мультишари, що вимагає мультидисциплінарних зусиль. Майбутні дослідження ТБП включатимуть, на додаток до вдосконалення

хімічного складу і розвитку технологій нанесення, краще розуміння механізмів руйнування, прогнозування тривалості життя ТБП, більш ефективного використання датчиків, можливо вкраплених, і неруйнівних методів оцінки якості в процесі виробництва ТБП [110-112].

Поліпшення лабораторних випробувань компонентів, включаючи термомеханічні і термохімічні-механічні, що моделюють умови експлуатації двигунів, дозволять використовувати переваги ТБП у повному обсязі.

1.3. Конденсовані з парової фази композиційні матеріали та обладнання для їх отримання

Високошвидкісне електронно-променеве випаровування-конденсація EB-DVD, як новий прогресивний технологічний процес, знайшло широке застосування для осадження різних типів захисних покриттів на вироби, перш за все, на лопатки газових турбін. Як зазначалося вище, швидкість осадження парового потоку на підкладки різної конфігурації може досягати 150 мкм/хв. Тому викликає науковий і практичний інтерес застосування керованого на атомарному і молекулярному рівні зазначеного технологічного процесу для отримання масивних (відділених від підкладки) композиційних матеріалів. Перші системні дослідження в цьому напрямку були виконані А.В. Демчишиним [133]. Були досліджені структура і фізико-механічні властивості деяких чистих металів, металевих сплавів, оксидів, боридів та карбідів і показано, що властивості подібних матеріалів, осаджених при температурах вище 0,3 від температури плавлення металу або більш легкоплавкого компонента сплаву, близькі до властивостей аналогічних матеріалів, отриманих традиційними металургійними методами. Надалі була проведена серія робіт, присвячених конденсованим з парової фази композиційним матеріалам: дисперснозміцненим, мікрошаруватим, мікропористим [134-139]. Дослідження нових конденсованих з парової фази композиційних матеріалів тривають і в даний час [140-142].

Узагальнюючи отримані результати, необхідно зазначити, що дисперснозміцнені конденсовані з парової фази композиційні матеріали (конденсати) складаються з полікристалічної металевої або керамічної матриці з рівномірно розподіленими в усьому об'ємі дисперсними часточками другої фази [140]. Варіюючи температуру підкладки і швидкість осадження, можна в широких межах змінити середні розміри кристалітів матриці від декількох сотень мікрон до декількох сотень нанометрів, а розміри частинок зміцнюючої фази - від десятків нанометрів до декількох мікрон. В результаті впливу на морфологію, дисперсність і характер розподілу зміцнюючої фази можна отримати в дисперснозміцнених матеріалах поєднання властивостей, недосяжних в звичайних сплавах.

Використання в якості зміцнюючих фаз стабільних тугоплавких сполук, наприклад, оксидів, які не взаємодіють активно з матричним металом і не розчиняються в ньому аж до температури його плавлення, забезпечує збереження мікрогетерогенної будови і дислокаційної субструктури до передплавильних температур. Це дозволяє зберегти тривалу працездатність матеріалів до $(0,9-0,95) T_{пл}$.

У більшості випадків для отримання дисперснозміцнених матеріалів використовують методи порошкової металургії. При цьому компактні заготовки зазвичай формують без масштабних обмежень [143]. До теперішнього часу накопичений значний досвід по зміцненню стабільними дисперсними частинками практично всіх технічно важливих металів і окремих сплавів [144, 145]. Деякі дисперснозміцнені матеріали вийшли за рамки лабораторних розробок. Їх виробляють в промислових масштабах і успішно застосовують в конструкціях [143].

Конденсовані з парової фази композиційні матеріали NiCrAl-ZrO₂, NiCrAl-Al₂O₃ застосовуються в нових типах теплоізоляційних покриттів на лопатках газових турбін [146].

Одним з найбільш перспективних застосувань електронно-променевої технології є створення шаруватих матеріалів. Техніка випаровування і

конденсації в вакуумі відкриває практично необмежені можливості для отримання багат шарових матеріалів з будь-яким чергуванням шарів [141, 147]. Товсті вакуумні конденсати, що складаються з великої кількості різнорідних шарів є деяким різновидом шаруватих композиційних матеріалів з регулюючими в широких межах структурою і фізико-технологічними властивостями. Мікрошарові конденсати (МШК), як правило, являють собою полікристалічні агрегати, в яких середній розмір зерна D_3 в кожному шарі пропорційний товщині шару δ . У більшості випадків $D_3 \leq \delta$. Це основна відмінність мікрошаруватих від макрошаруватих (шаруватих) матеріалів, одержаних нетрадиційними методами обробки [141, 148]. Тому в мікрошаруватих конденсатах, змінюючи товщину шару, можна в широких межах регулювати розмір зерен і структурно-чутливі механічні властивості.

Техніка випаровування-конденсації дозволяє реалізувати два характерних підходи до формування структури мікрошаруватих конденсатів:

1. Здійснювати конденсацію при відносно низьких температурах і, як наслідок, отримувати конденсати з великою щільністю недосконалостей кристалічної решітки в межах кожного шару.
2. Отримувати макрошарові конденсати з досить рівноважною структурою осадженням при температурі вище $(0,4-0,5) T_{пл}$ найбільш легкоплавкого шару.

Деякі закономірності зміни структури і властивостей МШК, отриманих за першим варіантом, викладені в роботах Л.С. Палатника і його учнів та узагальнені в роботах [149-151]. У той же час структура та фізико-механічні характеристики МШК, виготовлені з використанням другого підходу, до теперішнього часу були практично не вивчені. Слід підкреслити, що вже перші експерименти з мікрошаруватими конденсатами продемонстрували можливість досягнення високої міцності.

Накопичені результати досліджень конденсатів підтверджують можливість регульованої зміни структури і властивостей цих матеріалів [148, 152, 153]. Можна очікувати, що мікрошаруваті конденсати з оптимальним поєднанням

різномірних шарів за рівнем фізико-механічних характеристик перевершать відповідні типи волокнистих композиційних матеріалів і евтектичних сплавів. Області можливого практичного застосування мікрошаруватих конденсованих матеріалів досить широкі. В першу чергу, це покриття спеціального призначення (теплозахисні, термобар'єрні) на лопатках газотурбінних двигунів. Як конструкційні матеріали вони можуть бути використані для тонкостінних виробів складного, наприклад, циліндричного, профілю, так званих, оболонкових виробів (лопаток ГТД, поліпшеної конструкції лазерних дзеркал великої потужності, дисків ГТД і т.п.).

Електронно-променева технологія може бути успішно використана для отримання спеціальних пористих матеріалів. Пористі проникні матеріали широко застосовуються в якості фільтрів для механічного очищення, підігріву рідин і газів, виборчої фільтрації, розділення і збагачення сплавів, аерації рідин і порошкоподібних матеріалів, проведення реакцій в киплячому шарі, охолодження високотемпературних конструкцій, а також в якості зволожувачів, звукоізоляторів і т.п.

Найбільш поширеними при виготовленні пористих матеріалів є методи порошкової металургії, що дозволяють отримувати заготовки із загальною пористістю до 90% і розмірами пор до 30 мкм [154-156]. Створення пористих матеріалів з програмованою пористістю, але з меншими розмірами пор, зустрічається з рядом непереборних технологічних труднощів, пов'язаних зі специфікою їх виготовлення [155]. У той же час необхідність в подібних матеріалах висока, наприклад, вони з успіхом могли бути використані для опріснення морської води, фракціонування харчових продуктів, зокрема молока, отримання спеціальних ультратонких фільтрів для очищення ракетного палива, каталізаторів і т.п. Значною мірою ця проблема може бути вирішена шляхом створення за допомогою парофазної технології гетерофазних композиційних матеріалів з прецизійно регульованим об'ємом і розміром пор. Проведені в останні роки системні дослідження конденсованих з парової фази композиційних матеріалів підтвердили можливість отримання композитів з

розмірами пор від 1 до 1,5 мкм і обсягом пор від 0,1 до 40% [142]. Слід зазначити, що, наприклад, в пористих матеріалах, але з технічно чистого титану з об'ємом пор до 30% вдається отримати міцність порівнянну з міцністю литого титану.

Незважаючи на численні дослідження і суттєві досягнення в галузі створення конденсованих з парової фази композиційних матеріалів, практично до 90-х років минулого століття не вдавалося використовувати останні в якості окремих (відділених від підкладки) конструкційних матеріалів або виробів. Існує багато причин гальмування застосування в промислових масштабах масивних конденсованих матеріалів. Серед них: складність управління парометалічними потоками, енергетичним станом конденсованих частинок, їх молекулярним складом, інтенсивністю просторового розподілу потоку. Відомо, що поширені випарники відкритого типу, включаючи квазізамкненого, навіть при постійній температурі характеризуються нестабільністю діаграми розподілу парового потоку у системі CuZrYMo. Радіаційне навантаження на поверхню росту плівок від цих джерел іноді можна порівняти з енергією конденсації парового потоку. Тому при їх використанні непросто отримати відтворювані плівкові структури з контрольованими параметрами [82]. Особливі труднощі виникають при великих швидкостях випаровування, коли в паровому потоці зазвичай присутні мікрокраплі, які сфероїдуються.

Сфероїди, утримуючись на поверхні кристалізації, викликають порушення фронту кристалізації і утворюють дефекти у вигляді стрижнів, які можуть пронизувати всю товщину конденсату або тільки її частину. Хімічний склад мікрокрапель неоднорідний. Безпористі сфероїди за результатами Оже - аналізу зламу, крім основних компонентів Cu і Mo, містять також цирконій, вуглець, кисень, азот. Пористі шлакоподібні мікрочастинки, крім вищезазначених компонентів, додатково містять фтор, хлор, кальцій.

Авторами [157] при використанні різних партій конденсованих композиційних матеріалів Cu – (0,06-0,1% мас.) Zr,Y – (8-12% мас.) Mo, отриманих у вигляді дискових заготовок діаметром 800 мм і товщиною від 1,5

і до 4,2 мм при температурі підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$ експериментально встановлено вплив закристалізованих в обсязі конденсату мікрокрапель на механічні властивості композитів (таблиця 1.2). Визначено, що присутність стрижнів в зламі супроводжується зниженням міцності і пластичності і тим більшим, чим значніші довжина, діаметр і кількість стрижнів в зламі. Стрижні, що утворюються на завершальних стадіях технологічного процесу практично не впливають на технологічні характеристики ККМ.

Таблиця 1.2

**Вплив розмірів стрижнів на механічні властивості конденсатів
(Cu-Zr-Y)-Mo**

№ зразка	Розмір стрижня, мм		Механічні властивості	
	d	l	σ_B , МПа	δ , %
17	0,415	1,00	602	0,00
24	0,46	0,63	628	0,95
18'	0,54	1,06	575	0,00
20'	0,25	1,14	634	0,30
22'	без	стрижнів	666	2,60
30'	без	стрижнів	686	2,10

Проведені раніше дослідження градієнтних конденсатів Cu-Y-Mo, отриманих на стаціонарній підкладці при температурі осадження $750 \pm 20^\circ\text{C}$ показали, що їх механічні властивості, опір втоми також істотно залежать від розмірів, форми, кількості та розподілу стрижнів в об'ємі матеріалу [158,159]. У всіх випадках дефекти знижують міцність і втомні характеристики ККМ. Холодна практична деформація не приводить до поліпшення вищезазначених характеристик [160].

Неоднорідність хімічного складу по товщині, неконтрольована зміна механічних характеристик в об'ємі, енергоємність технологічного процесу виробництва конденсованих з парової фази композиційних матеріалів

ускладнюють застосування останніх в конструкціях, що використовують значні знакозмінні навантаження, високі температури і т.д. Тому при створенні перших промислових технологій отримання масивних конденсатів конструкційного призначення розробники виходили з необхідності максимально нівелювати наслідки непрогнозованої зміни, насамперед, механічних властивостей. Аналіз перспективних напрямків застосування ККМ показав, що це можуть бути електричні контакти і електроди [157]. Незважаючи на існуючий великий вибір матеріалів для електричних контактів, проблема створення високонадійних електричних контактів ще не вирішена та й не може бути остаточно вирішена внаслідок вдосконалення конструкцій комутаційних апаратів, розширення областей їх використання та збільшення вимог до матеріалу контактів. Необхідність вирішення цих питань обумовлена також відсутністю вітчизняного срібла, що змушує шукати композити здатні замінити традиційні порошкові матеріали Ag-Ni, Ag-CdO, Ag-C, Ag-SnO₂ і ін., які використовуються в автоматичних вимикачах, контакторах, пускателях інших апаратах, які становлять значний клас комутаційних апаратів низького і середнього призначення.

Автором [157] розроблено науково-технологічні основи одержання ККМ в системі (Cu-Zr-Y)-Mo. Проведено широку промислову апробацію електричних контактів з композиційних матеріалів на основі псевдосплавів міді й молібдену, малолегованих Zr і Y (МДК-3). Розроблено технічні умови на виготовлення контактів для використання в низьковольтних комутаційних апаратах [161, 162]. Дослідження, спрямовані на створення нових конденсованих матеріалів для електричних контактів, продовжені в роботах [163- 164].

В роботі [163] вперше були вивчені структура, фізико-хімічні властивості конденсованих матеріалів Cu-Mo і Cu-W в широкому інтервалі концентрацій тугоплавких фаз (до 47 і 55% мас.) відповідно. В результаті проведених досліджень запропоновано оптимальний склад композитів Cu - (7-8% мас.) Mo і Cu - (52-54% мас.) W для контактів дугогасильних камер.

Базуючись на результатах досліджень, виконаних в 1995-2012 р.р., в роботі [165] проведено комплексне узагальнення структури, корозійної стійкості та фізико-механічних властивостей ККМ на основі міді та молібдену. Автором запропоновано фізико-хімічні принципи конструювання ККМ, що дозволили здійснити перехід від лабораторних досліджень до їх промислового використання. Досліджено структуру, фазовий склад, механічні властивості, корозійну стійкість композиційних матеріалів: Cu-Al, Cu-Mo, Cu-W, Cu-Cr, (Cu-Zr-Y)-Mo, (Cu-Zr-Y-Cr)-Mo в інтервалі концентрацій другої фази від 0 до 5% мас. Внаслідок високих швидкостей осадження міді і молібдену відповідно 50-60 мкм / хв і 10-12 мкм / хв на підкладці нагрітій до температури $700 \pm 30^\circ\text{C}$ в ККМ Co-W, Cu-Mo і Cu-Cr утворюються пересичені тверді розчини на субмікронних рівнях, що призводить в результаті їх розпаду до утворення шаруватої структури.

Випаровування міді через ванну-посередник зі сплаву (Cu-Zr-Y) сприяє збільшенню швидкості випаровування міді в 2-3 рази і підвищенню корозійної стійкості композитів (Cu - до 0,1% мас. Zr-Y)-Mo. Вперше доведено, що, незважаючи на високу температуру осадження $700 \pm 30^\circ\text{C}$, ККМ Cu – (0,1% мас.) Zr-Y – (0,3% мас.) Cr - (8-12% мас.) Mo являють собою об'ємні нанокристалічні системи [165, 166]. Створено електронне промислове обладнання (установка L-5) для виробництва масових конденсованих матеріалів на основі міді, молібдену, вольфраму, використовуваних в якості контактних майданчиків при виробництві контактів продуктивністю до 12 тонн на рік [165, 167].

1.4. Шляхи вдосконалення обладнання для створення передових електронно-променевих технологій отримання матеріалів і покриттів

В даний час електронно-променеві технології включають цілий ряд інших специфічних напрямків, таких як: електронно-променеве зварювання, осадження покриттів, лазерна обробка (отримання отворів, перфорація,

фрезерування та ін.), зонне очищення, локальне плавлення установками для термічної обробки, хімічні електронно-променеві процеси (вулканізація, полімеризація, стерилізація та ін.). Области застосування електронно-променевої технології безперервно розширюються. Швидкість подібного розширення пов'язана з вдосконаленням відповідного електронно-променевого обладнання, створенням високопродуктивних, простих в обслуговуванні вакуумних насосів, розробкою сучасного програмного забезпечення, що дозволяє вести технологічні процеси в автоматичному режимі.

Розглянуті вище сучасні електронно-променеві технології плавки металів і сплавів, осадження покриттів, отримання з парової фази композиційних матеріалів вказують на істотні досягнення в цих напрямках:

- Розроблено спеціалізоване електронно-променеве обладнання для отримання крупно-тоннажних зливків (діаметром до 1 метра і довжиною до 5 метрів) безпосередньо з титанової губки і відходів титану.
- Проводяться інтенсивні дослідження по створенню електронно-променевих технологій отримання складнолегованих сплавів на основі титану, включаючи інтерметаліди.
- Підтверджено доцільність використання електронно-променевої плавки для переробки відходів жароміцних сплавів.
- Міжнародним центром електронно-променевих технологій ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ створені спеціалізовані дослідно-промислові (дво- і три-камерні) установки УЭ-205, УЭ-207S, УЭ-207П для осадження двошарових і градієнтних термобар'єрних покриттів на лопатки турбін.

У більшості випадків у промислових і дослідно-промислових електронно-променевих установках для плавки металів і сплавів, осадження покриттів, отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів використовуються плоскопроменеві прямонакальні електронно-променеві гармати з вольфрамовим катодом.

В останніх розробках НПП «Елтехмаш» за участі автора даної роботи для комплектації промислових електронно-променевих установок нового

покоління: плавильної - L-4, осадження захисних покриттів - L-8, L-8.2, універсальної для плавки, осадження покриттів, отримання ККМ використовують газорозрядні гармати ВТР-100 [168] (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3

Порівняльні характеристики електронних гармат ПЭ-103 и ВТР-100

Характеристики	 Термокатодна ПЭ-103	 Газорозрядна ВТР-100
Спосіб отримання електронної емісії	прямокальний катод	бомбардування катоду іонами газу (водню), який напускають в гармату
Геометрія катоду	Лінійний 100x3x0,6	циліндричний D90x30
Матеріал катоду	W	Al
Прискорююча напруга	20 кВ (Одне джерело живлення на всі гармати)	30 кВ (Окреме джерело живлення на кожен гармату)
Фокусуєча система	електростатична (Необхідна юстировка, немає можливості регулювання діаметра плями)	електромагнітна (Діаметр плями регулюється струмом двох лінз)
Діаметр фокальної плями в фокусі, мм	≥ 30	≥ 5
Ресурс катоду, год	≤ 50	≤ 1000 профілактична чистка катода через 100-200 годин
Робочий тиск, Па	$\leq 10^{-2}$	$\leq 5 \times 10^{-1}$

<p>Типові несправності, які погіршують фокусування променя</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) недостатня юстировка або застосування деталей, виготовлених з перевищенням допусків; 2) неочищені вручну нашарування MeCrAlY на фокуруючому електроді - потрібна заміна або відновлення деталей і юстирування гармати (нашарування MeCrAlY вручну практично не очищуються); 3) провисання катоду через перегрів і ослаблення струмопідводячих пружин - потрібна заміна пружин і юстировка гармати; 4) спікання або ослаблення різьбових з'єднань в катодній голівці через термоцикли - потрібно юстировка гармати; 5) оплавлення анодної накладки через дугові пробої при погіршенні вакууму або провисанні катоду - потрібна заміна накладки і юстировка гармати; 6) відкладення магнітних матеріалів (Co, Ni) на проміневоді; 7) катод поганої якості; 8) намагнічування деталей катодного вузла магнітним полем струму розжарення 	<p>Зміна геометрії катоду через бомбардування іонами при тривалій експлуатації</p>
--	--	--

<p>Необхідні витратні матеріали та запасні частини в умовах промислової експлуатації</p> <ul style="list-style-type: none"> - катоди; - стислий водень 	<ul style="list-style-type: none"> - катоди; - катодні головки в зборі або окремі деталі (молібденові пружини, фокусуючі електроди, струмопідводи і ін.); - анодні накладки; - спеціальне кріплення з немагнітної сталі; - опорні ізолятори 	<ul style="list-style-type: none"> – катоди; – стислий водень (~1 балон 40л / 6 міс.)
--	--	---

У таблиці наведено порівняльні характеристики деяких електронно-променевих гармат, що застосовуються для плавки і випаровування металів і сплавів. Аналіз представлених в таблиці даних свідчить про безсумнівні переваги газорозрядних гармат. Ресурс роботи гармат ВТР в 20 разів вище в порівнянні з термокатодними; стабільна робота при вакуумі нижче 10^{-2} Па, можливість регулювання фокальної плями і т.д. Безперечні переваги гармат ВТР вказують на перспективність їх застосування для комплектації електронно-променевого обладнання нового покоління.

Досягнення в області проектування і виготовлення промислового обладнання для осадження захисних покриттів менш значні. Докладний аналіз конструкторських розробок в цьому напрямку виконано в [120]. У таблиці 1.4 наведені порівняльні характеристики типових лабораторних дослідно-промислових і промислових електронно-променевих установок, які використовуються для осадження вакуумних покриттів, а також коротко відзначені переваги і недоліки зазначених установок L1 і L1S, які є модернізованими варіантами установки УЭ-187.

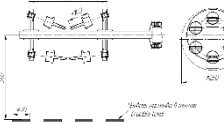
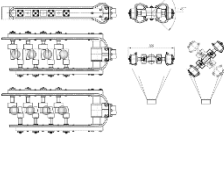
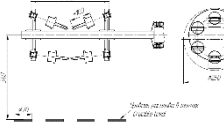
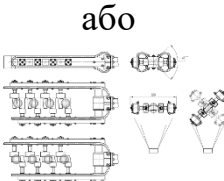
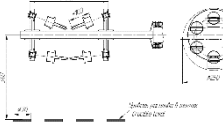
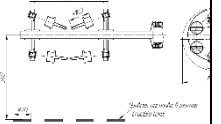
Таблиця 1.4

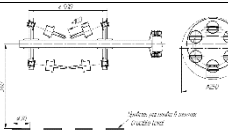
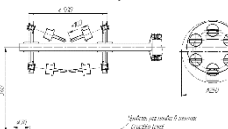
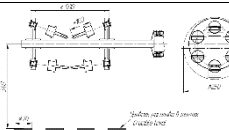
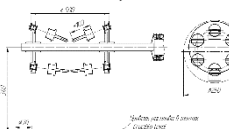
Порівняльні характеристики електронно-променевих установок

Характеристики установок	L8	L1	L1S	УЭ-207S
Кількість	4		4	3

тиглів	4			
	<p>Використання 3-х тигельного випарника в установці УЭ-207S не дозволяє за один технологічний цикл наносити тришарові захисні покриття: з внутрішнім металевим демпфіруючим шаром, проміжним металевим жаростійким шаром і зовнішнім керамічним шаром.</p> <p>Досвід останніх 10 років показав, що градієнтні функціональні покриття, які можна наносити за допомогою оснащення установки УЭ-207S механізмом карусельного типу не знайшли застосування через неможливість відтворення їх функціональних характеристик.</p> <p>Крім того, наявність карбідного прошарку на кордоні основа лопатки - зовнішній жаростійкий прошарок (неминучий при формуванні подібних покриттів) призводить до утворення евтектики в системі нікель - карбід при температурах 980 - 1050 ° С і, як результат, неминуче руйнування теплозахисного покриття в цілому.</p>			
Максимальний розмір поверхні конденсації	500	500	500	300
Кількість електроних гармат для: – випаровування – нагріва	4 2	4 2	4 2	2 2
Можливість нанесення покриттів із 3-х тиглів одночасно	+	+	+	–
Тип електроних гармат	газорозрядні (аксиальні)	термокатодні (з плоским катодом)	термокатодні (з плоским катодом)	Термокатодні (з плоским катодом)

		+ покращена конструкція катодної головки	+ покращена конструкція катодної головки	
Можливість регулювання діаметра фокальної плями	+	-	-	-
Стабільність форми електрон ного пучка	+	-	-	-
Ресурс катода, год	до 1000	до 50	до 50	до 50
Можливість роботи в умовах поганого вакууму (важливо при нанесенні керамічних покриттів)	+	-	-	-
Запасні частини для електронних гармат в умовах промислової експлуатації	Алюмінієві католи; Робочий газ (H ₂) (~ 40л / 6 міс.)	- католи; - катодні головки в зборі або окремі деталі (молібденові пружини, фокусуючі електроди, струмопідво ди і ін.); - анодні накладки; - спеціальне кріплення з немагнітної сталі;	- католи; - катодні головки в зборі або окремі деталі (молібденові пружини, фокусуючі електроди, струмопідво ди і ін.); - анодні накладки; - спеціальне кріплення з немагнітної сталі;	- католи; - катодні головки в зборі або окремі деталі (молібде нові пружини, фокусуючі електроди, струмопідв оди і ін.); - анодні накладки; - спеціаль не кріплен ня з немаг

		- опорні ізолятори - і ін.	- опорні ізолятори - і ін.	нітної сталі; - опорні ізолятори - і ін.
Можливість використовувати експериментальну технологію іонного очищення в наступних режимах:				
- «холодна» очистка тліючим розрядом (напруга на касеті до 2 кВ)	+	+	-	-
- очистка за допомогою бомбардування іонами металу з попереднім нагріванням і нанесенням підшару	+	+	-	-
Тип оснастки, що застосовується для лопаток	 <p>з іонною очисткою або без неї</p> <p>або</p> 	 <p>з іонною очисткою або без неї</p> <p>або</p> 		

	без іонної очистки	без іонної очистки		
Спосіб вимірювання температури	 термопари (іонна очистка виключаєть ся)  2 пирометра (якщо з іонною очисткою)	 термопари (іонна очистка виключаєть ся)  2 пирометра (якщо з іонною очисткою)	термопари	термопари
Наявність вагового датчика	+	+	-	-

У конструкції наведених установок використані плоскопроменеві гармати П-103, П-112, розроблені в 70-х роках минулого століття. Зміна геометрії катода під час технологічного процесу призводить до його нестабільності. Тому досить складно отримати відтворювані характеристики покриттів. Установки УЭ-207 комплектуються сучасним вакуумним обладнанням і системами управління для генерації електронного пучка, але в них також використовуються плоскопроменеві гармати.

Установки серії L-8 є обладнанням нового покоління. Їх конструктивні особливості й технологічні можливості розглянуті в розділі 3. Наведений вище аналіз електронно-променевого устаткування для плавки, випаровування і отримання ККМ вказує на найбільш ефективні шляхи його вдосконалення.

1. Застосування сучасних електронно-променевих гармат, які забезпечують стабільність фокальної плями при тривалих умовах експлуатації.
2. Застосування сучасних високочастотних джерел живлення, що забезпечують стабільність високої напруги при веденні технологічного процесу.
3. Застосування в установках для осадження покриттів датчиків контролю товщини захисного шару і температури виробів, що покриваються.
4. Використання при випаровуванні різних типів металевих сплавів спеціальних ванн-посередників, які підвищують швидкість випаровування і зменшують мікрокрапельні перенесення в паровому потоці.
5. Розробка і використання систем контролю рівня рідкометалічної ванни, що забезпечує стабільність форми парового потоку і, як результат, товщини осадженого шару на поверхні виробів, що покриваються.
6. Максимальна автоматизація технологічних процесів плавки і випаровування дозволяє отримувати відтворювану структуру в зливках, покриттях і ККМ.

1.5. Мета та завдання досліджень

Аналіз сучасного стану розвитку електронно-променевих технологій плавки металів і сплавів, осадження покриттів, отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів свідчить про значні резерви у створенні нових композитів. Тому мета і завдання досліджень полягають в створенні нових матеріалів методами електронно-променевої плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації.

1. Для отримання нових термобар'єрних покриттів на сьогодні використовується двухстадійна технологія (ВІП+ ЕПП). Використання ВІП практично завжди призводить до забруднення вказаних сплавів оксидами, які присутні в матеріалі керамічного тигля. Тому виключення з технологічного циклу ВІП приведе до підвищення якості виплавляємих зливок і в кінцевому підсумку покриттів з них.

2. Порошки із сплаві Ni(Co)CrAlY широко застосовуються при нанесенні різних типів жаростійких покриттів, як правило, вміст алюмінію в подібних порошках не перевищує 8 % мас. При отриманні вказаних порошків з більшою концентрацією алюмінію методами атомізації або помелу в млинах різного типу спостерігається їх інтенсивне окиснення, що суттєво знижує якість. Тому отримання якісних складнолегованих порошків з підвищеним вмістом алюмінію до 3-14 % мас., за новою технологією, що суттєво підвищить жаростійкість, є одним із завдань подальших досліджень.
3. Принциповим моментом для підвищення якості протезування є створення нових сплавів медичного призначення із безпечних для організму людей компонентів. Використання методу ЕПП з урахуванням їх унікальних особливостей відкриває можливості отримання подібних високочистих сплавів.
4. На провідних українських підприємствах авіаційної галузі «Мотор-Січ», «Зоря Машпроект», ЗМКБ «Прогрес» знайшли широке застосування трубчаті катоди їх сплавів NiCrAlY при нанесенні жаростійких покриттів за допомогою іонно-плазмового розпилення. Підвищення якості катодів і відмова від їх експорту з РФ є важливою складовою посилення конкурентної спроможності і експортних можливостей вказаних підприємств при використанні трубчатих катодів вітчизняного виробництва.
5. Електронно-променева пилвка є практично незамінним інструментом для переробки різного типу металевих відходів, в першу чергу, відходів дорогих складнолегованих жароміцних і жаростійких сплавів. Тому застосування ЕПП для переробки відходів належить також до завдань, які вирішується в даній роботі. Розробка вітчизняних технологій рафінування вказаних матеріалів дозволить економити вихідні компоненти: никель, хром, ванадій, молібден, вольфрам, ітрій, реній,

кобальт, які входять до складу зазначених сплавів і їх промислове виробництво відсутнє в Україні.

6. Важливим фактором при виплавці жаростійких і жароміцних сплавів є використання лігатур. Метод ЕПП має великі перспективи для створення подібних технологій отримання лігатур.
7. Отримання високочистих сплавів, які використовуються в якості затравок для вирощування монокристалічних лопаток, є ще одним із перспективних напрямків використання ЕПП.
8. Розробка нових конденсованих з парової фази композиційних матеріалів для електричних контактів і електродів з підвищеними експлуатаційними характеристиками дозволить в значній мірі відмовитися від закупівлі срібла.
9. Реалізація вищезазначених цілей неможлива без конструювання та виготовлення новітнього електронно-променевого обладнання.

Розділ 2

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ, СТРУКТУРИ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТРИМАНИХ КОМПОЗИТІВ

2.1. Вихідні матеріали для отримання експериментальних зразків сплавів, конденсованих з парової фази композиційних матеріалів та покриттів

Виплавку експериментальних сплавів для досліджень проводили відповідно до ТУ [31] з використанням наступних марок матеріалів: кобальт К0, К1, К1А, К2 (ГОСТ 123) або кобальт, що імпортується з Канади у вигляді гранул діаметром 6 мм та з Китаю у вигляді пластин розмірами 50x50x0,5-3 мм з чистотою не нижче 99,9% мас.; нікель Н0, Н1, Н1у, Н2 (ГОСТ 849); хром металічний Х99А, Х99Б, Х98,5 (ГОСТ 5905); алюміній первинний А99, А97, А85 (ГОСТ 11070); ітрій металічний ИтМ1, ИтМ2, ИтМ3 (ТУ 48-4-28); кремній КР00, КР1, КР2 (ГОСТ 2169); цирконій металічний відповідно до ТУ 95.46-82 ТУ 95.136.83; титан відповідно до ГОСТ 19807; ніобій НБШ1.

Для виплавки спеціальних сплавів на основі заліза, імпортованих в КНР, використовували армко-залізо чистотою не нижче 99,5 % мас., а також залізо, яке постачали з КНР з чистотою 99,99% мас. При осадженні масивних (Ø 800 мм, товщина 0,5-5 мм) конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді, які відділялися від підкладки, використовували мідь марок М0, М1, М» (ГОСТ 859-78); молібден – МЧВП (ТУ 48-19-247-87); хром ВХ1 (ГОСТ 5905-67); фторид кальцію відповідно до ГОСТ 7167-77. Лігатури Ni-Y, Al-Mo, Hf-Ni, V-Al, Zr-Ti, Nb-Ti виплавляли із давальницької сировини, склад якої наведений в розділі 5.2 даної роботи.

Для осадження зовнішнього керамічного шару двошарового теплозахисного покриття метал/кераміка використовували концентрат РЗЕ на

основі церію складу, % мас.: CeO_2 – 62,4, La_2O_3 – 13,5, Nd_2O_3 – 10,9, Pr_6O_{11} – 9,9, Sm_2O_3 – 0,92, Gd_2O_3 – 1,2, Eu_2O_3 – 0,24, ZrO_2 – 2,66, Al_2O_3 – 1,2, SiO_2 – 1,7 (сумарний вміст інших оксидів (ЛК)1,38); порошок діоксиду цирконію моноклінної модифікації (M-ZrO₂) марки ЦРО1 (КНР).

Для виготовлення керамічних штабиків (мішеней), які використовуються для випаровування, готували шихту складу, % мас.: 85 – M-ZrO₂, 15 – ЛК. Змішування компонентів шихти проводили в шаровому млині. Для грануляції порошку використовували 5% водний розчин полівинілового спирту (ПВС). Формування заготовок проводили методом одновісного двостадійного пресування в сталевих пресформах при тиску пресування 50 МПа на гідравлічному пресі П-125.

Спикання заготовок проводили в муфельній печі з силітовими нагрівачами на повітрі в режимі повільного підйому температури. Витримка при температурі спикання - 2 години. Щільність спечених мішеней 3,0-4,0 г / см³, лінійна усадка 1-2%. Готові мішені мали розмір (мм): діаметр 70, висота - 60.

2.2. Електронно-променево обладнання для одержання дослідних партій сплавів, композиційних матеріалів і покриттів та технології їх отримання

В таблиці 2.1 наведені технічні характеристики електронно-променевого обладнання для отримання експериментальних партій досліджуваних матеріалів і покриттів методами плавки та високошвидкісного випаровування-конденсації.

Таблиця 2.1

Технологічні параметри установок УЭ-174, УЭ-189, УЭ-159

Параметр	Установка УЭ-189	Установка УЭ-174	Установка УЭ-159
1. Призначення	Отримання композиційних	Електронно-	Нанесення захисних

	матеріалів з парової фази (ЕВ PVD)	променева плавка	покриттів (ЕВ PVD)
2. Встановлена потужність, кВт	330	280	270
3. Тип електронних гармат	термокатодні (ПЭ-104, ПЭ-112)	термокатодні (ПЭ-156)	термокатодні (ПЭ-103, ПЭ- 112)
4. Прискарююча напруга, кВ	20	20	20
5. Кількість і максимальна потужність електрон них гармат, n x кВт			
- для випаровування матеріалів з тиглів	3 x 100	–	3 x 60
- для нагріву деталей	2 x 40	–	2 x 40
- для переплаву	–	4 x 60	–
6. Ступінь вакууму в робочій камері, Па	$6 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-2}$
7. Кількість тиглів /кристалізаторів/	3	1	3
8. Максимальний розмір зливків, що випаровуються, мм			
- діаметр	100	–	70
- довжина	400	–	400

9. Максимальний розмір заготовок, що переплавляються, мм			
- діаметр, переріз	—	200 x 200	—
- довжина	—	1000	—
10. Максимальний розмір зливків, що виплавляються мм			
- діаметр, переріз	—	160 x 130	—
- довжина	—	1900	—
11. Максимальний розмір поверхонь конденсації, мм			
- прямокутної плоскої	550 x 550	—	200 x 200
- круглої плоскої	ø 800	—	ø 200
- циліндричної			
- діаметр	—	—	180
- довжина	—	—	300
12. Вантажопід'ємність горизонтального штока, кг	—	—	30
13. Вантажопід'ємність вертикального штоку, кг	100	—	—
14. Площа, яку займає установка, м ²	45	40	70

Для плавки складнолегованих сплавів на основі нікелю, кобальту, титану та переробки відходів жаростійких сплавів використовували електронно-променеву установку УЭ-174, розроблену в інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона і модернізовану на НВП «Елтехмаш» (м. Вінниця, Україна) (табл. 2.1). Загальний вигляд установки (а) і технологічна схема (б) наведені на рис. 2.1.

Установка дає можливість отримувати зливки діаметром 60-138 мм, сляби максимального розміру 160x130 і загальною довжиною до 1900 мм. Технологічні особливості отримання злиwkів досліджуваних матеріалів, порошків і виробів з них описані в роботах [21, 23, 31]. Усі зливки отримували з використанням технологічної схеми-плавки через проміжну ємність (рис. 2.1, б). Порошки сплавів CoCrAlYSi фракції 40-100 мкм отримували механічним подрібненням злиwkів за методикою описаною в [31].

Формування трубчатих заготовок із сплавів CoCrAlY, які використовуються в якості катодів для іонно-плазмового нанесення покриттів на установках МАП [86, 87] здійснювали за технологією описаною в роботах [21, 23]. Заготовки підлягали механічній обробці до розмірів відповідно до вимог Замовника.

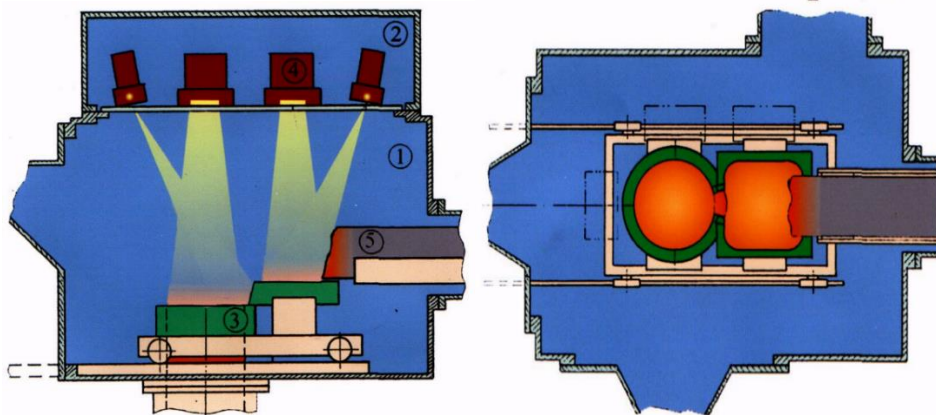
Плавку лігатур систем Ni-Y, Al-Mo, Hf-Ni, V-Al, Zr-Ti, Nb-Ti проводили на установці L4.

Високочисті сплави на основі заліза і нікелю: Fe-Al, Fe-Co-Al-Ti-Cr, Ni-W, які використовуються в якості затравок при вирощуванні лопаток монокристалічного типу також виплавлялися на установці L4.

Нові конденсовані із парової фази композиційні матеріали на основі міді і молібдену систем: (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ і (Cu-Zr-Y-Nb-C)-Mo-CuO-MoO₃ для розривних і ковзних контактів отримували на установці УЭ-189 конструкції НВП «Елтехмаш». Конструкція обладнання і технологія отримання псевдосплавів на основі міді і молібдену докладно описані в роботах [21, 113, 157, 167], а також в розділі 6.3 даної роботи.



а



б

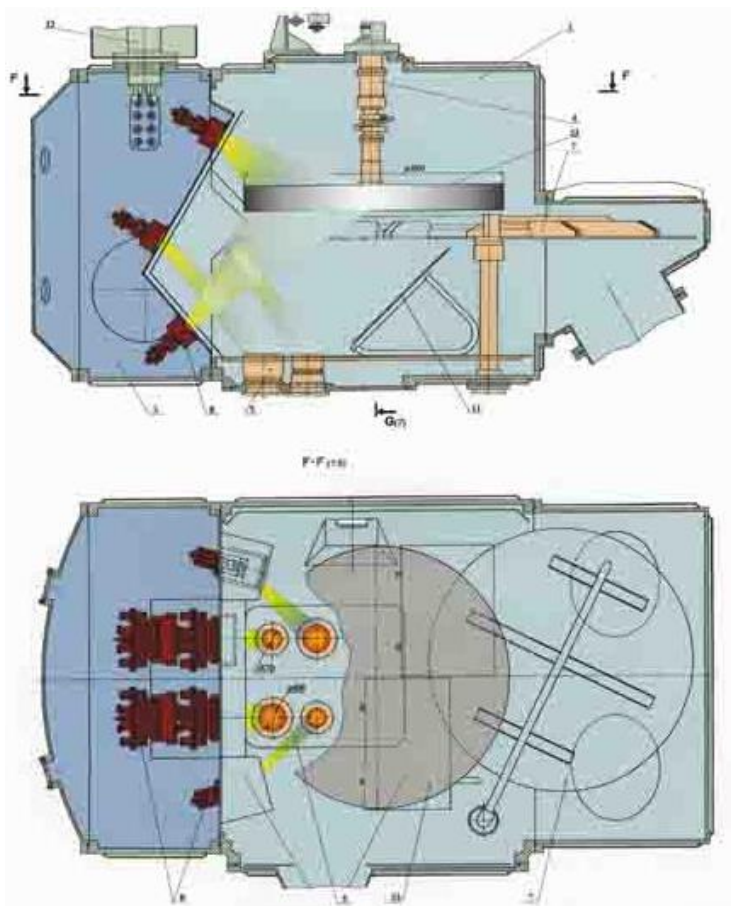
Рис. 2.1. Загальний вигляд установки УЭ-174 для плавки металів і сплавів (а) і технологічна схема з використанням проміжної ємкості (б)

Загальний вигляд установки для отримання конденсованих із парової фази композиційних матеріалів на основі міді і молібдену, а також технологічна схема одержання масивних конденсатів наведені на рис. 2.2, а, б.

Нові композити на основі міді і молібдену осаджені методом високошвидкісного випаровування-конденсації являють собою листові заготовки діаметром 800 мм і товщиною 0,5-5 мм. Технологія їх отримання докладно викладено в 6.2 розділі даної роботи.



а



б

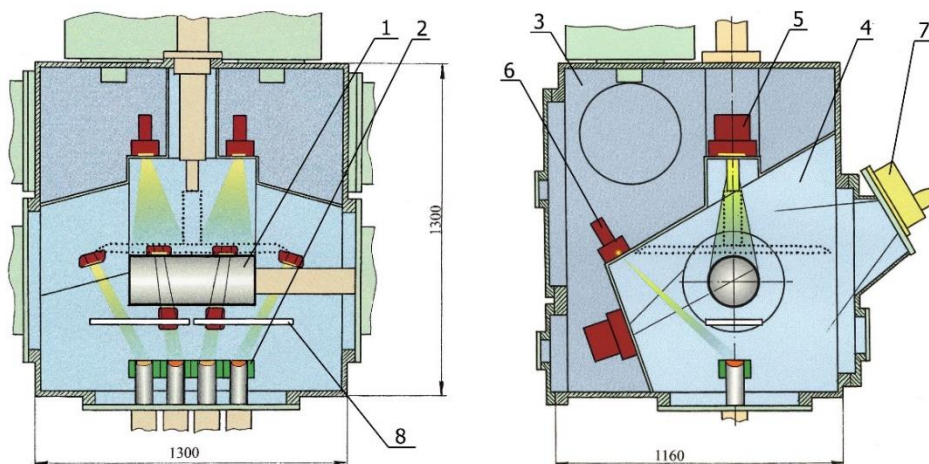
Рис. 2.2. Загальний вигляд установки УЭ-189 для отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (а) і технологічна схема отримання композитів (б)

Осадження двошарових термобар'єрних покриттів з новим типом кераміки здійснюється за один технологічний цикл на установці УЭ-159. В якості внутрішнього жаростійкого підшару використовували сплав МЗП 6 [31]. Загальний вигляд установки і технологічна схема осадження покриття наведені на рис. 2.3.

Наявність чотирьох прохідних мідних водоохолоджуваних тиглів для випаровування металічної і керамічної складових, а також двох перезавантажувальних (шлюзових) камер дозволяють отримувати рівномірні покриття по периметру поверхні лопаток при повному забезпеченні вакуумної гігієни, що сприяє отриманню високої якості захисних шарів.



а



б

Рис. 2.3. Загальний вигляд установки УЭ-159 (а) і технологічна схема осадження двошарового покриття метал/кераміка (б)

2.3. Методи дослідження структури, фракційного, хімічного і фазового складу та механічних характеристик отриманих матеріалів

Хімічний аналіз по довжині і діаметру отриманих зливків (не менше 5 замірів) проводили на мультіелементному експресаналізаторі сплавів «ЕКСПЕРТ 31» енергодисперсійно-рентгенофлуоресцентний аналіз (ЕДРФА). За таким самим методом проводили аналіз слябів CoCrAlYSi , які використовуються при виготовленні відповідних порошків, різних лігатур і керамічних матеріалів зовнішнього шару термобар'єрних покриттів. Додатково усереднений хімічний аналіз сипучих матеріалів (металічних і керамічних порошків) визначали хіміко-аналітичними методами [78, 88, 133].

Мікроструктуру матеріалів вивчали методами оптичної і скануючої електронної мікроскопії. Для досліджень використовували оптичний мікроскоп МБС, Неофот 2, растрові мікроскопи РЕМ 200, Cam Scan 4, і мікрозонд Superprobe-733. Рентгенографічні дослідження проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-5.

Фазовий склад поверхні матеріалів контролювали методом рентгівського фазового аналізу, який проводили шляхом прямого розрахунку інтенсивності рефлексів фаз з визначенням інтенсивності ліній, які аналізуються.

При комп'юторному аналізі дифрактограм використовували програму Powder Cell, яка при аналізі забезпечує використання методу Рітвільда [169]. Твердість металічних матеріалів визначали методом Вікерса. Фракційний склад порошків визначали ситовим методом [170].

Розділ 3

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ, ТРУБЧАТИХ КАТОДІВ З НИХ ТА ПОРОШКІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМ $\text{Ni}(\text{Co})\text{CrAlY}$, CoCrAlYSi , ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

3.1. Структура, хімічний, фазовий склад та механічні властивості сплавів NiCrAlY , CoCrAlY , CoCrAlYSi

Одним з найбільш напружених вузлів сучасних газотурбінних двигунів (ГТД) є газова турбіна. Температура газу перед турбіною зростає до 2000 К і більш. Суттєве зменшення розмірів камери згоряння палива перед турбіною, скорочення часу набору і скидання оборотів веде до значного збільшення напруженості лопаток газових турбін і зниження їх довговічності. В процесі експлуатації спостерігається пошкодження поверхні шарів від газової корозії, а також від термічних і механічних циклічних навантажень. Тому актуальною є задача розробки високоефективних методів збільшення довговічності лопаток газових турбін шляхом створення нових систем захисту від хімічного і технологічного руйнування поверхневих шарів.

Надійна робота ГТД можлива тільки при застосуванні матеріалів з високим рівнем службових характеристик і надійних захисних покриттів.

Високолеговані сплави на основі Ni, Co або їх сумішей, що містять до 25% мас. Cr, 12-14% мас. Al, характеризуються обмеженою рухливістю компонентів, що і визначає їх широке застосування в якості високотемпературних захисних покриттів.

Введення ітрію в покриття із сплавів $\text{Ni}(\text{Co})\text{CrAl}$ от 0,3 до 1 % мас. суттєво підвищує захисні функції складної оксидної плівки, яка утворюється в процесі експлуатації виробів із даними покриттями. Детальний аналіз структури,

фазового складу, службових характеристик на основі зазначених сплавів, осаджених на виробках різними методами наведено в роботах [26 -29].

Метод високошвидкісного випаровування-конденсації є найбільш перспективним для осадження термобар'єрних покриттів (ТВС), в яких в якості внутрішнього жароміцного підшару використовують сплави Ni(Co)CrAlY, а зовнішнього кераміку, найчастіше на основі $ZrO_2 - Y_2O_3$ (YSZ) [21, 22, 91, 109]. Термобар'єрні покриття для авіаційних двигунів в більшості випадків наносяться за технологією EB / PVD [171-174].

До останнього часу сплави Ni(Co)CrAlY для осадження жаростійких покриттів і формування внутрішнього жаростійкого підшару ТВС методом високошвидкісного електронно-променевого випаровування-конденсації отримували з використанням дуплекс-процесу: первинна вакуумно-індукційна плавка (ВІП) відповідної шихти; вторинний електронно-променевий переплав (ЕПП) заготовки після ВІП [30]. Отримані зливки діаметром 70-74 мм і довжиною до 250 мм точили (шліфували) до отримання чистового діаметра 68,5 мм і використовували для нанесення покриттів в лабораторних, дослідно-промислових і промислових електронно-променевих установках [21,23, 26, 115, 118, 119, 127, 130, 131].

Багаторічний досвід використання злиwkів для нанесення покриттів, виготовлених за вищевказаною технології дозволив виявити ряд істотних недоліків, основними з яких були підвищений вміст газів (O_2 , N_2) і неметалічних включень, що забруднюють заготовки ВІП внаслідок взаємодії рідкого металу з матеріалом керамічного тигля. Їх присутність в використовуваних заготовках, а також в зливках після ЕПП призводило до неконтрольованого вибухового викиду рідкого металу і твердих неметалевих включень на поверхню виробів, які покриваються, і, як результат, суттєвому підвищенню браку (від 10 до 20%).

У зв'язку з цим виникла гостра необхідність розробки нової промислової технології одержання жаростійких сплавів, що забезпечують мінімальний вміст в них газів і неметалевих включень, дослідженню їх структури, хімічного і фазового складу, а також жаростійких покриттів, осаджених з використанням

зазначених матеріалів, аналізу відмінностей між структурою і складом матеріалів, що випаровуються, і покриттів з них. Це стало можливим завдяки створенню за участю автора промислової електронно-променевої установки L-4 нового покоління для плавки металів і сплавів, що дозволяє виключити з технологічного циклу виробництва зливків ВПІ [175]. Детальний аналіз конструкції, параметри і технологічні можливості установки L-4 наведено в розділі 3.2.

Промислове виробництво зливків (слябів) жаростійких сплавів різного хімічного складу здійснюється відповідно до ТУ У [31].

Вихідну перемішану шихту з урахуванням угару легколетких компонентів (Cr, Al) завантажували в прямокутний глухий мідний водоохолоджуваній тигель (проміжну ємність), де формували сляб розміром 25x25x (40-50) мм. Після отримання необхідної кількості слябів їх завантажували в бічний механізм установки, повторно переплавляли в проміжній ємності, здійснюючи порційний злив металу та його перемішування, а потім також порційно рідкий метал зливали в мідний водоохолоджуваній тигель діаметром 70 мм.

Витягування зливка синхронізували зі швидкістю подачі рідкого металу. Чорнові заготовки зливків $\varnothing 70$ мм і довжиною 220-240 мм піддавали механічній обробці і наступному хімічному аналізу поверхні нижньої, середньої і верхньої частини на аналізаторі «EXPERT 3L» (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Хімічний склад сплавів NiCrAlY і CoCrAlY після електронно-променевого переплаву

Сплав	Зливок (середина)					
	Ni	Cr	Al	Y	Fe	
NiCrAlY						
МЗП 6	66,541 $\pm 0,131$	19,7 $\pm 0,071$	13,107 $\pm 0,152$	0,525 $\pm 0,005$	0,124 $\pm 0,008$	
Сплав	Зливок (середина)					
	Co	Cr	Al	Y	Ni	Fe
CoCrAlY						

	66,518	20,989	12,013	0,396	0,043	0,041
	$\pm 0,122$	$\pm 0,067$	$\pm 0,141$	$\pm 0,005$	$\pm 0,07$	$\pm 0,011$

продовження

Сплав	Зливоч (верх)					
CoCrAlY	Co	Cr	Al	Y	Ni	Fe
	65,51	22,419	11,33	0,604	–	0,030
	$\pm 0,118$	$\pm 0,069$	$\pm 0,136$	$\pm 0,006$		$\pm 0,011$

продовження

Сплав	Зливоч (низ)					
CoCrAlY	Co	Cr	Al	Y	Ni	Fe
МЗП 1	65,82	22,294	11,353	0,505	–	0,028
	$\pm 0,117$	$\pm 0,068$	$\pm 0,136$	$\pm 0,006$		$\pm 0,011$

З отриманих кондиційних зливків готували зразки для проведення досліджень. Аналіз зливків сплавів Ni(Co)CrAlY, отриманих ЕПП показав, що хімічний склад отриманих зливків (табл. 3.1) відповідає ТУ (МЗП 1, МЗП 6) [30, 31].

3.1.1. Сплави NiCrAlY

До останнього часу не проводилися докладні дослідження структури і фазового складу сплавів NiCrAlY, що використовуються для захисних покриттів, отриманих за технологіями ВІП - ЕПП, ЕПП.

Сплав NiCrAlY (МЗП 7) типовий твердий розчин хрому і алюмінію в нікелі γ - фаза [26, 29, 176]. Сплав МЗП 6, що містить 22,11% мас. Cr і 10,85% мас. Al є більш складним за структурою і фазовим складом. На рис. 3.1 наведена мікроструктура зазначеного сплаву досліджена за методом SEM COMPO. В таблиці 3.2 показаний хімічний склад сплаву в точках з цифрами і порядковими номерами місць аналізу на рис. 3.1.

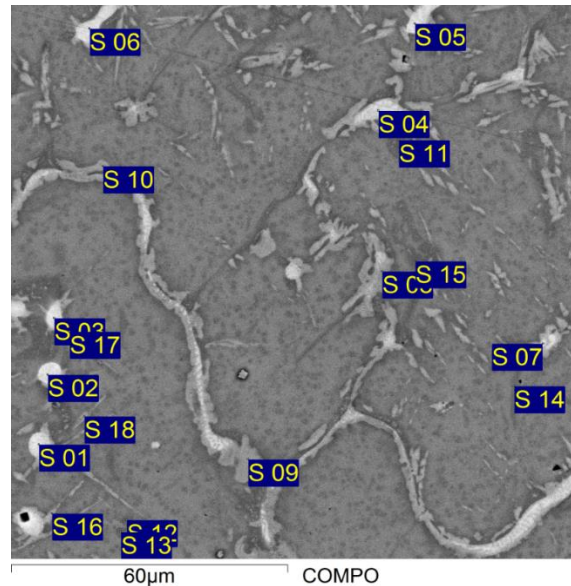


Рис. 3.1. Зображення структури сплаву NiCrAlY(МЗП 6) з позначенням місць аналізу

Таблиця 3.2

**Результати мікрорентгеноспектрального аналізу сплаву NiCrAlY
(МЗП 6), % мас.**

Spectrum	Al	Cr	Ni	Y	Total	
Sum Spectrum	12,85	22,74	63,56	0,85	100	$Al_{1,1}CrNi_{2,5}Y_{0,02}$
S 01	7,02	10,42	67,75	14,81	100	$AlCr_{0,8}Ni_{4,4}Y_{0,6}$
S 02	5,9	9,32	68,85	15,93	100	$AlCr_{0,8}Ni_{5,4}Y_{0,8}$
S 03	6,43	10,35	66,53	16,69	100	$AlCr_{0,8}Ni_{4,8}Y_{0,8}$
S 04	5,39	17,6	67,64	9,37	100	$AlCr_{1,7}Ni_{5,8}Y_{0,5}$
S 05	6,28	11,2	66,56	15,95	100	$AlCr_{0,9}Ni_{4,9}Y_{0,8}$
S 06	6,56	11,42	66,67	15,34	100	$AlCr_{0,9}Ni_{4,7}Y_{0,7}$
S 07	5,72	11,29	67,61	15,39	100	$AlCr_{1,02}Ni_{5,4}Y_{0,8}$
S 08	7,59	18,06	74,35		100	$AlCr_{1,2}Ni_{4,5}$
S 09	5,71	26,51	67,77		100	$AlCr_{2,4}Ni_{5,4}$
S 10	10,03	20,91	69,06		100	$AlCr_{1,1}Ni_{3,2}$
S 11	9,84	45,63	44,53		100	$AlCr_{2,4}Ni_{2,1}$
S 12	4,76	62,73	32,51		100	$AlCr_{6,8}Ni_{3,1}$
S 13	10,67	40,91	48,42		100	$AlCr_{2,0}Ni_{2,1}$

S 14	10,65	42,89	46,46		100	AlCr _{2,1} Ni _{2.0}
S 15	4,19	55,47	40,34		100	AlCr _{6,9} Ni _{4.4}
S 16	13,24	12,47	74,29		100	AlCr _{0,5} Ni _{2.6}
S 17	12,74	19,83	67,43		100	AlCr _{0,8} Ni _{3.0}
S 18	12,91	16,95	70,14		100	AlCr _{0,7} Ni _{2.5}

При введенні Al більш 5% мас. в сплавах виявляється зміцнююча фаза Ni₃Al (γ') і їх структура стає двофазною – $\gamma + \gamma'$, але непомітною при дослідженні під оптичним мікроскопом [26]. При вмісті алюмінію більше 8% мас. в сплаві утворюється β – фаза (NiAl).

Аналіз наведених в таблиці 3.2 даних свідчить про локальну неоднорідність розподілу компонентів сплаву в мікрооб'ємах зливка. Усереднені середньостатистичні відхилення розподілу елементів в об'ємі зливка коливаються в межах 1-1,2% мас.

При дослідженні структури злиwkів доцільно використовувати ізотермічні розрізи потрійної діаграми стану NiCrAl [177]. Відповідно до зазначеної діаграми в рівноважному стані в сплаві МЗП 6 присутні три фази $\beta + \gamma' + \gamma$. Аналіз структури, наведеної на рис. 3.1, вказує на те, що переважною фазою в сплаві є β - фаза NiAl (темне поле), ланцюгові і глобулярні виділення (світле поле) характерні для γ' - фази. У складі сплаву також присутня невелика кількість сполук змінного складу на основі хрому – α -хром (таблиця 3.2, позиції 12, 15). У таблиці 3.3 наведені параметри елементарних комірок виявлених сполук, що входять в структуру зливка, отримані шляхом обрахунку рентгенограм методом Ритвельда (рис. 3.2).

Таблиця 3.3

Параметри елементарних комірок

Зливок і ділян ка зливка	Кількість фаз (% мас.) і параметри елементарних комірок (a, c), нм		
	NiCrAlY	β -NiAl	α -Cr

Середина	56,2	15,7	28,1
	$a = 0,2887$	$a = 0,2468$ $c = 0,4198$	$a = 0,3586$

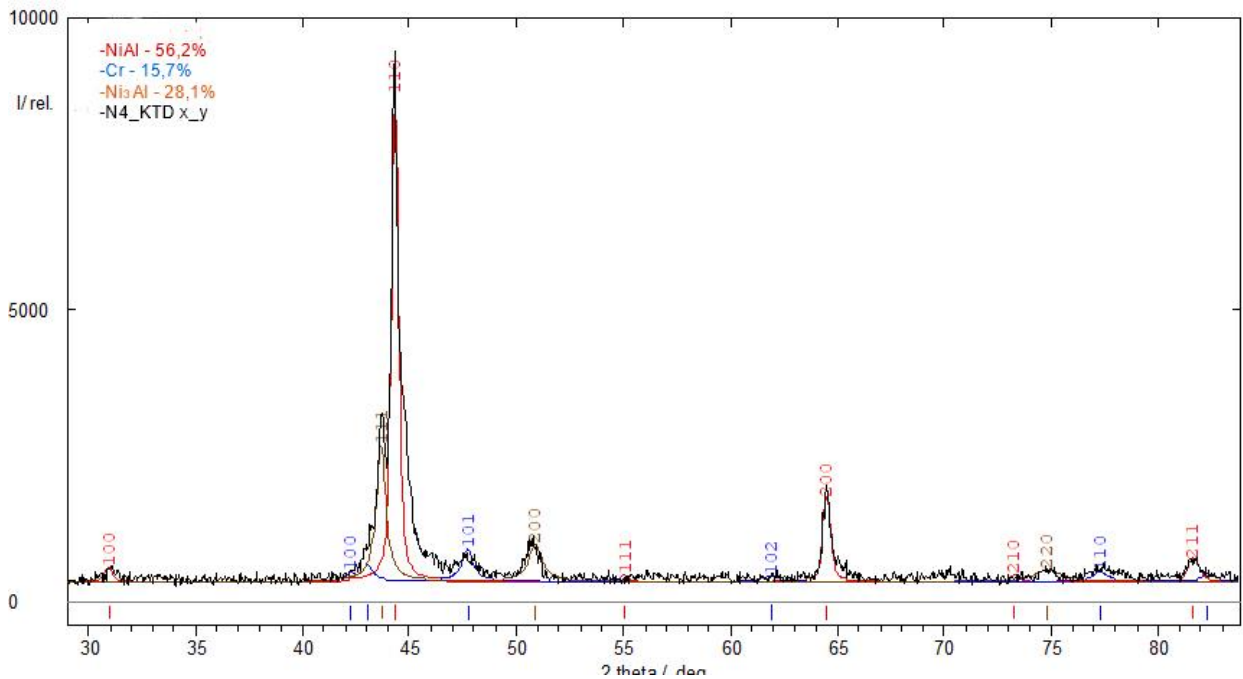


Рис. 3.2. Рентгенограма сплаву NiCrAlY, % мас.: NiAl - 56,2; α -Cr – 15,7; Ni₃Al - 28,1

Отриманні значення параметрів решіток: α - хром ($a = 0,2468$; $c = 0,4198$), β -NiAl, і γ' – Ni₃Al фаз, відповідно рівних 0,2887 і 0,3586, близькі до значень параметрів наведених в роботі [26]. Наведені в таблиці 3.3 результати кількісного аналізу фаз підтверджуються картами розподілу елементів сплаву NiCrAlY (рис. 3. 3).

Нікель і алюміній (рис. 3. 3, а, б світле поле) рівномірно розподілені в об'ємі β – фази (NiAl). Вміст хрому в ній мінімальний. Згідно з [178] розчинність хрому в β - фазі при 20 °C складає 2,5% мас., а при 1445 °C - близько 10% мас. Розчинність хрому в γ' - фазі досягає 20% ат. Його більш високий вміст в γ' - фазі добре ілюструється на рис. 4. 3, в (світле поле). Ітрій в основному присутній в γ' - фазі рис. 3. 3, г (світле поле) в областях з мінімальним вмістом хрому (таблиця 3. 2, позиції 01-07).

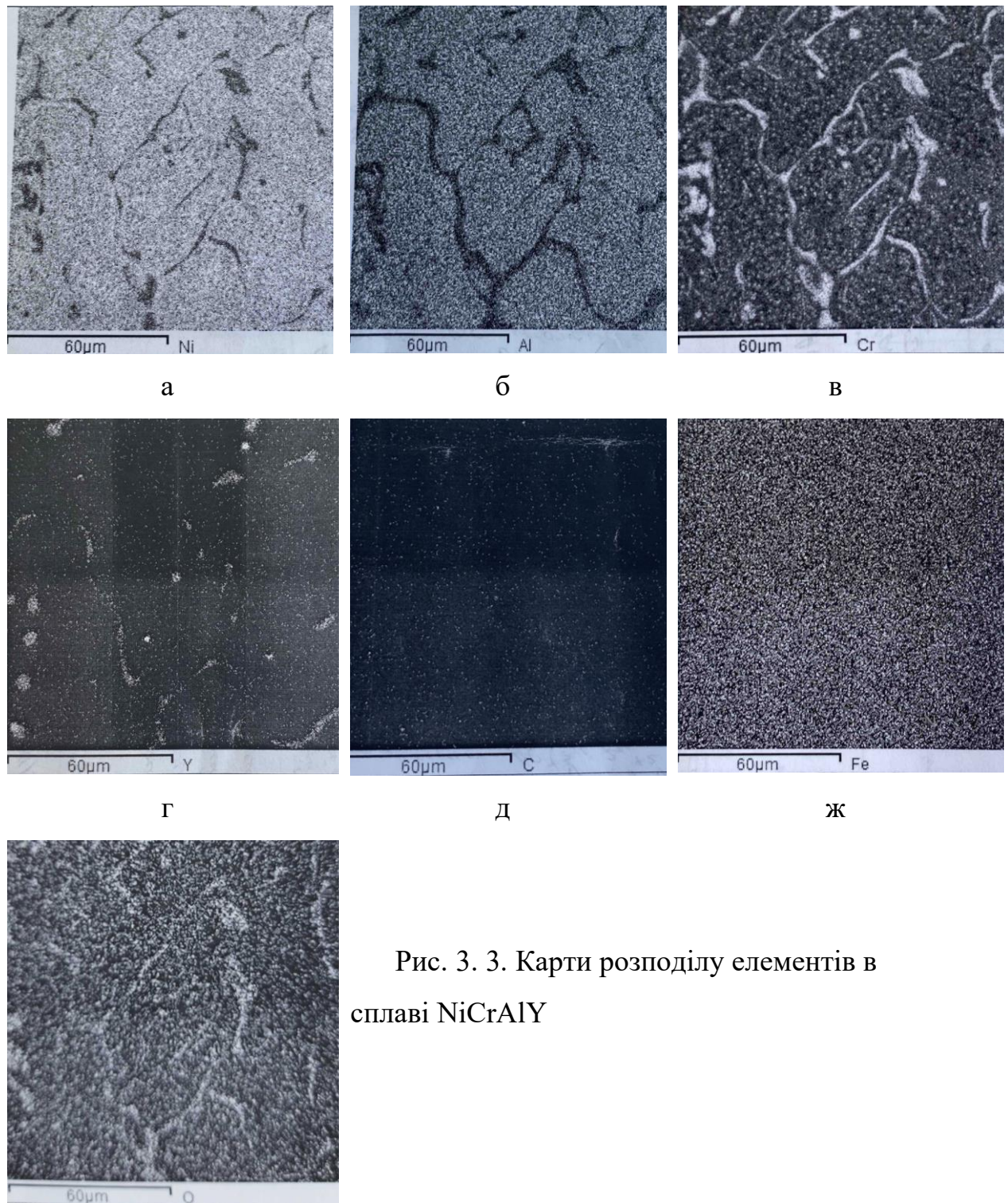


Рис. 3.3. Карти розподілу елементів в сплаві NiCrAlY

Фаза γ' виявляється в сплавах NiCrAlY при вмісті Al більше 5% мас. Залізо, вуглець і кисень в сплаві практично відсутні (рис. 3.3, д, ж, з). За даними спектрального аналізу їх концентрація в сплаві коливається від 0,038 до 0,06; 0,32 до 0,06 і 0,00074 до 0,00068 відповідно. Вміст азоту не перевищує 0,00109 % мас.

Наведені вище результати досліджень структури, хімічного, мікрорентгеноспектрального і фазового аналізів сплавів NiCrAlY свідчать про високу якість виплавлених зливків. За останні п'ять років не було жодної рекламачії від вітчизняних і зарубіжних споживачів зливків.

3.1.2. Сплави CoCrAlY

У літературі практично відсутні відомості про структуру і фазовий склад литих жаростійких сплавів, отриманих за технологіями ВПП - ЕПП і ЕПП. Разом з тим в роботах [26, 29] детально вивчені структура і фізико-механічні властивості масивних конденсатів і покриттів на основі сплавів CoCrAlY. В роботі [27] досліджено структуру, властивості γ / β сплавів CoCrAl поблизу евтектичних складів та структурну стабільність γ / β евтектики. В [26] відзначається, що конденсати CoCrAl в залежності від величини і співвідношення атомарних концентрацій хрому і алюмінію мають різний об'ємний вміст інтерметалідної фази β - CoAl і γ - твердого розчину CoCrAl, збідненого на алюміній, а також незначну кількість α -Cr. Залежно від умов експлуатації турбін, в першу чергу від температури газового потоку, виду використовуваного палива (гас, сира нафта, дизельне або синтетичне рідке паливо, природний газ), насиченості повітря пиловими частинками або солями морської води, для антикорозійного захисту лопаток застосовуються покриття різного складу. Автори [179] відзначають, що покриття CoCrAlY, осаджені в вакуумі, можуть працювати 200 000 годин, тоді як плазмово осаджені покриття CoCrAlY можуть працювати лише 40 000 годин на лопатках газотранспортних установок (ГТУ) з TN 738 [180].

В умовах експлуатації морських ГТУ CoCrAlY покриття перевершують покриття, отримані методом алітування, приблизно в 2 рази. Введення до 2% мас. Hf і до 5% мас. Ta додатково збільшує ресурс роботи покриттів CoCrAlY [181]. Особливості виплавки зливків CoCrAlY(Si) за електронно-променевою технологією наведені в розділі 3.1 даної роботи.

Усереднений хімічний склад зливок, отриманих ЕПП відповідно до ТУ [31] наведений в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Хімічний аналіз зливок сплавів CoCrAlY (Si) отриманих ЕПП

Компоненти, % мас.							Домішки, % мас.				
Позначення	Co	Ni	Cr	Al	Y	Si	Hf	Zr	Fe	Cu	C
МЗП I	осн	0–2	20–24	10–13	0,4–1	до 0,5	до 0,2	до 0,4	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП II	осн	0,2	20–25	10–13	0,4–1	1,5–4	до 0,2	до 0,4	до 0,3	до 0,06	до 0,04

В даній роботі методом SEM COMPO досліджена типова структура сплаву CoCrAlY на різних ділянках зливка діаметром 70 мм і довжиною 300 мм (рис. 3.4, низ зливка) і проведено мікрорентгеноспектральний аналіз в точках, зазначених на рис. 3. 4 (табл. 3. 5).

Таблиця 3.5

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу сплаву CoCrAlY (низ зливка), % мас.

Spectrum	Al	Cr	Co	Y	Total
Sum Spectrum	10,22	23,85	65,91		100
S 01	10,16	24,35	65,49		100
S 02	10,33	24,14	65,53		100
S 03	5,63	15,71	66,55	12,11	100
S 04	5,93	13,76	67,19	13,12	100
S 05	5,72	15,95	65,57	12,76	100
S 06	5,67	15,64	66,38	12,31	100
S 07	4,79	22,91	67,1	5,2	100
S 08	5,17	20,34	65,36	9,13	100
S 09	5,14	18,59	66,29	9,98	100
S 10	4,8	26,91	67,88	0,41	100

S 11	4,44	22,66	66,49	6,41	100
S 12	4,63	27,35	68,02		100
S 13	5,08	26,39	67,41	1,12	100

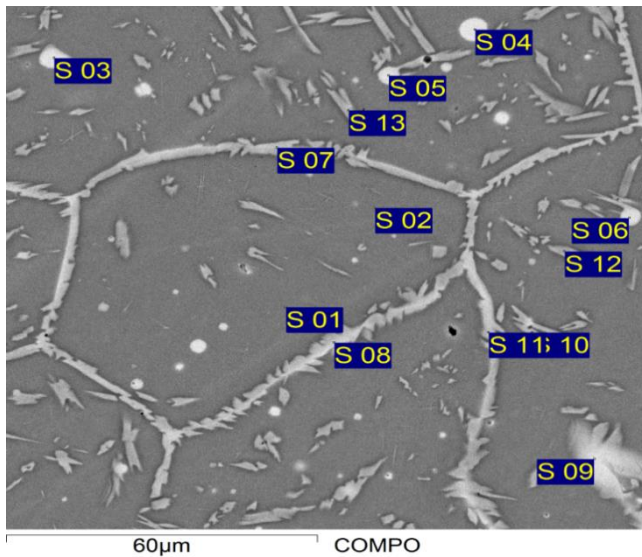


Рис. 3.4. Зображення структури сплаву CoCrAlY (низ зливка) з позначенням порядковими номерами місць аналізу

З рисунку 3.4 видно, що переважаючою фазою в сплаві є інтерметалідна фаза (β -CoAl, темне поле) і фаза γ - твердого розчину CoCr, збідненого алюмінієм (світле поле), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу в точках позиції 07-12 (табл. 3. 5), зазначених на рис. 3. 4, картою розподілу елементів в сплаві наведеною на рис. 3. 5. і рентгенограмами нижньої частини отриманого зливка CoCrAlY (рис. 3.6).

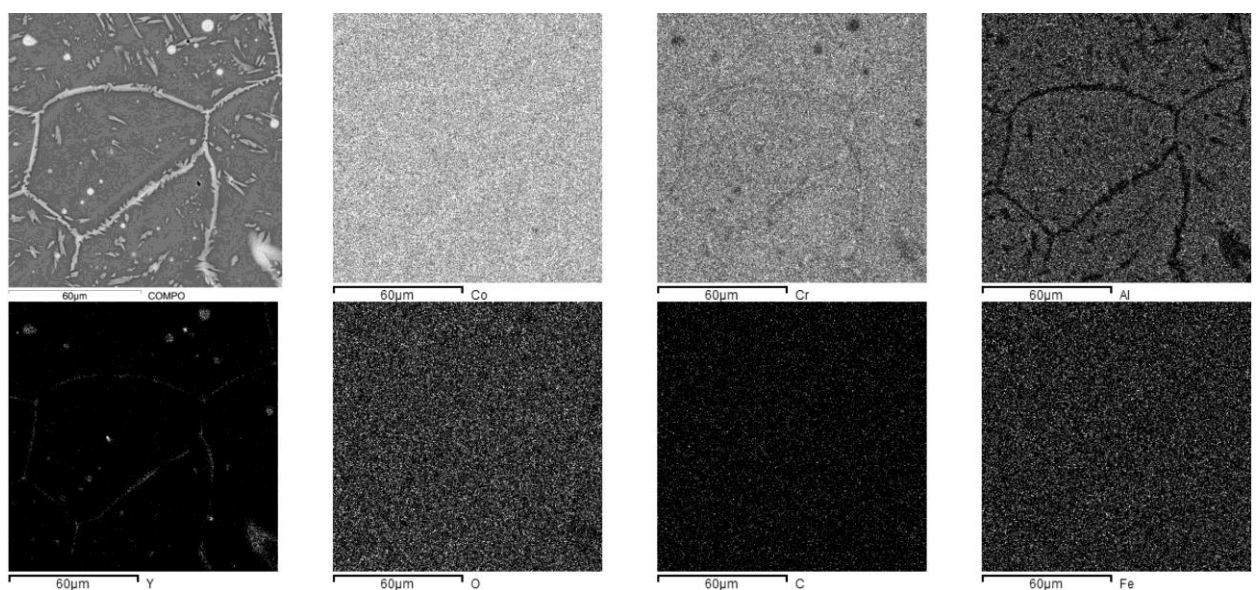


Рис. 3.5. Карта розподілу елементів в сплаві CoCrAlY (низ)

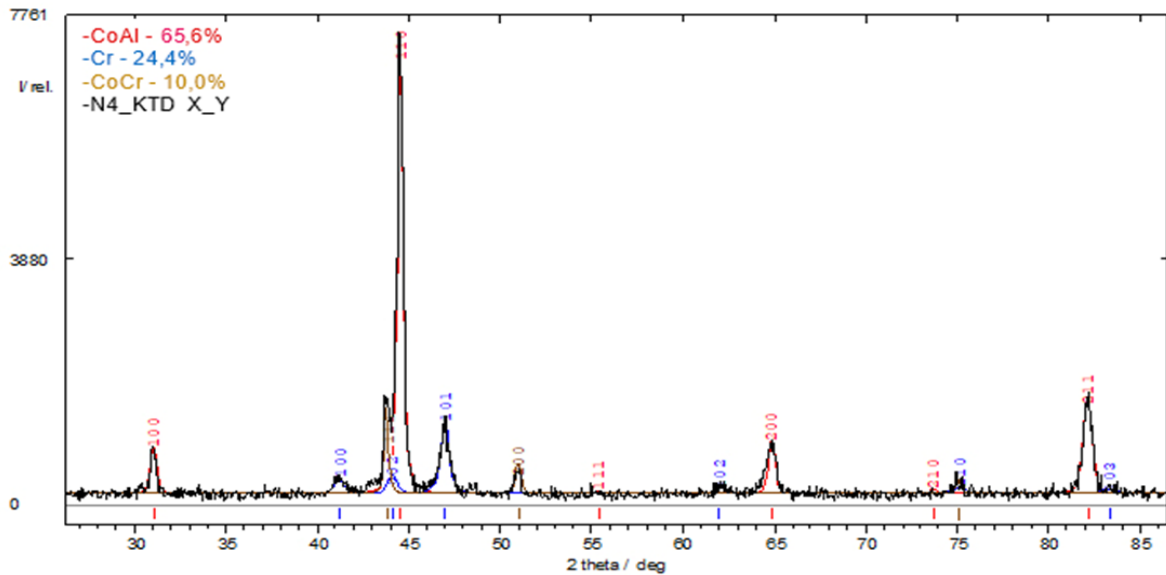
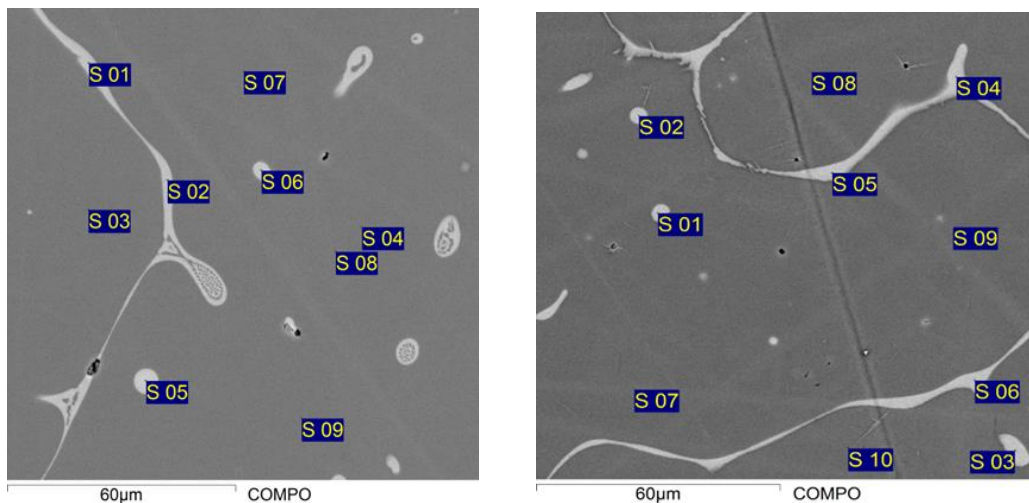


Рис. 3. 6. Рентгенограма нижньої частини отриманого зливка CoCrAlY, % мас.: β -CoAl – 65,6; α -Cr – 24,4; γ -CoCr – 10

У нижній частині зливка, коли відбувається інтенсивна кристалізація зливка безпосередньо в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі, утворюється β -фаза, γ -твердий розчин на основі кобальту і твердий розчин на основі хрому α -хром. Параметри решіток виявлених фаз (табл. 3.8), аналогічні наведеним в роботі [27]. Якісно подібні результати отримані при дослідженні структури верхньої і середньої частини по довжині зливка сплаву CoCrAlY (рис. 3. 7, а, б).



а

б

Рис. 3.7. Зображення структури зразка сплаву CoCrAlY з позначенням номерів місць аналізу зразка: а – верх; б – середина

Проведенні дослідження мікрорентгеноспектрального аналізу верхньої і середньої частини зливка (табл. 3.6 і 3.7) показали, що кобальт рівномірно розподілений в об'ємі сплаву (рис. 3.8, а). Алюміній досить рівномірно розподілений в β -фазі (рис. 3.8, ж). Його знижений вміст спостерігався в γ -твердому розчині на основі кобальту (рис. 3.8, ж) у вигляді ланцюгів. Хром досить рівномірно розподіляється в об'ємі сплаву (рис. 3.8, в). Ітрій, як і в сплавах NiCrAlY, в основному присутній в γ - твердому розчині на основі кобальту (таблиця 3.7, поз. 01-06, рис. 3.8, г). Шкідливі домішки: С, О₂ в зливках CoCrAlY практично відсутні (рис. 3.8, б, д).

Таблиця 3.6

Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву CoCrAlY

(верх) в точках, показаних на рис. 4.7, а, % мас.

Spectrum	Al	Cr	Co	Y	Total
S 01	6,45	16,01	65,69	11,85	100
S 02	6,61	16,39	64,48	12,52	100
S 03	12,18	22,7	65,12		100
S 04	12,03	23,16	64,81		100
S 05	6,31	12,82	65,08	15,79	100
S 06	6,45	13,88	65,57	14,09	100
S 07	12,09	23,23	64,69		100
S 08	12,07	22,89	65,04		100
S 09	12,37	23,1	64,53		100

Таблиця 3.7

Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву CoCrAlY (середина)

в точках, показаних на рис. 4.7, б, % мас.

Spectrum	Al	Cr	Co	Y	Total
S 01	5,96	15,66	65,4	12,96	100
S 02	5,67	15,95	65,65	12,72	100

S 03	6,03	15,46	65,62	12,9	100
S 04	5,8	15,82	66,47	11,91	100
S 05	5,96	15,71	65,65	12,68	100
S 06	6,06	15,18	65,74	13,02	100
S 07	12,42	20,75	66,84		100
S 08	11,21	22,96	65,83		100
S 09	11,39	22,34	66,27		100
S 10	10,89	23,56	65,554		100
Sum Spectrum	10,71	22, 77	65,6	0,92	100

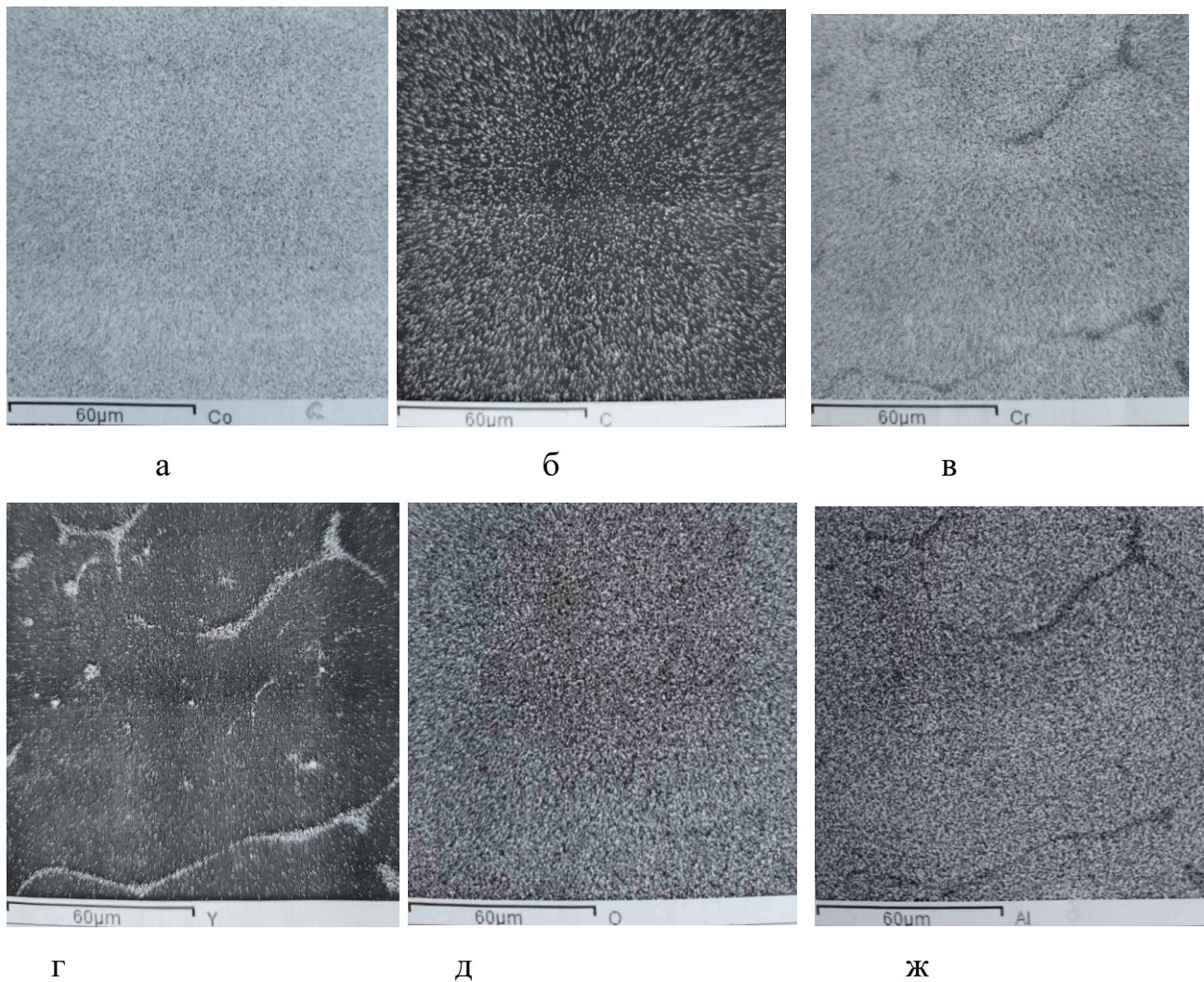


Рис. 3.8. Карта розподілу елементів в сплавi CoCrAlY (середина)

В таблиці 3.8 наведені результати кількісного аналізу виявлених фаз, отримані шляхом обрахунку методом Ритвельда рентгенограм із зразків в середній, верхній і нижній частинах зливка (рис. 3.6, 3.9, а, б), а також параметри їх решіток.

У верхній частині зливка присутня σ -фаза CoCr. Як правило, σ -фаза утворюється в матеріалах з підвищеною концентрацією хрому до 26-27% мас. і вмістом алюмінію до 9-10% мас. Подібні ситуації можуть виникати, з огляду на особливості плавки складнолегованих сплавів в вакуумі, що містять елементи з відносно низькою пружністю пари (CrAl), а також зміною умов кристалізації верхньої частини зливка і його охолодження внаслідок збільшення об'єму закристалізованого металу. Присутність σ -фази в структурі сплаву призводить до окрихнення зливка, і іноді відколювання його верхньої частини (15-20% від загальної довжини зливка). За даними [182] γ - Co містить (% мас): 25 Cr і 3 Al; β - CoAl - 28 Al і 8 Cr.

Таблиця 3.8

Кількісний аналіз фаз і параметри елементарних комірок фаз в об'ємі зливка CoCrAlY

Зливок і ділянка зливка	Кількість фаз (% мас.) і параметри елементарних комірок а с, нм		
	β -CoAl	α -Cr	CoCr
Низ	65,6 а = 0,2872	24,4 а = 0,2527 с = 0,4090	10 (γ -CoCr) а = 0,3576
Середина	61,9 а = 0,2881	24,5 а = 0,2540 с = 0,4110	13,6 (γ -CoCr) а = 0,3576
Верх	20,3 а = 0,2880	73,1 а = 0,2542 с = 0,4103	6,6 (σ -CoCr) а = 0,8693 с = 0,4482

знижуються в верхній частині зливків, що обумовлено зміною фазового складу зливків, зменшенням β - фази і збільшенням α -Cr в сплавах.

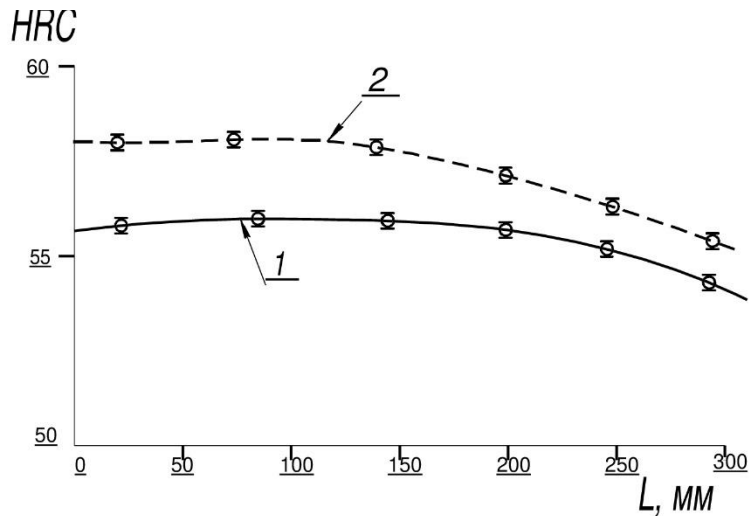


Рис. 3.10. Зміна твердості по довжині зливків: 1 – CoCrAlY (МЗП 1) 2 – NiCrAlY (МЗП 6)

Для нанесення покриттів із сплавів CoCrAlY за участю автора була розроблена конструкторська документація і виготовлено пілотний зразок промислової електронно-променевої установки Л-8 нового покоління (розділ 3.1.4), яка дозволяє вести технологічний процес в ручному, напівавтоматичному і автоматичному режимах.

3.1.3. Промислова установка L-4 для плавки металів і сплавів

На сьогодні можна виділити наступні основні напрямки застосування електронно-променевої плавки [5, 81]: титан, титанові сплави, включно з відходами; тантал, ніобій, молібден, вольфрам, в тому числі для надпровідників, їх сплави; уран; кремній; метали платинової групи; суперсплави; деякі кераміки.

Узагальнення отриманих результатів із застосування електронно-променевої плавки за останні 20 років минулого століття дано в роботах [172, 173]. Особливістю розглянутих установок є застосування плоскопроменевих електронних гармат з ресурсом роботи катода 50-100 годин і робочим вакуумом не менше 10^{-2} Па.

Однією з головних вимог, які пред'являються до електронних гармат для плавильних установок є можливість стабільно працювати в умовах інтенсивного газовиділення при плавці різних шихтових матеріалів, в тому числі і губчастих. Найбільш перспективними для зазначених цілей в даний час представляються гармати високовольтного тліючого розряду (ВТР) [168]. Також низьковакуумні гармати представляються незамінними у випадках, коли технологічний процес вимагає використання обробки розплаву газовими або парогазовими сумішами, що характерно, наприклад, для рафінування кремнію від бору.

Отримувати високоякісні зливки і сляби з необхідним хімічним і фазовим складом з високореакційних і тугоплавких металів, таких, як вольфрам, титан, молібден, ніобій, гафній, цирконій, нікель, мідь, кобальт, залізо, жаростійких $Ni(Co)CrAlY$, $CoCrAlYSi$ і жароміцних сплавів, а також інтерметалідів Ti_3Al , $TiAl$, Ni_3Al , $NiAl$ і ін. дає можливість промислової електронно-променевої установки нового покоління L-4 для рафінування та виплавки металів і сплавів з використанням в якості джерела нагріву гармати з холодним катодом (газорозрядні).

Конструкція установки дозволяє проводити переплав як безпосередньо в кристалізатор, так і з використанням проміжної ємності. Рівень ванни розплаву підтримується витяжкою нижньої частини зростаючого зливка. Матеріали, що переплавляються можуть бути у вигляді зливків, кускової шихти, стрижнів і різних відходів, наприклад, пресованої стружки.

Вакуумна установка L-4 служить для переплавки і рафінування у вакуумі компактних заготовок металів і сплавів з використанням електронного променя.

Загальний вид установки наведений на рис. 3.11, схема установки і робочої камери на рис. 3.12. Технічні дані установки наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Технічні характеристики електронно-променевої установки L-4

№ п/п	Параметр	Значення
1	Максимальний розмір заготовок, що переплавляються мм	200×200×1500
2	Максимальний розмір виплавленого зливка, мм	∅300×1900
3	Максимальний розмір виплавленого сляба, мм	200×300×1900
4	Розміри кристалізаторів, що входять в комплект установки, мм	∅70, ∅100, ∅130 200×300
5	Розміри поверхні рідкої ванни металу в проміжній ємності, мм	300×300
6	Кількість і максимальна потужність електронних нагрівачів, n × кВт	4×100
7	Максимальний струм гармати, А	3,3
8	Номинальна робоча прискорююча напруга, кВ	30
9	Споживана потужність, кВт, не більше - джерелами живлення електронних гармат - допоміжним обладнанням	400 60
10	Вакуум в робочій камері, Па, в межах:	$1,3 \times 10^{-2} \div$ $1,3 \times 10^{-1}$
11	Тиск охолоджувальної води, Па, в межах	$3 \times 10^5 \div 4 \times 10^5$
12	Габаритні розміри установки, мм: - довжина - ширина - висота	7000 6000 5000



Рис. 3.11. Загальний вигляд установки L-4

Установка являє собою блок вакуумних камер з механізмами, пристроями і системами, що забезпечують проведення технологічного процесу електронно-променевої плавки вихідного матеріалу і формування зливка. У робочій камері 1 за допомогою вакуумної системи підтримується вакуум 10^{-2} - 10^{-1} Па, що диктується умовами стабільної роботи електронних гармат. Доступ у внутрішній простір камери здійснюється за допомогою двох бічних кришок, які відкриваються на петлях з встановленими на них оглядовими системами 8 для спостереження за процесом плавки. На верхній кришці камери встановлені чотири електронно-променевих гармати 2, які здійснюють сплавлення заготовки 9, обробку рідкої ванни металу в проміжній ємності 11 і формування зливка в кристалізаторі 12. До задньої стінки камери пристиковані два бустерних паромасляних вакуумних насоса 6 продуктивністю 6200 л/с кожен. Механізм витягування зливка 4 пристикований до днища технологічної камери. Передбачена можливість викочування механізму витягування зливка за межі майданчика обслуговування для вивантаження довгого зливка, який неможливо дістати з кристалізатора через робочу камеру. Механізм забезпечений регульованим електроприводом. У конструкції механізму передбачений захист

водоохолоджуваними мідними екранами ходових гвинтів від прямого випромінювання розігрітого зливка.

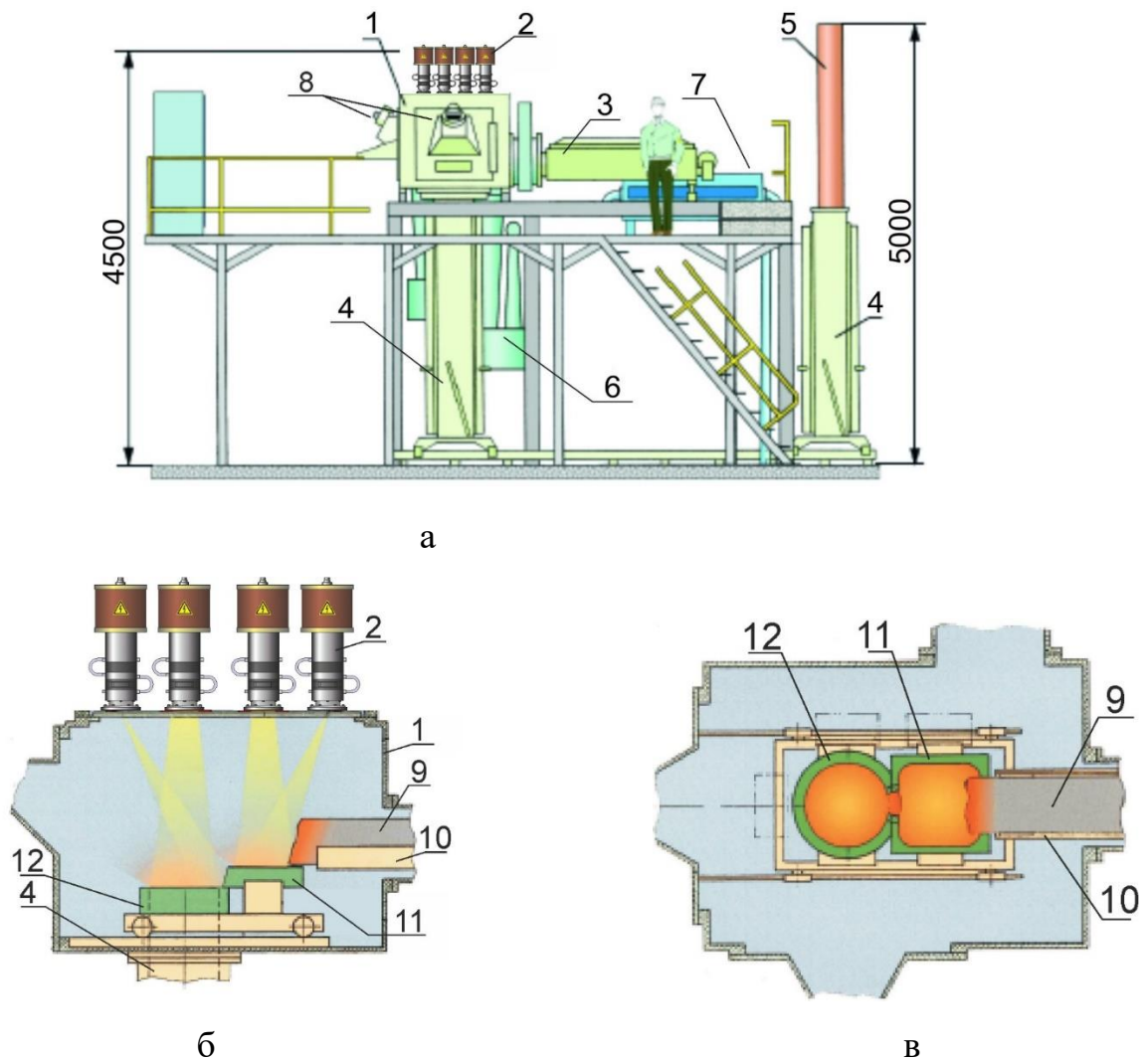


Рис. 3.12. Схема загального виду установки L-4 (а); схема робочої камери (б, в): (1 - робоча камера; 2 - електронні гармати; 3 – завантажувальна камера з механізмом подачі шихти; 4 - механізм витягування зливка; 5 - зливоч; 6 - паромасляні насоси вакуумної системи; 7 – гідроблок системи охолодження; 8 - оглядові системи; 9 - матеріал, що переплавляється; 10 - висувний лоток; 11 - проміжна ємність; 12 – кристалізатор)

Хід траверси з закріпленим хвостовиком, на якому формується зливоч, обмежується безконтактними кінцевими вимикачами. Крім того, після витягування зливоч максимальної довжини механізм має додатковий хід вниз

для виходу верхнього кінця зливка з кристалізатора і можливості відкату механізму за межі майданчика обслуговування.

Завантажувальна камера 3 пристикована збоку технологічної камери і обладнана механізмом горизонтальної подачі матеріалу, що переплавляється. Між механізмом і камерою розміщений вакуумний затвор. Це зроблено для можливості шлюзування механізму в разі, якщо для виплавки зливка потрібно два або більше завантажень матеріалу. Для запобігання попадання частинок шихти у відкритий вакуумний затвор механізм має висувний лоток, який перед включенням подачі заготовки подається з механізму всередину технологічної камери.

Вакуумна система служить для створення вакууму в камерах установки. Управління вакуумною системою проводиться в автоматичному або ручному режимі за допомогою системи управління на базі програмованого логічного контролера. Безпосереднє управління затворами, клапанами і насосами проводиться за допомогою сенсорної панелі оператора, яка має окреме вікно для роботи з вакуумною системою установки. На панель оператора виводиться інформація про стан вакууму в магістралях вакуумної системи, насосах, камерах і т.д. Для вимірювання вакууму в установці використовуються вакуумметричні датчики з вихідним сигналом пропорційним тиску. Всі вимірювальні сигнали від вакуумметрів обробляються за допомогою промислового логічного контролера (ПЛК) та відображаються на панелі оператора.

Щоб уникнути помилкових дій оператора по відношенню до вакуумної системи схема управління реалізована з використанням програмних і апаратних блокувань. Система управління вакуумом забезпечує автоматичне аварійне закриття затворів високовакуумних насосів при падінні вакууму в камерах нижче 13,3 Па, а також аварійне перекриття трубопроводів на всмоктуванні механічних насосів при раптовому припиненні подачі електроенергії.

Система керування електроприводами забезпечує управління механізмом витягування зливка, механізмом подачі шихтових матеріалів і оглядовими

системами. На двигунах механізмів подачі встановлені енкодери, вихідний сигнал яких подається на перетворювачі частоти і використовується для стабілізації і розширення діапазону регулювання швидкості подачі. Сигнали від енкодерів на механізмах подачі також використовуються системою на базі програмованого логічного контролера для позиціонування і виміру швидкостей подачі механізмів. Установка нульових значень положення здійснюється автоматично при спрацьовуванні кінцевих вимикачів. Положення механізмів і швидкість подачі відображаються на екрані оператора.

Система охолодження служить для подачі охолоджуючої води до вузлів і конструкцій установки. На гідроблоці встановлений манометр, який використовується для подачі звукового сигналу при виході тиску охолоджувальної води за встановлені межі і відключення джерел живлення електронних гармат.

Потік води через найбільш відповідальні вузли (кристалізатор, «носик», проміжну ємність, електронні гармати, бустерні насоси) контролюється за допомогою датчиків протоки, які встановлені на основному гідроблоці. Також на гідроблоці встановлені датчики температури охолоджуючої води в катодах і анодах електронних гармат. При відсутності протоку або перевищенні встановленого значення температури здійснюється захисне відключення джерел прискорюючої напруги. Інформація про наявність протоки і температура води виводяться на екран оператора. Оглядові системи 8, розташовані на дверцях технологічної камери, являють собою стробоскопічні пристрої для спостереження за процесом переплаву.

Чотири електронно-променевих гармати потужністю 100 кВт встановлені на верхній стінці плавильної камери. В установці використано електронно-променеві гармати високовольтного тліючого розряду (ВТР). Технічні параметри гармат потужністю 100 кВт наведені в таблиці 3.10.

Використання холодного катода з малолегованого сплаву алюмінію виключає будь-які його викривлення, що дає можливість отримувати стабільний електронний пучок.

Таблиця 3.10

Технічні параметри газорозрядних гармат потужністю 100 кВт

№ п/п	Параметр	Значення
1	Прискорююча напруга, кВ, не більше	30
2	Максимальний струм променю, А	3,3
3	Діаметр плями в фокусі пучка, мм	близько 10
4	Кут відхилення електронного променю від осі, градусів	15
5	Частота розгортки електронного променю, Гц, не більше	50
6	Струм фокусуючих лінз, А, не більше	0,95
7	Робочий тиск в технологічній камері, Па, не більше	10^{-1}
8	Робочий газ	технічний водень, повітряна газова суміш (водень і 0,5% кисню)
9	Максимальна витрата газу, л × атм / год, не більше	10
10	Витрата охолоджуючої води з температурою °С при тиску 300 кПа, л / хв	15

Загальний ресурс роботи катода становить близько 1000 годин. Використання системи електромагнітного фокусування в гарматах з холодним катодом дозволяє отримати якісний промінь з мінімальним діаметром фокальної плями близько 10 мм. Принцип дії газорозрядної електронної гармати заснований на генеруванні і формуванні електронного пучка в високовольтному тліючому розряді.

При роботі гармати в її розрядній камері (між катодом і анодом) горить високовольтний тліючий розряд з плазмою, локалізованої біля анода і

відокремленої від катода областю катодного падіння потенціалу. Плазма викликає емісію позитивних іонів, які прискорюються полем в області катодного падіння і бомбардують катод, викликаючи емісію електронів. Поле катодного падіння потенціалу прискорює електрони і формує збіжний електронний пучок з кросовером, розташованим на відстані від катода близькій до радіусу кривизни його емісійної поверхні (поблизу отвору в аноді).

Магнітне поле, створюване першою фокусувальною лінзою, формує електронний пучок за формою близькою до циліндричної, внаслідок чого він проходить через променепровід в технологічну камеру без енергетичних втрат. За допомогою другої фокусувальної лінзи пучок фіксується на поверхні розплаву, а за допомогою систем відхилення здійснюється програмна розгортка пучка.

Управління струмом розряду забезпечується регулюванням тиску робочого газу в гарматі. Для ефективного управління струмом розряду і стабілізації режиму роботи гармати застосовується система автоматичного напуску газу.

Система управління електронно-променевими гарматами забезпечує регулювання і стабілізацію струмів променів і електромагнітних лінз, управління положенням і скануванням пучка.

До складу установки входять чотири високовольтних джерела живлення для живлення чотирьох електронно-променевих гармат постійним струмом високої напруги. Високовольтне джерело живлення забезпечує перетворення трифазної змінної напруги в постійну напругу, обмеження струмів короткого замикання, відключення високої напруги при пробоях в гарматах, а також автоматичне повторне включення.

Один комплект високовольтного джерела живлення включає наступні основні складові частини: шафа пускозахисної апаратури (ПЗА); струмообмежувальний дросель; високовольтний перетворювач. Високовольтний перетворювач складається з силового високовольтного трансформатора, блоку випрямляча і високовольтних подільників, поміщених в одному маслonaповненому корпусі.

Автоматизована система управління та моніторингу технологічних параметрів (АСУ) забезпечує автоматичний збір і візуалізацію технологічних параметрів в реальному часі, документування інформації в базі даних, здійснення функцій автоматизованого і ручного управління вакуумною системою установки.

Комплекс складається з двох основних систем:

- 1 - система управління, збору, обробки і візуалізації технологічної інформації на базі промислового програмованого контролера і сенсорної панелі оператора;
- 2 – інформаційно-реєстраційна система на базі промислового комп'ютера з операційною системою Windows®.

Програмне забезпечення сенсорної панелі оператора розроблено у вигляді багатовіконного інтерфейсу. У вікні «Мнемосхема» (рис.3.13) в графічному вигляді представлена мнемосхема всієї вакуумної системи з відображенням цифрових значень вакууму в шести точках замірів за прийнятими даними від системи управління. Система управління вакуумною відкачкою надає оператору можливість працювати в режимах: ручний, автоматичний і сервісний.

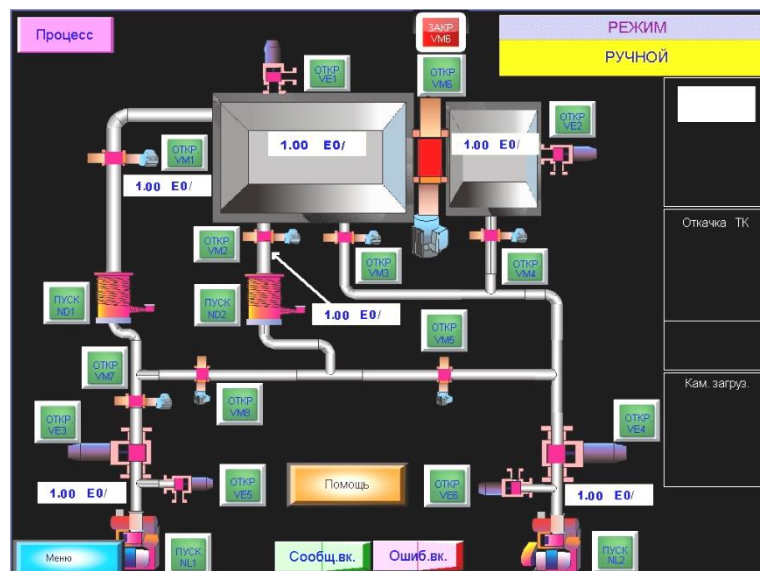


Рис. 3.13. Вікно управління вакуумною системою установки

В ручному режимі оператору надається можливість керувати вакуумним обладнанням на свій розсуд. В цьому режимі система управління вводить в дію

програмні блокування, які не дозволяють операторові робити некоректні дії по відношенню до вакуумної системи. При цьому на мнемосхемі відображаються тільки ті елементи управління, з якими можна проводити дії, і стають недоступними ті, які заблоковані. При переході в автоматичний режим на екрані з'являється блок кнопок, які використовуються для здійснення функцій автоматичного відкачування вакуумних камер, напуску повітря, а також відключення установки після завершення роботи та приведення вакуумної системи в початковий стан.

Режим «Сервіс» знімає всі блокування і використовується тільки для налагодження системи управління інженерними працівниками, які обслуговують дану установку. Для активації даного режиму необхідно ввести пароль доступу. У вікні «Процес» (рис.3.14) відображаються: величини прискорюючих напруг, струми променів електронних гармат, швидкість механізму подачі і висота отриманого зливка, величина вакууму в робочій і завантажувальній камерах, позиція горизонтального штока, наявність потоку води в катодах і анодах електронних гармат і тиглях і т.д.

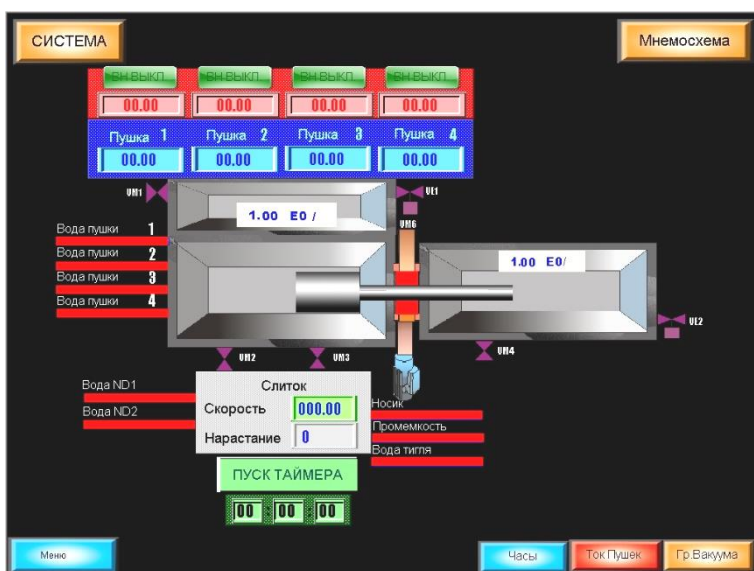


Рис. 3.14. Вікно «Процес» системи управління

Вікна «Графіки вакууму» і «Струми променів» надають можливість спостереження за зміною в реальному часі зазначених параметрів. Зразки продукції, що випускається представлені на рис.3.15 і 3.16.

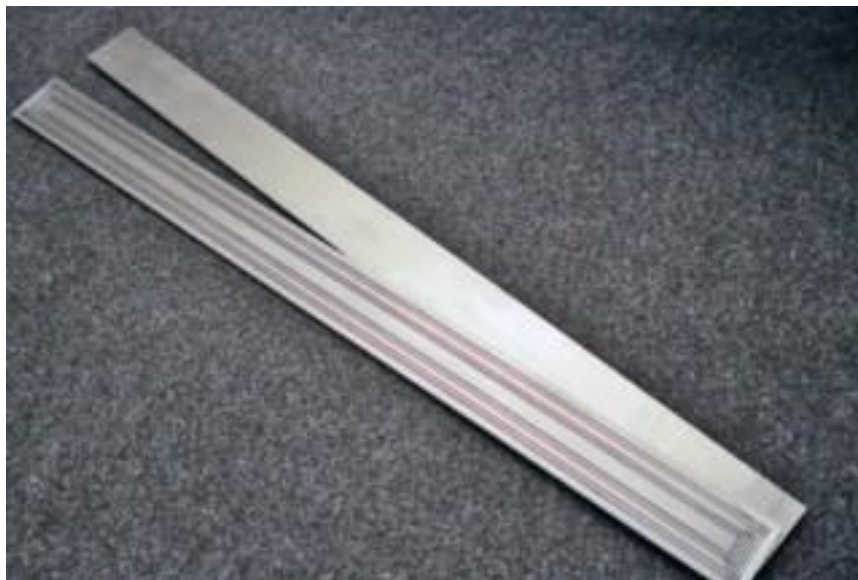


Рис. 3.15. Магнітронні мішені, виготовлені із сляба нікеля

Зливки сплавів CoCrAlYSi знайшли широке практичне застосування для отримання відповідних порошків [170, 174].



Рис. 3.16. Зливки сплава CoCrAlYSi

Зазначені порошки використовуються для нанесення покриттів на лопатки газотурбінних установок для перекачування газу, турбін авіаційних двигунів на українських підприємствах ГПНТК «Зоря-Машпроект» м.

Миколаїв, ЗМБК «Прогрес» м. Запоріжжя, а також поставляються в Китайську Народну Республіку. Порошки сертифіковані [31]. До теперішнього часу їх виготовлено понад 5 тонн і попит на даний тип продукції постійно зростає.

3.1.4. Промислова електронно-променева установка L-8 для осадження покриттів

Особлива увага в даний час приділяється створенню спеціалізованого електронно-променевого обладнання для нанесення теплозахисних покриттів на лопатки турбін [26, 118, 127, 130]. Спільною особливістю цих установок є застосування плоскопроменевих електронних гармат з ресурсом роботи катода не більше 50 годин.

Відмінними рисами запропонованого автором обладнання L-8 (рис. 3.17) є застосування газорозрядних гармат і можливість нанесення всіх типів і конструкцій захисних покриттів: металевих, керамічних, композиційних, метало-керамічних, одношарових, багатшарових, градієнтних і т.п. [21, 23, 31, 115, 119, 120, 131, 132].



а



б

Рис. 3.17. Зовнішній вигляд електронно-променевої установки L-8: а – вид збоку; б – вид ззаду

Складні за своїм хімічним складом і конструкцією теплозахисні покриття (ТЗП) на лопатках газових турбін з довжиною пера до 500 мм і діаметром до 300 мм на даній установці можуть бути сформовані за один технологічний цикл.

Технічні дані установки L-8 наведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Технічні дані промислової електронно-променевої установки L-8

№	Параметри	Значення
1	Розміри циліндричної касети з виробами, мм, не більше: - діаметр - довжина	250 500
2	Швидкість обертання виробу на горизонтальному штоку, об / хв	0,5-50
3	Кількість тиглів, шт.	4
4	Внутрішній діаметр тиглів, мм	70
5	Довжина випаровуваних зливків, мм, не більше	500
6	Швидкість подачі зливків, мм / хв в межах	0,5 – 350
7	Відстань від верхнього зрізу тиглів до осі обертання касети або площини напилення, мм	350
8	Кількість і номінальна потужність електронних гармат, пкВт: - для випаровування матеріалів з тиглів - для нагріву виробів Тип електронних гармат - аксіальні з холодним катодом (на основі високовольтного тліючого розряду)	4x100 2x60
9	Споживана потужність, кВт, не більше - високовольтними джерелами живлення	520 80

	- допоміжним обладнанням	
10	Номінальна прискорює напруга, кВ	30
11	Робочий вакуум в камерах, Па	$6 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-2}$
12	Габаритні розміри установки, мм, не більше: - довжина - ширина - висота	10 500 9 500 4 350
13	Маса установки не більше, т	25

Загальна схема установки L-8 наведена на рис. 3.18. Установка являє собою блок вакуумних камер з механізмами, пристроями і системами, що забезпечують проведення технологічного процесу нанесення покриттів у вакуумі.

У технологічній (робочій) камері установки (рис. 3.19) відбувається процес осадження парового потоку на заготовки, що покриваються. У робочій камері за допомогою вакуумної системи підтримується вакуум $6,6 \cdot 10^{-3} - 6,6 \cdot 10^{-2}$ Па. Знизу камери пристикований блок випарників, до складу якого входять чотири мідних водоохолоджуваних тигля і чотири механізми подачі зливків, що випаровуються.

Завантаження зливків, що випаровуються, в механізми проводиться зверху через тиглі. Електронні гармати встановлені на верхній кришці робочої камери. Дві синхронно працюючих заслінки призначені для екранування деталей, які покриваються, під час розігріву матеріалів, що випаровуються, і деталей до встановлення стабільного технологічного режиму випаровування. Дві інші заслінки, встановлені в робочій камері, служать для захисту затворів, які поділяють шлюзові і робочу камери від запилення і високої температури при проведенні технологічного процесу.

На верхній стінці робочої камери встановлено датчик контролю товщини покриттів, що осаджуються. На задній стінці робочої камери встановлено кульовий ввід з візирної трубкою і оглядовим вікном для здійснення можливості безконтактного вимірювання температури. Вимірювання

температури виробів в установці здійснюється за допомогою високотехнологічного інфрачервоного пірометра і спеціального програмного забезпечення.

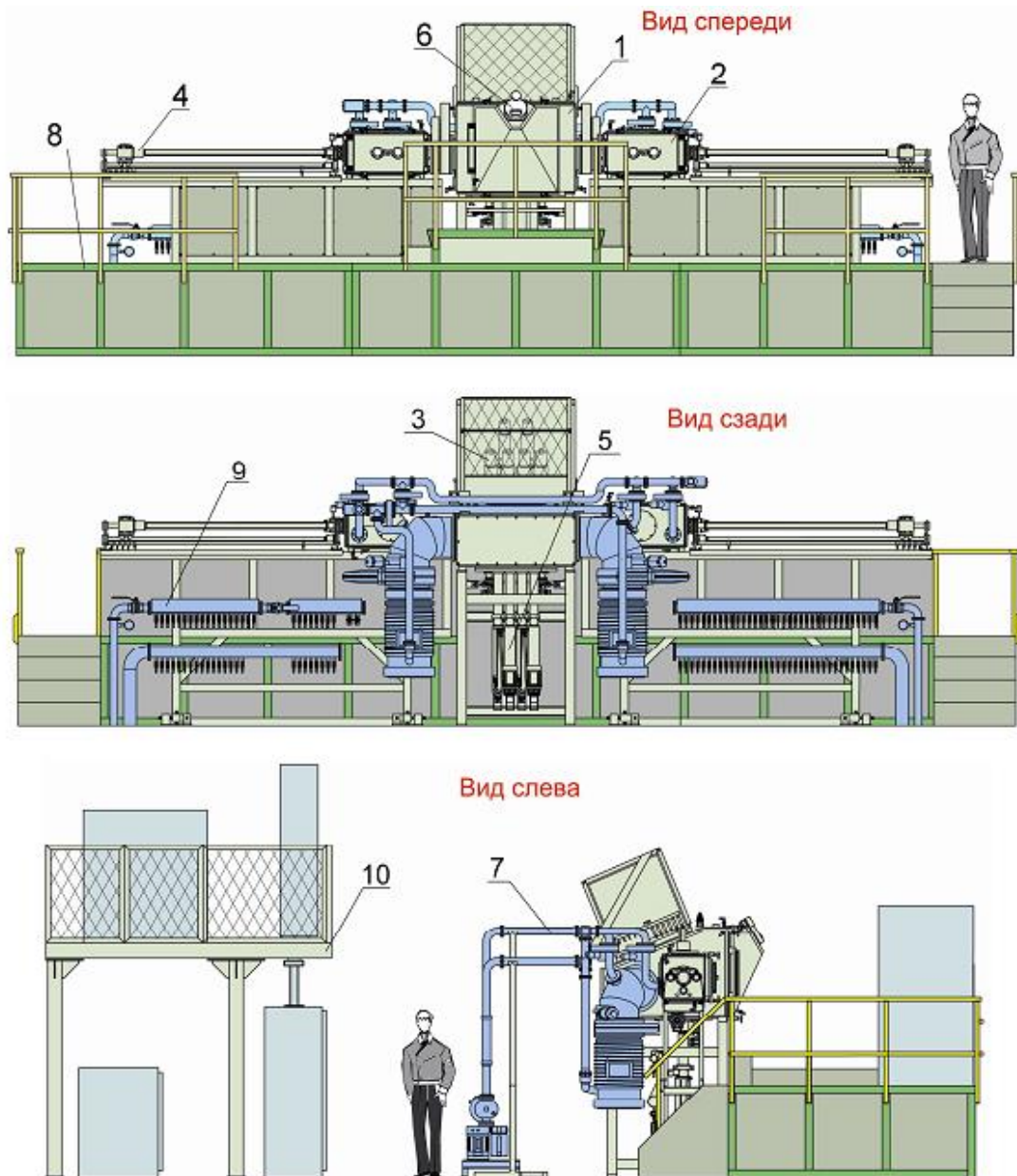


Рис. 3.18. Загальна схема установки L-8: а – вид спереду; б – вид ззаду; в – вид зліва (1 - камера технологічна; 2 - камера шлюзова; 3 - електронні гармати; 4 - механізм подачі касети (виробів); 5 - механізм подачі зливка; 6 - оглядова система; 7 - вакуумна система; 8 - майданчик обслуговування; 9 - система охолодження; 10 - платформа високовольного джерела живлення)

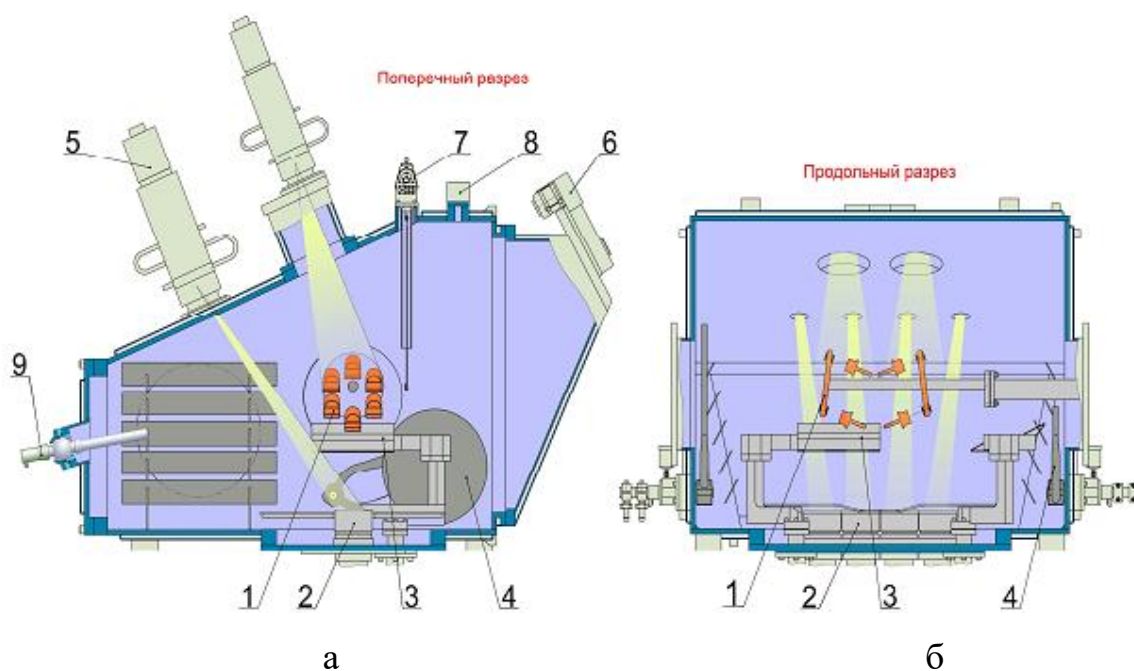


Рис. 3.19. Схема технологічної камери установки L-8: а – поперечний переріз; б – продольний переріз (1 - касета з лопатками; 2 - тиглі; 3,4 - заслінки випарників і затворів; 5 – електронна гармата; 6 - оглядова система; 7 - ваговий датчик; 8 - напускаті технологічного газу; 9 - кульовий ввід для пирометру)

На технологічній і завантажувальних камерах встановлені електромагнітні напускаті газу з системою стабілізації потоку, які дозволяють при необхідності проводити дозований напуск технологічних газів.

Введення невеликої кількості газу (аргону) в процесі випаровування призводить до розсіювання парового потоку, що дозволяє здійснювати більш рівномірне осадження матеріалу на відкриті і затінені ділянки виробів.

В установці також передбачена можливість здійснювати часткову іонізацію технологічного газу і металевої пари шляхом подачі на вироби негативного потенціалу (до 2 кВ). Іонізація сприяє отриманню покриття зі сприятливою структурою без кристалографічних дефектів, які виникають в конденсованому шарі при напуску газу [23]. Також передбачена можливість подачі в камеру кисню при осадженні кераміки для забезпечення її стехіометричного складу. Шлюзові камери призначені для перезавантаження виробів, що покриваються.

Роз'єднання об'ємів перерахованих вище камер проводиться двома вакуумними затворами діаметром 320 мм.

Наявність двох допоміжних камер збільшує продуктивність установки. Нанесення покриттів на вироби, що подаються по черзі з шлюзових камер, відбувається без розвакуування технологічної камери.

У шлюзових камерах установки передбачена можливість проводити іонну очистку виробів перед нанесенням покриттів, що дозволяє поліпшити зчеплення осадженого шару з деталлю, а також наносити бар'єрні мікрошари між функціональними шарами теплозахисного покриття з метою уповільнення дифузійних процесів на їхніх межах. Для цього установка обладнана дуговими випарниками, які встановлені на кожній завантажувальній камері, і системою управління іонною очисткою. У шафі управління розміщені джерела живлення дугових випарників і два регульованих джерела напруги зсуву, які подаються на оснастку з виробами в процесі очистки. Таким чином, очистка може здійснюватися в двох режимах: попередня дегазація і очистка виробів тліючим розрядом в середовищі аргону шляхом подачі на оснастку з виробами негативного потенціалу до 2 кВ відносно корпусу камери і очистка шляхом бомбардування деталей іонами металу з використанням дугового випарника і подачею напруги зсуву на оснастку.

В якості катода в випарнику використовується сплав CrLaFe. В результаті горіння дугового розряду в вакуумі відбувається іонізація і розпорошення матеріалу катода. При цьому регулювання напруги зсуву на виробі дозволяє змінювати швидкість нанесення підшару і температуру нагрівання деталей в результаті бомбардування. Механізми горизонтальної подачі виробів служать для переміщення виробів, що напилюються, з форкамер в робочу камеру і назад, а також для обертання оснастки з виробами.

Для компенсації можливого прогину штока в крайньому висунутому положенні передня опора штока виконана на цапфах. Введення горизонтального штока в камеру виконано таким чином, що ущільнення поступального і обертального руху штока здійснюється різними

ущільнюючими пристроями. Така розв'язка запобігає швидкому виходу з ладу манжетного ущільнення поступального переміщення штока.

Штоки забезпечені струмомніачами для подачі напруги зміщення через порожнистий вал на оснастку з виробами. Напруга зсуву до 2 кВ необхідна для здійснення іонної очистки виробів.

Вакуумна система установки побудована на комплектуючих Oerlicon Leybold Vacuum (Німеччина) і VAT (Швейцарія). Затвори і клапани використано з пневмоприводом. При відключенні електроенергії або падінні тиску повітря всі клапани і затвори автоматично закриваються під дією вбудованих пружин.

Форвакуумні насоси характеризуються низьким рівнем шуму і комплектуються фільтрами очищення вихлопних газів. Насос Рутса має вбудований клапан захисту від надмірного перепаду тиску на вході і виході і дозволяє починати знижування тиску у камерах (відкачування) при атмосферному тиску на вході одночасно з включенням форвакуумного насоса. В результаті комбінації насосів швидкість відкачування зростає. Паромасляні насоси поставляються з парауловлюючою пасткою і мають вбудовані термостати захисту від перегріву масла і перевищення температури охолоджуючої води.

Система управління вакуумом забезпечує автоматичне аварійне закриття затворів високовакуумних насосів при падінні вакууму в камерах нижче $1,3 \cdot 10^3$ Па, а також аварійне перекриття трубопроводів механічних насосів при раптовому припиненні подачі електроенергії. Безпосереднє управління вакуумною системою проводиться в автоматичному або ручному режимі за допомогою сенсорної панелі оператора, яка має для цього окреме вікно управління. На панель оператора виводиться інформація про стан вакууму в магістралях вакуумної системи, насосах, камерах і т.д. Для вимірювання вакууму в установці використовуються вакуумметричні датчики з вихідним сигналом, пропорційним тиску. Всі вимірювальні сигнали від вакуумметрів

обробляються за допомогою промислового контролера і відображаються на панелі оператора.

Система охолодження установки забезпечує подачу холодної води до вузлів і конструкцій, які вимагають охолодження. Потік води через найбільш відповідальні вузли (тигли, насоси, гармати) контролюється за допомогою датчиків протоки. Також контролюється температура охолоджуючої води. При відсутності протоку або перевищенні встановленого значення температури здійснюється захисне відключення джерел прискорюючої напруги. Інформація про наявність чи відсутність протоку води виводиться на екран оператора.

Оглядова система, розташована на передніх дверцях технологічної камери, являє собою стробоскопічний пристрій для спостереження за поверхнею розплавлених зливків в тиглях і за нагріванням виробів. Чотири електронно-променеві гармати потужністю 100 кВт встановлені для випаровування матеріалів з тиглів таким чином, що кожна електронна гармата, призначена для випаровування зливка з відповідного тигля, може також випаровувати матеріал з сусіднього тигля. Для нагріву виробів служать дві електронні гармати потужністю 60 кВт. В установці використані газорозрядні електронно-променеві гармати потужністю 100 кВт, технічні параметри яких наведені в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

Технічні параметри гармат потужністю 100 кВт

№	Параметри	Значення
1	Прискорююча напруга, кВ	30
2	Максимальний струм променя, А	3,3
3	Частота розгортки развертки електронного променя, Гц, не більше	50
4	Діаметр плями в фокусі пучка, мм	близько 10
5	Кут відхилення променя від осі, °	15
6	Струм фокусуючих лінз, А	0,95

7	Рабочий тиск в технологічній камері, Па, не більше	10^{-1}
8	Рабочий газ	технічний водень або суміш 99,% H_2 + (0,3-0,5%) O_2
9	Максимальні витрати газу при максимальному струмі променя, л×атм /год	10
10	Витрати охолоджуючої води з температурою 15° С при тиску 300 кПа , л/хв	15

Використання холодного катода з малолегованого сплаву алюмінію виключає будь-які його викривлення, що дає можливість отримувати стабільний електронний пучок. Загальний ресурс роботи катода становить близько 1000 годин. Використання системи електромагнітного фокусування в гарматах з холодним катодом дозволяє отримати якісний промінь з мінімальним діаметром фокальної плями близько 10 мм. Принцип дії газорозрядної електронної гармати заснований на генеруванні і формуванні електронного пучка в високовольтному тліючому розряді. При роботі гармати в її розрядній камері (між катодом і анодом) горить високовольтний тліючий розряд з плазмою, локалізованою біля анода і відокремленою від катода областю катодного падіння потенціалу. Плазма створює позитивні іони, які прискорюються полем в області катодного падіння потенціалу і бомбардують катод, викликаючи емісію електронів. Поле катодного падіння потенціалу прискорює електрони і формує збіжний електронний пучок з кросовером, розташованим на відстані від катода близькій до радіусу кривизни його емісійної поверхні (поблизу отвору в аноді).

Магнітне поле, створюване першою фокусуючою лінзою, формує електронний пучок за формою близькою до циліндричної, внаслідок чого він проходить через променепровід без енергетичних втрат в технологічну камеру. За допомогою другої фокусуючої лінзи пучок фокусується на поверхні розплаву, а за допомогою систем відхилення здійснюється програмна розгортка

пучка. Управління струмом розряду забезпечується регулюванням тиску робочого газу в гарматі. Для ефективного управління струмом розряду і стабілізації режиму роботи гармати застосовується система автоматичного напуску газу.

Система управління електронно-променевими гарматами забезпечує регулювання і стабілізацію струмів променів, струмів електромагнітних лінз, управління розташуванням і скануванням пучка, а також дозволяє здійснювати нанесення шаруватих (мікросхаруватих) покриттів.

До складу установки входять шість високовольтних джерел живлення для живлення шести електронно-променевих гармат постійним струмом високої напруги. Високовольтне джерело живлення забезпечує перетворення трифазної змінної напруги в постійну напругу, обмеження струмів короткого замикання, відключення високої напруги при пробоях в гарматах, а також автоматичне повторне включення. Один комплект високовольтного джерела живлення має в своєму складі наступні основні складові частини: шафа пускозахисної апаратури (ПЗА); струмообмежувальний дросель; високовольтний перетворювач. Високовольтний перетворювач складається з силового високовольтного трансформатора, блоку випрямляча і високовольтних подільників, поміщених в одному олієнаповненому корпусі.

Система керування електроприводами забезпечує управління механізмами подачі зливків, механізмами подачі і обертання бічних валів, оглядовою системою, тигельними заслінками і заслінками міжкамерних затворів. На двигунах механізмів подачі зливків встановлені енкодери, вихідний сигнал яких подається на перетворювачі частоти і використовується для стабілізації і розширення діапазону регулювання швидкості подачі зливків.

Сигнали від енкодерів на механізмах подачі зливків і подачі бічного валу також використовуються системою на базі ПЛК для позиціонування і виміру швидкостей подачі зазначених механізмів. Установка нульових значень положення штоків здійснюється автоматично при спрацьовуванні кінцевих вимикачів. Положення механізмів і швидкість обертання валів відображаються

на екрані оператора. Система управління подачею бічних валів дозволяє здійснювати зворотно-поступальний рух оснастки з виробами в процесі осадження покриття в заданих межах і з заданою швидкістю для забезпечення рівномірності осаджених покриттів по периметру виробів.

Автоматизована система управління та моніторингу технологічних параметрів (АСУ) забезпечує автоматичний збір і візуалізацію технологічних параметрів в реальному часі, документування інформації в базі даних, здійснення функцій автоматизованого і ручного управління вакуумною системою установки. Комплекс складається з двох основних систем: системи управління, збору, обробки і візуалізації технологічної інформації на базі промислового програмованого контролера і сенсорної панелі оператора і інформаційно-реєструючої системи на базі промислового комп'ютера з операційною системою Windows®.

Програмне забезпечення сенсорної панелі оператора розроблено у вигляді багатовіконного інтерфейсу. У вікні «Мнемосхема» в графічному вигляді представлена мнемосхема всієї вакуумної системи з відображенням цифрових значень вакууму в семи точках за прийнятими даними від системи управління. Система управління вакуумною відкачкою надає оператору можливість працювати в режимах: ручний, автоматичний і сервісний.

В ручному режимі оператору надається можливість керувати вакуумним обладнанням на свій розсуд. В цьому режимі система управління вводить в дію програмні блокування, які не дозволяють операторові робити некоректні дії по відношенню до вакуумної системи. При цьому на мнемосхемі відображаються тільки ті елементи управління, з якими можна проводити дії, і стають недоступними ті, які заблоковані.

При переході в автоматичний режим на екрані з'являється блок кнопок, які використовуються для здійснення функцій автоматичного відкачування вакуумних камер, напуску повітря, а також відключення установки після завершення роботи та приведення вакуумної системи в початковий стан.

Режим «Сервіс» знімає всі блокування і використовується тільки для налагодження системи управління інженерними працівниками, які обслуговують дану установку. Для активації даного режиму необхідно ввести пароль доступу.

У вікні «Процес» відображаються: величини прискорюючих напруг, струми променів електронних гармат, швидкість подачі і залишку зливків, величина вакууму в робочій і завантажувальній камерах, позиція горизонтальних валів, показання вагового датчика, температура виробу, наявність протоку води в катодах і анодах електронних гармат і тиглях і т.д.

Вікна «Графіки вакууму», «Графік температури» і «Токи променів» надають можливість спостереження за зміною в реальному часі зазначених параметрів.

Продуктивність установки становить до 60 тисяч в рік лопаток, які покриваються. Установка успішно пройшла виробничі випробування і введена в промислову експлуатацію в НВО «Сатурн».

З огляду на досвід експлуатації установки L8 в м. Рибінську РФ, в конструкторську документацію внесені деякі зміни, що підвищують експлуатаційну надійність обладнання:

- встановлені заслінки, що виключають потрапляння пари на католи електронних гармат, незадіяних в технологічному процесі. Забруднення катода приводить до нестабільної роботи установки;
- встановлено заслінки на всі чотири мідні водоохолоджувані кристалізатори (тиглі), з яких ведеться випаровування сплавів і кераміки. Це виключає потрапляння пари металу на поверхню керамічних штабиків і навпаки пари кераміки на поверхню металевої ванни. Присутність сторонніх частинок на поверхню зливків, які випаровуються, призводить до їх розбризкування і, як результат, погіршення якості покриттів, що осаджуються.

3.2. Хімічний, фазовий склад, структура та особливості технології отримання трубчатих заготовок із сплавів NiCrAlY

Матеріали NiCrAlY використовуються для захисту жароміцних сплавів на основі нікелю від високотемпературного окиснення, зокрема, широко застосовуються в якості внутрішнього зв'язуючого жаростійкого металевого шару в складі термобар'єрних покриттів на лопатках газотурбінних двигунів (ГТД), виконуючи не тільки захисні функції, але і знижуючи різницю в коефіцієнтах термічного лінійного розширення між основою і керамічним зовнішнім шаром. Температура газу перед входом в проточну частину в сучасних ГТД досягає 1700 К.

В даний час інтенсивно проводяться роботи зі створення газотурбінних двигунів з робочою температурою до 2000 К. Жорсткі умови експлуатації лопаток ГТД пов'язані з багаторазовою зміною теплового режиму при впливі газових потоків, насичених продуктами згоряння палива, обумовлюють особливі вимоги, що пред'являються до якості нанесення покриттів на основний матеріал. Пошуки оптимальних технологій для формування якісного шару, що наноситься на матеріал лопаток, розпочаті ще з кінця 80-рр. минулого століття, показали високу ефективність іонно-плазмового методу з застосуванням в якості катодів трубчатих литих заготовок, виготовлених з високочистих сплавів NiCrAlY [184].

У більшості випадків литі заготовки піддаються прокатці, волочінню, механічній та іншим видів обробки для подальшого виготовлення з них виробів трубчатої форми. Застосування багаторазових технологічних переробок призводить до істотного збільшення вартості виробів, і тому розробка технологій, що дозволяють отримати заготовки з подальшими мінімальними механічними, термічними та іншими видами обробок, залишається актуальною проблемою. Системні дослідження з розробки технологій отримання трубчатих заготовок з мідних, цирконієвих, титанових та інших сплавів проводяться в

Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона, Фізико-технологічному інституті металів і сплавів НАН України, в ТОВ міжнародної компанії «Антарес» і ін. [5,185,186].

Перспективним напрямком у розвитку цієї технології є застосування електронно-променевої плавки (ЕПП), яка широко використовується для отримання злиwkів (слябів) металів і сплавів високої чистоти [76]. Однак, отримання якісних трубчатих заготовок з жаростійких сплавів на нікелевій основі методом ЕПП є досить складним технічним завданням, що обумовлено істотною відмінністю фізико-хімічних характеристик компонентів сплаву і технологічними труднощами отримання порожнистих виробів з цих сплавів [1,29]. Тому на початковому етапі впровадження іонно-плазмового обладнання в 1981 р (установка МАП-1 з вакуумно-дуговим способом випаровування - розробка ВІАМ, РФ), для виготовлення катодів використовували зливки відповідних сплавів, які піддавали свердлінню, подальшій механічній обробці внутрішньої і зовнішньої частини порожнистої заготовки до необхідних геометричних розмірів. Зазначена технологія є надзвичайно трудомісткою і витратною особливо при виготовленні катодів із сплавів МЗП 6 і СДП 2 (Ni - 18-24% мас. Cr - 10-14% мас. Al - 0,4 - 1% мас. Y), що мають підвищену твердість і крихкість [31,187]. Близько 50% металу йде у відходи, які піддаються повторному переплаву. З метою оптимізації технологічного процесу у Всеросійському інституті авіаційних матеріалів (РФ) запропонований спосіб отримання литих трубних виробів із сплавів на основі нікелю і / або кобальту, що включає плавку шихтових матеріалів і заливку розплаву у вакуумі в попередньо нагріту ливарну форму у вигляді керамічної оболонки з литниково-живильною системою або форму з ливарного графіту з заливною чашею (рис. 3.20) і наступну механічну обробку заготовки.

У технологічному процесі використовується двокамерна індукційна піч з плавильно-заливною та завантажувальною камерами, які розділені вакуумним затвором, що забезпечує вакуум на рівні 0,6 Па в плавильній камері.

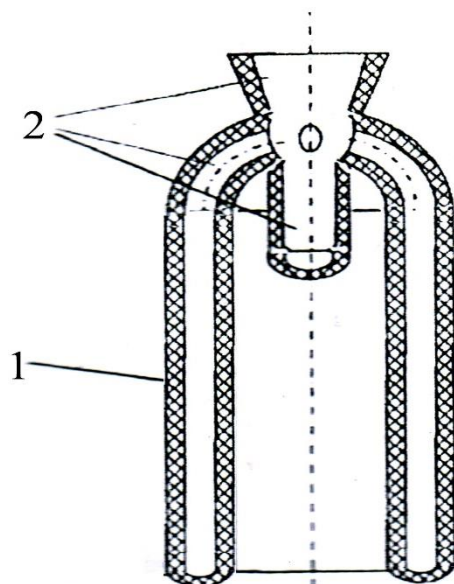


Рис. 3.20. Схема керамічної оболонкової форми для відливки трубчатих заготовок: 1- циліндрична оболонкова частина; 2 — литниково-живільна система з заливною чашею [188]

Форму перед заливкою необхідно розігріти до температури 950-1000°C. Заливку в ливарну форму проводять при температурі розплаву 1420-1600 °C зі швидкістю 20-50 кг/хв. Охолодження виливки до температури рівної або менше 1/2 температури плавлення сплаву, здійснюється в вакуумі, подальше охолодження відбувається в повітряному середовищі. Необхідно відзначити, що використання вакуумно-індукційної плавки при виготовленні заготовок має ряд істотних недоліків. Серед них: нижча, в порівнянні з електронно-променевою плавкою, ступінь рафінування рідкого металу; необхідність виготовлення разових оболонкових форм, а також литниково-живильних систем і заливних чаш; необхідність підігріву і підтримки необхідної температури керамічної або графітової оболонкової форми; взаємодія розплавленого металу з матеріалом керамічної або графітової форми, що приводить до забруднення виливки; складність забезпечення і підтримки високого перегріву розплаву; складність забезпечення високої швидкості заливки рідкого металу. Зниження швидкості заливки призводить до утворення ливарних дефектів типу «непропай», обумовлених високою швидкістю

кристалізації на стінках форми струмків металу, окисленням її поверхні, що не дозволяє отримати надійний металургійний зв'язок між основною відливкою і закристалізованою бурулькою первинного металу на внутрішній поверхні ливарної форми.

Ці недоліки не властиві методу ЕПП, який, як відомо, є найбільш перспективним методом рафінування та дегазації металу у вакуумі [5,76]. У зв'язку з цим, виникла необхідність освоєння технології виробництва трубчастих катодів для іонно-плазмового напилення покриттів із сплавів NiAlCrY методом електронно-променевої плавки. Важливу роль при розробці технології виготовлення таких катодів зіграла гостра необхідність заміни в Україні імпортованих аналогічних виробів з РФ. Слід зазначити, що вартість одиниці виробу імпортованого в даний час з РФ досягає 6000 у.о., тоді як ціна катода, виготовленого за розробленою технологією не перевищує 4500 у.о.

Виплавка трубчастих заготовок зі сплавів МЗП-6 і МЗП-7 здійснювали в два етапи на електронно-променевої установці L-4 [175]. На першому етапі згідно з [9] готували зливки сплавів МЗП6 і МЗП7 (табл. 3.13) у вигляді циліндричних заготовок діаметром 100 мм і довжиною 250 - 300 мм.

Для виплавки трубчастих заготовок у робочій камері установки L-4 монтували спеціальний тигельний пристрій (рис. 3.21). Необхідну кількість зливок заданого хімічного складу поміщали в камеру горизонтального механізму подачі шихти в зону плавки.

Таблиця 3.13

Хімічний склад зливок МЗП 6 і МЗП 7 після електронно-променевої плавки

Сплави	Вміст елементів, % мас.			
	Cr	Al	Y	Ni
МЗП 6	18 - 24	11 - 14	0,4 - 1	основа
МЗП 7	18 - 24	4 - 6	0,4 - 1	основа

Перед початком процесу (етап 2) водоохолоджуваний шток з хвостовиком переміщали в мідний водоохолоджуваний циліндричний кристалізатор на висоту 10-15 мм від його верхньої кромки.

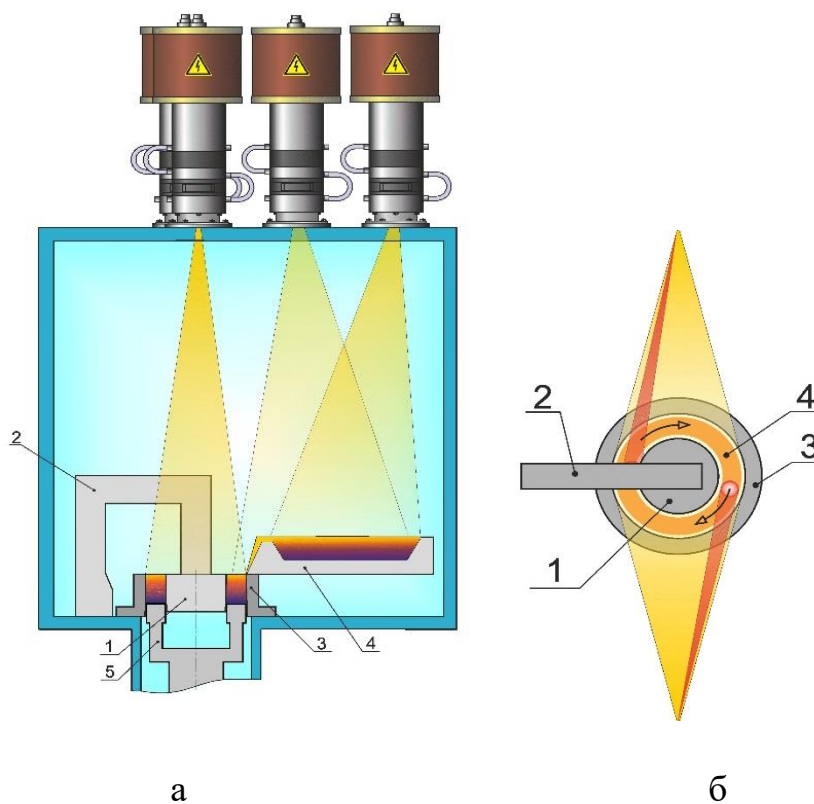


Рис. 3.21. Схема конструкції пристрою для отримання трубчатої заготовки методом ЕПП (а); схема виду зверху нагріву ванни розплаву двома електронними гарматами з розгорткою променів в формі півкілець (б): (1 – водоохолоджуваний дорн, 2 - траверса; 3 - водоохолоджуваний тигель; 4 - проміжна ємність; 5 - водоохолоджуваний шток з хвостовиком).

При цьому шток фіксували таким чином, щоб між ним і кристалізатором, а також мідним водоохолоджуваним циліндричним дорном, розташованим співвісно з кристалізатором і закріпленим за допомогою спеціальної траверси, через яку здійснюється циркуляція води, не було зазору. В іншому випадку можливий витік рідкого металу, що робить неможливим подальше проведення технологічного процесу. Діаметр дорна в нижній частині трохи менше, ніж у верхній, що виключає заклинювання і деформацію стінок дорна при вилученні його з литої заготовки. Це забезпечує отримання циліндричних металевих

трубчатих виливків різного хімічного складу, оскільки при кристалізації сплаву, подальшому охолодженні виливки і її термічній усадці виключається її заклинювання і деформація стінок дорна. Заготовки нікелевого сплаву сплавляють в проміжній ємності, рідкий метал поступово зливається через носик проміжної ємності в кристалізатор. Висота заливки в кристалізаторі становить 9-11 мм. У зв'язку з наявністю траверси, яка служить для кріплення мідного дорна і підведення до нього охолоджуючої води з метою виключення його руйнування під дією електронного пучка, нагрівання поверхні металу в кристалізаторі здійснюється за допомогою двох електронних гармат (рис. 3.21, б). Промені гармат сканують за заданою програмою (частота сканування 50 Гц, струм по кожній гарматі 0,8 - 1 А), формуючи дві зони нагріву в формі дотичних півкілець (рис. 3.21, б).

При роздільному управлінні потужністю електронно-променевих гармат може виникати істотний градієнт температур в зонах нагріву, що за певних умов призводить до розтріскування і заклинювання виливки в кристалізаторі. Тому в процесі формування заготовки синхронним регулюванням потужністю гармат здійснюється підтримка приблизно однакової температури рідкого стану на поверхні матеріалу в кристалізаторі. Після витримки першої порції залитого металу в кристалізаторі протягом 6-8 с, заготовку опускають зі швидкістю 1 мм/с, одночасно з цим здійснюючи заливку чергової порції металу і контролюючи за допомогою датчика висоту заливки на рівні 9-11 мм, при цьому неприпустимим є повний вихід закристалізованої частини виливка з кристалізатора.

Таким чином, трубчата заготовка з зовнішнім і внутрішнім діаметрами $D_{\text{зовн}} = 198$ мм, $D_{\text{внутр}} = 114$ мм і довжиною $L = 358-360$ мм формується протягом 240 - 250 хв. Заготовку повністю витягають з кристалізатора і охолоджують в вакуумі до температури 300 °С, після чого виймають із робочої камери установки і охолоджують на відкритому повітрі до температури навколишнього середовища. Потім заготовку піддають механічній обробці до одержання розмірів $D_{\text{зовн}} = 180$ мм і $D_{\text{внутр}} = 140$ мм і $L = 348-352$ мм. Стружка після хімічної

очистки, сушки та компактування повторно використовується в якості вихідного матеріалу для виплавки заготовок. Зовнішній вигляд заготовки після виплавки і механічної обробки наведений на рис. 3.22.

Хімічний склад заготовок повністю відповідає технічним умовам на катода згідно з ТУ У 27.4-200113410.002-2001 і ТУ У 1-92-113-87 [30-31].

Візуальний огляд і контроль геометричних розмірів підтверджує відповідність катодів вимогам креслень відповідно до ТУ 6823-21-38 (АТ «Мотор Січ»).



а



б

Рис. 3.22. Зовнішній вигляд трубчатої заготовки, отриманої методом ЕПП після плавки (а) і механічної обробки (б)

Фазовий склад матеріалу заготовок визначали на дифрактометрі ДРОН-4 зйомкою в $\text{Cu-}\alpha$ -фільтрованому випромінюванні в діапазоні кутів $2\theta = 20-100$ град з використанням кремнію в якості еталону. Запис дифрактограм здійснюється при скануванні з кроком $0,05$ град. Згідно з результатами аналізу для литого матеріалу зі сплаву МЗП 7 характерно утворення твердого розчину на основі нікелю. Більш складним є фазовий склад сплаву МЗП 6. Основними складовими матеріалу є жаростійкі фази β -(NiAl) і γ' -(Ni₃Al), а також α - твердий розчин на основі хрому (рис.3.23). Порційна заливка і швидка кристалізація розплаву призводять до утворення дисперсної структури.

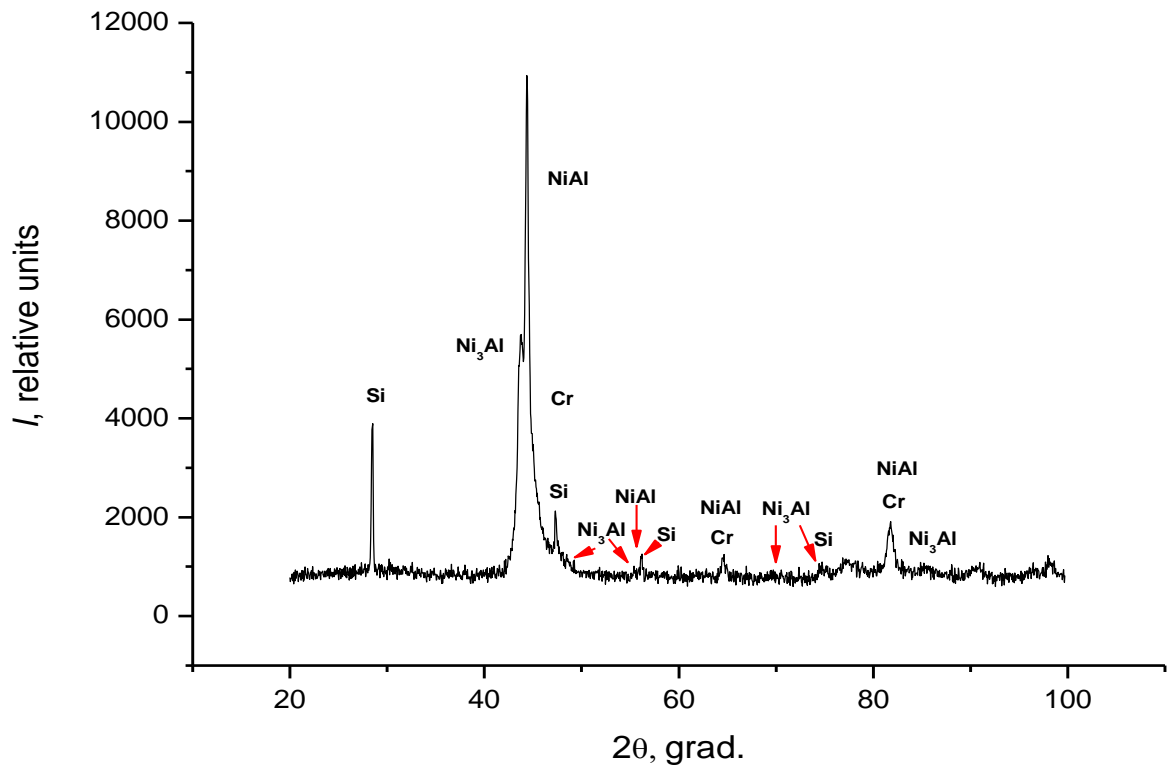
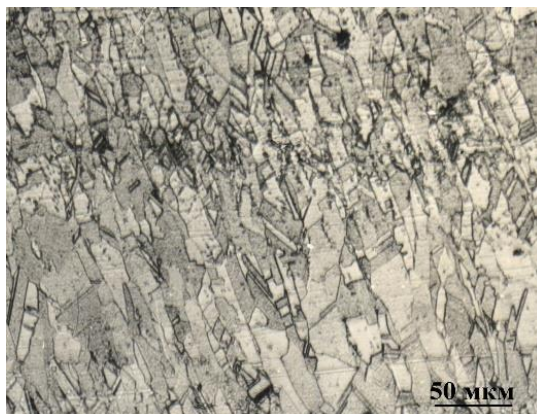
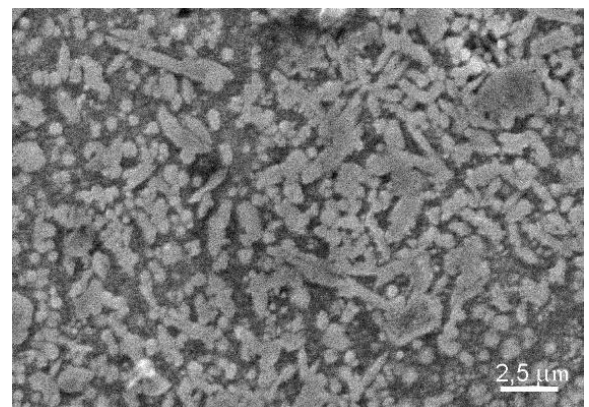


Рис. 3.23. Фазовий склад трубчатої заготовки із сплаву МЗП 6

Типова мікроструктура литих заготовок із сплавів МЗП 7 і МЗП 6 наведена на рис. 3.24. При приблизно однаковому вмісті Ni, Cr і Y в сплавах дисперсність елементів структури зростає при збільшенні вмісту алюмінію з 4-6% мас. (МЗП 7) і до 10-14% мас. (МЗП 6), що сприяє утворенню нових фаз.



а



б

Рис. 3.24. Мікроструктура литих заготовок із сплавів МЗП 7 (а) і МЗП 6 (б)

Слід зазначити, що для сплаву МЗП 7 характерний плавний перехід від дрібнозернистої структури в зонах, прилеглих до охолоджуваних поверхонь дорна і кристалізатора, до крупнозернистої, що формується в центральних областях виливка. Для виливків сплаву МЗП 6 це явище менш виражено.

Були проведені експериментальні роботи по оцінці можливості застосування дослідних катодів в АТ «Мотор-Січ». У порівняльних дослідженнях з нанесення покриттів на поверхню лопаток використовували два виливка виробництва НВП «Елтехмаш» зі сплаву МЗП 6 і один серійний зразок аналогічного складу зі сплаву марки СДП 2 (серійне виробництво, РФ). Нанесення покриттів проводили на установці АПН-250. Установка з дослідним катодом працювала стабільно, всі технологічні параметри відповідали параметрам серійної технології.

На лопатках з покриттям був виконаний контроль шорсткості, який показав, що шорсткість складає $R_a = 1,63-2,88$ на пері лопатки, і $R_a = 0,67-3,2$ на проточних поверхнях полиць. Люм-10В контроль лопаток з покриттям показав, що вони відповідають вимогам ТУ-222-ТУ-20 АТ «Мотор-Січ». Проведені дослідження підтвердили, що структура і товщина дослідних покриттів відповідає покриттям, отриманим з використанням серійних катодів [189, 190].

3.3. Хімічний, фазовий склад, структура та технологія отримання сплавів CoCrAlYSi і порошків із них

Для збільшення корозійної стійкості сплавів CoCrAlY до їх склад вводять контрольовану кількість добавок Si, Pt, Hf [25, 26]. Механізм позитивного впливу кремнію на адгезійні властивості окалини в сплавах і покриттях Me-Cr-Al-Y до кінця не встановлений. Відомо, що кремній гальмує дифузію кисню, домішок V, Pb, Fe і лужних металів через плівку Al_2O_3 в захисне покриття. Експериментальний сплав, який містить (% мас.): Co - основа; Cr - 24,25; Al - 11,56; Si - 3,8; Y - 0,44 отримали за технологією, описаної у розділі 3.1 даної роботи. Кремній, що вводиться в кількості до 2,5% мас. в сплави MeCrAlY для

виготовлення порошку, присутній в елементарній формі і розчиняється в γ і β - фазах. Після тривалої витримки при високих температурах кремній не утворює шкідливих з точки зору пластичності і корозійної стійкості фаз в покриттях і на межі поділу покриття з основою, яку захищають [26].

У таблиці 3.14 за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу наведений хімічний склад різних ділянок сплаву CoCrAlYSi.

Таблиця 3.14

Хімічний склад різних ділянок зливок сплаву CoCrAlYSi

№ ділянки	Al	Si	Cr	Fe	Co	Y	W
1	11,53	3,85	24,78	0,63	58,66		0,54
2	11,75	3,56	24,59	0,44	57,71	0,59	1,38
3	11,78	3,61	24,14	0,36	59,09		1,02
4	11,56	3,49	24,33	0,31	58,56	0,64	1,11
5	11,68	3,52	23,87	0,33	59,75		0,85

Із наведеної таблиці видно, що компоненти рівномірно розподілені в об'ємі сплаву. У сплаві також присутня невелика кількість вольфраму. Подібний сплав під маркою МЗП 11 [31] виготовляється в промислових масштабах і використовується для виготовлення порошків, застосовуваних при нанесенні покриттів на лопатки суднових і транспортних ГТУ.

Металеві порошки є основною сировиною для виробництва виробів методами порошкової металургії і нанесення покриттів різного функціонального призначення [29,191-199]. Основними виробниками порошків є: Praxair Sulzer, Special Metals, H.C. Satck і ін. Значна кількість композиційних порошків використовується для нанесення покриттів (напилення) на вироби, внаслідок чого поверхня виробу набуває властивості, характерні матеріалу композиту. Частина композиційних порошків для напилювання в загальному обсязі металевих порошків становить 30% і щорічно збільшується [191].

Способи отримання композиційних порошків поділяються на дві групи: безпосереднє отримання (первинні способи) та модифікування вихідних порошків (вторинні способи) [198].

Перша група забезпечує формування частинок порошку безпосередньо в ході процесу механічного дроблення, твердофазного відновлення, металотермічного відновлення, розпилення (атомізації) і іншими методами. До другої групи відносять плакірування і конгломерацію порошків [193-195].

Останнім часом для виробництва обмеженої кількості складнолегованих металевих порошків використовують спеціальні методи. До них відносяться: електроерозійний метод, отримання порошків способом дезінтеграції, ультразвукове розпорошення, швидка кристалізація при розпилюванні розплавленого металу, розпорошення струменя металу на холодній підкладці, яка обертається, вакуумне розпилення, електроімпульсне розпорошення, розпорошення металевого дроту та ін. [191, 192, 199].

Кожен з розглянутих вище методів отримання порошків має свої переваги і недоліки. Так, при виробництві складнолегованих порошків $\text{Ni}(\text{Co})\text{CrAlY}$ особливу увагу приділяють хімічній чистоті інертних газів, які використовують для розпилення, так як присутність домішок (перш за все кисню) призводить до інтенсивного окиснення хрому, алюмінію, ітрію. Енерговитрати при виробництві подібних порошків досить великі. Собівартість виробництва перевищує собівартість вихідних компонентів. Вихід порошків фракцій (40-100 мкм) не перевищує 50%.

Незважаючи на заходи, які використовуються для забезпечення хімічної чистоти компонентів порошків, зменшення розміру порошків від 71 мкм до 14 мкм призводить до збільшення кисню з 0,02 до 0,62% мас., що робить їх непридатними для формування жаростійких покриттів [196]. При напиленні покриттів із зазначених порошків вміст кисню додатково збільшується. Так, при використанні порошків фракції 60-70 мкм його концентрація збільшується від 0,02 до 0,7-0,8% мас., а фракції 17-18 мкм з 0,62 до 13-15% мас. [196]. Необхідно відзначити, що вміст кисню в покритті залежить від типу

розпилювальної техніки [197], параметрів розпилення [198-202], вихідних матеріалів [203]. Переважним методом отримання порошків Ni (Co) CrAlY є розпорошення рідкого розплаву з рідкими газами (атомізація). Промислове виробництво отримання порошків Ni(Co)CrAlY освоєно рядом зарубіжних фірм Praxair, Surface technology. Розроблено обладнання продуктивністю від 50 до 3500 т порошку в рік. При оптимізації технологічного процесу отримання складнолегованих порошків кількість фракції 40-100 мкм не перевищує 40-60% мас. [191]. З огляду на значні енерговитрати при плавці спеціальних жаростійких сплавів, наступним розпиленням рідкого металу чистими інертними газами (гелій, аргон), сортуванням порошку і його зберіганням собівартість порошку в більшості випадків перевищує їх в 2-3 рази вартість вихідних шихтових матеріалів. З огляду на вищевикладене, виникла гостра необхідність розробки вітчизняного високопродуктивного мало енерговитратного способу отримання складнолегованих порошків із зливків. Для отримання порошку в основному використовували зливки сплаву МЗП 11 [198-206, 31].

Матеріали CoCrAlYSi, отримані методом електронно-променевого переплаву в вакуумі, поставляються у вигляді зливків: циліндричні чушки (зливки $D = 70-80$ мм і $L = 400$ мм); плоскі виливки (сляби) товщиною до 50 мм.

Циліндричні чушки, як правило більш міцні, але при ударах розколюються на кілька частин; часто розколи відбуваються уздовж осі вихідного зливка. Плоскі виливки менш міцні, дуже крихкі, легко руйнуються під ударами. Для сляба твердість за Роквеллом становить $HRC = 47,3 \pm 1,45$; для зливка – $HRC = 52,3 \pm 1,47$.

На першому етапі подрібнення матеріалу CoCrAlYSi застосовували метод пресового подрібнення великих кусків зливків. Цей спосіб дозволяє дробити кусковий матеріал розміром від 200 мм. Подрібнення здійснюється в сталевій обоймі висотою понад 200 мм під дією пуансона із штампової сталі ХВГ. Особливістю пристрою для первинного подрібнення є те, що розмір пуансона за діаметром і внутрішній діаметр обойми мають абсолютно вільну посадку.

Зазор між зазначеними розмірами становить 5-7 мм, що виключає можливість заклинювання обойми з пуансоном дрібними частинками подрібненого матеріалу. При подрібненні матеріалу на гідравлічному пресі П472Б, який забезпечує номінальне зусилля 0,63 МН (63 т) в порожнині обойми, заповненої подрібнюваним матеріалом, під дією пуансона довжиною 100 мм розвивається тиск до 8 МПа (80 кгс / см²). Такі значення тиску цілком достатні для ефективного руйнування матеріалу. Залежно від вихідних розмірів кусків за один хід плунжера преса забезпечується 60 - 70% вихіду кусків матеріалу розміром менше 10 - 12 мм, які на пресі вже не подрібнюються. Більші куски піддаються повторному подрібненню з новою порцією кускового матеріалу.

Таким чином, подрібнення на пресі за одиничний процес становить від 10 - 15 до 100 кусків і навіть більш. На цьому етапі подрібнення близько 1% частинок мають розміри менше 40 мкм. Процес подрібнення на пресі в обоймі досить ефективний, продуктивність складає в залежності від розмірів вихідних кусків до 50 кг / год.

Пресове подрібнення відрізняється відсутністю намелу матеріалу подрібнюючого інструменту, який є присутнім при дробленні твердих матеріалів на іншому подрібнюючому обладнанні (щоківі, молоткові дробарки тощо.). При використанні преса П472Б енерговитрати складають до 0,5 кВт / год (потужність електродвигуна становить 2, кВт). Фракційний склад матеріалу при подрібненні на пресі має розміри: великі куски від 7 до 12 мм - близько 50%; менші куски від 3 до 7 мм - 25 - 30%; великий порошок від 0,5 до 3 мм - до 15 - 18%; порошок фракцій від 0,1 до 0,5 мкм - до 5%; порошок фракцій від 40 до 100 мкм - до 2%; дрібний порошок менше 40 мкм - до 1%.

Після подрібнення матеріалу на пресі і поділу його за вказаними фракціям процес помелу здійснюється на вертикальному прокатному стані, призначенням якого в основному являється формування стрічки при прокатці металевих порошоків. Існують валкові дробарки, призначені для дроблення крихких металів [191, 207, 208]. Однак такі дробарки дозволяють дробити кусковий матеріал крупністю 10 - 75 мм і при цьому отримувати куски розміром

4 мм, а в подальшому розмелювання в основному проводиться млинами різних типів (кульові, що обертаються, вібраційні, планетарні, вихрові та ін.).

На двовалковому стрічкопротяжному стані поєднане дроблення великих кусків сплаву CoCrAlY від 7 мм до поетапного розмелу матеріалу в порошок на фракції від 100 до 40 мкм. Схема подрібнення сплаву CoCrAlYSi (рис. 3. 25) і характеристики прокатного стану наведені в табл. 3.15.

Прокатний стан має один приводний валок, зазор між валками варіюється від 0,3 до 10 мм. У міру подрібнення матеріалу зазор зменшується, при цьому зазор відповідає 0,5 - 0,7 максимального розміру часток матеріалу, що подрібнюється.

Таблиця 3.15

Характеристики прокатного стану

Параметр	Величина
Діаметр валків становив, мм	180
Число обертів валків, об./хв.	11
Потужність електродвигуна, кВт	4

При подрібненні матеріалу до розмірів частинок менше 1,6 - 2 мм розмелювання на прокатному стані проводиться із зволоженням порошку етиловим спиртом, оскільки на цьому етапі прокатки починається інтенсивне пиловиділення.

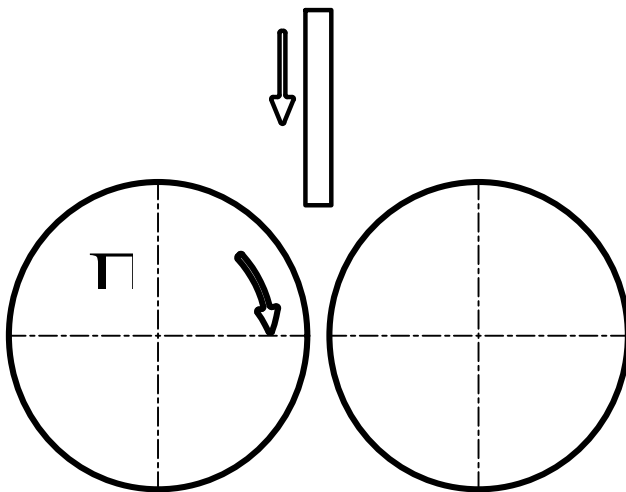


Рис. 3.25. Схема подрібнення сплаву CoCrAlYSi на двовалковому вертикальному прокатному стані

Крім того, в зоні прокату відбуваються деформаційні процеси, які супроводжуються, локальним виділенням тепла, що може призводити до поверхневого окислення матеріалу, який подрібнюється, а змочування етиловим спиртом за рахунок пасивації поверхні частинок порошку запобігає процесу окиснення. Крім подрібнення порошку на цьому і наступних етапах прокатки відбувається фрагментарне формоутворення стрічки. Після просушки при температурі до 100° С сформовані пластинки легко руйнуються в порошок, який розділяють на фракції.

Для відсіву необхідної фракції порошку, а саме від 40 до 100 мкм застосовують вібраційний ситовий аналізатор типу 028М. Порошок фракції більше 100 мкм підлягає подальшому подрібненню на прокатному стані, а порошок розмірами меншими за 40 мкм піддається електронно-променевого переплаву. Розмір фракцій порошку, їх масовий вміст і втрати при дробленні наведені в таблиці 3. 16. Енерговитрати на прокатному стан складають 0,4 кВт год/кг, при подрібненні матеріалу на пресі - 0,023 кВт год. / кг. Загальні енерговитрати складають 0,023 кВт год./кг + 0,4 кВт год./кг - 0,423 кВт год /кг.

Таблиця 3.16

Етапи подрібнення сплаву CoCrAlYSi

Перший етап

Фракція (мм)	% мас.	Подрібнення на пресі П-63 зливків
≈ 7	44,88	
7 - 3	28,55	
3-0,5	19,37	
0,5 - 0, 1	4,29	
0,1 - 0,04	1,52	
0,04	0,66	
Втрати	0,73	

Другий етап

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції 7
5 - 3	55,44	
3 - 0,5	38,24	
0,5 - 0, 1	4,04	

0,1 - 0,04	1,25	
0,04	0,59	
Втрати	0,44	

Третій етап

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (7 - 3) після першого етапу та (5 - 3) після другого етапу
1,6	4,6	
1,6 - 0,5	80,7	
0,5 - 0,1	9,0	
0,1 - 0,04	3,8	
0,04	1,7	
Втрати	0,2	

Четвертий етап

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (3 - 0,5) після першого етапу та (3 - 0,5) після другого етапу та 1,6 після третього етапу
1,6	2,0	
1,6 - 0,5	73,2	
0,5 - 0,1	16,1	
0,1 - 0,04	5,9	
0,04	2,5	
Втрати	0,3	

П'ятий етап

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (1,6 - 0,5) після третього та четвертого етапу та 1,6 після четвертого етапу зі спиртом
1,0	2,37	
1,0 - 0,5	63,43	
0,5 - 0,1	23,91	
0,1 - 0,04	7,08	
0,04	3,03	
Втрати	0,18	

Шостий етап – а

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (1 - 0,5) та 1,0 після п'ятого етапу зі спиртом
0,5	49,35	
0,5 - 0,1	29,32	
0,1 - 0,04	14,27	
0,1 - 0,04	5,9	
0,04	6,79	
Втрати	0,27	

Шостий етап – б

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції 0,5 з шостого – а
0,5	19,36	
0,5 - 0,1	41,23	

0,1 - 0,04	25,09	етапу зі спиртом
0,04	13,16	
Втрати	1,16	

Сьомий етап – а

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції 0,5 з шостого – б етапу та фракції (0,5 - 0,1) з 1– 6 етапів зі спиртом
0,5	2,0	
0,5 - 0,1	58	
0,1 - 0,04	26,5	
0,04	14,3	
Втрати	0,2	

Сьомий етап – б

Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (0,5) та (0,5 - 0,1) з сьомого а етапу (зі спиртом)
0,5 - 0,1	13,2	
0,1 - 0,04	56,9	
0,04	29,9	
Втрати	0,2	

Восьмий етап (заклучний)

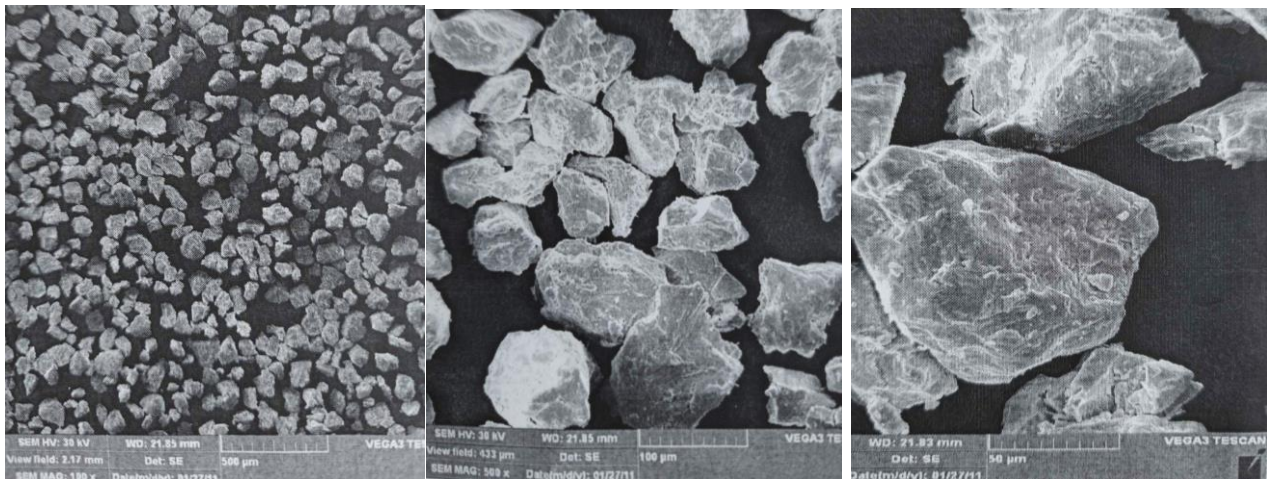
Фракція (мм)	% мас.	Розмел на прокатному стані фракції (0,5 - 0,1) з сьомого – б етапу (зі спиртом)
0,1 - 0,04	43,0	
0,04	51,5	
Втрати	0,5	

Указані енерговитрати майже в 7 разів нижчі у порівнянні з витратами при використанні традиційних методів (дробарки, млини) та до 20 разів менші у порівнянні з методами розпилення [191]. Незворотні втрати матеріалу CoCrAlYSi не перевищують 3,0% мас.

При використанні розробленої за участю автора роботи технології отримання порошку CoCrAlYSi вихід порошку фракцій 40-100 мкм складає 68-72%, тоді як при розпиленні – 50-60%.

На рис. 3.26 приведена типова форма порошку при різних збільшеннях. Частинки досить однорідні за розмірами і мають поліедричну форму, близьку до округлої.

Мікроструктура окремих гранул порошку сплаву CoCrAlYSi наведена на рис. 3.27. Вона практично аналогічна структурі сплавів CoCrAlYSi після електронно-променевого переплаву.



а

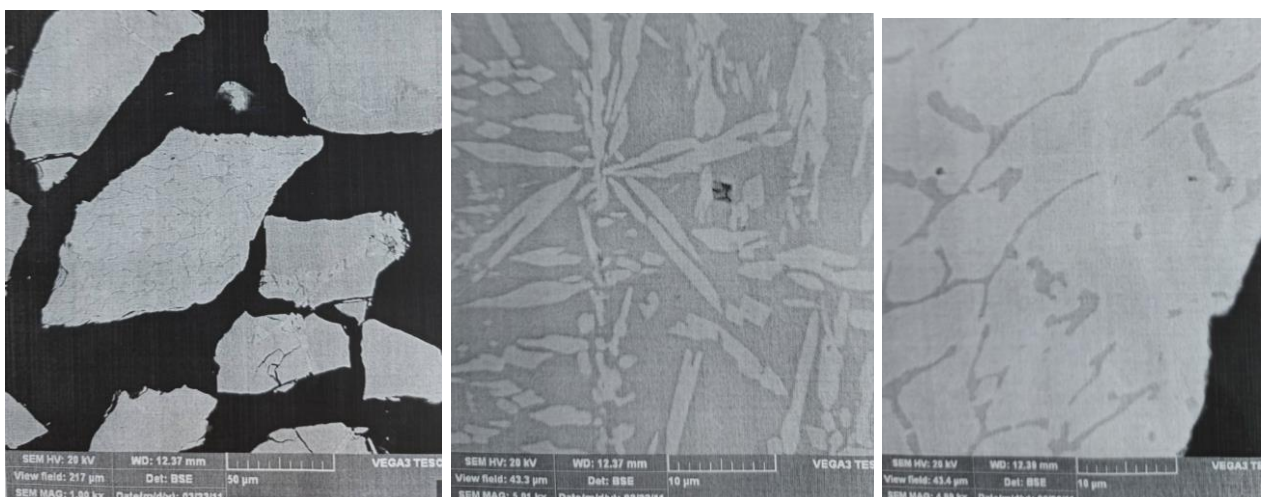
б

в

Рис. 3.26. Типова форма порошку при різних збільшеннях: а – 300 μm , б – 100 μm , в – 50 μm

Переважає фаза β - CoAl з голчастими включеннями різної довжини γ - фази (твердої розчину на основі кобальту).

У структурі порошку CoCrAlYSi присутній також α -хром (твердий розчин на основі хрому), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.28, табл. 3.17). Вміст ітрію в порошку коливається в межах від 0,38 до 0,52% мас.



а

б

в

Рис. 3.27. Форма окремих гранул порошку (а), мікроструктура порошків (б, в)

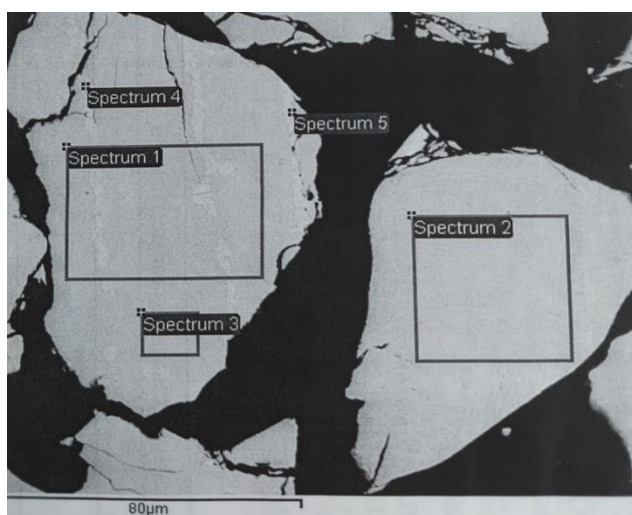


Рис. 3.28. Загальний вигляд порошків сплаву CoCrAlYSi з позначенням точок визначення хімічного складу (верхній лівий кут прямокутників)

Таблиця 3.17

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу порошків сплаву CoCrAlYSi, проведеного в окремих точках

Spectrum	Al	Si	Cr	Fe	Co	Mo	W
S 1	11,77	2,49	24,39	1,04	59,41	0,55	0,36
S 2	8,56	0,11	28,09		62,34	0	0,9
S 3	12,14	1,29	22,98	0,93	61,12	0,45	0,5
S 4	2,45	3,64	41,45	0,94	50,64	0,58	0,29
S 5	3,07	3,07	30,18	1,11	61,07	0,54	0,35

Подрібнення сплаву приводить до деякого підвищення кисню із 0,05% мас. для сплаву CoCrAlYSi до 0,08 -0,09% мас. для порошку сплаву CoCrAlYSi фракційного складу 40 -100 мкм. За вмістом заліза порошки фракцій 40 -100 мкм і менше майже не відрізняються, відповідно: 1, 160% мас. та 1,293% мас. (середнє значення для трьох зразків). У той же час вміст кисню в порошках фракції менше 40 мкм збільшується у порівнянні з порошками фракцій 40 -100 мкм більше, як у 10 разів відповідно 0,0997% мас. та 1,293% мас.

3.4. Висновки до розділу 3

1. Отримані жаростійкі сплави Ni(Co)CrAlY, CoCrAlSi з мінімальним

вмістом в них газоподібних і неметалевих включень, встановлена залежність структури, хімічного і фазового складу від довжини зливка. Відпрацьована технологія для отримання зазначених сплавів, розроблена конструкторська документація і виготовлена електронно-променева установка L-4 для переплавки і рафінування у вакуумі металів і сплавів. Це дозволило виключити з технологічного циклу виробництво зливок методом ВІП. Відмічено, що особливістю установки L-4 є можливість отримувати високоякісні зливки і сляби з необхідним хімічним і фазовим складом з високореакційних і тугоплавких металів, а також матеріалів з високим вмістом газів за рахунок застосування електронних гармат високовольтного тліючого розряду.

2. Для нанесення теплозахисних покриттів на лопатки газових турбін із сплавів Ni(Co)CrAlY за участю автора була розроблена конструкторська документація, виготовлена і успішно введена в промислову експлуатацію електронно-променева установка L-8. Установка забезпечена пристроями для іонної очистки виробів перед нанесенням теплозахисного покриття, контролю товщини в процесі осадження теплозахисного покриття, а також формування зв'язуючих мікрошарів між функціональними шарами ТЗП з метою уповільнення дифузійних процесів на їх міжфазних межах.

3. Вивчені хімічний, фазовий склад і структура сплавів NiCrAlY трубчатих катодів для іонно-плазмового нанесення покриттів, отриманих за спеціально розробленою експериментальною електронно-променевою технологією виплавки. Показано, що експлуатаційні характеристики покриттів на лопатках, отриманих розпиленням дослідних катодів, відповідають характеристикам серійних покриттів.

4. Досліджено структуру, хімічний і фазовий склад складнолегованих порошків CoCrAlYSi, одержаних за новим високопродуктивним методом. Показано, що вміст кисню у порошках CoCrAlYSi не перевищує 0,12%. Енерговитрати при отриманні порошків із сплаву CoCrAlYSi до 20 разів нижчі у порівнянні з отриманням подібних порошків методами атомізації у вакуумі.

Розділ 4

ХІМІЧНИЙ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ СПЛАВІВ, ЛІГАТУР І ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ

4.1. Хімічний, фазовий склад, структура та механічні властивості сплавів TiZrNbSi медичного призначення

В даний час в світі ведуться роботи зі створення нових титанових сплавів придатних для використання в медицині [68, 69]. Нові титанові сплави можуть застосовуватися замість існуючих, наприклад, сплаву Ti6Al4V, де в якості легуючих елементів використовуються ванадій і алюміній. Перебуваючи в людському організмі у вигляді різних імплантатів, іони цих шкідливих для людського організму елементів призводять до повільного токсичного отруєння. Одним з перспективних матеріалів для медичного застосування є повністю біосумісний з людським організмом титановий сплав системи TiNbZrSi, який не містить шкідливих для людського організму елементів [23, 209, 210]. У зв'язку з цим була поставлена задача по відпрацюванню технології отримання зливок сплавів системи TiNbZrSi методом електронно-променевої плавки.

Зливки складнолегованих сплавів на основі титану діаметром 60 мм і довжиною 670-680 мм отримували на промисловій електронно-променевої установці УЕ-174, яка оснащена чотирма плоскопроменевими гарматами потужністю 60 кВт кожна.

В якості вихідних матеріалів використовували листовий титан марки ВТ1-0, штабики ніобію НБШ-1, прутки цирконію КТЦ-110, кусковий кремній КР-00. Для забезпечення якісного сплавлення компонентів сплавів і однорідності хімічного складу зливок, що виготовляються, використовували дрібні (не більше 40x40 мм і товщиною 2-7 мм) куски шихтових матеріалів. Процентне

співвідношення шихтових матеріалів розраховували відповідно необхідного складу сплавів з урахуванням середнього угару титану до 5 % мас.

На першому етапі рівномірно перемішану шихту поміщали в проміжну ємність і закривали камеру. Після відкачування повітря і досягнення необхідного вакууму в камері на рівні 10^{-2} Па здійснювали електронно-променевою плавку вихідної шихти в проміжній ємності. Робочий струм променів становив 2,4 А, прискорююча напруга 18 кВ.

Для прискорення процесу використовували відразу дві гармати. Дві прямокутні розгортки забезпечували проплавлення шихтової заготовки на глибину 40-60 мм. Після завершення плавки і розгерметизації камери, отриману прямокутну заготовку витягували з проміжної ємності, перевертали на 180° і поміщали в лоток механізму бічної подачі заготовок під плавку.

Заготовку повторно сплавляли в проміжній ємності. Однією з гармат здійснювали оплавлення торця заготовки (струм променю 1,2 А), іншою підтримували прямокутну розгортку променю по периметру проміжної ємності (струм променю 2,8 А), куди надходив рідкий метал. З метою мінімізації ліквідації елементів сплаву по масі (розподіл по щільності) глибина рідкої ванни при кристалізації металу в проміжній ємності не перевищувала 5-7 мм.

Отриману необхідну кількість заготовок-слябів після подвійного електронно-променевого переплаву поміщали в лоток механізму подачі заготовок. Заготовки сплавляли по технологічній схемі, що застосовується при другому електронно-променевому переплаві з тією лише відмінністю, що рідкий метал з поверхні повністю заповненої проміжної ємності зливали в мідний водоохолоджуваний тигель. Отримуваний зливоч формували на мідному водоохолоджуваному піддоні і витягували вниз за допомогою механізму формування і витягування зливка. Поверхню зливка постійно підтримували в рідкому стані (струм променю 0,9-1,1А) з метою якісного сплавлення нових порцій рідкого металу, який поступає з проміжної ємності. Середня швидкість витягування зливка становила 5 мм/хв.

Для підвищення відсотка виходу придатного при виготовленні зливків з однаковим вмістом ніобію використовували одну і ту саму проміжну ємність, в яку дошихтовували необхідні компоненти сплаву.

Таким чином, були виплавлені 10 зливків довжиною 640-650 мм і діаметром 60 мм по одному для кожного хімічного складу. Зливки обточували до отримання діаметра 50-53 мм і розрізали на дві заготовки довжиною 300-310 мм.

Хімічний склад отриманих сплавів наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Хімічний склад сплавів на основі титану (% мас.)

№	Ti	Nb	Si	Zr
1	осн.	11-13	0,9-1,1	1,9 – 2,2
2	осн.	11-13	0,9-1,1	3,9 – 4,2
3	осн.	11-13	0,9-1,1	5,9 – 6,2
4	осн.	11-13	0,9-1,1	9,9 – 10,2
5	осн.	11-13	0,9-1,1	14,8 – 15,2
6	осн.	18-20	0,9-1,1	1,9 – 2,2
7	осн.	18-20	0,9-1,1	3,9 – 4,2
8	осн.	18-20	0,9-1,1	5,9 – 6,2
9	осн.	18-20	0,9-1,1	9,9 – 10,2
10	осн.	18-20	0,9-1,1	14,8 – 15,2

Хімічний аналіз по довжині і діаметру заготовок проводили на мультіелементному експрес-аналізаторі складу сплавів «EXPERT 3L» (енергодисперсійний-рентгенофлуоресцентний аналіз (ЕДРФА)).

Дослідження механічних властивостей отриманих 10 зразків із зливків сплавів системи TiNbZrSi в литому стані показали, що механічні характеристики 1 сплаву знаходяться в діапазоні: межа міцності - 900-950 МПа, межа плинності - 840-890 МПа, подовження - 0,3-2,5%, модуль Юнга - 70-100 ГПа і відповідають вимогам замовника. Дослідження зразків проводили уздовж зливка в його середній частині.

Результати аналізу першого сплаву (по 10 замірах) наведено в таблиці 4.2. Абсолютна похибка при визначенні вмісту (% мас.) компонентів в даному типі

сплавів по титану, цирконію, кремнію та ніобію становила відповідно: $\pm 0,1$; $\pm 0,05$; $\pm 0,07$; $\pm 0,05$. Дослідження показали, що отримані зливки не мають усадочних раковин, тріщин, пор, інших дефектів поверхні.

Таблиця 4.2

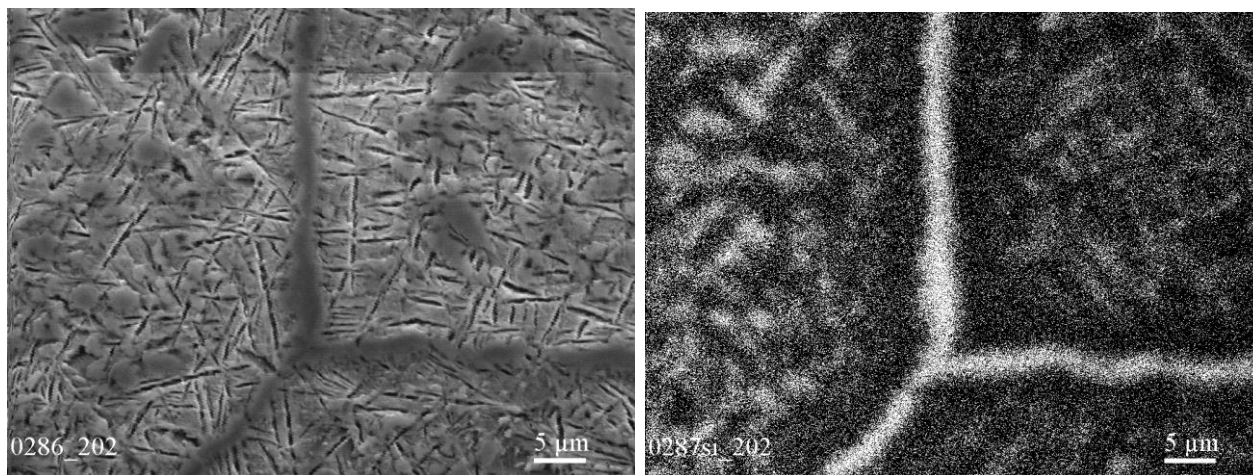
Хімічний склад по довжині зливка TiNbZrSi (% мас.)

Точки замірів	Ti	Nb	Si	Zr
1	осн.	12,67	1,02	2,19
2	осн.	12,45	1,00	2,04
3	осн.	11,94	0,98	2,24
4	осн.	12,11	1,09	2,14
5	осн.	12,44	1,08	2,02
6	осн.	20,30	1,06	1,82
7	осн.	20,04	1,00	1,98
8	осн.	19,65	0,90	1,92
9	осн.	19,34	0,92	2,00
10	осн.	18,88	0,96	2,05

Структура зливка Ti (18-20)Nb (1,9-2,2)Zr (0,9-1,1) Si наведеного на рисунку 4.1, а, складається з первинних β -зерен, по межах яких розташована силіцидна фаза Ti_5Si_3 . Усередині первинних β -зерен знаходиться дрібнодисперсна α -фаза з високодисперсними силіцидами, які виділилися по її межах. На рис. 4.1, б представлено розподіл силіцію в характеристичному випромінюванні SiK_{α} .

Запропонована схема виплавки сплавів системи TiNbZrSi, з використанням на першому етапі дрібних кусків шихтового матеріалу (не більше 40x40 мм і товщиною 2-7 мм), отримання заготовок - слябів невеликої товщини 5-7 мм, з метою мінімізації ліквідації елементів за об'ємом і застосування прямокутної розгортки променю по периметру проміжної ємності дозволили отримати однорідні за структурою і хімічним складом по довжині сплави TiNbZrSi.

Досліджено механічні властивості зразків із зливка сплавів системи TiNbZrSi в литому стані. Вирізку зразків проводили уздовж зливка з його середньої частині. Проведені дослідження показали, що механічні властивості сплавів знаходяться в наступному діапазоні: межа міцності - 900-950 МПа, межа плинності - 840-890 МПа, подовження - 0,3-2,5%, модуль Юнга - 70-100 ГПа.



а

б

Рис. 4.1. Мікроструктура сплавів Ti (18-20) Nb (1,9-2,2) Zr(0,9-1,1) Si (а); розподіл силіцію в випромінюванні SiK_α (б)

4.2. Хімічний склад і особливості електронно-променевої технології отримання лігатур різного складу

До останнього часу лігатури, які містять в своєму складі алюміній, титан, тугоплавкі і рідкоземельні елементи імпортують в основному з РФ і КНР. Якість лігатур для виплавки спеціальних сплавів не завжди відповідає сучасним вимогам. У зв'язку з цим виникає необхідність розробки дослідно-промислових електронно-променевих технологій отримання лігатур Ni-Y, Hf-Ni, Al-Mo, V-Al, Zr-Ti, Nb-Ti. Плавку більшості лігатур здійснювали на електронно-променевій плавильній установці L-4, яка оснащена чотирма газорозрядними гарматами потужністю по 100 кВт кожна.

Принципова схема виплавки всіх лігатур однакова. Вихідну шихту завантажують в мідну водоохолоджувальну проміжну ємність розмірами 300 x

300 x 60 мм, яка в процесі плавки служить тиглем. При цьому важливу роль відіграє рівномірний розподіл шихтових матеріалів по площі проміжної ємності, а також по висоті - більш легкоплавкі і летючі метали розташовують ближче до дна. Вага шихти, яка завантажується, становить від 10 до 20 кг в залежності від щільності металів і їх компактності.

Після досягнення необхідного вакууму в $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па плавку починають з поступового нагрівання поверхні розфокусованим променем при струмі 0,5-1,0 А і прискорюючій напрузі 30 кВ. На цьому етапі відбувається прогрів камери, видалення залишкової вологи, поліпшення вакууму і активна дегазація з поверхні матеріалів шихти. Тривалість цього етапу залежить від чистоти матеріалу шихти. Потім відбувається безпосередньо плавка концентрованим променем при струмі до 2,3 А, в залежності від тугоплавкості матеріалів, вакуум підтримується $6,6 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па.

Плавку зазвичай починають з одного кута, поступово переміщуючи рідку фазу по всій площі ємності. При цьому плавку ведуть фактично однією гарматою, а другою з розфокусованим променем підтримують сусідню зону з рідкою ванною. Об'єм рідкої ванни становить не більше 15% від загального об'єму металу в проміжній ємності.

Після охолодження прямокутну заготовку-сляб витягають і перевертають на 180° для повторного переплавлення, або поміщають в бічній лоток механізму для подачі заготовки в зону плавки (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Зовнішній вид присрою для плавки лігатур з використанням бічного механізму подачі заготовки в проміжну ємність

Такий спосіб завантаження для другого переплаву забезпечує краще перемішування сплаву, оскільки дозволяє одночасно оплавити метал з більшої площі.

Після другого переплаву тонкий шар поверхні заготовок зачищають механічним шляхом для видалення можливих порошкоподібних вуглецю, оксидів, карбідів, нітридів і при необхідності подрібнюють на куски. Встановлено, що концентрація в отриманих лігатурах домішок Zn, Cd, Sn, Fe, Si, C, N, O не перевищує, % мас.: 0,001; 0,001; 0,01; 0,15; 0,12; 0,05; 0,0008; 0,08 відповідно, що майже в 2 рази менше у порівнянні з аналогічними сплавами, отриманими іншими методами.

4.2.1. Лігатура нікель-ітрій

Лігатура нікель-ітрій ІТН-1 містить 8-15% мас. ітрію користується найбільшим попитом (близько 1,5 т в рік). Принципова схема виплавки даної лігатури повністю відповідає описаній вище. Як шихта використовується нікель катодний марки Н1 і Н0, порубаний на пластини розміром до 100 мм і ітрій чистотою 99,5- 99,9% мас. у вигляді кусків подрібнених зливків.

Стабільність проведення плавки залежить від якості ітрію. Порошковий спечений ітрій у вигляді напівсфер діаметром 40 мм виділяє в процесі плавки велику кількість газоподібних речовин, що призводить до розбризкування шихти в процесі плавки, тоді як сплавлений ітрій плавиться стабільно. Залежно від марки вихідного ітрію в його складі крім рідкоземельних елементів в загальній кількості до 0,2% мас., також може бути присутнім вольфрам до 0,2% мас., залізо до 0,1% мас., а на поверхні - кальцій до 2% мас.

Для плавки зазвичай завантажують 16-17 кг шихти (89-90% нікелю і 10-11% ітрію). На основі проведеного хімічного аналізу по висоті сляба (близько 100 вимірювань) можна зробити висновок про хороший взаємний розподіл елементів між собою. Типовий склад готової лігатури відповідає вмісту, % мас.: 10,5- 12,0 ітрію, до 0,1 заліза, до 0,05 кремнію, інше нікель (рис. 4.3).

Аналіз отриманих зливків показав, що тільки у 20% зразків вміст ітрію може незначно відрізнятись, але при цьому він знаходиться в діапазоні 8-15%, що відповідає ТУ 48-4-484-87. Сумарний угар і розбризкування після дворазового

переплаву становить 3,5 - 5%, причому угар нікелю дещо більший, що підвищує відсоток ітрію в готовій лігатурі.



Рис. 4.3. Зовнішній вигляд лігатури нікель-ітрії

4.2.2. Лігатура алюміній-молібден

Лігатура алюміній-молібден містить 45-55% мас. молібдену, решта алюміній. Зазначена лігатура характеризується складністю виплавки електронним променем через дуже велику різницю в температурах плавлення, густини компонентів і пружності пари. Однак, згідно з діаграмою стану, в цьому діапазоні концентрацій існує інтерметалідна область алюміній-молібден с температурою плавлення $+1737^{\circ}\text{C}$. До того ж, в порівнянні, наприклад, з хромом або міддю, тиск пари алюмінію при високих температурах менший, тому завдання виплавки такої лігатури концентрованим джерелом енергії в високому вакуумі є можливим [116].

З метою оптимізації технології плавки було виготовлено кілька дослідних партій лігатури з використанням різних фракцій вихідної шихти і методики її плавлення. Лігатуру алюміній-молібден виплавляли на установці L-4 в три етапи плавки. Як шихти використовували алюміній первинний високої чистоти в чушках і штабики ніобію НБШ 00 із загальним вмістом домішок до 0,1% мас.

На першому етапі плавки штабики з перетином 17 x 15 мм подрібнювали на куски розмірами по 50-100 мм, а чушки алюмінію розрізали на куски по 1 кг

кожен. Молібден розміщували у верхній частині проміжної ємності. Завантажували 5,56 кг (58%) алюмінію і 4,0 кг (42%) молібдену. Для стабільної роботи гармат на високих токах (близько 2 А) і напрузі 30 кВ проводили поступовий прогрів і оплавлення кусків молібдену. За цей час весь алюміній, який знаходиться в нижній проміжної ємності, розплавляється, а нерозплавлені куски молібдену осідають на дні.

На другому етапі плавки завантажували 6,04 кг (60%) алюмінію і 4,0 кг (40%) молібдену. Молібден подрібнений на максимально дрібні кусочки. В цьому випадку молібден плавити ще важче, оскільки кусочків стало істотно більше, а головне дрібні кусочки погано видно в розплаві.

Таким чином, після другого переплаву також не весь молібден розплавився, тому застосували додатковий третій переплав.

Після третього переплаву отримали сляб вагою 7,36 кг. Час однієї плавки становить 40 хв. Лігатура має однорідний хімічний склад. Елементний аналіз зливків показав вміст молібдену в середньому 53-54% мас.

Всього було виплавлено 8 заготовок загальною вагою 45,3 кг. Для переплаву використано 23,3 кг молібдену і 37 кг алюмінію. Загальний угар становить 25%, угар молібдену - в межах 1%.

Виплавка даної лігатури характеризується невеликою продуктивністю через низьку густину алюмінію, істотними енергетичними затратами, підвищеним ризиком для обладнання, а також складністю щодо прогнозу по угару алюмінію. Однак складність виникає в основному тільки при першому переплаві кусків молібдену, в подальшому молібден взаємодіє з алюмінієм і утворюючи відносно легкоплавкий сплав.

Отримана лігатура має високу якість і відповідає ТУ [211]. Вітчизняна лігатура приблизно в 1,5 рази дешевше у порівнянні з аналогами в РФ і КНР.

4.2.3. Лігатура гафній-нікель

Для відпрацювання технології отримання лігатури на основі гафнію, яка

містить 9-12% нікелю (ГФН-10), було виплавлено три партії сплавів загальною вагою 100 кг. Плавка проводилася на установці L-4 з використанням проміжної ємності. В якості вихідної шихти використовували нікель катодний Н0 і порошок гафнію ГФМ-2, наступного складу, % мас.: Hf - 97,3, Zr - 2,2, Fe - 0,19, Ca - 0,15, Si - 0,1. Порошок гафнію сушили при температурі 120 °С протягом декількох годин, після чого вага порошку зменшилася на 12-14%.

Для запобігання інтенсивного розбрикування гафнію по камері, порошок вагою по 7-8 кг поміщали в пакети з алюмінієвої фольги. Пластини нікелю розміщали зверху в проміжній ємності над пакетами з гафнієм, що важливо для стабільного процесу плавки. Гафнію завантажували 15,0 кг (89%), нікелю - 1,8 кг (11%).

Процес плавки починали з мінімальними струмами 0,1-0,3 А, оскільки при взаємодії рідкого нікелю з порошком гафнію протікає бурхлива екзотермічна реакція, за допомогою енергії якої відбувається повне оплавлення порошку гафнію, розташованого в нижній частині проміжної ємності під нікелем. Промені з мінімальними струмами наводять на поверхню шихти на короткий час і знижують їх до мінімуму, щоб уникнути сильного розбрикування із зони розплаву.

Сплав гафнію з нікелем, який утворюється, стає менш активним і саме з ним сплавають під час другого переплаву залишкову шихту під час другого переплаву. Другий переплав забезпечує повний переплав шихти і однорідність сплаву.

Отримана лігатура однорідна і легко дробиться на куски. Угар після дворазового переплаву досягає 7%. Елементний склад готової лігатури наведений в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Хімічний склад лігатури гафній-нікель (% мас.)

Зразок	Hf	Ni	Zr	Fe
1	88,6	9,3	1,9	0,06

2	86,3	11,7	1,9	0,06
3	87,1	11,1	1,7	0,05
4	87,2	10,8	1,9	0,07
5	87,3	10,8	1,8	0,07

4.2.4. Лігатура ванадій-алюміній

Плавка лігатури проводилася на установці L-4 в два етапи. До складу лігатури входять: (55-60% мас.) ванадію і (40-45% мас.) алюмінію. Ванадій завантажували одним або двома кусками вагою від 3 і до 6 кг, і навколо нього розташовували кілька кусків алюмінієвої чушки з урахуванням на прогнозований угар останнього.

Першу плавку проводили при струмі основної гармати 1,8-2 А, тривалістю 50 хвилин, що істотно вплинуло на угар алюмінію. За другим переплавом досягли необхідного перемішування компонентів. Хімічний склад отриманої лігатури відповідає вимогам ТУ [212].

Для плавки використали 22,62 кг ванадію (47,5%) і 25,0 кг алюмінію (52,5%), отримали 40,0 кг лігатури наступного складу (табл. 4.4):

Таблиця 4.4

Хімічний склад отриманої ванадій-алюмінієвої лігатури

плавка №	V	Al	Nb	Fe	Ni	Mo
1	59,3	40,5	0,06	0,11		0,01
2	58,4	41,0	0,33	0,12	0,04	0,01
3	61,7	37,7	0,45	0,05	0,05	0,01
4	57,4	42,1	0,37	0,07	0,04	0,01

4.2.5. Лігатура цирконій-титан

Для дослідження була виплавлена лігатура двох складів: Zr-30Ti і Zr-20Ti у вигляді зливків діаметром 100 мм і довжиною по 600 мм.

Як шихтові матеріали використовували лом цирконію Э110 у вигляді трубок ТВЕЛів і лом титанових сплавів. Для підвищення продуктивності плавки частину шихти завантажували у бічний механізм. Після плавки в проміжній ємності основної частини шихти, з бічного механізму подавали іншу частину шихти і все разом додатково сплавляли в проміжній ємності. Із проміжній ємності, рідкий метал подавали в кристалізатор для формування зливку.

Таким чином, отримали два зливка (рис. 4.4) вагою 27,18 і 28,58 кг відповідно, а також два сляби з проміжної ємності вагою 15,82 і 15,80 кг. Сумарна вага лігатури становила 87,4 кг, сумарний угар склав 1,82 кг (2%).



Рис. 4. 4. Зовнішній вигляд зливків лігатури Zr-Ti

Процес плавки на кожному етапі був стабільним, струм підтримували в діапазоні 1,2-1,3А для плавильної гармати, а в проміжній ємності для підтримки рідкої ванни в кристалізаторі струм становив 0,9-1,1 А. Отримані зливки характеризуються гладкою поверхнею і не мають дефектів. Хімічний аналіз сплавів Zr-30Ti й Zr-20Ti наведено в табл. 4.5 і 4.6.

Таблиця 4.5

Хімічний аналіз сплава Zr-30Ti

	Zr	Ti	Nb	Fe	Mo	V	Al
верх	70,3	28,2	0,71	0,20	0,17	0,36	0,10
низ	69,3	29,3	0,70	0,18	0,14	0,26	0,15

Таблиця 4.6

Хімічний аналіз сплава Zr-20Ti

	Zr	Ti	Nb	Fe	Mo	V	Al
верх	80,3	18,0	0,78	0,32	0,26	0,18	0,08
низ	77,6	21,0	0,79	0,18	0,16	0,20	0,07

4.2.6. Лігатура ніобій-титан

На установці L-4 виготовлена партія лігатури Nb-47Ti. В якості вихідних матеріалів використовували титанову губку з хімічним складом (% мас.): Ti - 99,8; Fe - 0,3; Al - 0,03; Si - 0,05; Cr - 0,09 й куски ніобієвого зливка вагою 1,5 - 2,0 кг з хімічним складом (% мас.): Nb - 99,8; Ta - 0,03; Zr - 0,04; Mo - 0,03; Fe - 0,08.

Всього завантажили шихти: 35,88 кг ніобія (49,2%) і 37 кг титана (50,8 %). Отримали 67,32 кг лігатури Nb-47Ti, загальний угар становив 5,56 кг (7,6%). Хімічний склад лігатури наведений в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Хімічний склад лігатури Nb-47Ti (% мас.)

№ зразка	Nb	Ti	Fe	Mo	Zr
1	49,8	50,0	0,18	0,02	0,02
2	59,1	40,7	0,14	-	0,03
3	52,85	46,83	0,22	-	0,03

4	50,5	49,3	0,19	-	-
---	------	------	------	---	---

4.3. Хімічний, фазовий склад, макро-, мікроструктура та фізико-механічні властивості матеріалів, отриманих із кондиційних відходів жароміцних сплавів ЖС26-ВИ методом електронно-променевої плавки

Властивості металевих сплавів головним чином визначаються їх хімічним складом і вмістом в них газів і домішок. Для рафінування металів і сплавів часто застосовують їх переплав. Матеріали високої чистоти отримують шляхом переплаву в вакуумі за допомогою електронного променя.

На відміну від вакуумної дугової плавки при електронно-променевому переплаві легко встановлювати швидкість плавки і підводити електричну потужність незалежно один від одного, тим самим варіюючи температуру матеріалу і час його перебування в розплавленому стані [76]. Виходячи з цього, електронно-променевий переплав є найбільш ефективним технологічним процесом переплаву складних за своїм вмістом відходів сплавів з жорсткими допусками по кількості і вмісту легуючих компонентів. До них належать відходи жароміцних сплавів. У ливарному виробництві вони являють собою технологічно немінучий залишок вихідного сплаву, який не увійшов в масу придатних виплавок. Висока вартість первинних жароміцних сплавів зумовила появу тенденції використання при шихтовці плавок для литва лопаток відходів ливарного виробництва, що дозволило знизити собівартість продукції [5].

Системні дослідження з рафінування відходів жаростійких сплавів ИС70-ВИ, ИС 88У-ВИ для литва лопаток стаціонарних ГТД і ЖСЗДК-ВИ, Ж26-ВИ для литва лопаток авіаційних ГТД з використанням поєднаного індукційного і електронно-променевого нагріву виконані в роботах [5, 213].

Вихідними матеріалами для плавок при суміщених вакуумно-індукційній плавці (ВП) і електронно-променевій плавці (ЕПП) служили заготовки після переплаву кондиційних відходів жароміцних сплавів масою до 9,5 кг методом

ВІП. Режими плавок при суміщеному електронно-променевому нагріванні: температура розплаву в тиглі при ВІП ~ 2023 К, витримка - 21 хв, обробка електронним променем рідкого розплаву в тиглі - 5 хв.

Аналіз отриманих даних свідчить, що склади всіх отриманих зразків сплавів відповідають встановленим вимогам. Поєднана плавка забезпечує рафінування сплавів від свинцю, кисню, азоту. Спостерігається також тенденція зниження фосфору. У той же час у виплавлених за даною двостадійною технологією заготовках діаметром 90 мм спостерігається підвищений вміст газів у верхніх частинах, що вказує на необхідність удосконалення процесу формування заготовок.

Електронно-променевий переплав з проміжною ємністю, з порційною подачею і витримкою рідкого металу в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі забезпечує більш ефективне рафінування від газів, легкоплавких металевих і неметалевих домішок, ніж це відбувається в фіксованому об'ємі розплаву. Слід зазначити, що зі збільшенням об'єму розплаву, ступінь його рафінування при фіксованих витримках зменшується.

Переплав кондиційних відходів жароміцного сплаву ЖС26-ВИ проводили на промисловій електронно-променевій установці L-4.

Вихідними матеріалами для переплаву служили зливки кондиційних відходів сплаву ЖС26-ВИ після вакуумно-індукційного переплаву діаметром 90 мм і довжиною до 500 мм. Загальна кількість отриманого сплаву 280 кг.

Усереднений хімічний склад злиwkів після вакуумно-індукційного переплаву наведено в таблиці 4.8.

Контроль хімічного складу вихідних злиwkів проводили на мультіелементному експрес-аналізаторі складу сплавів «EXPERT-3L».

На першому етапі переплаву необхідну кількість злиwkів поміщали в камеру бічного механізму подачі шихтових матеріалів і сплавляли в проміжній ємності. При проведенні плавки одночасно були задіяні три електронно-променеві гармати. Однією з них сплавляли вихідні зливки (струм променю 2,2-2,4 А), двома іншими за допомогою розгорток (струм променю 0,8-0,9 А) підтримували

постійним рівень рідкої ванни в проміжній ємності глибиною 3-5 мм.

Таблиця 4.8

**Хімічний склад зливків після вакуумно-індукційного переплаву
кондиційних відходів жароміцного сплаву ЖС26-ВИ**

Вміст елементів, % мас.								
Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	V	C
4,9	8,9	0,92	11,65	5,9	0,93	1,5	0,98	0,15

Продовження таблиці

Fe	Si	Mn	S	P	B	O	N	Ni
0,06	0,12	0,009	0,007	0,004	0,018	He ВИЗН	He ВИЗН	64,1

Таким чином, при постійній подачі зливків в зону плавки одночасно проходили наповнення, плавка і кристалізація рідкого металу в проміжній ємності. Сляби розмірами 320x170x50 мм формували протягом 25-30 хв.

Рафінування сплаву відбувалося внаслідок фракційної дистиляції легкоплавких домішок і видалення газоподібних і неметалевих включень. Отримані сляби витягували з проміжної ємності. На поверхні закристалізованої ванни візуально спостерігалися дрібні шлакові включення і плівки, утворені внаслідок спливання оксидних включень при кристалізації сплаву. Товщина плівок не перевищувала 50-70 мкм. Комплексний хімічний і рентгенофазовий аналіз дозволили визначити їх склад (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

**Склад шлакових включень і оксидних плівок на поверхні сплаву ЖС26-
ВИ після первинного електронно-променевого переплаву**

Сполука	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CrO ₂	La ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄
Вміст, % мас.	96,45	0,62	0,51	0,27	0,8	0,29	0,4	0,3

Аналіз хімічного складу оксидів, наведених у таблиці 4.9, вказує на взаємодію рідкого металу і форми, в яку його заливають. До складу форми входить переважно оксид алюмінію.

Для видалення шлакових включень і оксидних плівок поверхню сляба послідовно піддавали шліфуванню і хімічному травленню.

Таким чином, було отримано 12 заготовок у вигляді слябів масою понад 20 кг кожен. Далі заготовки поміщали в камеру бічного механізму подачі шихтових матеріалів і повторно сплавляли в проміжній ємності. Сформовані заготовки після другого переплаву також піддавали шліфуванню і хімічному травленню.

На третьому етапі переробки, заготовки знову сплавляли в проміжній ємності і здійснювали витримку рідкої ванни з незначним перегрівом (30-50°C) протягом 8-12 хв. для інтенсифікації процесу рафінування з подальшим зливом рідкого металу в водоохолоджуваній кристалізатор діаметром 100 мм. Здійснювали порційний злив металу в кристалізатор на поверхню рідкої ванни висотою 20-25 мм і витримку в рідкому стані 2-3 хв. З використанням триетапної переробки було отримано 9 зливків довжиною 390-488 мм, масою 23-31,3 кг. Чистовий діаметр зливків після проточки становив 94,5-97,5 мм.

Структуру, хімічний, фазовий склад, механічні та жароміцні властивості отриманих матеріалів визначали за методиками прийнятими в АТ «Мотор-Січ» м. Запоріжжя, Україна.

Для досліджень був обраний зливок після токарної обробки діаметром 97 мм. Хімічний склад отриманого зливка задовільний і відповідає вимогам ТУ1-92-177-91 (табл. 4.10).

Таблиця 4.10

**Хімічний склад зливка Ø 97 мм, отриманого із відходів сплаву ЖС26-ВИ,
методом ЕПЦ**

Місце відбору проби	Вміст елементів, % мас.									
	C	Cr	Co	W	Al	Ti	Mo	Fe	Nb	V
Верх	0,137	4,70	8,96	11,50	6,10	1,02	1,00	0,06	1,43	0,90

Середина	0,129	4,94	9,03	11,53	5,74	0,90	1,00	0,06	1,64	0,91
Низ	0,132	4,94	9,03	11,53	5,74	0,90	1,00	0,06	1,64	0,91
ТУ1-92- 177-91	0,12- 0,17	4,3- 5,3	8,7- 9,3	11,2- 12,0	5,6- 6,1	0,8- 1,2	0,8- 1,2	≤ 0,5	1,4- 1,8	0,8- 1,2

продовження таблиці

Місце відбору проби	Вміст елементів, % мас.						
	Ni	Si	Mn	S	P	O ₂	N ₂
Верх	основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	0,00068	0,00109
Середина	основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	0,00070	0,00106
Низ	основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	0,00074	0,00105
ТУ1-92- 177-91	основа	≤0,2	≤0,3	≤0,005	≤0,010	≤0,002	≤0,002

Поверхня зливка чиста з наявністю поодиноких лунок (рис. 4.11). На торцях зливка є сліди зачистки усадочних раковин і незначні лунки.



Рис. 4.11. Зовнішній вигляд поверхні зливка Ø 97 мм, отриманого з відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП

Макроструктура в поперечному перерізі верхньої, середньої і нижньої частин зливка, отриманого з відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП, наведена на рис. 4.12. У структурі фрагментів злиwkів, що надійшли на дослідження, спостерігаються такі кристалізаційні зони: зона дрібних підкіркових кристалів;

зона стовпчатих кристалів; зона рівноосних кристалів.



а



б



в

Рис. 4.12. Макроструктура в поперечному перерізі зливка $\varnothing 97$ мм, отриманого з відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП: а - верх; б - середина; в – низ

Усадочна раковина, осьова усадочна рихлість і поруватість в центральній зоні досліджуваних макротемплетів не встановлені.

Порівняльні дослідження макроструктурного стану отриманого матеріалу проводили з вихідною заготовкою $\varnothing 80$ мм зі сплаву ЖС26-ВИ виробництва ВАТ «СМКомпанія» (м.Ступіно), отриманої у вакуумній печі методом рівноосної кристалізації.

У структурі заготовки виробництва «СМК» спостерігаються аналогічні кристалізаційні зони. Крім того слід зазначити, що в центральній зоні макротемплету, вирізаного із середньої частини заготовки, є усадочна раковина діаметром до 15 мм, а також осьова усадочна рихлість (рис. 4.13).



Рис. 4.13. Макроструктура в поперечному перерізі середньої частини заготовки діаметром 80 мм зі сплаву ЖС26-ВИ виробництва ВАТ «СМК»

Результати виміру параметрів макроструктури зливоків, отриманих методом ЕПП з відходів сплаву ЖС26-ВИ і заготовки виробництва ВАТ «СМК» наведені в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

Параметри макроструктури зливоків Ø97 мм, отриманих з відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП, і вихідної заготовки Ø80 виробництва ВАТ «СМК»

Спосіб отримання заготовок	Зона заміру	Розмір кристалізаційних зон, мм			Розмір макрозерен, мм
		зона дрібних підкоркових кристалів	зона стовпчатих кристалів	зона рівноосних кристалів	
ЕПП («Елтехмаш»)	верх	0,5 - 1,0	3 - 10	~ 78	0,75 - 5,0
	середина	0,5 - 1,0	3 - 8	~ 78	0,3 - 5,0
	низ	0,5 - 1,0	3 - 12	~ 78	0,3 - 4,0
ВАТ «СМК»	середина	1,5 - 2,0	14 - 18	44 - 52	3,0 - 5,0

При металографічному дослідженні в матеріалі злиwkів Ø 97 мм (ЕПП) забруднення металу у вигляді плівок, грубих шлакових включень і їх скупчень не виявлені. Оксиди рідко зустрічаються, і їх розмір досягає 24 мкм (табл. 4.12; рис. 4.14).

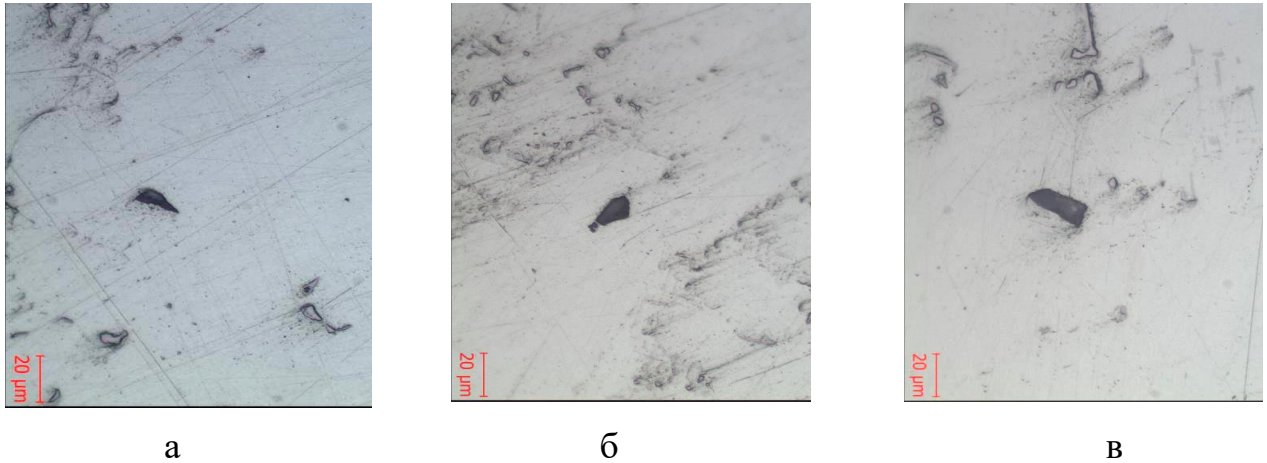


Рис. 4.14. Оксидні включення в зливках, отриманих ЕПП з відходів сплаву ЖС26-ВИ, х500: а - верх; б - середина; в – низ

На підставі досліджень заготовок Ø 80 мм зі сплаву ЖС26-ВИ виробництва «СМК» було встановлено, що розміри оксидних включень не перевищували 30 мкм, а мікропор - 50 мкм (при наявності в центральній зоні усадочної рихлості і раковини).

Таблиця 4.12

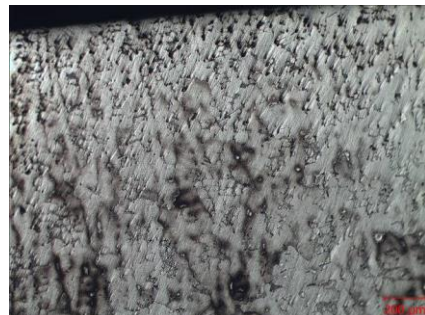
Розміри структурних складових в зливку, отриманому ЕПП із відходів сплаву ЖС26-ВИ

Місце вирізки мікрошлі фа	Місце заміру	Розмір структурних складових, мкм			Розмір мікропор, мкм	Відстань між осями дендритів 2 ^{го} порядку, мкм
		евтектика ($\gamma - \gamma'$)	карбіди типа MeC	Розмір оксидів		
верх	край	5...25	1,5...16	до 18	до 34	20...45
	центр	10...56	2...23	до 19	до 44	40...65
середина	край	6...22	1,5...11	до 12	до 34	25...45
	центр	10...40	2...14	до 21	до 46	45...60
Низ	край	3...10	1,5...10	до 14	до 21	16...42
	центр	5...40	2...8	до 24	до 30	34...53

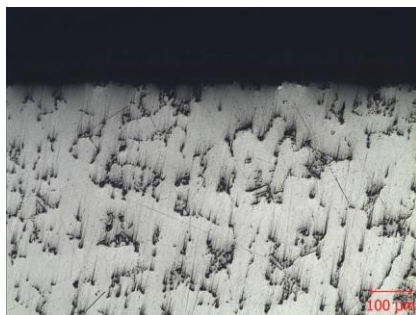
Мікроструктура зливку, отриманого ЕПП з відходів сплаву ЖС26-ВИ, являє собою γ - твердий розчин з наявністю інтерметалідної γ' - фази, евтектичної ($\gamma - \gamma'$) - фази, карбідів і відповідає литому стану сплаву ЖС26-ВИ (рис. 4.15, 4.16).



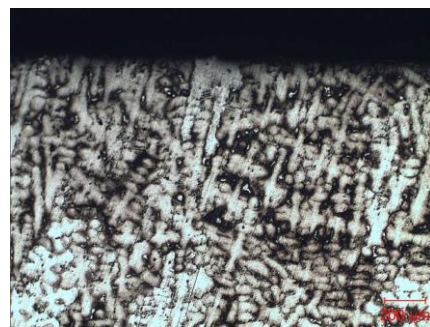
а – x100



б – x50



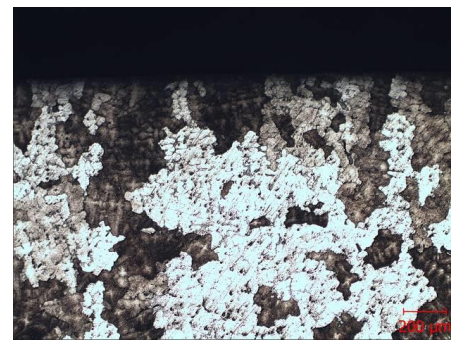
в – x100



г – x50



д – x100

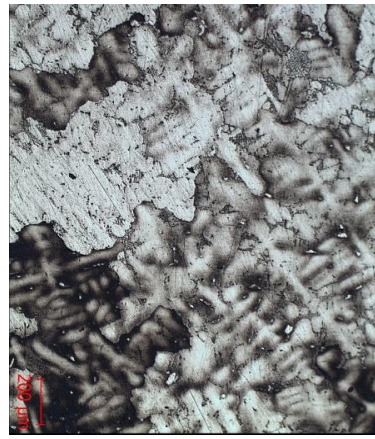


е – x50

Рис. 4.15. Мікроструктура в верхній (а, б), середній (в, г) і нижній (д, ж) частинах крайової зони заготовки зі сплаву ЖС26-ВИ після ЕПП (а, в, д – до травлення; б, г, е – після травлення): а, б – верх; в, г – середина; д, е – низ



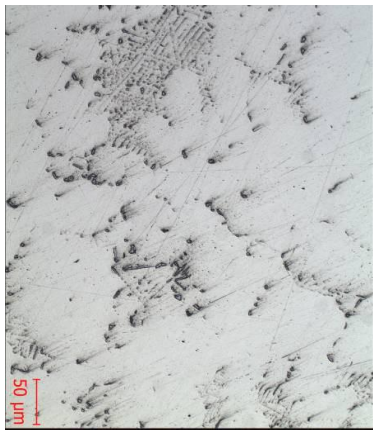
верхня частина зливка
а – x200



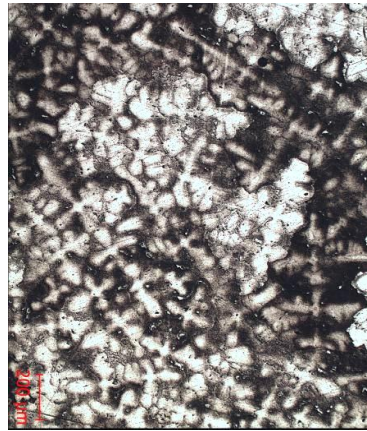
б – x50



в – x500



середня частина зливка
г – x200



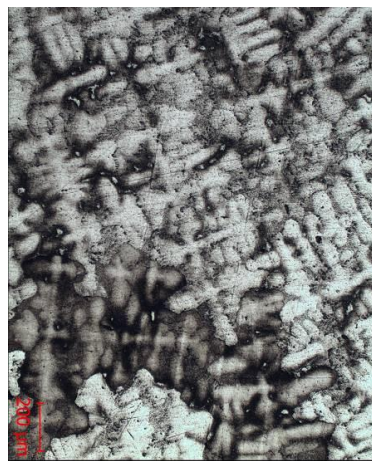
д – x50



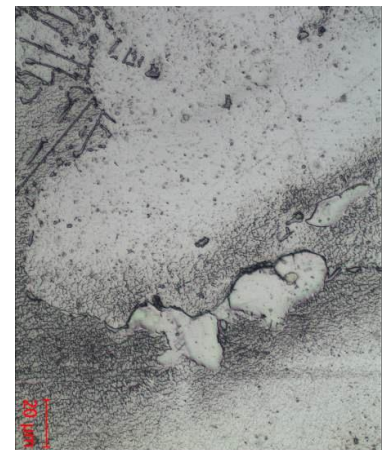
е – x500



нижня частина зливка
ж – x200



з – x50



и – x500

Рис. 4.16. Мікроструктура в верхній (а, б, в); середній (г, д, е) і нижній (ж, з, и) частинах центральної зони зливка, отриманого з відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП: а, г, ж - до травлення; б, в, д, е, з, и - після травлення

Слід зазначити, що зміна розмірів усадочної мікропоруватості аналогічна зміні відстані між осями дендритів 2-го порядку (табл. 4.12, рис. 4.17).



а



б



в



г



д



е

Рис. 4.17. Мікропоруватість в крайовій (а, в, д) і центральній (б, г, е) зонах зливка \varnothing 97 мм, отриманого із відходів сплаву ЖС26-ВІ методом ЕПІ: а, б – верх; в, г – середина; д, е – низ

Відстань між осями дендритів 2-го порядку в крайовій зоні (стовпчатих кристалів) приблизно в 2 рази менше, ніж в центрі зливка і зменшується по висоті зливка від верхньої частини до нижньої (табл. 4.12).

Для визначення механічних і жароміцних властивостей зливка Ø 97 мм, отриманого із відходів сплаву ЖС26-ВИ методом ЕПП, були відлиті зразки Ø15 мм, L = 135 мм методом високошвидкісної спрямованої кристалізації (ВСК). Хімічний склад зразків, отриманих згідно з Паспортом № П-В-008-2013, наведений в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13

Хімічний склад зразків із сплаву ЖС26-ВИ Ø 15 мм, отриманих методом високошвидкісної спрямованої кристалізації

Спосіб отримання сплаву	Інд. номер зразка	Склад елементів, % мас.									
		C	Cr	Co	W	Al	Ti	Mo	Fe	Nb	V
100% (ЕПП)	9776	0,13	4,52	9,00	11,73	5,92	0,98	1,00	<0,5	1,40	0,91
50%сплава (ЕПП) +50% («СМК»)	9824	0,13	4,72	8,96	11,65	5,92	0,93	0,98	<0,5	1,42	0,91
100% сплав виробництва «СМК»		0,16	4,86	8,77	11,74	5,85	0,91	0,91	<0,5	1,42	0,91
Норми ТУ1-92-177-91		0,12 - 0,17	4,3-5,3	8,7-9,3	11,2-12,0	5,6-6,1	0,8-1,2	0,8-1,2	≤ 0,5	1,4-1,8	0,8-1,2

продолження таблиці 5.13

Спосіб отримання сплаву	Інд. номер зразка	Склад елементів, % мас.						
		Ni	Si	Mn	S	P	O ₂	N ₂
100% (ЕПП)	9776	основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	0,00072	0,00116
50%сплава (ЕПП) +50% («СМК»)	9824	основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	0,00097	0,00117
100% сплав виробництва «СМК»		основа	<0,2	<0,3	0,003	0,003	-	-

Норми ТУ1-92-177-91	основа	≤0,2	≤0,3	≤0,005	≤0,010	≤0,002	≤0,002
------------------------	--------	------	------	--------	--------	--------	--------

Зразки з індивідуальними номерами 9753, 9754, 9755, 9756, 9757, 9758, 9774, 9775 і 9776 (варіант1) відлиті з 100% сплаву ЖС26-ВИ, отриманого із зворотних відходів методом ЕПП, а 9813, 9814, 9815, 9816, 9818, 9819, 9820, 9821, 9822, 9823 і 9824 (варіант 2) відлиті з 50% сплаву ЖС26-ВИ, отриманого із зворотних відходів сплаву ЖС26-ВИ методом електронно-променевого переплаву і 50 % сплаву ЖС26-ВИ виробництва «СМК».

З результатів, наведених у таблиці 4.13, видно, що хімічний склад зразків отриманих методом ВСК зі сплаву ЖС26-ВИ (ЕПП - варіанти 1 і 2), а також отриманих з матеріалу заготовок виробництва «СМК» (варіант 3), задовільний, відповідає вимогам ТУ і знаходиться на одному рівні.

На стартових конусах зразків з монокристалічною структурою, отриманих методом ВСК, виявили кристалографічну орієнтацію (КГО).

Результати замірів відхилення напрямку [001] від осі Z в кутових градусах наведені в таблицях 4.14 (1 варіант) і 4.15 (2 варіант).

З даних, наведених у таблицях 4.14 і 4.15 видно, що відхилення напрямку [001] від осі Z відповідає вимогам ТУ і становить: в зразках, відлитих з 100% сплаву (ЕПП) – 0,3-4,3 кут. град.; в зразках, відлитих з 50% сплаву (ЕПП) + 50% сплаву виробництва «СМК» – 0-6,8 кут. град.

Таблиця 4.14

КГО зразків, відлитих з 100% сплаву ЖС26-ВИ , отриманого з зворотних відходів методом ЕПП

№ п/п	№ зразка	Відхилення напрямку [001] від осі Z, кут.град.	№ п/п	№ зразка	Відхилення напрямку [001] від осі Z, кут.град.
1	9753	4,2	6	9758	2,9
2	9754	3,0	7	9774	0,3

3	9755	0,7	8	9775	2,8
4	9756	1,7	9	9776	4,3
5	9757	2,4			
Норми ТУ		≤ 20	Норми ТУ		≤ 20

Таблиця 4.15

КГО зразків, відлитих з 50% сплаву ЖС26-ВИ , отриманого з зворотних відходів методом ЕПП і 50% сплаву ЖС26-ВИ виробництва «СМК»

№ п/п	№ зразка	Відхилення напрямку [001] від осі Z, кут.град.	№ п/п	№ зразка	Відхилення напрямку [001] від осі Z, кут.град.
1	9813	1,9	7	9820	3,6
2	9814	6,8	8	9821	1,3
3	9815	1,3	9	9822	2,5
4	9816	0	10	9823	1,7
5	9818	2,2	11	9824	4,3
6	9819	2,4			
Норми ТУ		≤ 20	Норми ТУ		≤ 20

Механічні і жароміцні властивості визначали відповідно до 18Т-ТУ-19 на нетермооброблених зразках згідно з 1 і 2 варіантами, а також після термообробки за стандартним режимом (гомогенізація при температурі 1265 ± 10 °С – 1 година 15 хвилин, вакуум - $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па). Результати механічних випробувань і випробувань на тривалу міцність наведені в таблиці 4.16.

З даних, представлених в таблиці 4.16, видно, що механічні і жароміцні властивості зразків зі сплаву ЖС26-ВИ (ЕПП - варіанти 1 і 2), а також отриманих з матеріалу заготовок виробництва «СМК», задовільні, відповідають вимогам ТУ і знаходяться приблизно на одному рівні.

Таблиця 4.16

Механічні і жароміцні властивості сплаву ЖС26-ВИ, отриманих ВП (СМК) і ЕПП («Елтехмаш»)

Варіант	Стан матеріалу	Інд. номер зразка	Механічні властивості при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$			Час до руйнування (при $T_{\text{дос}} = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 260\text{ МПа}$), τ_p , год.
			σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	
1 (100% ЕПП)	Без термообробки	9775	944	11,2	12,4	72^{20}
		9776	1023	8,8	10,4	72^{50}
	Після термообробки	9754	1166	8,4	15,4	98^{00}
		9757	1142	9,2	12,0	76^{30}
		9758	1004	8,0	13,5	95^{30}
2 (50% сплаву ЕПП+ 50% (СМК))	Без термообробки	9814	967	10,0	10,4	78^{50}
		9824	995	10,0	11,3	72^{20}
	Після термообробки	9816	1177	8,0	13,1	74^{00}
		9820	1091	10,8	13,1	76^{00}
		9822	1045	8,4	12,0	87^{00}
100% сплав вир-ва «СМК»	Після термообробки	4966 (КГО= 0,7°)	1011	8,0	-	89^{00}
Норми 18Т-ТУ-197;18Т-ТУ-165; 436ТУ-6; 317ТУ-2; 222ТУ-20			≥ 900	$\geq 6,0$	-	$\geq 40,0$

Встановлено, що термічна обробка за стандартним режимом сприяє деякому підвищенню як механічних, так і жароміцних властивостей, а також

отриманню більш стабільних результатів, що обумовлено підвищенням структурної однорідності сплаву.

На рис. 4.18 показана структура зламів, отриманих при випробуванні зразків на розтягування, відлитих зі сплаву ЖС26-ВИ (ЕПП) по 1-му і 2-му варіантам. Встановлено, що злами характеризуються дендритною будовою, руйнування в процесі випробування відбулося по кристалографічній площині [001].

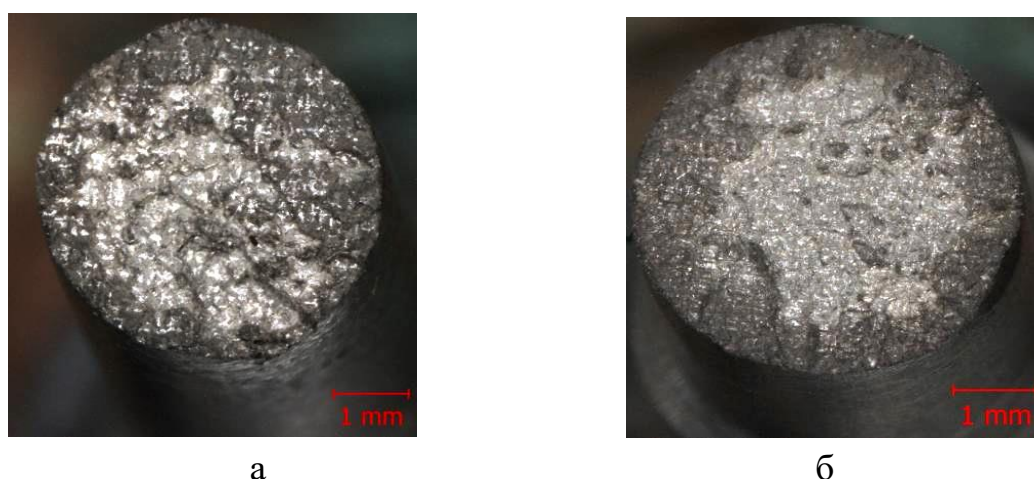


Рис. 4.18. Структура зламів зразків зі сплаву ЖС26-ВИ після випробування на розтягнення, відлитих за варіантами 1 (а) і 2 (б)

Мікроструктура монокристалічних зразків ($\varnothing 15\text{мм}$, $L = 135\text{мм}$), отриманих з матеріалу зливка $\varnothing 97\text{мм}$ з ЖС26-ВИ (ЕПП), відлитих по 1-му і 2-му варіанту, після термообробки відрізняється більшою однорідністю і наявністю невеликої кількості виділень евтектичної ($\gamma - \gamma'$) - фази (внаслідок її практично повного розчинення в γ - твердому розчині в процесі термічної обробки при температурі $1265\text{ }^\circ\text{C}$) в порівнянні з литим станом сплаву ЖС26-ВИ. Карбіди (MeC) виділяються як у вигляді дискретних глобулярних частинок, так і пластин складної форми, що розташовуються переважно в міждендритних просторах і по межах зерен.

Розміри структурних складових в термооброблених монокристалічних зразках $\varnothing 15\text{ мм}$ зі сплаву ЖС26-ВИ (ЕПП) (варіанти 1 і 2) представлені в таблиці 4.17.

Таблиця 4.17

**Розміри структурних складових в монокристалічних зразках зі сплаву
ЖС26-ВИ**

Варіант	Розмір структурних складових, мкм		Розмір мікропор, мкм	Відстань між осями дендритів 1 ^{го} порядку, мкм	Відстань між осями дендритів 2 ^{го} порядку, мкм
	Евтектики (γ - γ')	Карбіди типу MeC			
1 (100%) сплав ЕПП	10-92	2-12 (пластинчаті—до 43)	до 127	185-350	80-105
2 (50% сплав ЕПП+50% сплав СМК)	7-11 (рідко)	1-6 (пластинчаті—до 23)	до 38	120-245	25...40

Мікроструктурними дослідженнями показано, що в матеріалі зразків, отриманих по 1-му варіанту, сформувалася структура з більшим дендритним осередком в порівнянні зі сплавом, отриманим по 2-му варіанту (рис. 4.18). При цьому, відстань між осями дендритів 2-го порядку зразків, відлитих по 1-му варіанту, в $\sim 2,8$ рази більше, ніж в зразках 2-го варіанту. Приблизно таке ж співвідношення спостерігається в зміні розмірів мікропор (рис. 4.19, табл. 4.17) і структурних складових (рис.4.20).

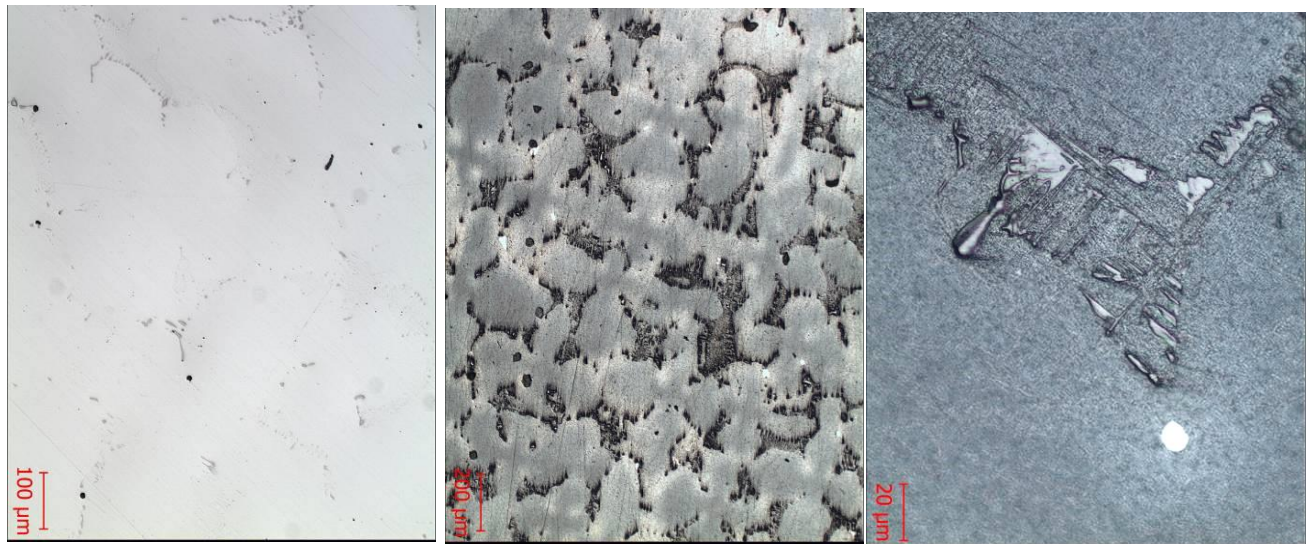


а



б

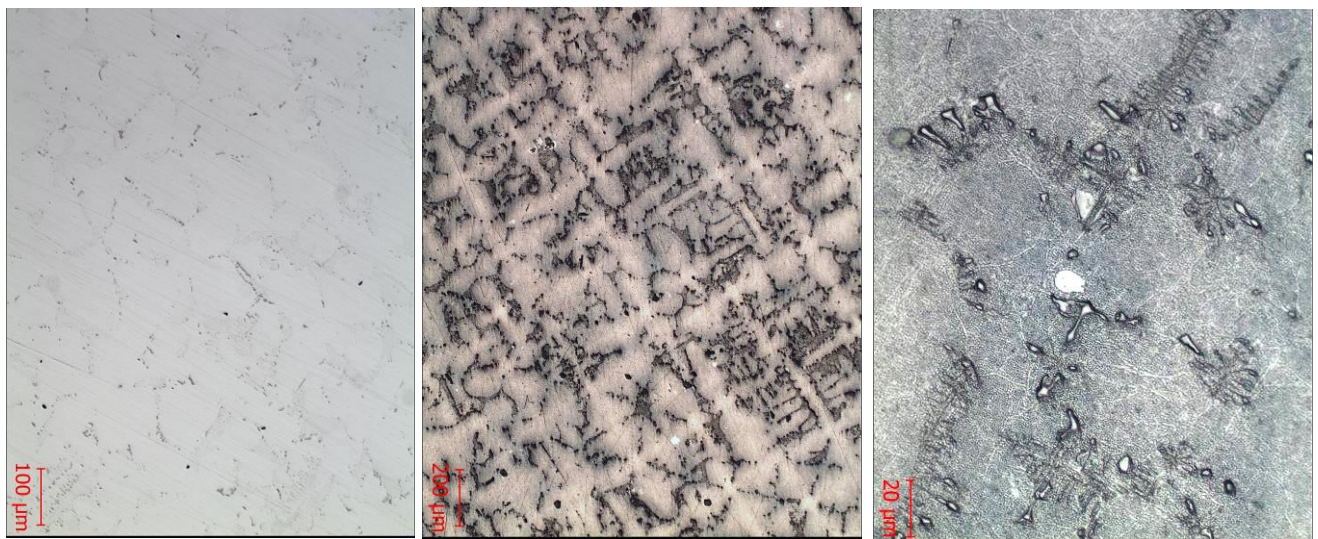
Рис. 4.19. Усадочна мікропоруватість у зразках із сплаву ЖС26-ВИ, отриманих за варіантами 1 (а) і 2 (б)



а

б

в



г

д

е

Рис. 4.20. Мікроструктура термооброблених за стандартним режимом монокристалічних зразків зі сплаву ЖС26-ВИ (ВНК), відлитих за варіантами 1 (а, б, в) і 2 (г, д, е).

4.4. Висновки до розділу 4

1. Вивчені хімічний, фазовий склад, структура і механічні властивості в литому стані складнолегованих сплавів TiZrNbSi в широкому інтервалі зміни концентрацій ніобію і цирконію (11 – 22; 1 – 15,2 % мас. відповідно) з вмістом

в них кремнію 0,9 – 1,1 % мас. Визначені оптимальні режими їх отримання методом електронно-променевої плавки.

2. Визначено хімічний склад лігатур, отриманих методом електронно-променевої плавки. Показано, що за якістю вони перевищують існуючі на сьогодні лігатури, які використовуються для виплавки спеціальних сплавів.

3. Досліджено хімічний й фазовий склад, структуру та фізико-механічні властивості зливків, отриманих з кондиційних зворотних відходів сплаву ЖС26-ВИ методом електронно-променевого переплаву (ЕПП). Проведений аналіз не виявив забруднення металу у вигляді плівок, грубих шлакових включень і їх скупчень. Розмір поодиноких оксидів не перевищує 24 мкм. Показано, що механічні і жароміцні властивості зразків, отриманих з кондиційних зворотних відходів сплаву ЖС26-ВИ методом електронно-променевого переплаву (ЕПП) у порівнянні з вихідними заготовками сплаву ЖС26-ВИ виробництва «СМК», знаходяться приблизно на одному рівні й якість отриманого матеріалу відповідає вимогам ТУ.

Розділ 5

ВИСОКОЧИСТІ МЕТАЛІЧНІ СПЛАВИ І КЕРАМІКА ДЛЯ ПОТРЕБ АВІАЦІЙНОЇ ТЕХНІКИ

5.1. Хімічний склад і технологія отримання сплавів на основі заліза і нікелю

5.1.1. Сплави на основі заліза

В даний час на Україні і за кордоном широке застосування знайшли технології вирощування монокристалічних лопаток, що характеризуються максимальним рівнем експлуатаційної надійності в сучасних ГТД. Для вирощування монокристалічних лопаток в якості затравок, використовують високочисті сплави різного хімічного складу. У РФ і Україні такими є сплави Ni-W, в КНР використовують композиції на основі заліза, кобальту, титану і міді. Загальною вимогою до подібних сплавів є строго регламентований хімічний склад, однорідність розподілу компонентів в об'ємі сплаву і мінімальна кількість домішок, насамперед легкоплавких і газових.

В рамках науково-технічної співпраці з компаніями КНР були проведені експериментальні плавки електронно-променевим методом трьох типів злиwkів різного складу (% мас.): 1. Fe – (4,2) Al; 2. Fe - (58,5) Co - (36) Al - (1,5) Ti - (0,1) Cu - (3,0); 3. Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti - (0,5) Cu - (3,0). Китайською стороною допускається регламентування концентрацій наступних домішок (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Допустима кількість домішок в експериментальних зливках, % мас.

	P	S	B	N	O
Максимум	0,0048	0,0015	0,0005	0,0013	0,001

Мінімум	0,0013	0,0006	0,0005	0,0003	0,0007
---------	--------	--------	--------	--------	--------

Для виготовлення сплаву Fe – (4,2) Al використовували шихту складу, % мас.: Fe - 94,95 (30,06 кг); Al - 5,05 (1,6 кг), яку завантажували в дві однакові проміжні ємності сумарною вагою 31,66 кг. Залізо у вигляді прутків діаметром близько 30 мм, довжиною 150-200 мм, на які намотували алюмінієвий дріт, використовували для переплаву. При вхідному контролі шихти аналіз показав чистоту заліза 99,9% мас., кремнію - 0,06-0,07% мас. Алюміній технічний мав чистоту 99,0% мас. при вмісті кремнію 0,3% мас. і заліза 0,5% мас.

Після дворазового електронно-променевого переплаву вихідної шихти з отриманих слябів в кристалізаторі формували зливки довжиною 420 мм і діаметром 59 мм. Струм гармат в процесі плавки становив 0,8-1,1 А, вакуум підтримували від $1,3 \times 10^{-1}$ Па до $5,6 \times 10^{-2}$ Па.

Отриманий злинок мав поверхню без дефектів і включень, добре піддавався механічній обробці. Після обробки зливка до діаметру 50 мм проводили хімічний аналіз по висоті зливка (табл. 5.2). В цілому склад зливка відповідав вимогам Замовника.

Таблиця 5.2

Хімічний аналіз по висоті зливка Fe – (4,2)Al

	Хімічний склад, % мас.		
	Fe	Al	Si
низ	95,9	4,1	0,05
10 см	95,4	4,5	0,04
20 см	96,1	3,8	0,07
30 см	96,0	3,9	0,07
верх	95,7	4,3	0,05
норма	95,5-96,1	3,9-4,5	<0,05
діаметр, мм	довжина, мм		маса, кг
50±0,1	405		5,88

Для виготовлення сплаву, % мас.: Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti - (0,5) Cu - (3,0) з шихти наступного складу, % мас.: Fe - 55,2 (18,51 кг); Co - 36,1 (12,09 кг); Al - 1,8 (0,60 кг); Ti - 0,9 (0,30 кг); Cu - 6,0 (2,01 кг) в проміжній ємності виплавляли два сляба.

Залізо і алюміній для переплаву використовували такого самого хімічного складу, як в попередньому сплаві, кобальт катодний з чистотою 99,95% у вигляді картки, титан ВТ1-0 у вигляді тонкого листа, який розрізали на дрібні шматки, мідь листову 99,8% з домішками 0,1% мас. алюмінію і 0,06% мас. кремнію також розрізали на маленькі шматки.

Режим плавки аналогічний попередньому. В ході плавки на поверхні ванни утворювалися тугоплавкі оксидні сполуки малої щільності, характерні для шлакових включень, які згодом приводять до дефектів поверхні у вигляді пор. Елементний аналіз цих включень показав, що в них міститься 95% мас. Al.

Для верхньої частини зливка довжиною 110 мм характерний відносно низький вміст міді, в зв'язку з її випаровуванням, яке досягало 85%, в наслідок транспортування рідкого металу через всю довжину проміжної ємності, при середньому випаровуванні по основній частині зливка 50%. Проведений хімічний аналіз отриманого зливка показав результати, які відповідають нормативним (табл. 5.3). Контрольовані домішки кремнію, фосфору, сірки, марганцю, нікелю та хрому в сплаві не виявлені.

Таблиця 5.3

Хімічний аналіз по висоті зливка сплаву Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti - (0,5) Cu - (3,0), % мас.

	Fe	Co	Al	Ti	Cu
низ	59,0	35,3	1,9	1,1	2,6
8 см	57,6	36,9	1,8	1,0	2,7
15 см	57,1	37,2	1,9	1,0	2,8
20 см	56,5	37,9	1,8	1,0	2,8
25 см	56,7	37,8	1,6	0,9	3,0

30 см	56,3	37,9	1,7	1,0	3,0
36 см	57,2	37,8	1,9	0,9	2,2
верх	59,0	38,3	1,8	0,9	1,0
норма		35-37	1,2-1,8	0,8-1,2	2,7-3,3
діаметр, мм	довжина, мм		маса, кг		
50±0,1	404		6,29		

Виготовлення сплаву, % мас.: Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti - (0,5) Cu - (3,0) проводили також в проміжній ємності, в яку завантажували шихту наступного складу, % мас.: Fe - 54 (6,46 кг); Co - 35,3 (4,22 кг); Al - 3,8 (0,45 кг); Ti - 0,4 (0,05 кг); Cu - 6,5 (0,79 кг).

Даний сплав виплавляли в проміжній ємності, яку використовували для отримання попереднього сплаву, оскільки їх хімічний склад незначно відрізняється між собою.

Сформований сляб після дворазового переплаву поділяли на два рівних куски, які розміщували один на одному в передній частині проміжної ємності, щоб мінімізувати різницю в швидкості випаровування міді по висоті зливка.

Отриманий сплав характеризується більшою крихкістю, ніж попередній, тому обробляти його необхідно на шліфувальному верстаті. Хімічний аналіз отриманого сплаву відповідає нормі (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Хімічний аналіз по висоті зливка сплаву Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti - (0,5) Cu - (3,0), % мас.

	Хімічний склад, % мас.				
	Fe	Co	Al	Ti	Cu
низ	57,7	35,0	3,4	0,4	3,5
7 см	55,7	36,7	3,6	0,5	3,5
12 см	55,0	37,2	3,6	0,5	3,7
17 см	55,5	38,0	3,1	0,5	2,9

22 см	55,9	37,6	3,1	0,4	2,8
27 см	55,0	37,0	3,9	0,5	3,5
32 см	55,7	36,9	3,8	0,5	3,1
37 см	56,1	37,4	4,0	0,4	2,0
верх	55,6	36,9	3,5	0,4	3,5
норма		35-37	3,2-3,8	0,3-0,7	2,7-3,3
діаметр, мм	довжина, мм		маса, кг		
50 ^{±0,1}	420		6,40		

5.1.2. Сплави на основі нікелю

Отримання сплаву Ni-W здійснювали методом електронно-променевого переплаву кондиційних відходів сплаву НВ-4 (32-36% мас. W) в кількості 32 кг. Методом потрійного електронно-променевого переплаву також отримували зливки сплаву НВ-4 з чистих шихтових матеріалів в кількості 65 кг.

Як шихтові матеріали для виготовлення сплаву використовували штабіки вольфраму чистотою 99,95%, розміром 10 x 10 мм, подрібнені на куски розміром 50-100 мм і нікель катодний Н1 у вигляді пластин. Штабіки вольфраму завантажували зверху над нікелем по всій площі проміжної ємності. Вага одного завантаження становила: вольфраму 7,0 кг (31,8%), нікелю 15,0 кг (68,2%).

Плавку проводили на граничних струмах гармати 2-2,5А при напрузі 30 кВ. Велика частина кусків штабиків вольфраму розплавляється при першій плавці, проте залишилися частини кусків, які осідали на дно проміжної ємності. Після перевертання заготовки на 180° нерозплавлені зони з вольфрамом знову були зверху і під час другої плавки добре розчинялися в рідкому металі.

Заготовки після другого переплаву поміщали в лоток бокового механізму подачі і вели плавку із заливанням рідкого металу в кристалізатор і формуванням там зливка діаметром 100 мм. Струм променя в проміжній

ємності, а також струм променя для підтримки рідкої ванни в кристалізаторі становив 1,5 А.

Було отримано три зливки діаметром 100 мм і загальною вагою 80 кг, а також залишилася технічна проміжна ємність вагою 30 кг.

Отримані зливки характеризуються однорідністю складу. Хімічний склад злиwkів показав, що кількість вольфраму коливалася в межах від 32,2 до 33,9% мас. (на основі 9 вимірювань) (табл.6.5). Загальний угар становив 8,3%, в основному за рахунок нікелю і приблизно 1% за рахунок на вольфраму.

Таблиця 5.5

Хімічний склад злиwkів Ni-W після механічної обробки до діаметру 90 мм

№ зливка	Хімічний склад (середній, виходячи з трьох вимірювань), % мас.				Довжина, мм	Маса, кг
	Ni	W	Fe	Mo		
1	осн.	32,9	0,026	0,013	309	21,86
2	осн.	33,1	0,018	0,011	309	21,90
3	осн.	33,3	0,025	0,017	300	21,25

5.2. Конденсовані з парової фази композиційні матеріали на основі малолегованих сплавів міді і молібдену для електричних контактів і електродів

У роботах [157, 165] детально досліджені структура, властивості і експлуатаційні характеристики псевдосплавів (Cu-Zr-Y-Nb)-Mo (МДК), які широко використовуються для виготовлення електричних контактів і електродів. Матеріали МДК [113,157, 161, 162, 165, 214] відрізняються відносно низькою корозійну стійкість, тому завдання підвищення корозійної стійкості зазначених матеріалів є актуальним.

Автором даної роботи [215] запропоновано композиційний матеріал, який складається з металевої матриці – малолегованого сплаву на основі міді з таким вмістом компонентів, % мас.: ітрій – 0,01-1,0; цирконій 0,01 – 1,0; ніобій – 0,01-0,5; решта – мідь, який зміцнений дисперсними частинками молібдену, оксиду міді та оксиду молібдену. Співвідношення компонентів у зазначеному композиційному матеріалі становили, % мас.: молібден – 1,5-15; оксид міді – 0,1-5; оксид молібдену – 0,1-5; сплав Cu-Zr-Y-Nb решта. При цьому для підвищення корозійної стійкості матеріалу матрицю – сплав Cu-Zr-Y-Nb додатково легували хромом при наступному вмісті компонентів у сплаві, % мас.: ітрій – 0,01-1,0; цирконій 0,01 – 1,0; ніобій – 0,01-0,5; хром – 0,2-0,41.

Технологія одержання композиційних матеріалів (Cu-Cr-Zr-Y-Nb) – Mo-CuO-MoO₃ включає одночасне випаровування з двох незалежних тиглів зливків сплаву Cu-(0,2-0,41)% мас. Cr через ванну посередник (Cu-Zr-Y-Nb) і молібдену.

Додаткове легування хромом забезпечує підвищення корозійної стійкості композитів в 1,5-2 рази в порівнянні з псевдосплавами (Cu-Zr-Y-Nb)-Mo (МДК-3), які широко використовуються в промисловості [161, 162]. Розривні контакти з матеріалу (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ з підвищеною корозійною стійкістю виготовляються на науково-виробничому підприємстві «Елтехмаш» і використовуються в комутаційних апаратах Смолінської та Інгульської шахт по видобутку урану, в атмосфері яких спостерігається підвищений вміст CO₂ і SO₂ при вологості близько 80%.

Іншим важливим напрямком подальшого використання технології високошвидкісного випаровування-конденсації для отримання матеріалів електричних контактів є розробка композицій для ковзних контактів. У ковзній електричній парі один з елементів знімає електричний струм, переміщуючись на іншому. Контакти цього виду розрізняються значеннями сили струму і напруги, на які вони розраховані, швидкістю переміщення, формою контактної поверхні, умовами зовнішнього середовища і типом використовуваних матеріалів [218].

Потужноструміві контакти застосовуються в силових електричних машинах, в контактній мережі для струмознімання і передачі електроенергії на електрорухомий потяг та під'йомно-транспорті пристрої. Мало- і середньонавантажені ковзні контакти є елементами рухомих струмопередавальних пристроїв: потенціометрів, радіолокаційних систем, колекторів та інші.

Усі ковзні контакти являють собою трибосистему, через яку проходить електричний струм. Це означає, що контактна взаємодія обумовлена силою тертя, що викликає зношування контактних поверхонь, їх нагрівання і перебіг хімічних реакцій в зоні контактування.

Постійний струм більшою мірою ніж змінний струм впливає на процеси, що відбуваються в контакті. Це переважно пов'язано з певною спрямованістю руху електронів [217-220]. Наявність вологи в контактній зоні може сприяти перенесенню маси між контактами завдяки електролізу [217, 219]. Позитивні іони металу в процесі мікророзрядів переносяться на негативно заряджений контакт [221]. Так, на поверхні мідного контакту, який працює в парі з вуглецевим, відбувається осідання вуглецю, що приводить до утворення шару, який погано проводить електричний струм і як наслідок, до значного виділення теплової енергії. Одночасний механічний і електричний вплив в ковзній контактній системі призводить до ефекту якісно відмінного від простої суми ефектів, обумовлених кожним з них. Згідно з [217, 222] значний знос контактів видається як сума окремих видів зносу: $J = J_1 + J_2 + J_3$, де J_1 – механічний знос, J_2 – електричний знос, J_3 – знос, зумовлений механічним впливом на поверхні, пошкодженій електричними розрядами.

Усі фактори, що впливають на працездатність струмознімальних ковзних контактів транспортних систем, можна поділити на три групи: конструктивні (профіль перетину дроту, число струмознімальних елементів на полозі, тип підвіски, тип арматури підвіски); матеріалознавчі (матеріал контактів, вид мастила); експлуатаційні (швидкість ковзання, сили, що діють на контакти, струм, умови зовнішнього середовища).

Основний вплив на працездатність ковзних контактів виявляють фактори, що викликають пошкодження й руйнування їх робочих поверхонь, в першу чергу, це сила струму, яка визначає ерозійні процеси і агресивність середовища. Органічні речовини, які присутні в середовищі, що оточує контакти, адсорбуються на їх поверхні. В результаті піролізу, крекінгу і коксування на поверхні контакту утворюються плівки з високим електроопором (10^2 Ом/см) [217]. Порушенню електричного контакту також сприяє інтенсивна взаємодія контактних матеріалів з O_2 , Cl_2 , H_2S , SO_2 , що призводить до утворення ізоляційних плівок.

Струмознімальні елементи виготовляються з різних матеріалів, зокрема з міді та її сплавів, алюмінієвих сплавів, маловуглецевої графітизованої сталі, порошкових композицій на залізній і мідних основах, вуглецевих та металовуглецевих матеріалів [223].

Найбільш складні умови експлуатації характерні для шахтного електричного транспорту, що використовується для доставки руди (наприклад, електричний транспорт в мідних рудниках). Гірничодобувна компанія в Люблені (Польща) експлуатує підземний електричний транспорт в дуже важких умовах (постійний струм до 250 А, напруга 250 В при швидкості руху ковзного контакту до 4 м/с). Для атмосфери шахти характерна підвищена вологість (до 90%), присутність сульфургідрогену, оксиду карбону IV, хлору, фосфору та інших елементів. При русі потягу, що складається з 18 вагонеток, з середнім завантаженням руди близько 40 т, електричні двигуни працюють нерівномірно. Різне навантаження на двигуни обумовлено станом і конфігурацією залізничного полотна. Крім того, при переході з однієї гілки руху на іншу неминуче відбувається виникнення електричної дуги, і як результат, пошкодження ковзного контакту.

До останнього часу як матеріал для струмознімального пантографа використовувався графіт. Після трьох місяців експлуатації відбувається практично повний знос пантографу. Тому незважаючи на системні дослідження і технічні розробки, гостро стоїть питання про створення нових матеріалів для

ковзних контактів пантографів із застосуванням новітніх екологічно чистих технологій.

У роботі [224, 225] вперше були проведені системні дослідження композитів МДК в умовах сухого тертя. Аналіз результатів випробувань при терті з комутацією струму показав, що приведений знос цих матеріалів і їх коефіцієнт тертя з БрБ-2 не зважаючи на те, що ці показники мають відносно задовільні значення, але вони не є достатніми для забезпечення необхідних триботехнічних характеристик в умовах тривалої експлуатації ковзних контактів із зазначених матеріалів у присутності шкідливих газів і підвищеної вологості.

У даній роботі була поставлена задача розробки матеріалів на основі композитів (Cu-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ з підвищеними триботехнічними характеристиками у порівнянні з відомими псевдосплавами МДК [161, 162].

Поставлена задача вирішена таким чином, що в композиційний матеріал (Cu-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃, який отримували шляхом одночасного електронно-променевого випаровування міді, яка містить ітрій, цирконій та ніобій, і молібдену з утворенням оксиду купруму II і триоксиду молібдену при регульованому напуску кисню, для легування сплаву (Cu-Zr-Y-Nb) в його парову хмару проводили дозований напуск ацетилену з поступовим його розкладанням і утворенням вуглецю в кількості 0,07-3,5% мас.

Виходячи з результатів лабораторних випробувань було встановлено, що введення в матрицю (Cu-C-Zr-Y-Nb) вуглецю в діапазоні до 1,0%мас. (3,55 об.) призводить до істотного зменшення (3-4 рази) приведенного зносу і майже вдвічі до зниження коефіцієнта тертя. Подальше збільшення вмісту вуглецю до 3,5% мас (13% об.) різко підвищує (10-12 разів) приведений знос при подальшому зниженні коефіцієнта тертя. Тому для досягнення оптимальних триботехнічних властивостей слід вважати оптимальним вміст вуглецю в кількості 0,5-1,0% мас. в малолегованих сплавах на основі міді. Необхідно також зазначити, що при концентрації вуглецю в малолегованих сплавах на основі міді більше 3% мас. спостерігається різке охрупчування мідної матриці, що призводить до

неможливості формування вузлів тертя з композитів (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃. Встановлено, що введення в склад матричного сплаву до 1,0 % мас. вуглецю призводить до істотного зменшення (в 3-4 рази) зносу і майже вдвічі - до зниження коефіцієнта тертя матеріалу [216].

Залежності механічних властивостей композитів псевдосплавів додатково легованих хромом і вуглицем від вмісту молібдену показали, що межі плинності і міцності для композитів (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ вищі у порівнянні з псевдосплавами (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ (рис. 5.1).

Максимальні значення σ_b , $\sigma_{0,2}$ досягають при концентрації молібдена 30 % мас. Пластичність матеріалів різко знижується в діпазоні концентрацій молібдена від 0 до 6 % мас. і при концентрації молібдена 30 % мас. знаходиться в діпазоні 1- 2,5 % мас.

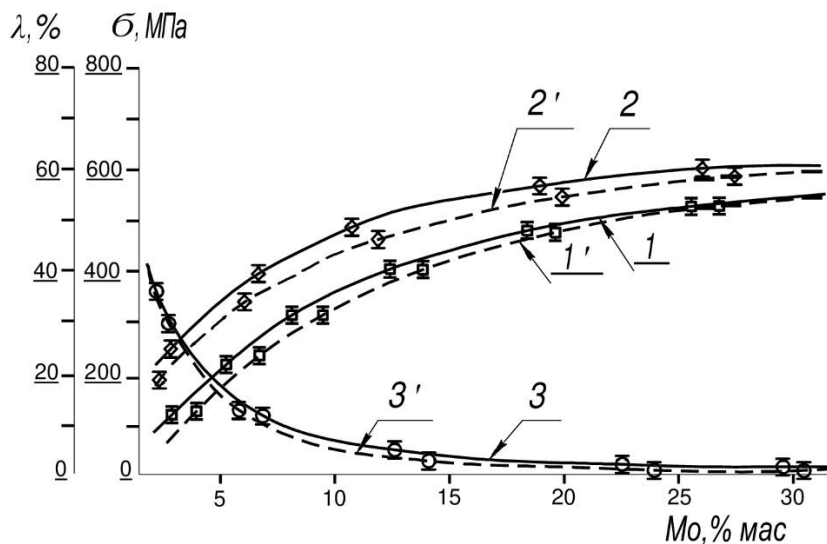


Рис.5.1. Залежність межі міцності (2, 2'), межі плинності (1, 1'), відносного подовження (3, 3') композитів (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ (1, 2, 3) і (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ (1', 2', 3') від вмісту молібдену

Виходячи з результатів лабораторних випробувань, були виготовлені промислові партії ковзних контактів з композитів (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ (рис. 5.2) та проведені їх випробування на міднорудній видобувній компанії (Люблін, Польща). Промислові випробування нових ковзних контактів проводилися більше трьох років. Умови випробувань: постійний

струм до 250 А при напрузі 250 В, вологість до 80%, в атмосфері шахти з підвищеним вмістом CO_2 і SO_2 . При проведенні випробувань було встановлено, що величина середньої температури на поверхні графітового контакту коливається в діапазоні 58-88 °С, тоді як на робочій поверхні контакту з композицій на основі міді і молібдену з вуглецевою присадкою температурні коливання перебувають в діапазоні 26,5-29,1°С.

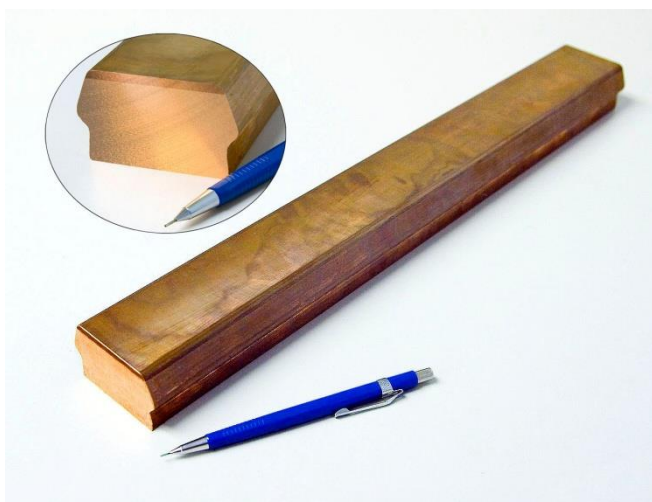


Рис. 5.2. Загальний вигляд ковзного контакту, виготовлений з використанням матеріалу $(\text{Cu-C-Zr-Y-Nb})\text{-Mo-CuO-MoO}_3$

Електричний опір на межі поверхні ковзного контакту був приблизно в 4 рази нижчий у порівнянні з парою графітовий контакт-контактний провід. Важливим є той факт, що незважаючи на істотно вищі значення твердості композитів на основі міді і молібдену в порівнянні з графітом, не виявлено помітного зносу контактного проводу. Дослідження контактної поверхні ковзних контактів з композитів $(\text{Cu-C-Zr-Y-Nb})\text{-Mo-CuO-MoO}_3$ показали, що при ковзанні на їх поверхні, крім вуглецю, присутні дисульфід молібдену і незначна кількість MoO_3 .

Зазначені сполуки є вторинними структурами і сприяють антифрикційності контактної системи та забезпечують захист контактного проводу від зносу при надійному електричному контактуванні. Особливістю такого твердого змащення, що утворюється внаслідок взаємодії матеріалу з атмосферою шахти, є його здатність до самозачистки при досягненні певної критичної товщини (10-20 мкм). Промислова партія ковзних контактів експлуатується до цього часу. Встановлено, що ресурс безвідмовної роботи

ковзних контактів з композитів (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ перевищив в 10 разів ресурс роботи контактів на основі вуглецю, який становить не більше 4 місяців.

Незважаючи на те, що вартість ковзних контактів, виготовлених з композитів (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ приблизно на 20% вища в порівнянні з вартістю графітових контактів, висока довговічність зазначених композитів на основі міді і молібдену повністю компенсує їх більшу вартість.

5.3. Нові керамічні матеріали для створення термобар'єрних покриттів

В роботах [110-112] детально проаналізовано сучасний стан, перспективи розвитку і застосування нових керамічних матеріалів для термобар'єрних покриттів. Показано, що цирконат гадолінію Gd₂Zr₂O₇ є одним із більш перспективних керамічних матеріалів для формування зовнішнього керамічного шару ТБП.

Автори [226] показали, що плазмові покриття, виготовлені з використанням Gd₂Zr₂O₇ є надзвичайно ефективними проти пошкодження розплавленими відкладаннями летючого попелу. Дослідження показали, що летючий попіл бурого вугілля, який є домішкою у вигляді частинок у синтез-газі, при контакті зі звичайним плазмовим покриттям ZrO₂-7Y₂O₃ при 1200°C проникає на всю довжину (200 мкм) і руйнує його повністю. За тих же умов покриття із Gd₂Zr₂O₇ мають високу стійкість, оскільки розплав летючого попелу просочує покриття лише на 25% його товщини.

В роботі [227] проведені дослідження можливості використання в якості зовнішнього шару ТБП керамічного матеріал на основі ZrO₂ комплексно легованого сумішшю оксидів РЗЕ. Для дослідження було обрано концентрат РЗЕ на основі оксиду церію, складу, % мас.: CeO₂-62,4; La₂O₃-13,5; Nd₂O₃-10,9; Pr₆O₁₁-3,9; Sm₂O₃-0,92; Gd₂O₃-1,2; Eu₂O₃-0,24; ZrO₂-2,66; Al₂O₃-1,2; SiO₂-1,7; сумарний вміст інших оксидів - 1,38 (легкий концентрат, ЛК) і порошок діоксиду цирконію моноклінної модифікації (М-ZrO₂), чистий, марки ЦРО -1 (Китай). Для

електронно-променевого випаровування виготовляли мішені у вигляді циліндричних штабиків із вихідної шихти, % мас.: 85% M-ZrO₂ і 15 ЛК.

Нанесення двошарових покриттів метал/кераміка здійснювали за один технологічний цикл методом електронно-променевого випаровування. Технологія формування подібних покриттів детально описана в роботах [228-231].

При випаровуванні кераміки складного хімічного складу, склад покриттів визначається ступенем гомогенності змішування молекул в паровій фазі. Серед ключових факторів, які визначають якість керамічного шару ТБП, знаходяться такі як поведінка при плавленні і випаровуванні матеріалу мішені, тиск пари, швидкість і ефективність осадження. Тиск пари основних компонентів концентрату оксидів РЗЕ (оксидів церію і лантану) суттєво вищий ніж діоксиду цирконію, що призводить до зміни складу по товщині зовнішнього керамічного шару ТБП. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що вміст цирконію, лантану і неодиму зменшується до досягнення покриттям товщини 40 мкм. Швидкість зміни вмісту цих компонентів зменшується в ряду церій (7,84 %мас. - 1,87 %мас.) → лантан (4,91% мас. - 1,32% мас) → неодим (1,63% мас. - 0,45 мас.%). При цьому вміст цирконію спочатку несуттєво зменшується (55,9% мас. - 53,21% мас.), а потім практично не змінюється.

Особливості зміни хімічного складу зовнішнього керамічного шару по товщині і його мікроструктура визначають градієнт розподілу мікротвердості по його висоті. Встановлено, що мікротвердість в послідовності низ → середина → верх покриття на спинці змінюється в межах 2696 МПа → 2273 МПа → 1354 МПа; а в кориті 6110 МПа → 3675 МПа → 2860 МПа.

Термостійкість покриттів визначена за методикою [228] становила 161 теплозміну, що вище ніж у стандартного покриття ZrO₂-7Y₂O₃ (138 теплозмін).

5.4. Висновки до розділу 5

1. Отримані високочисті сплави на основі заліза, % мас.: 1. Fe – (4,2) Al; 2. Fe - (58,5) Co - (36) Al - (1,5) Ti - (0,1) Cu - (3,0); 3. Fe - (57) Co - (36) Al - (3,5) Ti

- (0,5) Cu - (3,0) та нікелю і вольфраму: Ni-(32,9-33,1)W метом електронно-променевого переплаву для їх використання в якості затравок при вирощуванні монокристалічних лопаток.

1. Отримані матеріали (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃, (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ для розривних і ковзних контактів. Показано, що механічні властивості матеріалу (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ для розривних і (Cu-C-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃ ковзних контактів залежать від вмісту молібдену: з підвищенням концентрації молібдену до 30% мас. межа міцності досягає 600 МПа і 550 МПа для псевдосплавів додатково легованих хромом і вуглецем відповідно.

Розділ 6

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ І УНІВЕРСАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО І ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ

6.1. Використання сплавів Ni(Co)CrAlY і порошоків CoCrAlYSi для нанесення двошарових теплозахисних покриттів метал/кераміка

Сплави Ni(Co)CrAlY використовували для нанесення внутрішнього металічного шару двошарових покриттів метал/кераміка. Нанесення покриттів NiCrAlY здійснювали за один технологічний цикл на установці L-2, яка експлуатується на ДП «Івченко-Прогрес» відповідно до ТУ 7541318.77.0061. Структура отриманих покриттів показала, що металічний шар має досить щільну структуру (світле поле), а керамічний шар характеризується типовою стовпчатою (темне поле) (рис.6.1, а, б).

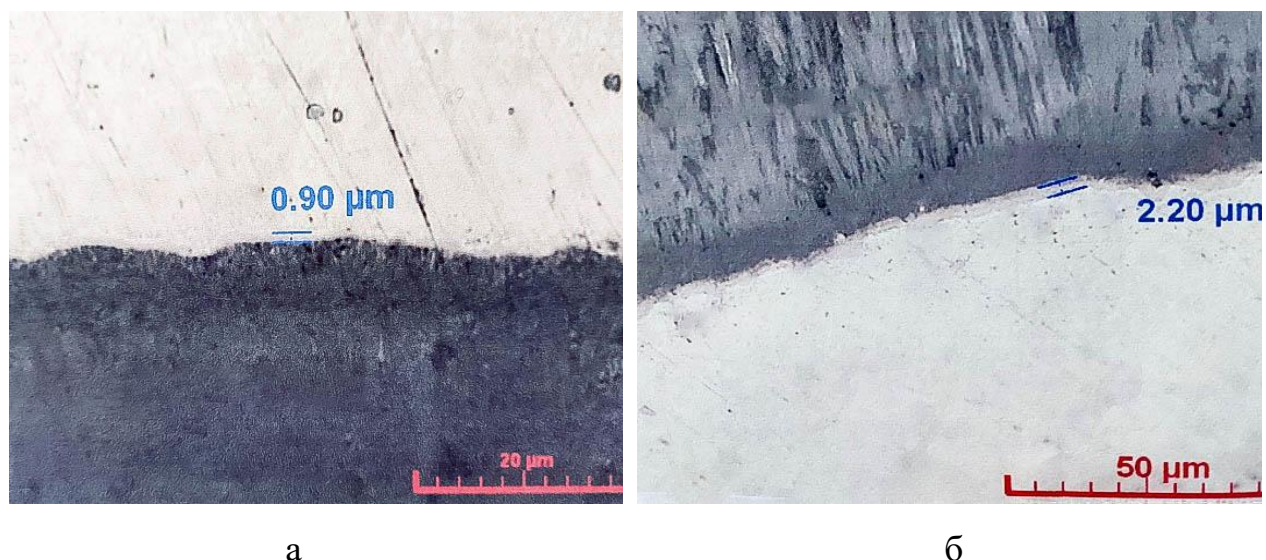


Рис. 6.1. Микроструктура покриття NiCrAlY із зв'язуючим шаром на межі метал/кераміка з часом формування зв'язуючого шару: а – 10 хв.; б – 15 хв.

Для підвищення експлуатаційної надійності покриттів важливою складовою є формування зв'язуючого шару на межі метал/кераміка.

Встановлено, що формування подібного зв'язуючого шару залежить від часу витримки, попередньо нагрітих до 850 ± 30 °С лопаток над розжареною поверхнею керамічного матеріалу ZrO_2 -(6-8)%мас. Y_2O_3 , нагрітого до передплавильної температури. При витримці 10 хв. товщина мікрошару не перевищує 1 мкм, тоді як збільшення часу витримки до 15 хв. призводить до збільшення товщини мікрошару до 2 мкм.

Мікрорентгеноспектральним дослідженням було проведено визначення хімічного складу зв'язуючого шару на межі метал/кераміка (рис. 6.2).

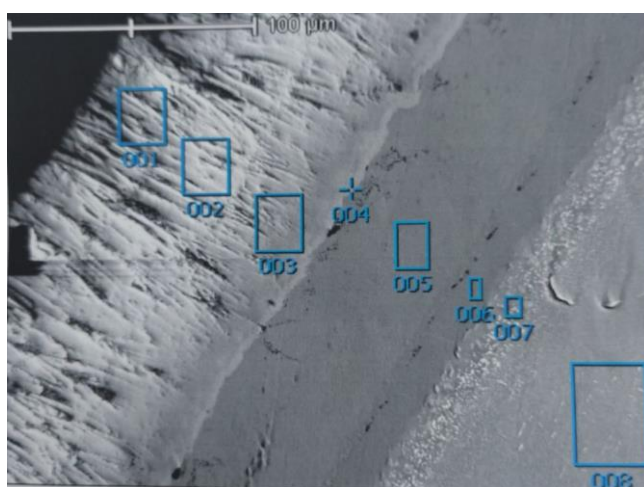


Рис.6.3. Мікроструктура металічного, зв'язуючого і керамічного шарів термобар'єрного покриття

Результати хімічного аналізу окремих спектрів показали, що в керамічному шарі (спектр 001, 002) покриття присутні кисень і цирконій, а у внутрішньому металічному шарі (спектр 005-008) основним компонентом є нікель і легуючі добавки алюмінію, хрому, кобальту (табл. 6.1).

Коректно визначити хімічний склад зв'язуючого мікрошару не вдається, у зв'язку з перекриттям по енергетичному спектру заданих елементів. Встановлено, що в зазначеному зв'язуючому шарі присутні кисень, нікель та цирконій, що свідчить про утворення складних шпінелей в складі зв'язуючого мікрошару. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу в режимі квартування показують розподілення компонентів в металічному, керамічному і зв'язуючому шарах термобар'єрного покриття (рис.6.3).

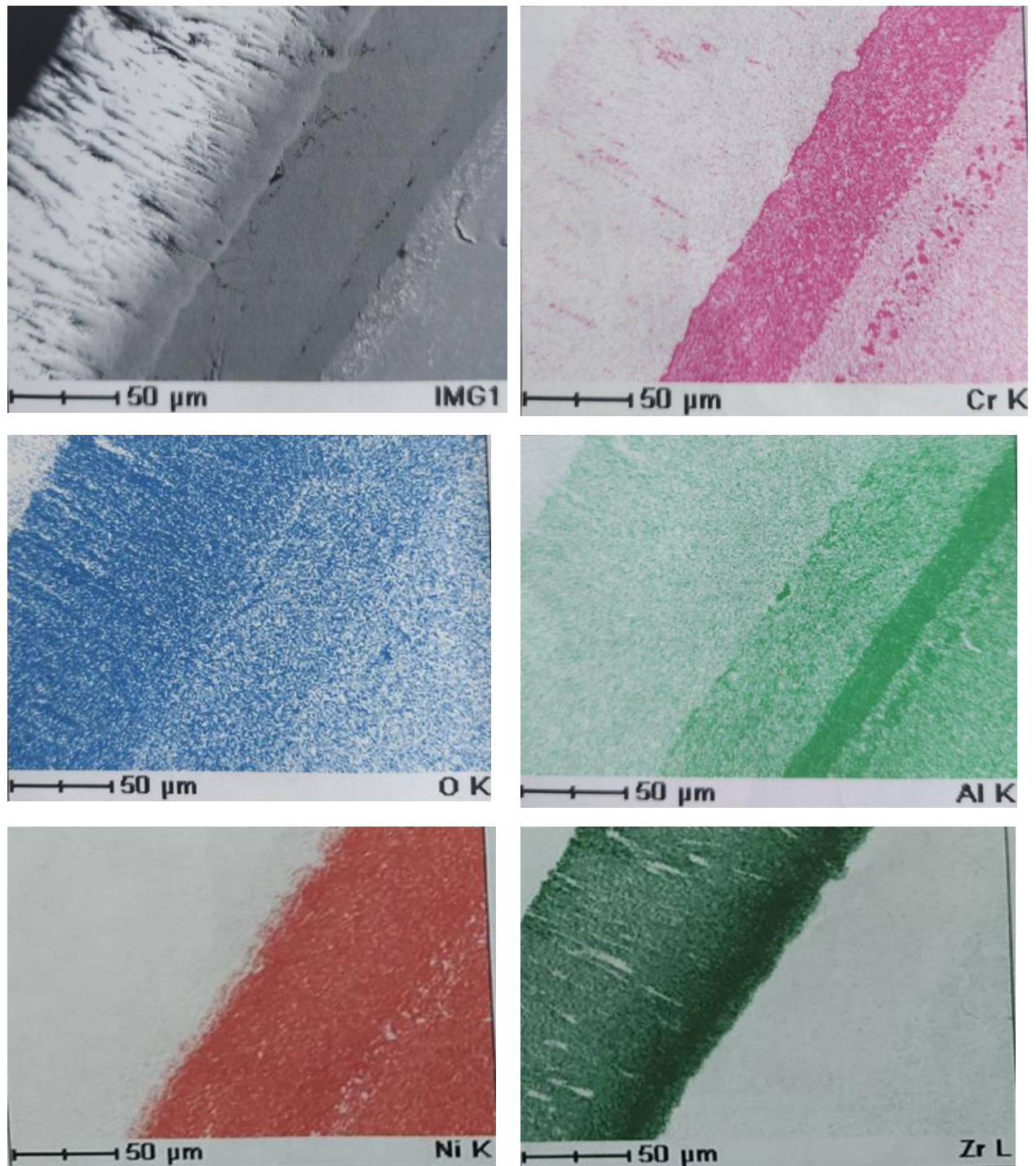


Рис. 6.3. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу в режимі картирування покриття на лопатці (чим інтенсивніше забарвлення, тим більший вміст елемента)

Таблиця 6.1

Хімічний склад металічного, керамічного і зв'язуючого шарів покриття

спектр	O	Al	Cr	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	W
001	27,05					72,95			

002	25,77					74,23			
003	16,02					83,98			
004	4,93				36,20	58,87			
005		7,30	23,63	2,26	66,81				
006		18,09	7,59	2,59	71,74				
007		11,17	12,08	3,25	64,85		1,27	0,87	6,51
008		6,40	5,16	10,49	67,17		1,26	1,23	8,29

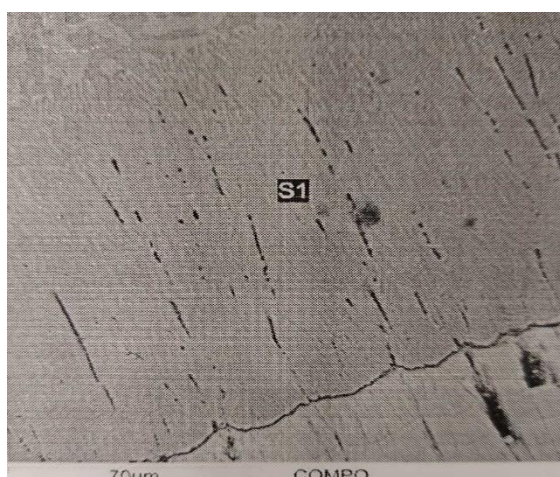
В керамічному шарі рівномірно розподілені оксиген і цирконій, що свідчить про однорідність його структури. У внутрішньому металічному шарі рівномірно розподілені в об'ємі покриття елементи нікель, алюміній і хром, що вказує на стабільність випрощування вказаних елементів із зливка. Слід зазначити, що покриття NiCrAlY з парової фази наносять на лопатки з попередньо сформованим газоциркуляційним покриттям (Cr, Al), яке формується для захисту від високотемпературної корозії внутрішніх полостей лопатки, і яке також присутнє на зовнішній частині лопатки, про що свідчить підвищений вміст алюмінію, який видно із розподілу компонентів в даному покритті (рис. 6.3).

За вказаною технологічною схемою формували також покриття CoCrAlY. Структура покриття і розподіл компонентів наведені на рис. 6.4 і в таблиці 6.2. Результати рентгенофазового аналізу також підтверджують, що основними компонентами в покритті є кобальт, алюміній і хром (рис. 6.5).

Таблиця 6.2

Хімічний склад металічного шару покриття CoCrAlY

Spect	Al	Cr	Co
S 1	12,01	22,54	65,45



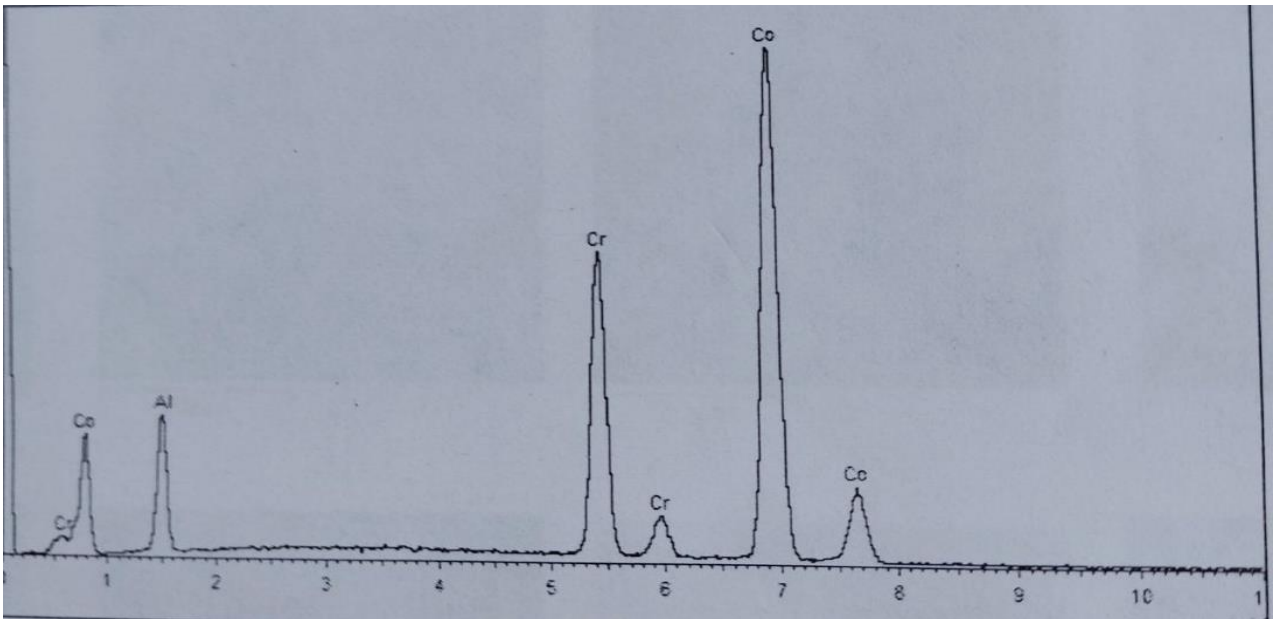


Рис. 6.5. Результати рентгенівського мікрорентгеноспектрального аналізу покриттів лопаток CoCrAlY

Карти розподілу елементів в об'ємі покриття свідчать про однорідність покриття. Алюміній, хром і кобальт рівномірно розподілені в об'ємі внутрішнього металічного шару, а вуглець, кисень і нікель практично відсутні (рис.6.6).

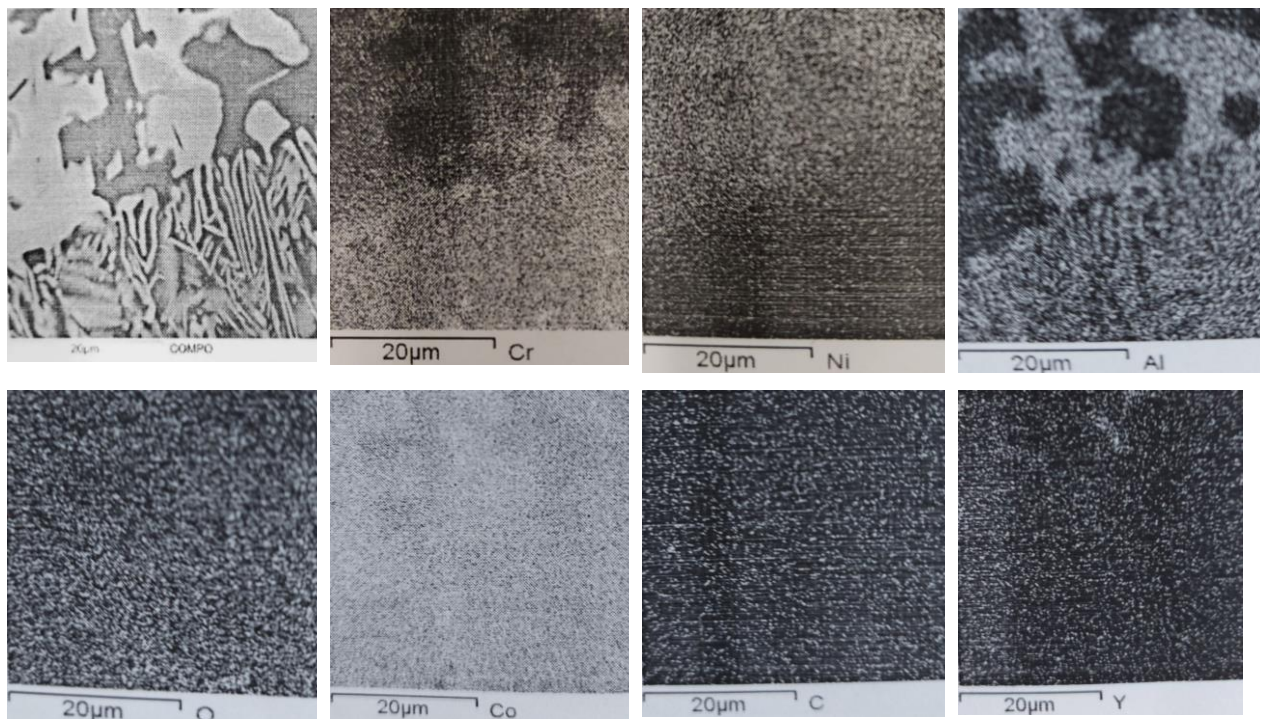


Рис. 6.6. Карти розподілу елементів в покритті CoCrAlY

Загальний аналіз наведених вище покриттів із сплавів Ni(Co)CrAlY свідчить про відповідність хімічного складу зливків, які випаровуються, і сформованих з них покриттів.

Отримані із сплаву CoCrAlYSi порошки використовуються для нанесення двошарових термобар'єрних покриттів плазмовим методом. В якості матеріалу зовнішнього керамічного шару використовують порошок ЦрОІІ-9 стабілізований оксидом ітрію чистотою не нижче 99,5 % мас.

Для формування внутрішнього і зовнішнього шарів теплозахисного покриття використовують порошок фракції 40-100 мкм. Дослідження структури покриття з позначенням місць аналізу компонентів внутрішнього і зовнішнього шарів показали, що у внутрішньому металічному шарі (спектр 2) основними компонентами є кобальт, хром, алюміній і ітрій (рис.6.7, табл.6.3).

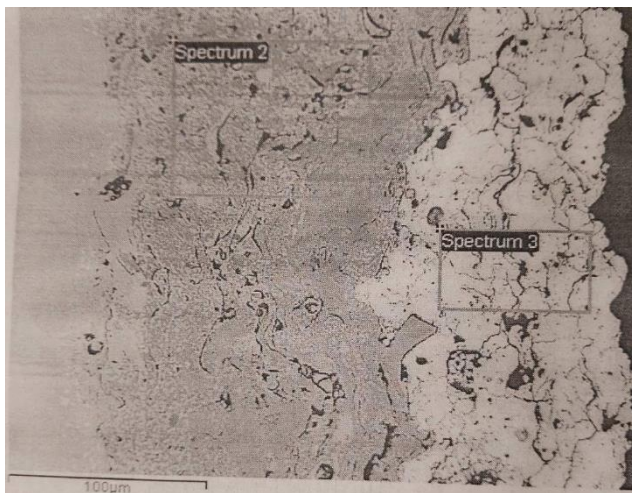


Рис. 6.7. Типова структура теплозахисного покриття з позначенням місць аналізу металічного і керамічного шарів

Таблица 6.3

Хімічний аналіз металічного і керамічного шарів

Spectr	O	Al	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Y	Zr	Mo	W
S 2	2,32	11,96	1,45	21,79	0,59	59,66	1,01	0,43		0,41	0,37
S 3	30,61							4,96	64,44		

В зовнішньому шарі присутні кисень, цирконій і ітрій (спектр 3), кількість яких відповідає стехіометричному складу кераміки ZrO_2 -(6-8% мас.) Y_2O_3 . Промислова технологія нанесення подібних покриттів детально описана в роботі [231].

Виходячи із вищезазначеного видно, що розроблені в роботі матеріали Ni(Co)CrAlY, CoCrAlYSi знаходять широке використання для нанесення термобар'єрних покриттів на лопатки ГТД на підприємствах України.

6.2. Універсальна лабораторна установка L-2 для плавки, осадження покриттів, отримання композиційних матеріалів і порошків

Сучасна техніка (в першу чергу атомна енергетика, авіа, космічна техніка, хімічне машинобудування, суднобудування та ін.) вимагає для свого розвитку розробки нових і вдосконалення існуючих матеріалів [15]. Одним з найбільш перспективних напрямків по створенню принципово нових матеріалів є електронно-променева технологія [21].

В даний час розпочато роботи по використанню процесів високошвидкісного випаровування-конденсації для отримання порошків металів, в тому числі нанопорошків медичного призначення [171].

Для вирішення перерахованих вище завдань необхідно створення лабораторного устаткування, що дозволяє оперативно проводити дослідження з розробки нових електронно-променевих технологій. Перш за все в подібному обладнанні потребують прикладні матеріалознавчі науково-дослідні інститути і конструкторські бюро.

Відомий ряд спеціалізованих електронно-променевих установок для плавки і рафінування металів і сплавів [2, 6], нанесення захисних покриттів [26,118], отримання масивних, відокремлюваних від підкладки композиційних матеріалів [147].

Конструювання і виготовлення спеціалізованих лабораторних електронно-променевих установок є не завжди економічно виправданим, оскільки на даному типі обладнання можна вирішувати тільки певну науково-технологічну задачу (наприклад, розробка нових типів захисних покриттів).

Більш перспективним є створення універсального лабораторного обладнання, що дозволяє, після невеликого переналадження, вирішувати цілий ряд прикладних науково-дослідних завдань. Такі можливості може надати розроблена за участю автора лабораторна електронно-променева установка L-2 багатоцільового призначення, відмінною особливістю якої є можливість здійснення на одному обладнанні більшості типових технологічних процесів, що реалізуються в даний час за допомогою різних електронно-променевих установок спеціального призначення.

Оснащення установки пристроєм іонної очистки та системою напуску технологічних газів розширює технологічні можливості обладнання для проведення експериментальних робіт з удосконалення технологій отримання захисних покриттів. Технічні характеристики установки L-2 наведені в таблиці 6.4, загальний вигляд показаний на рис. 6.8.

Таблиця 6.4

Технічні характеристики установки L-2

№ п/п	Параметри	Значення
1	Розміри заготовок (сливків), що випаровуються, мм: - діаметр - довжина, не більше	70 400
2	Розміри заготовок, що сплавляються із верхнього механізму, мм: - діаметр - довжина не більше	80 390
3	Різмери поверхні конденсації, мм, не більше - прямокутної - круглої - циліндричної: - діаметр - довжина	350x350 Ø 400 220 350
4	Відстань від поверхні випаровування до поверхні конденсації, мм	200...325
5	Кількість тиглів, шт.	3
6	Швидкість переміщення зливків, що випаровуються, мм/хв	1...350

7	Швидкість переміщення заготовок, що сплавляються зверху, мм/хв	5...350
8	Швидкість обертання виробу на горизонтальному штоці, об/хв	3...25
9	Швидкість обертання виробу на вертикальному штоці, об/хв	5...70
10	Кількість і потужність електронних гармат, п х кВт: (гармати термокатодні зі стрічковим катодом) - для випаровування матеріалів із тиглів - для нагріву зверху - для нагріву знизу	3x60 2x60 1x60
11	Споживана потужність, кВт, не більше - високовольтним джерелом живлення - джерелом живлення пристрою іонної очистки	250 30
12	Номінальна прискорююча напруга, кВ	20
13	Робочий вакуум в камерах, Па	6×10^{-3} – 1×10^{-2}
14	Габаритні розміри установки, мм, не більше: - довжина - ширина - висота	4300 6200 3300
15	Маса установки, т	16,5

Загальна схема установки наведена на рис. 6.9. Конструктивно установка складається з технологічної (1) і шлюзової (2) вакуумних камер, встановлених на опорні рами платформи обслуговування (3) з пристикованими до них механізмами (6, 7, 8) і системою вакуумної відкачки (11), шаф системи управління (12).

Механічна частина установки включає механізм горизонтальної подачі виробів, що покриваються (7), механізм вертикальної підвіски і обертання підкладки (або подачі заготовки, що сплавляється) (8), блок тиглів (9) з трьома механізмами подачі (витягування) зливків (6), оглядову систему (5), блок випарника системи іонної очистки. До складу вакуумної системи (11) входять механічні форвакуумні насоси, бустерні і дифузійні паромасляні насоси, затвори і клапани з пневмоприводом.



а



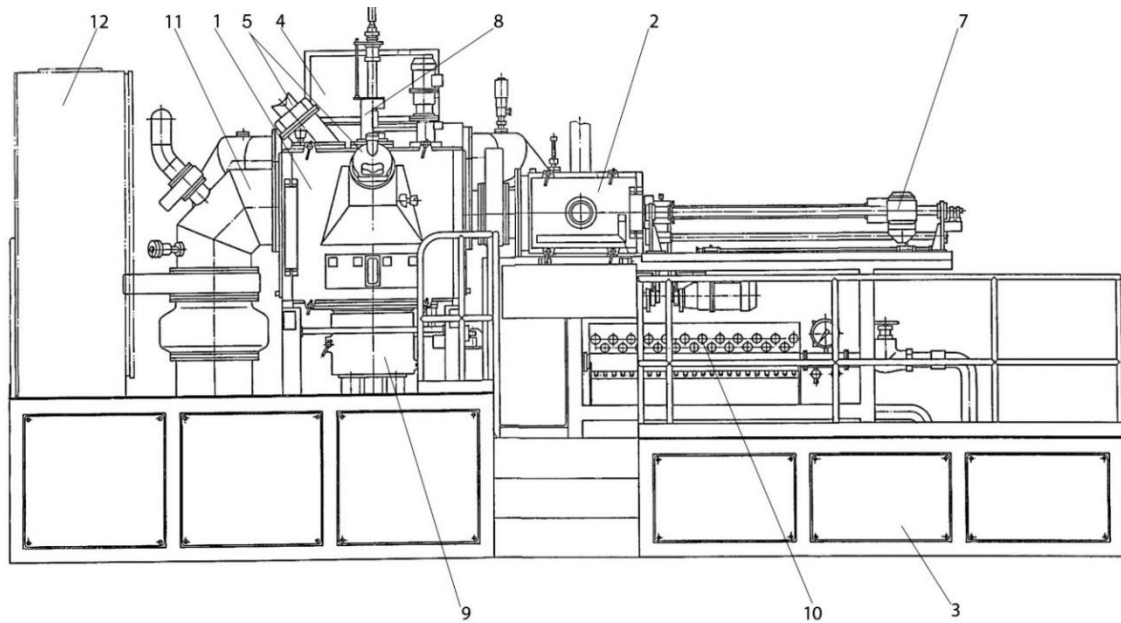
б

Рис. 6.8. Загальний вигляд установки L-2: а – електрична частина; б – механічна частина

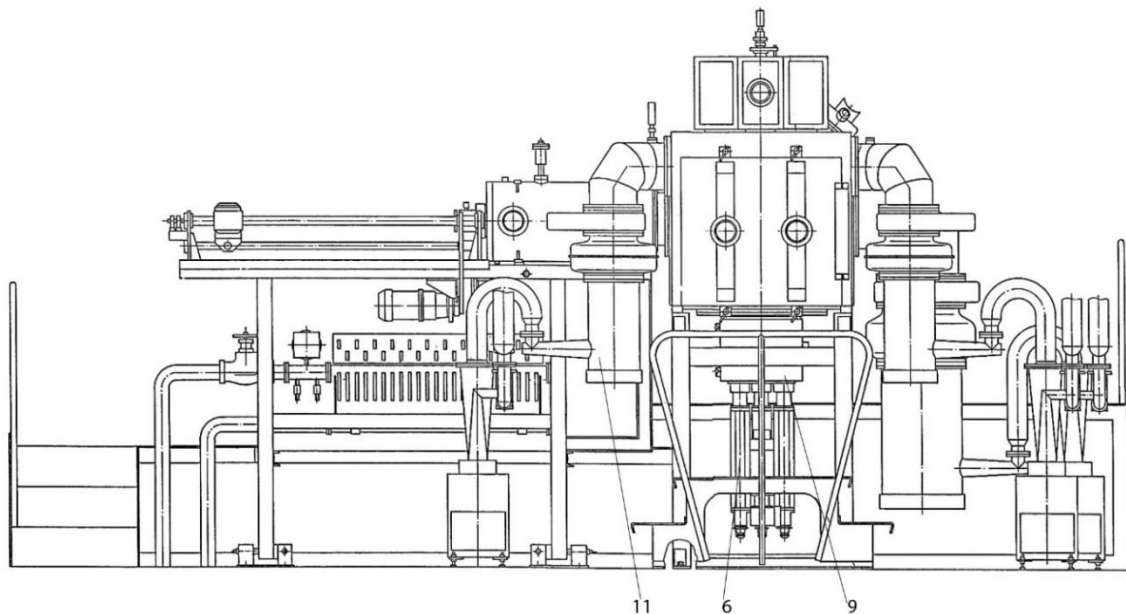
Електрична частина установки складається з термокатодних електронних гармат потужністю 60 кВт (до семи штук); високовольтного джерела прискорюючої напруги потужністю 250 кВт; системи реєстрації і автоматизованого управління вакуумною відкачкою, електроприводами, електронними гарматами; системи іонного очищення і напуску технологічних газів.

Кристалізація рідкого металу при плавці і формування зливків необхідного діаметра здійснюється в блоці мідних водоохолоджуваних тиглів (9, рис. 6.9). Ці тиглі також використовуються: при осадженні захисних покриттів на виробі; отриманні листових заготовок конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (КМ); отриманні одно- і багатокомпонентних порошків.

Механізми витягування/подачі зливків відповідно при плавці і випаровуванні пристиковані до мідних водоохолоджуваних тиглів і забезпечені регульованим електроприводом. Вивантаження після електронно-променевого переплаву і завантаження зливків, що випаровуються, здійснюється через зазначені тиглі безпосередньо в технологічній камері.



а



б

Рис. 6. 9. Загальна схема установки L-2: а - вид спереду; б - вид ззаду (1,2 - технологічна і шлюзова камери; 3 - платформа обслуговування; 4 - коробка підведення прискорюючої напруги; 5 - оглядова система; 6 – механізм подачі /витагування зливків; 7,8 - механізми горизонтальної і вертикальної подачі і обертання виробів; 9 - блок тиглів; 10 - гідроблок системи охолодження; 11 - елементи вакуумної системи; 12 - шафи системи управління

Три електронні гармати встановлені для випаровування матеріалів з тиглів таким чином, що кожна електронна гармата, призначена для випаровування

зливка з відповідного тигля, може також випаровувати матеріал з сусіднього тигля. Для нагріву виробів служать три електронні гармати такої ж потужності (дві для нагріву зверху і одна знизу).

У технологічній камері передбачена заслінка, призначена для екранування деталей, що покриваються, під час розігріву матеріалу, який випаровується, до встановлення стабільного технологічного режиму випаровування.

Механізм горизонтальної подачі служить для переміщення виробів, на які наносить напилення, з форкамери в робочу камеру і назад, а також для обертання оснастки з виробами. Для компенсації можливого прогину штока в крайньому висунутому положенні передня опора штока виконана на цапфах. Введення горизонтального штока в камеру виконано таким чином, що ущільнення поступального і обертального руху штока здійснюється різними ущільнюючими пристроями. Така розв'язка запобігає швидкому виходу з ладу манжетного ущільнення поступального переміщення штока.

Система керування електроприводами забезпечує управління механізмами подачі зливків, механізмами подачі і обертання бічного валу, оглядовою системою і тигельною заслінкою.

На двигунах механізмів подачі зливків встановлені інкрементні енкодери, вихідний сигнал яких подається на перетворювачі частоти і використовується для стабілізації і розширення діапазону регулювання швидкості подачі зливків. Сигнали від енкодерів на механізмах подачі зливків і подачі бічного валу також використовуються системою на базі промислового контролера для позиціонування і виміру швидкостей подачі зазначених механізмів. Установка нульових значень положення штоків здійснюється автоматично при спрацьовуванні датчиків вихідного положення. Положення механізмів і швидкість обертання бічного валу відображаються на екрані оператора.

Оглядовий система, розташована на передніх дверцях технологічної камери, являє собою стробоскопічний пристрій для спостереження за поверхнею розплавлених зливків в тиглях і нагріванням виробів.

На верхній стінці робочої камери встановлено ваговий датчик для оцінки товщини покриттів, що осаджуються. Основним вимірювальним елементом є тензодатчик, принцип дії якого полягає в зміні опору під дією механічної деформації. До рамки тензодатчика за допомогою шпильки кріпиться зразок-свідок (наприклад, пластина або конус), який знаходиться в зоні випаровування. В процесі випаровування матеріал наноситься на вироби і на зразок-свідок. Таким чином приріст зразка-свідка буде пропорційний приросту ваги самого виробу. Коефіцієнт пропорційності визначається експериментально для типових технологічних процесів. Сигнал тензодатчика обробляється електронним блоком і передається в систему управління. Дискретність вимірювання вагового датчика 0,01 г.

Установка забезпечена системою напуску технологічних газів в кожену камеру. На камерах встановлені електромагнітні натікателі газу з системою стабілізації потоку, які дозволяють при необхідності проводити дозований напуск технологічних газів. Наприклад, введення невеликої кількості аргону в процесі випаровування призводить до розсіювання парового потоку, що дозволяє здійснювати більш рівномірне осадження матеріалу на відкриті і затінені ділянки виробів [8]. Також передбачена можливість подачі в камеру кисню при осадженні кераміки для забезпечення її стехіометричного складу. Шлюзова камера призначена для перезавантаження виробів, які покриваються. Роз'єднання об'ємів камер проводиться вакуумним затвором з діаметром умовного проходу 320 мм.

У шлюзовій камері установки передбачена можливість проведення іонної очистки виробів перед нанесенням покриттів, що дозволяє поліпшити зчеплення осадженого шару з деталлю, а також формувати бар'єрні мікрошари між функціональними шарами теплозахисного покриття для уповільнення дифузійних процесів на їхніх кордонах. Для цього установка комплектується джерелом живлення, системою управління і дуговим випарником, який встановлюється на шлюзову камеру. Бічний вал забезпечений струмознімачем для подачі напруги зміщення на оснастку з виробами.

Іонна очистка може здійснюватися в двох режимах:

- попередня дегазація і очищення поверхні виробів тліючим розрядом в середовищі інертного газу шляхом подачі на оснастку з виробами негативного потенціалу до 2 кВ відносно корпусу камери;
- очистка шляхом бомбардування деталей іонами металу з використанням дугового випарника і подачею напруги зсуву на оснастку з виробами.

В якості катода в дуговому випарнику можуть використовуватися різні метали і сплави. В результаті горіння дугового розряду в електричному полі в вакуумі відбувається розпорошення і іонізація матеріалу катода. При цьому регулювання напруги зсуву дозволяє змінювати швидкість нанесення підшару і температуру нагрівання деталей в результаті бомбардування. При високих значеннях напруги відбувається швидке нагрівання оснастки з виробами і нанесення підшару мінімальної товщини.

Система охолодження установки забезпечує розподіл і подачу холодної води до охолоджуваних вузлів установки. Потік води через найбільш відповідальні вузли (тиглі, насоси, гармати) контролюється за допомогою датчиків протоки. При відсутності протоку здійснюється захисне відключення джерел прискорюючої напруги. Інформація про наявність чи відсутність протоку води виводиться на екран оператора. Система управління електронно-променевими гарматами забезпечує автоматичну стабілізацію струмів променів, управління положенням і скануванням пучка, а також дозволяє здійснювати нанесення шаруватих (мікр шаруватих) покриттів.

Стандартний набір програмних розгорток променю дозволяє вирішувати всі типові технологічні завдання по плавці, нанесенню покриттів, отриманню КМ і порошків. При необхідності можна запрограмувати додаткові варіанти розгорток.

Шість термокатодних електронних гармат живляться від загального джерела прискорюючої напруги потужністю 250 кВт. Високовольтне джерело живлення забезпечує перетворення трифазної змінної напруги в постійну,

обмеження струмів короткого замикання, відключення високої напруги при пробоях в гарматах, а також автоматичне повторне включення.

Високовольтне джерело живлення включає наступні основні складові частини: шафа пускозахисної апаратури (ПЗА), струмообмежувальний дросель, високовольтний перетворювач.

Високовольтний перетворювач складається з силового високовольтного трансформатора, блоку випрямляча і високовольтних подільників, розміщених в одному маслonaповненому корпусі.

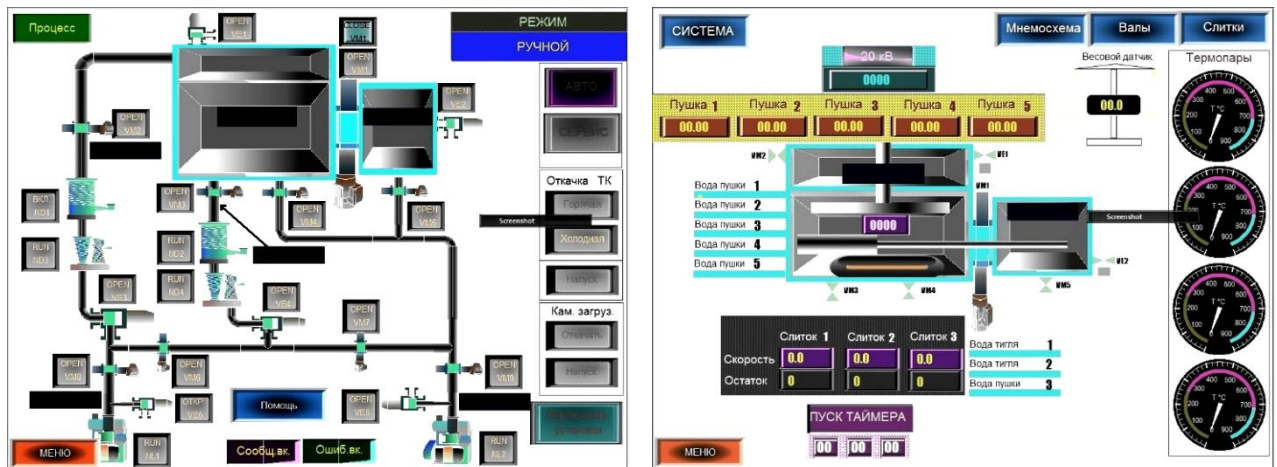
Автоматизована система управління та моніторингу технологічних параметрів (АСУ) забезпечує автоматичний збір і візуалізацію технологічних параметрів в реальному часі, документування інформації в базі даних, здійснення функцій автоматизованого і ручного управління вакуумною системою установки.

Комплекс складається з двох основних систем:

- 1 - система управління, збору, обробки і візуалізації технологічної інформації на базі промислового програмованого контролера і сенсорної панелі оператора;
- 2 - інформаційно-реєстраційна система на базі промислового комп'ютера з операційною системою Windows^R.

Програмне забезпечення сенсорної панелі оператора розроблено у вигляді багатовіконного інтерфейсу. У вікні «Мнемосхема» (рис. 6.10, а) в графічному вигляді представлена мнемосхема всієї вакуумної системи з відображенням цифрових значень вакууму в семи точках за прийнятими даними від системи управління. Система управління вакуумною відкачкою надає оператору можливість працювати в режимах: ручний, автоматичний і сервісний.

В ручному режимі оператору надається можливість керувати вакуумним обладнанням на свій розсуд. В цьому режимі система управління вводить в дію програмні блокування, які не дозволяють операторові робити некоректні дії по відношенню до вакуумної системи. При цьому на мнемосхемі відображаються тільки ті елементи управління, з якими можна проводити дії, і стають недоступними ті, які заблоковані.



а

б

Рис. 6.10. Вікно системи управління: а - «Мнемосхема», б - «Процес»

При переході в автоматичний режим на екрані з'являються кнопки, які використовуються для здійснення функцій автоматичного відкачування вакуумних камер, напуску повітря, а також відключення установки після завершення роботи та приведення вакуумної системи в початковий стан.

Режим «Сервіс» знімає всі блокування і використовується тільки для налагодження системи управління інженерними працівниками, які обслуговують дану установку. Для активації даного режиму необхідно ввести пароль доступу.

У вікні «Процес» (рис. 6. 10, б) відображаються: величина прискорюючої напруги, струми променів електронних гармат, швидкості подачі і довжина зливків, величина вакууму в робочій і технологічній камерах, позиція горизонтального валу, показання вагового датчика, температура виробу, наявність протоки води в анодах електронних гармат, тиглях і т.д.

Вікна «Графіки вакууму», «Графік температури» і «Струми променів» надають можливість спостереження за зміною в реальному часі зазначених параметрів.

На установці реалізуються такі технологічні процеси:

Електронно-променева плавка і рафінування металів і сплавів (рис. 6.11).

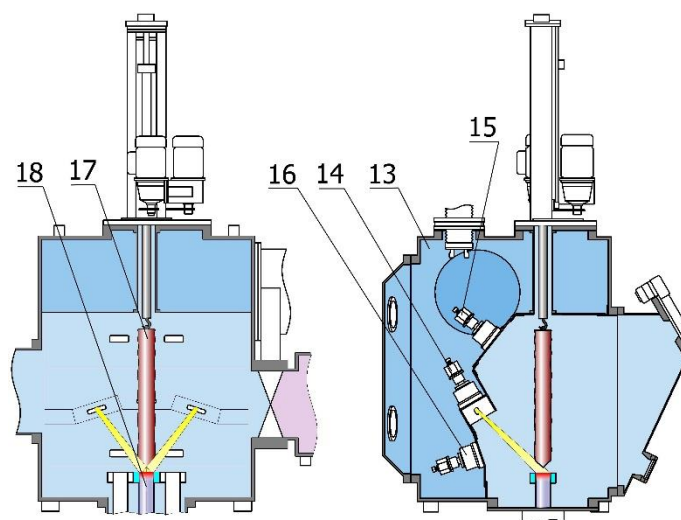


Рис. 6.11. Схема переплаву заготовки безпосередньо в тигель: а - вид спереду; б - вид збоку (13 - камера гармат; 14 - гармати для переплавки і випаровування матеріалів; 15 - гармати для нагріву виробів зверху; 16 - гармати для нагріву виробів знизу; 17 - заготовка, що переплавляється; 18 - тигель і зливоч, що формується)

На рис. 6.11 наведена найбільш проста схема переплаву заготовки безпосередньо в тигель (кристалізатор). Заготовка, що переплавляється (17), підвішується до механізму вертикальної подачі і обертання. За допомогою електронної гармати (гармат) (14) здійснюється оплавлення торця заготовки, яка обертається. У міру оплавлення заготовка опускається вниз. Краплі рідкого металу з торця заготовки падають в водоохолоджуваний тигель (кристалізатор) (18). Підтримка поверхні зливка, який кристалізується, в рідкому стані здійснюється однією з трьох гармат (14). Закристалізований зливоч опускається вниз за допомогою механізму подачі / витягування (6, рис. 6.2). Зазначена на рис. 6.4 схема часто застосовується при переплаві (рафінуванні) заготовок чистих тугоплавких металів і сплавів на їх основі. Більш поширеною є плавка і рафінування металів і сплавів через проміжну ємність (рис. 6.12).

Рідкий метал з заготовки, яка переплавляється (17), стікає в проміжну ємність 19, де відбувається його додаткова дегазація і рафінування, а потім

зливається в кристалізатор (18). Така схема технологічного процесу забезпечує максимальне рафінування матеріалу, який переплавляється, від домішок укорінення і неметалевих домішок.

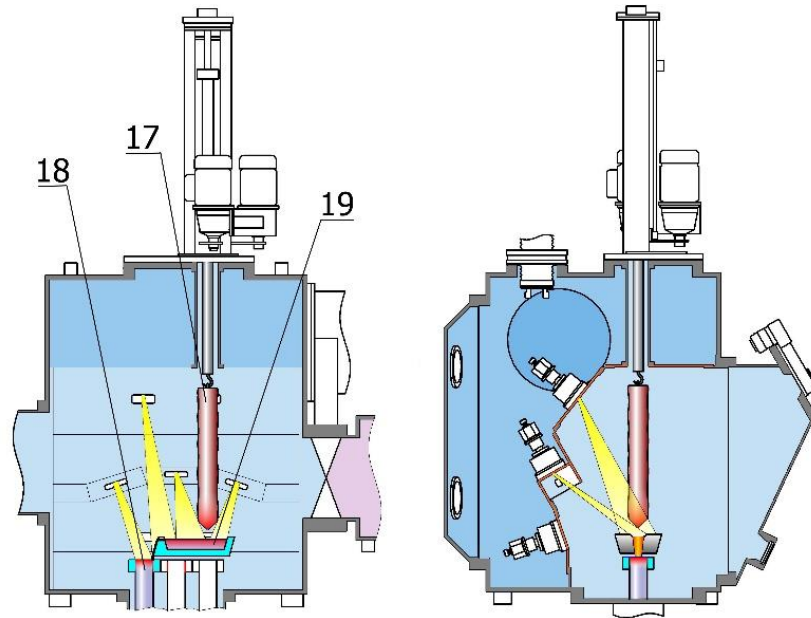


Рис. 6.12. Схема переплаву заготовки в тигель через проміжну ємність: а - вид спереду; б - вид збоку

2. Нанесення покриттів на лопатки газових турбін.

На рис. 6.13 показана схема нанесення покриттів на лопатки газових турбін. Оснастка з лопатками, які покриваються (20), переміщується за допомогою штока (21), механізму горизонтальної подачі і обертання виробів (7, рис. 6.2) в технологічну камеру. Гарматами (15) лопатки нагріваються до необхідної температури. Випаровування компонентів покриття проводиться з тиглів (18).

Наявність в блоці (9, рис. 6.2) трьох незалежних мідних тиглів (18) дозволяє формувати практично будь-які за хімічним складом і конструкціями покриття: металеві, дисперсно-зміцнені, металокерамічні, керамічні, одношарові, двошарові, багатошарові (мікрошарові), градієнтні і т.д .

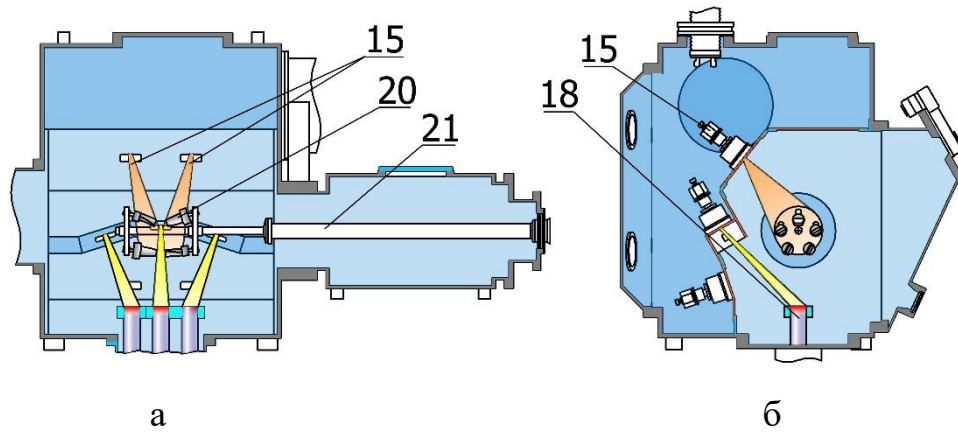


Рис. 6.13. Схема нанесення покриттів на лопатки газових турбін: а - вид спереду; б - вид збоку

3. Отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (рис.6.14).

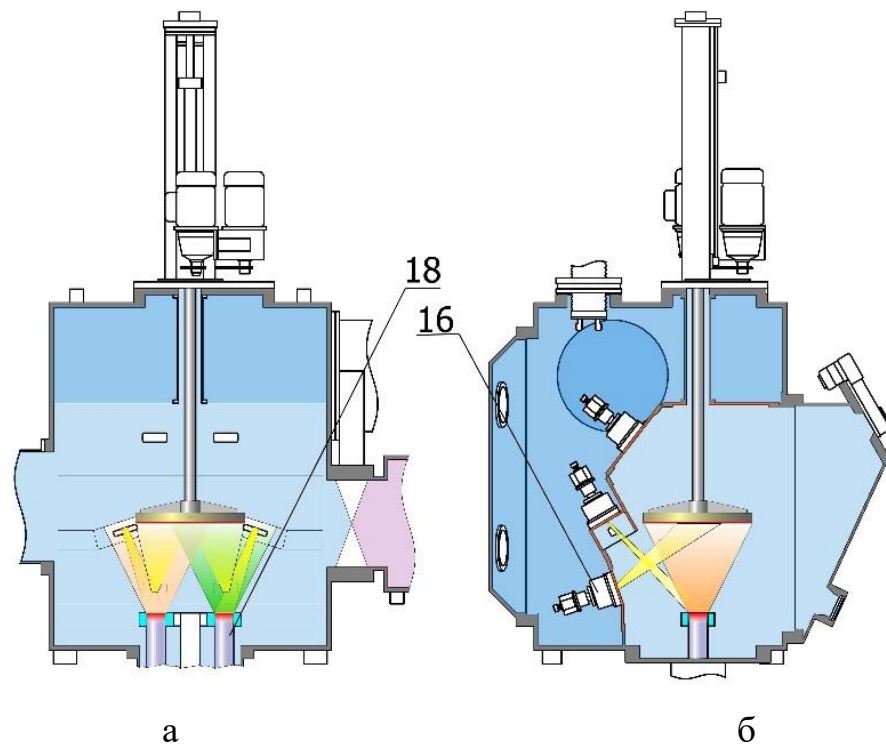


Рис. 6.14. Схема отримання КМ: а - вид спереду; б - вид збоку

Випаровування компонентів КМ здійснюється з кристалізаторів (18) блоку тиглів (9, рис. 6.9)) на попередньо підігріту гарматою (16) до заданої температури підкладку, що обертається, зі Ст.3 діаметром 400 мм і товщиною 15-30 мм. Перед осадженням КМ поверхня підкладки, на яку здійснюється

конденсація, покривається тонким (20-30 мкм) розділовим шаром, що забезпечує легке відділення композиту від підкладки. На установці можливо отримувати листові КМ дисперсно-зміцненого, мікрошаруватого і мікропоруватого типів діаметром 400 мм і товщиною до 6 мм.

Останнім часом за вказаною технологічною схемою також проводиться нанесення зносостійких, особливо твердих покриттів на штампи, пресформи, діаметр яких не перевищує 500 мм.

4. Отримання порошків (рис. 6.15)

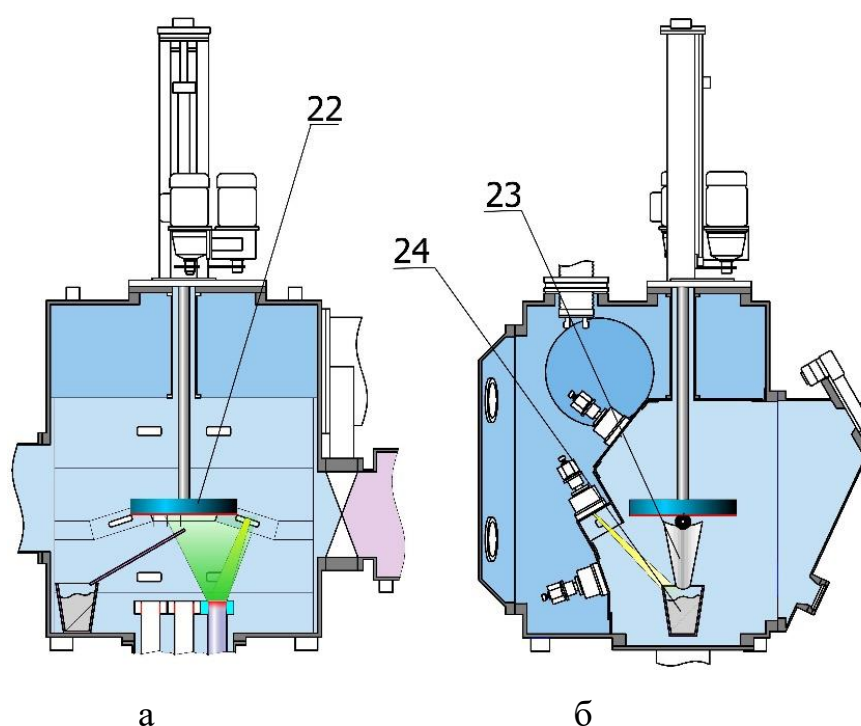


Рис. 6.15. Схема отримання порошків: а - вид спереду; б - вид збоку

Особливістю отримання порошків є конденсація парового потоку на охолоджену до кімнатної температури підкладку, що обертається (22). На поверхню підкладки попередньо наноситься покриття з емалі. Дане покриття практично виключає взаємодію матеріалу, який осаджується, з підкладкою. Пухкий осад за допомогою скребка знімається з поверхні підкладки і по вібролотку (23) надходить в ємність (24) для збору порошку. На установці можливе отримання порошків з чистих металів, металевих сплавів,

композиційних порошків з дисперсними наночастинками тугоплавких оксидів, металлоподібних з'єднань їх сумішей і т.п. Отримані порошки мають округлу форму. Їх діаметр коливається від 0,4 до 5 мкм.

Два примірника універсальної лабораторної електронно-променевої установки L-2, виготовлених на НПП «Елтехмаш», успішно експлуатуються в Запорізькому машинобудівному конструкторському бюро «Прогрес» імені академіка О.Г. Івченко та Інституті кольорових металів м. Сіань, КНР.

6.3. Дослідно-промислова універсальна електронно-променева установка L-8.3

Електронно-променева технологія сьогодні - це сучасні технологічні процеси плавки і випаровування в вакуумі для отримання зливків високочистих металів і сплавів, нанесення тонких плівок і різних покриттів, зварювання металів, розмірної обробки матеріалів, 3D друку.

Створення передових електронно-променевих технологій неможливо без розробки нових зразків надійного, універсального, відносно недорогого електронно-променевого обладнання.

Досвід експлуатації зазначеного вище обладнання (L-2) дозволив виявити ряд недоліків, головними з яких є нестабільна робота електронно-променевих гармат з прямонакальним стрічковим катодом, що призводить до неконтрольованої зміни параметрів технологічного процесу, короткий час надійної експлуатації стрічкового вольфрамового катода (до 50 годин), складність забезпечення стабільної роботи електронно-променевих гармат під час напуску кисню при осадженні зовнішнього шару термобар'єрних покриттів і ін.

Все вище викладене зумовило необхідність розробки дослідно-промислового електронно-променевого обладнання високої надійності і продуктивності і позбавленого вказаних недоліків. Принциповою вимогою до нового обладнання також була можливість його швидкого перенастроювання

на різні технологічні процеси при промисловому виробництві зливків (слябів) металів і сплавів, осадженні різних типів захисних покриттів, в тому числі термобар'єрних, зносостійких, особливотвердих і ін., отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів і порошоків.

З появою можливості застосування газорозрядних електронно-променевих гармат з холодним катодом була створена установка Л8.3, застосування якої пропонує широкий спектр технологічних можливостей роботи з металами і керамікою. Особливості конструкції і технологічні можливості дослідно-промислової електронно-променевої установка L-8.3 дозволяють шляхом простого переналагодження перетворити її:

1. В промислову установку для осадження всіх типів захисних покриттів (в тому числі термобар'єрних):

- металевих, керамічних, одношарових, багатшарових, градієнтних на різні вироби, зокрема на лопатки газових турбін (ГТД) з продуктивністю до 60 тис. лопаток в рік при двозмінній роботі;
- зносостійких (особливотвердих) одношарових, багатшарових, градієнтних на непереточувальний твердосплавний інструмент товщиною до 60 мкм з продуктивністю до 3,6 млн. платівок на рік;
- спеціальних покриттів на штампи, пресформи складного профілю діаметром до 500 мм;
- конструкційних покриттів товщиною до 5 мм на вироби авіаційної і космічної техніки, наприклад, проставки газових турбін;

2. В промислову установку для:

- виплавки особливо чистих металів, складнолегованих сплавів, включаючи інтерметаліди, високореакційні, тугоплавкі й благородні;
- переробки відходів жароміцних і жаростійких сплавів;
- переробки відходів твердосплавного інструменту;
- прямого отримання (відновлення) з рудних концентратів чистих тугоплавких металів, наприклад, вольфраму.

3. Отримання дослідно-промислових партій конденсованих з парової фази композиційних матеріалів: дисперсно-зміцнених, мікрошарових, мікропористих, градієнтних, об'ємних нанокристалічних у вигляді листових заготовок $\varnothing 500$ мм і товщиною до 5 мм.

4. Отримання дослідно-промислових партій порошків: металевих, композиційних зі зміцнюючою нанофазою з оксидів, металоподобних з'єднань, сульфідів і фторидів, металокерамічних, керамічних продуктивністю від 1 до 3 кг в годину залежно від типу матеріалу, який випаровується.

Технічні характеристики установки L-8.3 наведені в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5

Технічні характеристики установки L-8.3

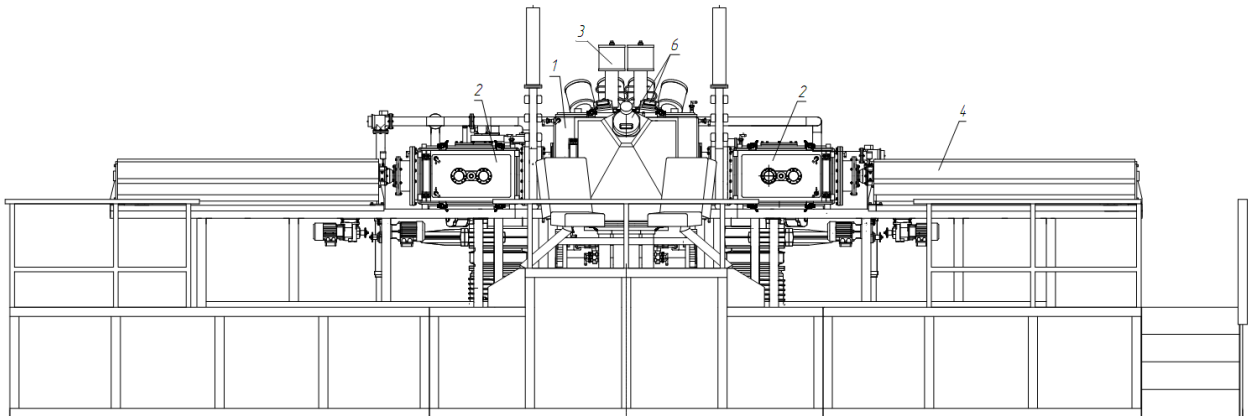
№	Найменування параметру	Значення
1	Розміри циліндричної касети з виробами для нанесення захисних покриттів, мм, не більше: - діаметр - довжина	250 500
2	Швидкість обертання виробів на горизонтальному штоку об/хв	1-25
3	Кількість тиглів для випаровування матеріалів, шт.	4
4	Внутрішній діаметр тиглів, мм	70
5	Довжина випаровуваних зливків, мм, не більше	500
6	Швидкість подачі зливків, мм/хв в межах	0,5 – 350
7	Відстань від верхнього зрізу тиглів до осі горизонтального вала, мм	350
8	Максимальний розмір заготовок, що переплавляються, мм	1000x 120x120
9	Максимальна довжина виплавленого зливка, мм	480
10	Розміри тиглів для випаровування зливків, мм	$\varnothing 70$
11	Розмір кристалізатора для формування зливка, мм	до $\varnothing 100$
12	Розміри рідкої ванни металу в проміжній ємності, мм	250x125

13	Розміри рідкої ванни металу в ємності для отримання компактних заготовок, мм	590x125
14	Максимальний розмір заготовок, що переплавляються, для вертикальної плавки безпосередньо в кристалізатор, мм	ø70x700
15	Розмір диска для отримання листових конденсованих матеріалів, мм	ø500
16	Кількість і номінальна потужність електронних гармат, п x кВт: Тип електронних гармат - газорозрядні (з охолоджуваним алюмінієвим катодом)	6x100
17	Споживна потужність, кВт, не більше	300
18	Прискорююча напруга, кВ	30
19	Робочий вакуум в камерах, Па	6×10^{-3} до 6×10^{-2}
20	Номінальна напруга мережі живлення трифазного змінного струму частотою 50 Гц, В	380±10%
21	Тиск охолоджувальної води, Па	3×10^5
22	Витрати повітря при тиску 5×10^5 - 7×10^5 Па, м ³ / год, не більше	2
23	Габаритні розміри установки, мм, не більше: - довжина - ширина - висота	10 850 10 800 4 300
24	Маса установки (з джерелами живлення), тонн, не більше	25

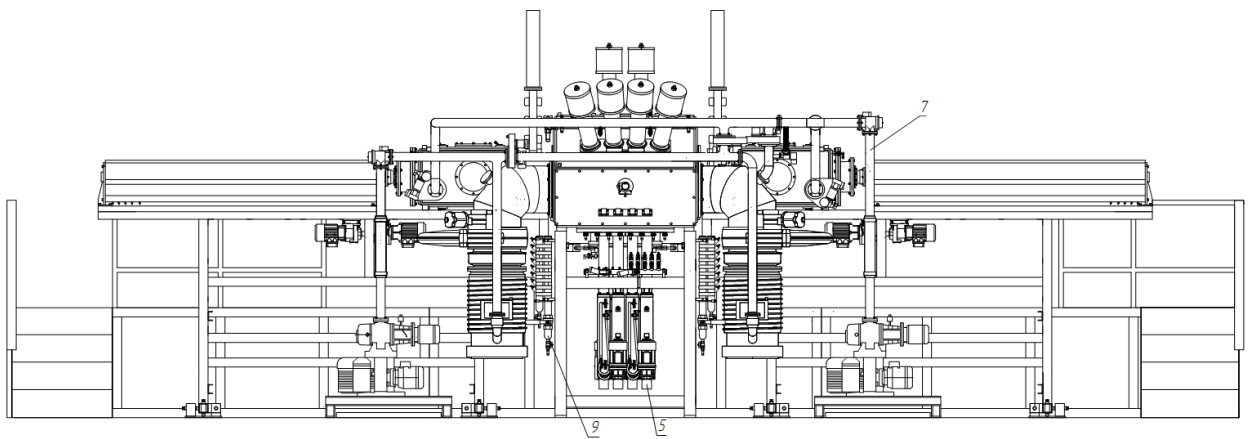
Загальна схема установки показана на рисунку 6.16. Установка являє собою блок вакуумних камер з механізмами, пристроями і системами, що забезпечують проведення перерахованих технологічних процесів.

Конструкція головної (робочої) камери установки передбачає можливість після переналагодження і дооснащення необхідними механізмами здійснювати вище перераховані технологічні процеси. Основним технологічним призначенням установки є нанесення покриттів на різні вироби і отримання чистих металів, металевих сплавів у вигляді зливків діаметром від

50 до 100 мм, слябів від 50х50 до 100х100 мм довжиною до 500 мм, а також плоских слябів 590х125х50 мм.



а



б

Рис. 6.16. Загальна схема установки Л-8.3: а – вид спереду; б – вид ззаду (1 - технологічна камера; 2 - шлюзова камера; 3 - електронна гармата; 4 - механізм подачі виробу; 5 - механізм подачі зливка; 6 - оглядова система; 7 - вакуумна система; 8 - пульт управління; 9 – система охолодження)

У робочій камері вакуумної установки підтримується вакуум 6×10^{-3} – 6×10^{-2} Па. Знизу камери пристикований блок випарників, до складу якого входять чотири мідних водоохолоджуваних тиглів і чотири механізми подачі матеріалів зливків, що випаровуються. Механізми подачі зливків забезпечені регульованим електроприводом. Завантаження зливків, що випаровуються, (жаростійких сплавів і кераміки) проводиться зверху через тиглі.

Чотири електронно-променеві гармати встановлені на верхній кришці робочої камери і призначені для випаровування матеріалів з тиглів таким чином, що кожна електронна гармата, яка призначена для випаровування зливка з відповідного тигля, може також випаровувати матеріал з сусіднього тигля. Дві гармати, призначені для нагріву виробів, що покриваються. На гарматах, які не використовуються в технологічному процесі, встановлені заслінки для їх екранування від попадання парового потоку.

У конструкції установки передбачені дві синхронно працюючі заслінки для екранування виробів, що покриваються, під час їх нагрівання до заданої температури і розігріву матеріалів, що випаровуються, до встановлення стабільного технологічного режиму випаровування. Дві інші заслінки, що встановлені в робочій камері, служать для захисту затворів, які поділяють шлюзові і робочу камери, від запилення і високої температури при проведенні технологічного процесу. Заслінки тиглів дозволяють виключити потрапляння в них матеріалів, що випаровуються, з сусідніх тиглів або зі стінок робочої камери.

Оглядова система, розташована на передніх дверцях технологічної камери, призначена для тривалого спостереження за поверхнею злиwkів, які випаровуються, і нагріванням виробів, що покриваються.

Вимірювання температури виробів, що покриваються, здійснюється або за допомогою двох високотехнологічних інфрачервоних пірометрів зі спеціальним програмним забезпеченням, або за допомогою термопар, які підводяться до виробів, що покриваються, через бічні механізми переміщення та обертання виробів. Додатково для візуального контролю нагрівання виробів на верхній кришці робочої камери встановлені оглядові вікна із заслінками від запилення. На верхній стінці робочої камери встановлено ваговий датчик для контролю товщини покриття, що осаджується. Сигнал датчика обробляється електронним блоком і передається в систему управління.

Шлюзові камери призначені для перезавантаження виробів, що покриваються. Роз'єднання об'ємів проводиться двома вакуумними затворами.

Нанесення покриттів на вироби, що подаються по черзі з шлюзових камер, відбувається без розвакуування робочої (технологічної) камери. Механізми горизонтальної подачі служать для переміщення деталей, що покриваються, в робочу камеру і назад, а також для їх обертання.

Для нанесення захисних (в тому числі термобар'єрних) покриттів на лопатки ГТД було розроблено кілька варіантів оснасток. Схема проведення технологічного процесу осадження покриттів на лопатки ГТД приведена на рисунку 6.17 і 6.18.

Схема технологічного процесу з використання циліндричної касети, в якій може бути розміщено одночасно від десяти до дванадцяти лопаток, показана на рис. 6.17.

Лопатки не мають жорсткого кріплення до дисків касети, тому при обертанні здійснюється їх регулярно-хаотичне обертання навколо власної осі. При цьому забезпечується відносна рівномірність нанесення покриття як на перо, так і на бандажні полки лопаток під кутом до 21° . Такий варіант оснастки простий в обслуговуванні і економічно вигідний з точки зору витрат матеріалів, що випаровуються.

Розроблена також конструкція плоскої прямокутної касети (**рис. 6.20**), в якій забезпечується регульоване обертання лопаток навколо власної осі, а також зміна кута нахилу в горизонтальній площині на величину до 45° . Кількість лопаток, що встановлюються в касеті, залежить від їх габаритів і може коливатися від 8 до 14 штук. Для рівномірного розподілу покриття при одночасному випаровуванні витратних матеріалів з чотирьох тиглів передбачена можливість регульованого зворотно-поступального руху бічного валу.

Установка забезпечена експериментальною системою очистки виробів, які покриваються, що дозволяє поліпшити адгезію осадженого шару. В установці передбачена можливість регульованого напуску технологічних газів в кожную з трьох камер, в тому числі і кисню в робочу камеру, що важливо при осадженні кераміки для забезпечення її стехіометричного складу. Після невеликого

переналагодження на установці L-8.3 можливий випуск лабораторних, дослідно-промислових і промислових партій зливків діаметром від 50 до 100 мм і слябів розмірами від 50 x 50 x 500 до 100 x 100 x 500 мм.

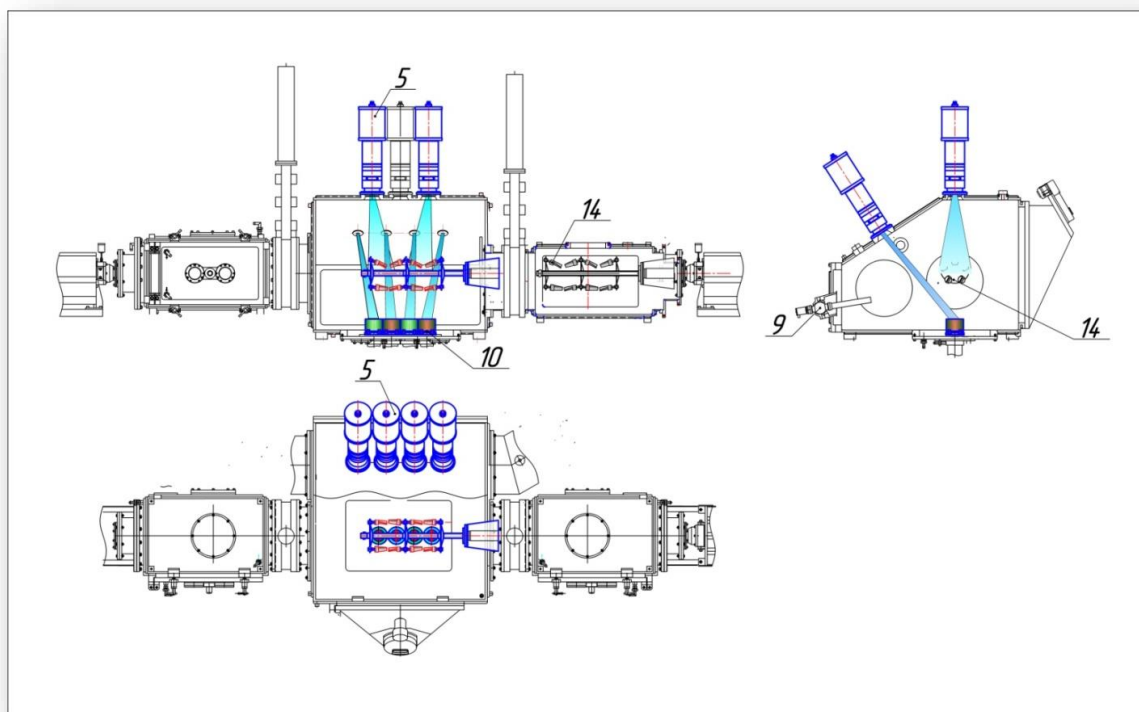


Рис. 6.17. Схема осадження захисних покриттів на лопатки ГТД з використанням циліндричної касети (9 – пірометр; 10 – тигель; 14 – циліндрична касета)

На рисунках 6.19 і 6.20 представлені варіанти технологічних процесів з вертикальною подачею заготовок для їх переплавки безпосередньо в кристалізатор (рис. 6.19) і з використанням проміжної ємності (рис. 6.20). Для переплавки застосовують попередньо підготовлені компактні заготовки діаметром до 100 мм і довжиною до 700 мм.

Найчастіше спрощений варіант переплаву безпосередньо в кристалізатор служить для отримання зливків (слябів) високочистих тугоплавких металів вольфраму і танталу (W, Ta). Зливки (сляби) ніобію і цирконію можуть бути отримані як за спрощеним варіантом (рис. 6.19), так і за варіантом (рис. 6.20),

оскільки ці метали мають більш низьку температуру плавлення в порівнянні з вольфрамом і танталом.

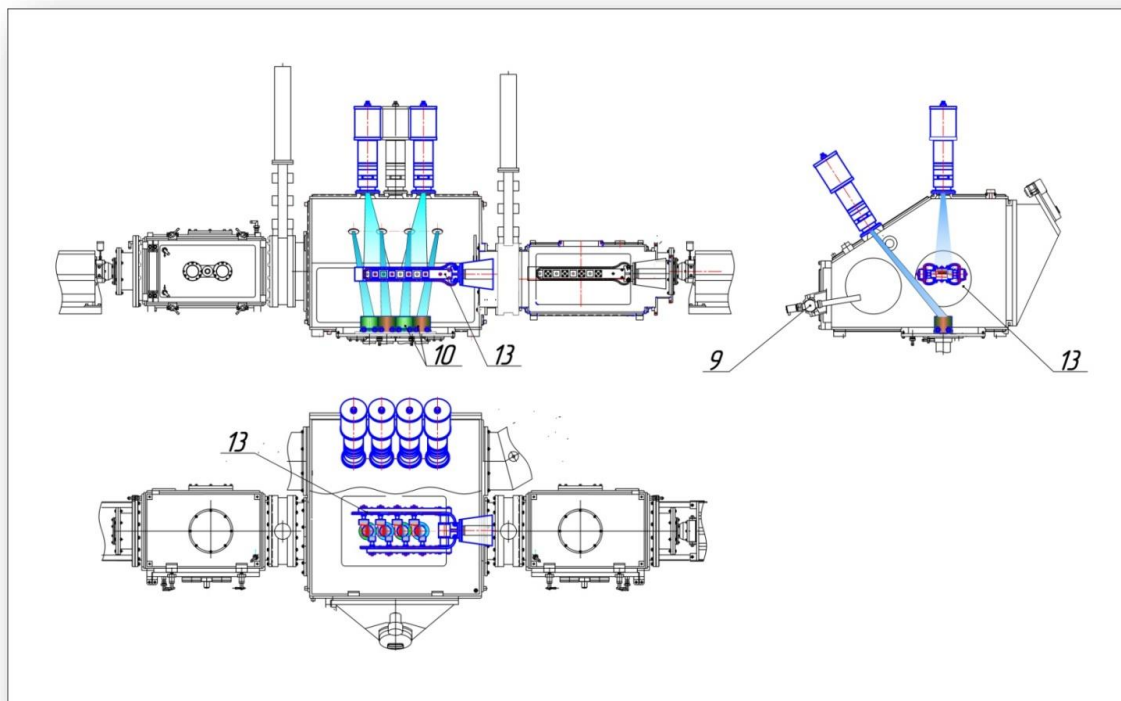


Рис. 6.18. Схема осадження захисних покриттів на лопатки ГТД з використанням плоскої прямокутної касети (9 – пірометр; 10 – тигель; 13 плоска касета)

Використання проміжної ємності (рис. 6.13) дає можливість отримати більш чисті переплавлені матеріали по неметалевим домішкам і домішках укорінення. Заготовка, яка переплавляється 15, підвішується до механізму вертикальної подачі і обертання. За допомогою електронної гармати (гармат) здійснюється оплавлення торця заготовки, яка обертається. У міру оплавлення заготовка опускається вниз. Краплі рідкого металу з торця заготовки потрапляють в водоохолоджуваний кристалізатор. Підтримка поверхні зливка, що кристалізується, в рідкому стані забезпечується однією з гармат. У технологічному варіанті з використанням проміжної ємності крапельний перенос рідкого металу спочатку здійснюється в проміжну ємність 18, а потім зливається в кристалізатор.

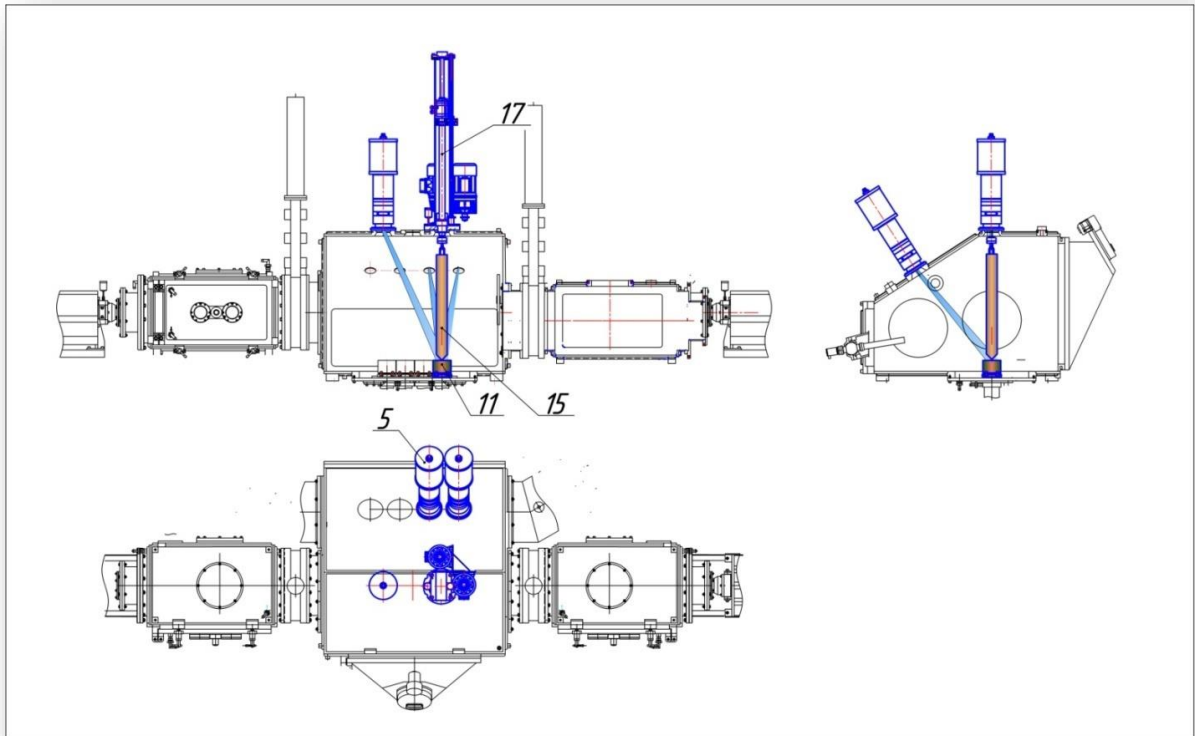


Рис. 6.19. Схема переплава заготовок безпосередньо в кристалізатор (5 – електронна гармата, 11 – кристалізатор, 15 – вертикальна заготівка, 17 – механізм підвіски заготівки)

На рис. 6.21 показана схема найбільш поширеного варіанту плавки з горизонтальною подачею вихідного матеріалу 15 по лотку в проміжну ємність 18. За цим варіантом плавки здійснюється циклічна або безперервна подача і переплав торця заготовки, наповнення проміжної ємності рідким металом, його рафінування і злив в кристалізатор 11. Діаметр заготовки, що переплавляється до 100 мм, довжина до 1000 мм. Закристалізований метал опускається вниз по мірі формування зливка (сляба) за допомогою механізму подачі / витягування. Подача нових порцій матеріалу в проміжну ємність проводиться за допомогою механізму горизонтальної подачі і штовхача 25. Така схема забезпечує максимальне рафінування матеріалу, що переплавляється. Використання двох шлюзових камер і, при необхідності, змінних механізмів витягування зливка

для їх швидкої заміни дозволяє підвищити продуктивність і економічність процесу переплавки.

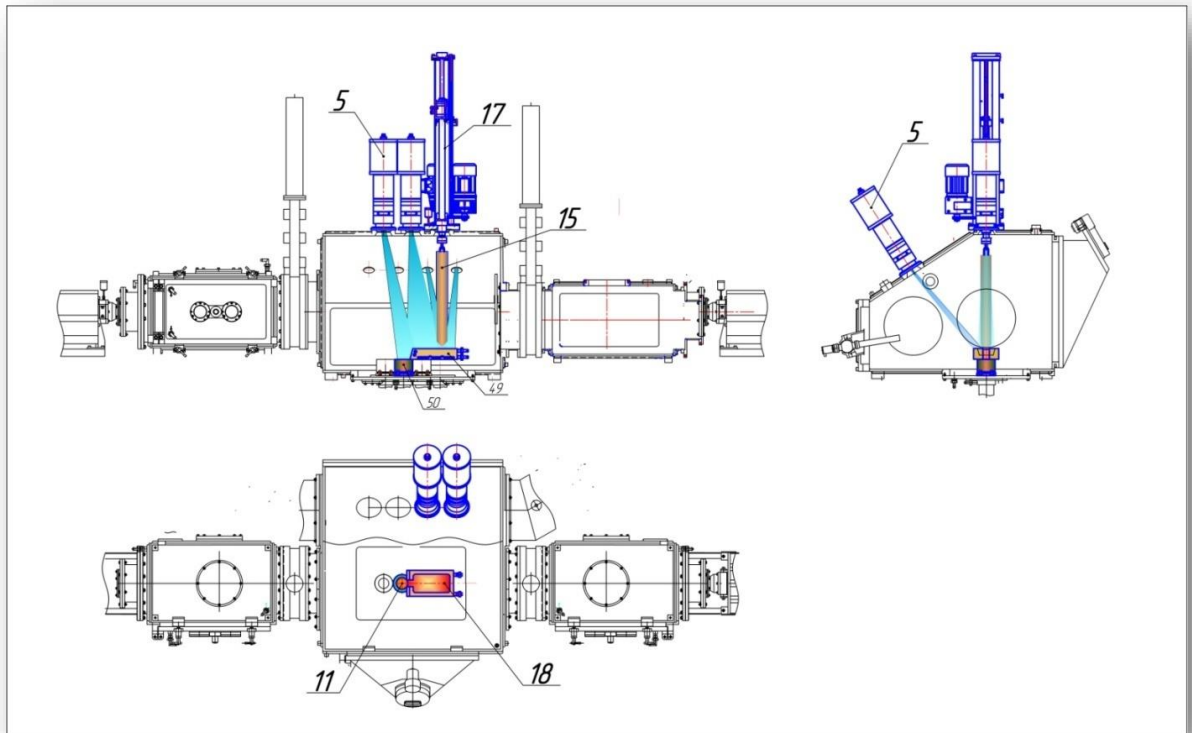


Рис. 6.20. Схема переплаву заготовки в кристалізатор з використання проміжної ємності (5 – електронна гармата, 11 – кристалізатор, 15 – вертикальна заготовка, 17 – механізм підвіски заготовки, 18 – проміжна ємність)

Комплектація установки передбачає також можливість отримання масивних заготовок у вигляді дисків $\varnothing 500$ мм і товщиною до 5 мм різних типів композиційних матеріалів, в тому числі і об'ємних нанокристалічних. Схема технологічного процесу отримання подібних композитів приведена на рис. 6.22. Випаровування вихідних матеріалів можна здійснювати з одного, двох або чотирьох тиглів, використовуючи однакові або різні типи металевих сплавів, кераміки і т.д.

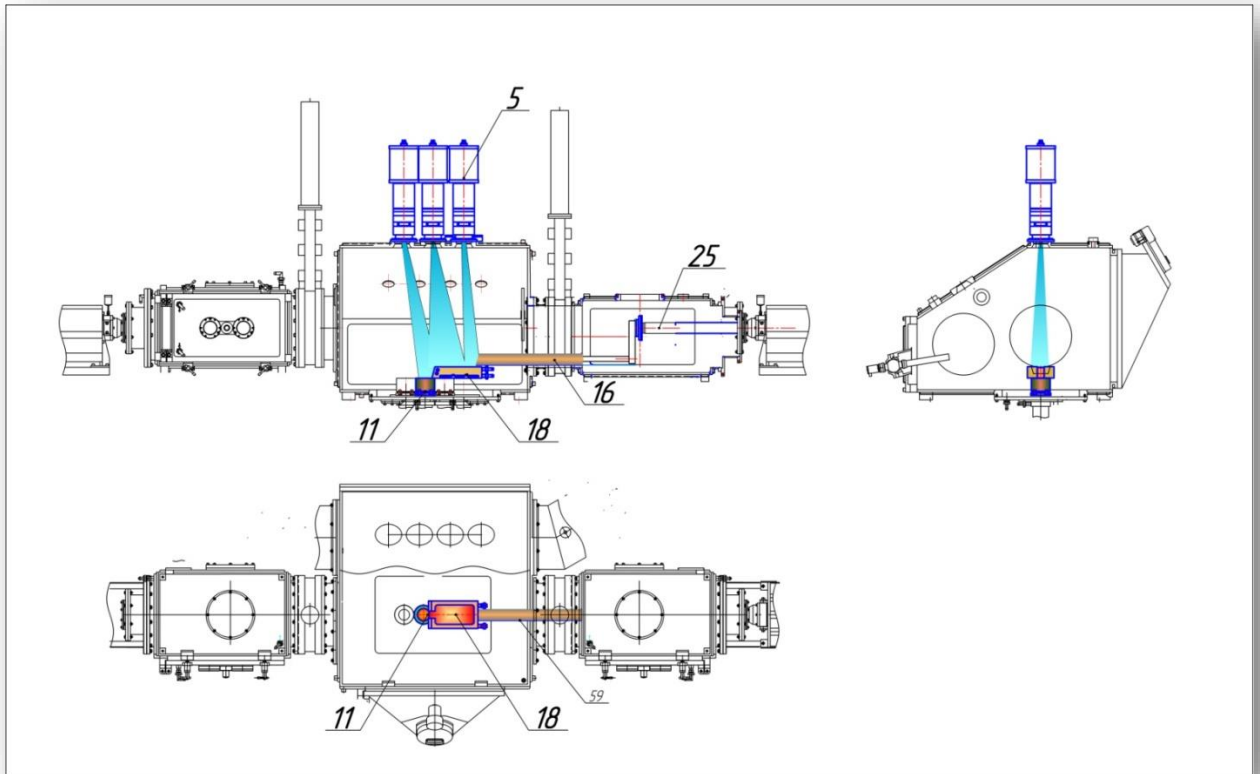


Рис. 6.21. Схема переплава заготовки в кристалізатор з використанням проміжної ємності з горизонтальною подачею вихідного матеріалу (5 – електронна гармата, 11 – кристалізатор, 15 – горизонтальна заготовка, 18 – проміжна ємність, 25 – штовхач)

Змінюючи швидкість випаровування, швидкість обертання підкладки, програму випаровування матеріалів в тиглях, можна отримати велику різноманітність композитів, які осаджуються. Їх легке відділення від підкладки забезпечується попереднім нанесенням на поверхню підігрітої підкладки розділового шару, переважно з фториду кальцію (CaF_2). Осадження розділового шару і конденсату проводиться послідовно в одному технологічному циклі. Використовуючи вище зазначену схему, можна здійснювати осадження спеціальних покриттів (зносостійких, особливотвердих, жаростійких) на пресформи, штампи, подові плити та ін. для підвищення їх експлуатаційного ресурсу. У цьому випадку замість підкладки кріпиться відповідний виріб і на його робочу поверхню наноситься покриття.

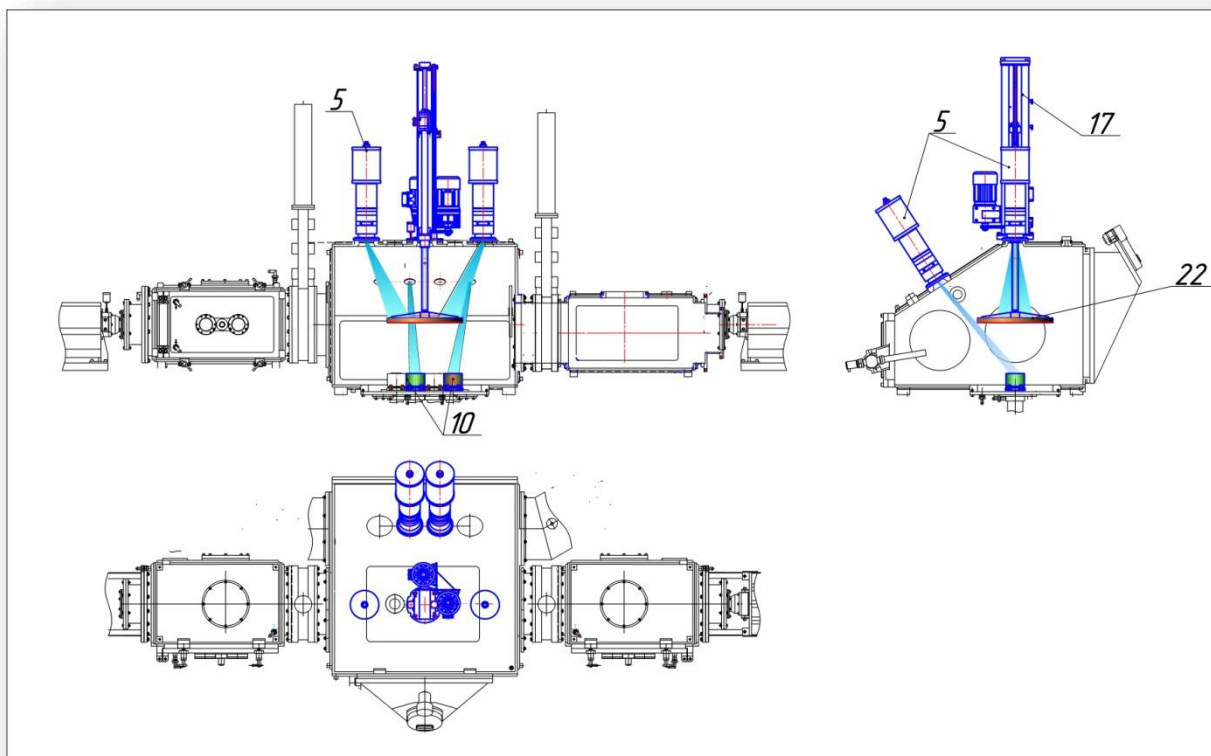


Рис. 6.22. Схема отримання конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (5 – електронна гармата, 10 – тигель, 17 – механізм підвіски заготовки, 22 – підкладка)

Застосування спеціальної водоохолоджуваної підкладки з тугоплавким емалевим покриттям дає можливість отримувати велику різноманітність порошків, чистих металів, металевих сплавів, композиційних матеріалів зі зміцнюючими частинками тугоплавкої фази (оксидів, карбідів, боридів, їх сумішей і т.п.). Схема отримання подібних порошків представлена на рис. 6.23 Порошок за допомогою спеціального скребка знімається з обертової підкладки і по лотку 24 переміщається в ємність. При необхідності ємність може герметизуватися після її заповнення.

При проведенні вище перерахованих технологічних процесів здійснюється контрольоване охолодження вузлів установки зворотною водою. Потік води через найбільш відповідальні вузли (тиглі, насоси, гармати) контролюється за допомогою датчиків протоки.

Вакуумна система установки (рис. 6.24) побудована на комплектуючих Leybold GmbH - Німеччина (насоси) і VAT Group - Швейцарія (затвори і клапани).

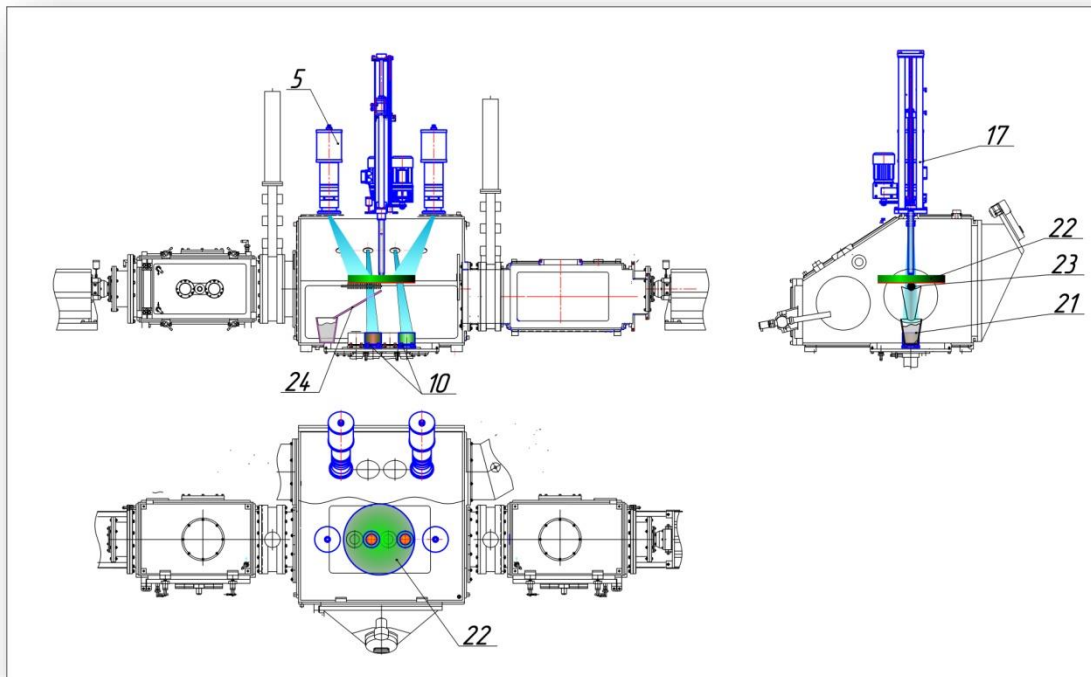


Рис. 6.23. Схема отримання порошків із сплавів і тугоплавких металів (5 – електронна гармата, 10 – тигель, 17 – механізм підвіски заготовки, 21 – бункер, 22 – підкладка, 23 – щітка, 24 - лоток)

Управління вакуумною системою установки реалізовано за допомогою системи на базі програмованого логічного контролера (ПЛК). Безпосереднє управління вакуумним відкачуванням здійснюється в автоматичному або ручному режимі за допомогою сенсорної панелі оператора. На панель оператора виводиться інформація про стан вакууму в магістралях вакуумної системи, насосах, камерах і т.д.

Апаратна частина системи управління електроприводами розміщена в окремій шафі і містить перетворювачі для керування електродвигунами подачі зливків, механізми подачі і обертання бічних валів, блоки управління оглядовою системою, тигельними заслінками і заслінками міжкамерних затворів.

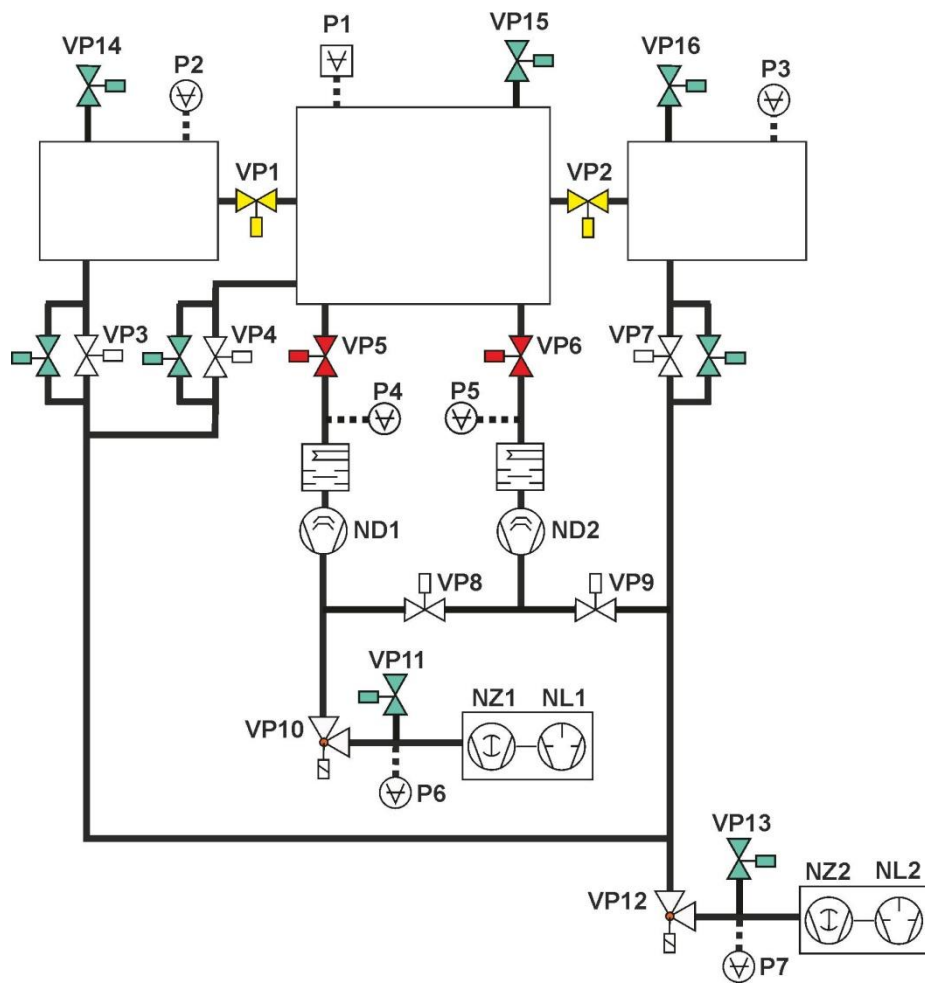


Рис. 6.24. Вакуумна система установки (NL1,2 – форвакуумні насоси; NZ1,2 – насоси Рутса; дифузійні насоси DIP-8000; VP1,2 – затвори ДУ400; VP3,4,7,8,9 – затвори ДУ63; VP5,6 – затвори ДУ400; VP10,12 – клапани ДУ63; VP11,13-16 – клапани ДУ25; P1 – широкодіапазонний вакуумметричний датчик; P2-P7 – низьковакуумний вакуумметричний датчик)

Положення механізмів і швидкість обертання валів відображаються на екрані оператора. Для екстреної зупинки механізмів, керованих електроприводом, в пульті оператора передбачена кнопка аварійної зупинки. Для генерації електронного пучка в установці використані газорозрядні електронні гармати з охолоджуванним алюмінієвим катодом типу ВТР (гармати високовольтного тліючого розряду). Технічні характеристики гармат ВТР потужністю 100 кВт наведені в таблиці 6.6. Зовнішній вигляд гармати (а) і

катода (б) представлені на рис. 6.25.

Таблиця 6.6

Технічні характеристики гармат ВТР потужністю 100 кВт

№	Параметри	Значення
1	Прискорююча напруга, кВ	30
2	Максимальний струм променя, А	3,3
3	Фокусуюча система	дві електромагнітні лінзи
4	Діаметр плями в фокусі пучка, мм	5-10
5	Кут відхилення променя від осі, град.	±30
6	Струм фокусуючих лінз, А	0,4 – 1
7	Робочий тиск в разрядній камері гармати, Па, не більше	0,1-10
8	Робочий газ	технічний водень або газова суміш 99,5% Н ₂ + (0,3-0,5%) О ₂
9	Типові витрати газу при максимальному струмі променя, л×атм /год	7
10	Витрати охолоджуючої води с температурою 15° С при тиску 300 кПа , л/хв	15

Використання холодного катода з малолегованого сплаву алюмінію практично виключає його деформацію, що дає можливість отримувати стабільний електронний пучок.

Система управління електронними гарматами розташована в окремій шафі, в якій змонтовані шість ідентичних каналів управління, кожен із яких складається із: блоку багатонакального джерела живлення; блоку регулятора струму променя і струмів електромагнітних лінз; блоку управління положенням і скануванням (розгорткою) променя. Стандартний набір програмних розгорток (близько 300 варіантів) дозволяє здійснювати всі типові технологічні завдання.



Рис. 6.25. Зовнішній вигляд гармати ВТР-100 (а) і катода (б)

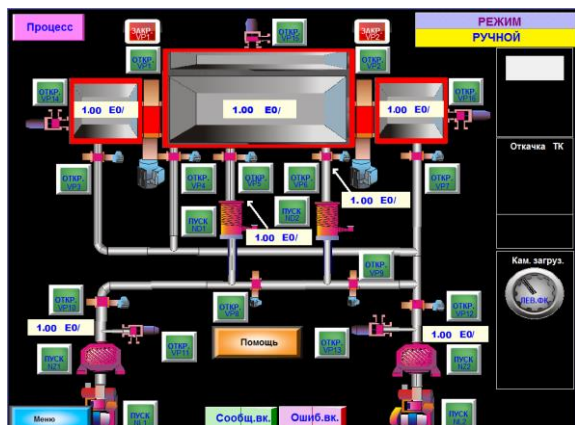
До складу установки входять шість високовольтних джерел для живлення електронних гармат постійним струмом високої напруги. Високовольтне джерело живлення являє собою комплекс пристроїв, що забезпечують перетворення трифазної змінної напруги в постійну напругу, обмеження струмів короткого замикання, відключення високої напруги при пробоях в гарматах, а також їх автоматичне повторне включення. Один комплект високовольтного джерела живлення складається із шафи пускозахисної апаратури (ПЗА), струмообмежувального дроселя і високовольтного перетворювача.

Автоматизована система управління та моніторингу технологічних параметрів (АСУ ТП) призначена для автоматичного збору і візуалізації технологічних параметрів в реальному часі, документування інформації в базі даних, здійснення функцій автоматизованого і ручного управління вакуумною системою установки. Комплекс складається з двох основних систем: системи управління, збору, обробки і візуалізації технологічної інформації на базі промислового програмованого контролера серії Direct Logic виробництва Automation Direct (США) і сенсорної НМІ-панелі оператора; інформаційно-

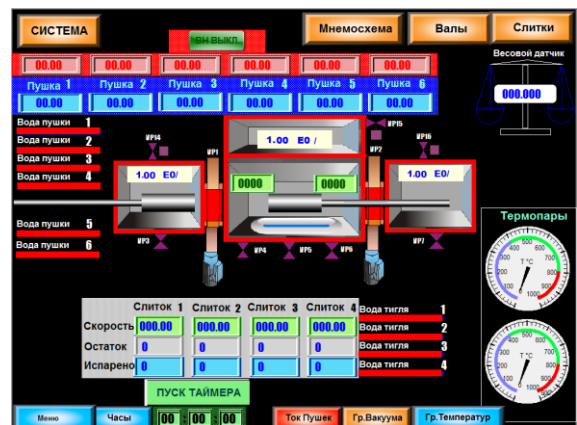
реєструючої системи на базі промислового комп'ютера з операційною системою Windows®.

Програмне забезпечення сенсорної панелі оператора розроблено у вигляді багатовіконного інтерфейсу. Вікно «Система» виводиться на екран при включенні електроживлення і надає оператору можливість перемикання на інші вікна проекту. Також в головному вікні передбачена можливість перемикання мови інтерфейсу (російська та англійська).

У вікні «Вакуум» (рис. 6.26, а) в графічному вигляді представлена мнемосхема всієї вакуумної системи з відображенням цифрових значень вакууму в семи точка по даним, що надходять від системи управління. Система управління вакуумної відкачки надає оператору можливість працювати в режимах: «ручний», «автоматичний», «сервісний».



а



б

Рис. 6.26. Схема управління вакуумною системою (а) і технологічним процесом (б)

У вікні «Процес» (рис. 6.26, б) знаходять відображення наступні параметри:

величина прискорюючої напруги; струми променів електронних гармат; швидкість подачі і довжина зливків; величина вакууму в робочій і завантажувальній камерах; положення горизонтальних валів; показання вагового датчика; температура виробів; наявність потоку води в катодах і анодах електронних гармат і тиглях.

Вікна «Графіки вакууму», «Графіки температур» і «Струми променей» дають можливість спостерігати за зміною в часі параметрів. Основні параметри технологічного процесу автоматично реєструються програмою збору бази даних на промислових комп'ютерах.

При промисловому виробництві лопаток з захисними покриттями може бути створена програма, що дозволяє вести процес в автоматичному режимі. Пульт управління оператора установки (рис. 6.27) змонтований на двох поворотних стійках.



Рис. 6.27. Загальний вигляд пульта управління оператора установки

Ліва стійка містить органи управління електронними гарматами і джерелами прискорюючої напруги. Права стійка містить сенсорну панель системи управління і моніторингу, органи управління механізмами, натікателем технологічних газів і кнопку аварійного відключення електроприводів механізмів і джерел прискорюючої напруги. На нижніх консолях розташовані потенціометри управління положенням і розгорткою променів.

6.4. Области застосування отриманих матеріалів

Сплав МЗП-1 (CoCrAlY) широко використовується в ДП НВТК

Газотурбобудування «Зоря-Машпроект» м. Миколаїв для осадження термобар'єрного покриття метал / кераміка, а також поставляється в КНР. Динаміка поставок сплаву за останні п'ять років наведена в таблиці. 6.7.

Порошок сплаву МЗП 11 (CoCrAlYSi) також широко застосовується українським підприємством для формування внутрішнього жаростійкого підшару термобар'єрного покриття метал/кераміка, що осаджується за допомогою плазмової технології. Динаміка поставок порошку з 2015 по 2020 роки показана в таблиці 6.7.

Таблиця 6.7

Динаміка поставок сплаву і порошку за останні п'ять років

	Період поставки, роки	Сплав МЗП -1, кг	Порошок МЗП-11, кг
ДП НВКТ «Зоря» - «Машпроект»	всього	2405,77	1000
	2015	370	100
	2016	423,7	200
	2017	658	300
	2018	423	250
	2019	307,9	50
	2020	223,17	100
	ТОВ «Техкомінвест»	всього	3408,61
2015		508,61	100
2016		500	
2017		396,48	
2018		403,52	
2019		800	
2020		800	
Разом		5814 ,38	1100

Трубчаті катоди, виготовлені зі сплаву МЗП 6 (NiCrAlY), використовуються для нанесення іонно-плазмових покриттів на установках серії МАП, експлуатованих на ПО «Моторсiч» м. Запорiжжя. Розроблена електронно-променева технологiя виливки катодiв дозволила вiдмовитися вiд їх закупiвель в РФ. Катоди електронно-променевої плавки мiстять меншу кiлькiсть газiв i неметалевих вклучень, нiж серiйнi аналоги, одержуванi заливанням рiдкого металу вакуумно-iндукцiйного переплаву, що дозволяє формувати бiльш якiснi покриття.

Сплави медичного призначення TiZrNbSi поставляється в США. Зливки сплавiв FeCoAlTiCu експортуються в КНР,

Українським пiдприємствам поставляється лiгатура рiзного хiмiчного складу, найбiльшим попитом користується лiгатура Ni-Y.

Пiлотнi зразки установки L-2 поставленi в КНР та Україну (ЗНKB «Прогрес» м. Запорiжжя).

Промислове обладнання: установка L -4 поставлена в Вiрменiю та Україну; L -8 в РФ.

6. 5. Висновки до роздiлу 6

1. Показано областi застосування отриманих в роботi сплавiв Ni(Co) CrAlY, CoCrAlYSi для нанесення термобар'єрних покриттiв на лопатки ГТД методами електронно-променевого випаровування-конденсацiї i плазмового напилення.
2. Розроблена конструкторська документацiя i виготовленi експериментальнi зразки унiверсальної лабораторної електронно-променевої установки L-2, яка дозволяє вирiшувати наступнi науковi та технологiчнi завдання: отримання злиwkiв чистих металiв i металевих сплавiв; нанесення покриттiв на лопатки газових турбiн i iнших виробiв; отримання з парової фази КМ дiсперснозмiцненого, мiкрошарового i мiкропористого типiв; отримання порошокiв чистих металiв, металевих

сплавів, дисперснозміцнених порошоків з наночастинками оксидів і металоподобних сполук.

3. Розроблена конструкторська документація на дослідно-промислому універсальну електронно-променеву установку L-8.3 для нанесення захисних покриттів на лопатки газових турбін (до 60 тис. шт / рік) , плавки металів і сплавів високої якості (до 70 т / рік), нанесення зносостійких покриттів на непереточуваний твердосплавний інструмент, штампи, пресформи, отримання масивних, відокремлюваних від підкладки, конденсатів композиційних матеріалів і порошоків.
4. Показано використання отриманих матеріалів та поставки розробленого обладнання. Наведена динаміка використання сплавів і порошоків для нанесення покриттів за останні 5 років.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На підставі узагальнення результатів комплексних досліджень структури, хімічного, фазового складу, механічних та експлуатаційних характеристик вперше вирішена науково-технічна проблема отримання нових матеріалів на основі нікелю, кобальту, титану, міді та виробів з них методами електронно-променевої технології.

1. Отримані жаростійкі сплави NiCrAlY, CoCrAlY, CoCrAlYSi за одностадійною технологією з використанням електронно-променевого переплаву вихідних матеріалів і вивчена їх структура, хімічний та фазовий склад. Показано покращення якості сплавів за рахунок зниження кількості шкідливих металічних та неметалічних домішок, % мас. : Fe<0,05; Cu<0,05; C<0,05; S<0,02; P<0,02; O<0,08; N<0,001; H<0,0008. Розроблено ТУ на відповідні матеріали (Додаток 1).
2. Досліджена структура, хімічний і фазовий склад покриттів, нанесених електронно-променевим та плазмовим методами із матеріалів Ni(Co)CrAlY(Si). Визначено параметри формування зв'язуючого шару на межі метал/кераміка та встановлено його хімічний склад. Показано, що із підвищенням часу витримки попередньо нагрітих до температури $880\pm 30^\circ\text{C}$ лопаток з 10 до 15 хвилин над розжареною до предплавильної температури поверхнею керамчного матеріалу $\text{ZrO}_2 + (6-8\% \text{ мас. })\text{Y}_2\text{O}_3$ товщина зв'язуючого шару збільшується з 0,9 до 2,2 мкм.
3. Проведено комплексне вивчення структури, хімічного, фазового складу сплавів NiCrAlY (МЗП 6) та розроблено електронно-променеву технологію виплавки трубчатих катодів із них для іонно-плазмового нанесення покриттів. Встановлено, що основними складовими матеріалу МЗП 6 є жаростійкі фази β -(NiAl) і γ' -(Ni₃Al), а також α -хром (твердий розчин на основі хрому). Експлуатаційні характеристики покриттів на лопатках, отриманих розпиленням дослідних катодів, відповідають характеристикам серійних покриттів.

4. Проведені системні дослідження структури, хімічного, фазового складу складнолегованих порошків фракції 40-100 мкм із сплавів CoCrAlYSi з підвищеним вмістом алюмінію (10-14 % мас.), отриманих за новою ЕПП, що неможливо було здійснити стандартними методами атомізації. Встановлено, що порошки мають полідрічну форму, у структурі порошку переважною є фаза β - CoAl з гольчастими включеннями різної довжини γ - фази (твердого розчину на основі кобальту), присутній також α -хром (твердий розчин на основі хрому). Розроблено ТУ на сплави CoCrAlYSi для виготовлення порошку (Додаток 1).
5. Визначено хімічний, фазовий склад, структуру та фізико-механічні властивості жароміцних сплавів ЖС26-ВИ, отриманих з відходів зазначеного матеріалу. Досліджені механічні властивості і характеристики тривалої міцності отриманого сплаву ЖС26-ВИ і показано, що вони відповідають властивостям, притаманним сплаву ЖС26-ВИ, виготовленому із вихідних матеріалів. Встановлено, що застосування технології ЕПП відходів дозволяє економити до 20% вихідних матеріалів.
6. Вивчені структура, хімічний, фазовий склад та механічні властивості сплавів TiZrNbSi медичного призначення. Визначено хімічний склад сплаву, механічні властивості якого знаходяться в діапазоні: межа міцності – 900-950 МПа, межа плинності – 840-890 МПа, подовження – 0,3-2,5%, модуль Юнга – 70-100 ГПа. За механічними характеристиками сплави TiZrNbSi перевищують сплав ВТ-6 і не мають шкідливих для людського організму домішок алюмінію і ванадію.
7. Отримані лігатури різного хімічного складу: Ni-Y; Al-Mo; V-Al; Nb-Ti; Zr-Ti; Gf-Ti із компонентів, які суттєво відрізняються пружністю пари, методом електронно-променевої плавки. Встановлено, що концентрація в лігатурах домішок Zn, Cd, Sn, Fe, Si, C, N, O не перевищує, % мас.: 0,001; 0,001; 0,01; 0,15; 0,12; 0,05; 0,0008; 0,08 відповідно, що майже в 2 рази менше у порівнянні з аналогічними сплавами, отриманими іншими

методами. Це дає широкі можливості використання отриманих лігатур при виплавці сучасних та перспективних жаростійких та жароміцних сплавів. (Додаток 3).

8. Одержано високочисті сплави систем: Ni-W; Fe-Al; Fe-Co-Al-Ti-Cu з вмістом контрольованих домішок, % мас.: S \approx 0,001; P \approx 0,0028; B \approx 0,003; O \approx 0,069; N \approx 0,0001, які до останнього часу не вдавалося отримати методом ЕПП. Це дало можливість їх використання в якості затравок для вирощування монокристалічних лопаток газових турбін.
9. Встановлена залежність механічних властивостей псевдосплавів на основі міді і молібдену додатково легованих хромом і вуглецем від вмісту молібдену. Виготовлені експериментальні партії конденсованих з парової фази композиційних матеріалів (Cu-Cr-Zr-Y-Nb)-Mo-CuO-MoO₃, (Cu-Zr-Y-Nb-C)-Mo-CuO-MoO₃, які за експлуатаційними характеристиками перевищують стандартний псевдосплав МДК-3 (Cu – 8-12 % мас. Мо).
10. Для отримання одержаних в роботі матеріалів за участю автора розроблена конструкторська документація й виготовлені пілотні зразки електронно-променевого обладнання: універсальна лабораторна установка L-2 для плавки и рафінування металів та сплавів, нанесення захисних покриттів на лопатки турбін, отримання товстих (до 5 мм) конденсованих з парової фази композиційних матеріалів; промислова установка L-4 для плавки та рафінування металів та сплавів; промислова установка L-8 для осадженим захисних покриттів на лопатки турбін; універсальна промислова установка L-8.3. Відповідне обладнання поставлено в країни: L-2 – Україна, КНР; L-4 – Україна, Вірменія, L-8 – РФ.

Поставляється промислова продукція на підприємства України: зливк сплавів CoCrAlY; порошок сплаву CoCrAlYSi; лігатура Ni (Додаток 2.3). В США поставляється сплав TiZrNbSi, в КНР – сплави Fe-Al, Fe-Co-Cr-Al-Si.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Симс Ч. Жаропрочные сплавы / Ч. Симс, В. Хагель. – М.: Metallurgia, 1975. – 566 с.
2. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов / Б. А. Мовчан, А. Л. Тихоновский, Ю. А. Куринов. – К.: Наукова думка, 1973. – 237 с.
3. Тихоновский А. Л. Рафинирование металлов и сплавов методом электронно-лучевой плавки / А. Л. Тихоновский, А. А. Тур. – К.: Наукова думка, 1984. – 271 с.
4. Мовчан Б.А. Сварка и специальная электрометаллургия / Б.А.Мовчан. – К.: Наукова думка, 1984. – С. 259–264.
5. Электронно-лучевая плавка в литейном производстве / Под ред. С.В. Ладохина. – К.: Сталь, 2007. – 626 с.
6. Патон Б. Е. Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин. – К.: Наукова думка, 1997. – 266 с.
7. Анохин С. В. Электронно-лучевая плавка слитков жаропрочных сплавов на основе никеля / С.В. Анохин, В.А. Березос, А.И. Пикулин, Ф.Ю. Северин, А.В. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2015. – № 4. – С. 9–13.
8. Штефан Х. Автоматическое изготовление турбинных лопаток и облагораживание их поверхности / Х. Штефан, Брик Р. – Лейбольд – Гереус: Гмбх, Ганау. – 1984. – 95 с.
9. Анікін Ю. П. Удосконалення технології та устаткування для електронно-променевої плавки та лиття жароміцних нікелевих сплавів: автореферат дисертації канд. техн. наук / Ю. П. Анікін. – Київ. – 1998. – 19 с.
10. Ладохин С.В. Оптимизация параметров нестационарного электронно-лучевого нагрева при гарнисажной плавке и разработка технологии получения литых изделий в электронно-лучевых установках: автореферат диссертации доктора техн. наук / С.В. Ладохин. – Киев. – 1990. – 40 с.

11. Квасницкая Ю.Г. Технологія одержання шихтової заготовки з ливарних відходів жароміцних корозійностійких сплавів для виробництва лопаток ГТД: автореферат дисертації канд. техн. наук / Ю.Г. Квасницкая. – Київ. – 2004. – 20 с.
12. Аникина Ю. Ф. Установка для совмещённой индукционной и электронно–лучевой плавки металлов и сплавов / Ю.Ф. Аникина, А.Д. Жежеря, С.И. Ладохин, Г.В.Лапшук // *Металл и литье Украины*. – 1995. – №5–6. –С.8–10.
13. Ladokhin S. Superalloys Waste Refining at the Combined Induction and Electron Beam Heating /S. Ladokhin, Yu. Anikin, I. Maksyuta, Yu.Dobkina, H. Myalnitsa // *Proc. Conf. «Electron Beam Melting Anof «Reifing. – State of the Art. 2000, R Bakish Ed., Bakish Matemals Corp., Englewood*. – 2000. – № 1. – P. 9–29.
14. Аникин Ю. В. Выплавка сплава ЭК9–ВД в электронно–лучевой гарнисажной установке / Ю.В. Аникин, С.В. Ладохин // *Жаропрочные и специальные литые сплавы*. – Киев. – 1983. – С. 130–133.
15. Аникин Ю. В. Технологические параметры выплавки сложнолегированных никелевых сплавов в электронно–лучевых литейных установках / Ю.В. Аникин, С.В. Ладохин, В.Т. Яковлев // *Процессы литья*. – 1988. – № 3, 4. – С. 23–26.
16. Тихоновский А. Л. Расчётный способ обеспечения заданного состава сплавов при ЭЛП. Физико–химические основы металлургически х процессов. Ч.2 / А. Л. Тихоновский, С.В. Хонин // *М.: Чермет информация*. – 1991. – С. 16–18.
17. Тригуб Н. П. Оптимизация выплавки слитков сталей и сплавов в электронно–лучевой установке с промежуточной ёмкостью / Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин // *Проблемы специальной электрометаллургии*. – 1991. – №2. – С. 12–17.
18. Каблов У. Н. Интерметаллиды на основе титана и никеля для изготовления новой техники / У.Н. Каблов, В.Е. Лухин // *Автоматическая сварка*. – 2008. – №11. – С. 76-82.
19. Обзор иностранной литературы. Разработка и применение перспективных интерметаллидных систем на никелевой основе для горячего проката ГТД. – М.: ВИАМ. – 2003. – 25 с.

20. Сборник NASA «Research ad Technology». – 200 1. – С. 34–36.
21. Grechanyuk N. I. New electron beam Equipment and technologies of producing advanced materials and coatings / N.I Grechanyuk, P.P. Kucherenko, I.N. Grechanyuk // The Paton Welding J. – 2007. – №5. – P. 25–29.
22. Яковчук К. Ю. Структура и свойства конденсационных градиентных термобарьерных металлокерамических покрытий со связующим слоем NiAl, легированным Y, HF, Dy / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, А. В. Микитчик, Е. В. Оноприенко // The Paton Welding J. – 2017. – №4. – С. 8–16.
23. Grechanyuk N. I. New electron Beam equipment and technologies for producing of advanced materials using vacuum melting and evaporation methods developed at SPE « Electechmash» / Grechanyuk N. I., Kucherenko P. P., Melnik A. П., Grechanyuk I.N., Smashnyuk Yu.A., Grechanyuk V.G. // The Paton Welding J. – 2016. – №5–6. – P. 48–55.
24. Скибин В. А. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей / В. А. Скибин, В. И. Солонин, В. А. Палкин, Ю. В. Фокин, И. В. Егоров, В. П. Бакалеев, В. Л. Семенов, В. И. Конченков. – М.: ЦИАМ. – 2004. – 424 с.
25. Globalt Facts CL1. – 2006. – P. 8–22.
26. Мовчан Б. А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме / Мовчан Б.А., Малашенко И.С. – К.: Наукова думка. – 1983. – 230 с.
27. Косицына С.В. Структура и свойства γ/β сплавов Co-Cr-Al вблизи эвтектических составов. 1. Структурная стабильность γ/β - эвтектики / С. В. Косицына, Н. В. Катаева, В.С. Литвинов // ФММ. – 1996. – т. 82. – № 4. – С. 95–112.
28. Литвинов В. С. Электронно–микроскопическое исследование мартенсито никельалюминидного сплава / В. С. Литвинов, И. Н. Богачёв, А.А. Архангельская и др. // ФММ. – 1973. – т. 36. – №2. – С. 388–393.
29. Елисеев Ю. С. Химико–термическая обработка и защитные покрытия в авиа–двигателестроении / Ю. С. Елисеев, Н. В. Абраимов, В. В. Крымов. – М.: Высшая школа. – 1999. – 524 с.

30. Сплавы для покрытий. ТУ 1–92–113–87.
31. Материалы в слитках и порошках для защитных покрытий.
ТУ У 27.4–20113410.002–2001. Изменение №3 от 06.10. 2015.
32. Цыкуленко К. А Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 1 / К. А. Цыкуленко // Современная электрометаллургия. – 2007. – №1. – С. 33–40.
33. Цыкуленко К.А. Титан. Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 2 / К. А. Цыкуленко // Современная электрометаллургия. – 2007. – №2. – С. 41–50.
34. Цыкуленко К.А. Титан. Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 3 / К. А. Цыкуленко // Современная электрометаллургия. – 2007. – №3. – С. 36–43.
35. Гармата В. А. Metallургия титана / В.А. Гармата, Б.С. Гуляницкий, В.Ю. Крамник и др. // М.: Metallургия. –1967. – 643 с.
36. Гармата В.А. Титан / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. М.: Metallургия. –1983. – 553 с.
37. Патон Б. Е. Получение слитков титана и его сплавов путём переплава титановой губки и скрапа / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Салыко, В. И. Кулиш // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1995. – №3. – С. 14 – 23.
38. Латаш Ю.В. Современные способы производства слитков особо высокого качества / Ю.В. Латаш, В.Н. Матях // К.: Наукова думка. –1987. –336 с.
39. Патон Б.Е. Некоторые тенденции развития металлургического передела титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1996. – №1. – С. 25 –31.
40. Жук Г.В. Производство титановых слитков слябов методом электронно–лучевой плавки с промежуточной ёмкостью / Г.В. Жук, А.Н. Калинок, Н. П. Тригуб // Современная электрометаллургия. – 2004. – №3. – С. 22 – 24.

41. Патон Б.Е. Получение полых титановых слитков методов ЭЛПЕ / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Г. В. Жук и др. // Современная электрометаллургия. – 2004. – №3. – С. 18–21.

42. Патон Б. Е. Развитие электронно–лучевой плавки титана в ИЭС им. Е.О. Патона / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, В. А. Березос // Современная электрометаллургия. – 2008. – №3. – С. 22–24.

43. Тригуб Н.П. Разработка прогрессивных технологических схем производства титановой продукции в ИЭС им. Е.О. Патона / Н.П. Тригуб, Г.В. Жук // Современная электрометаллургия. – 2008. – №4. – С. 7–9.

44. Патон Б. Е. Перспективы производства титановых труб для нефтегазовой промышленности способом ЭЛПБ / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, В. А. Березос, А.Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2008. – №4. – С. 11–13.

45. Тригуб Н.П. Электронно–лучевая плавка недробленых блоков губчатого титана / Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук, В. В. Томин, С.В. Давыдов // Современная электрометаллургия. – 2006. – №4. – С. 6–9.

46. Тригуб Н. П. Промышленная электронно–лучевая установка УЭ – 5812 / Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, В. Д. Корнейчук, Ю. Т. Ищук, А. Ю. Северин, С. В. Давыдов // Современная электрометаллургия. – 2007. – №1. – С. 11–14.

47. Патон Б. Е. Электронно–лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук // К.: Наукова думка. – 2006. – 248 с.

48. Дереха А. Я. Производство титановых слитков и слябов способом ЭЛП на установках, разработанных в МК «Антарес» / А. Я. Дереха, О. Е. Собко, Нестерук, С.А Сухин // Современная электрометаллургия. – 2010. – № 2. – с. 15–19.

49. Костенко В. И. Реконструкция электронно-лучевой установки ТІСО-15 М / В. И. Костенко, П. А. Пап, А. Н. Калинюк, Д. В. Ковальчук, Н. П. Кондратий, В. Б. Чернявский // Современная электрометаллургия. – 2007. – №3. – С. 24–25.

50. Калинок А. Н. Особенности производства ленточных литых заготовок марок ВТ 1-0 и Grade 2 из низкосортного губчатого титана / А. Н. Калинок, А. Я.

Дерего, В. В. Тэлин, А.Ф. Коляда, В. И. Костенко, Н.М. Иванов. // Современная электрометаллургия. – 2008. – №3. – С. 20–26.

51. Пикулин А. Н. Получение слитков сложнолегированного титанового сплава ВТ 23 способом ЭЛП / А. Н. Пикулин, С. В. Ахонин, В. А. Березос, Р. В. Селин // Современная электрометаллургия. – 2015. – №2. – С. 17–20.

52. Ахонин С. В. Особенности выплавки слитков титановых сплавов ВТ 19 в электронно–лучевой установке с промежуточной ёмкостью / С. В. Анохин, А. Ю. Северин, В. А. Березос, А. Н. Пикулин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2016. – №2. – С. 23–27.

53. Ахонин С. А. Структура и свойства титанового сплава ВТ 19, полученного способом электронно–лучевой плавки после термомеханической обработки / С. А. Ахонин, А. Ю. Северин, В. Ю. Белоус, А. Н. Пикулин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2017. – №3. – С. 19–24.

54. Ахонин С. В. Получение высокопрочного титанового сплава ВТ–22 способом электронно–лучевой плавки / С. В. Ахонин, В. Ф. Березос, А. И. Пикулин, А. Ю. Северин, С. А. Шваб, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2018. – №3. – С. 8–15.

55. Ахонин С. В. Электронно–лучевая плавка нового высокопрочного титанового сплава Т 120 / С. В. Ахонин, А. Н. Пикулин, В. А. Березос, А. Ю. Северин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2017 – №1. – С. 15–21.

56. Ахонин С.В. Структура и свойства нового высокопрочного титанового сплава Т120, полученного способом ЭЛП после деформационной и термической обработки / С. В. Ахонин, В. Ю. Белоус, А. Ю. Северин, В. А. Березос, А. Н. Пикулин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2017. – №2. – С. 11–16.

57. Ахонин С. В. Разработка нового высокопрочного титанового сплава / С. В. Ахонин, Р. В. Селин, В. А. Березос, А. Н. Пикулин, А. Ю. Северин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2016. – №4. – С. 22–27.

58. Ахонин С. В. Получение высокопрочного титанового сплава $T_1 - 1,5 Al - 6,8 Mo - 4,5 Fe$ способом ЭЛП / С. В. Ахонин, П. Е. Марковский, В. А. Березос, А. А. Стасюк, А. И. Пикулин, А. Ю. Северин, С. Л. Антонюк // Современная электрометаллургия. – 2018. – №1. – С. 9–16.

59. Ахонин С. В. Электронно-лучевая выплавка жаропрочных титановых композитов системы $Ti-Si-Al-Zr-Sn$ / С. В. Ахонин, С. А. Фирстов, А. Ю. Северин, Н. Н. Кузьменко, В. А. Березос, Л. Д. Кулак // Современная электрометаллургия. – 2019. – №2. – С. 7–12.

60. Ахонин С. В. Разработка технологии введения тугоплавких легирующих элементов в сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb при электронно-лучевой плавке / С. В. Ахонин, А. Ю. Северин, В. А. Березос // Современная электрометаллургия. – 2015. – №3. – С. 12–15.

61. Ахонин С. В. Особенности получения крупных слитков алюминидов титана в электронно-лучевых установках / С. В. Ахонин, А. Ю. Северин, В. А. Березос, А. В. Пикулин, А. Г. Ерохин // Современная электрометаллургия. – 2018. – №3. – С. 16–19.

62. Поварова К.Б. Принцип создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов / К. Б. Поварова, О.А. Банных // Материаловедение. – 1999. – №2. – С. 27–32.

63. Ильин А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник / А. А. Ильин, Б.А. Колачев, И. С. Польшкин // М.: ВИ ЛС – ИАТИ. – 2009. – 520 с.

64. Niimomi Mutsuo. Titanium alloys for biomedical, dental and healthcare application Proc. / Mutsuo Niimomi // Of 11th World Conf on Titanium 3-7 June 2007 Kyoto, Japan. – 2007. – P.1417-1424.

65. Патон Е. Б. Патент Украины № 7385. Термически стабильный высокоэрозионностойкий титановый сплав / Е. Б. Патон, В. Н. Замков, В. Ф. Топольский / Опубл. 1995.

66. Патон Е. Б. Патент Украины № 7386. Термически упрочняемый коррозионностойкий титановый сплав / Б. Е. Патон, В. Н. Замков, В.Ф. Топольский / Оpubл. 1996.

67. Ахонин С. В. Новые перспективные сплавы на основе титана / С. В. Ахонин, В. А. Березос, В. Ю. Белоус // Современная электрометаллургия. – 2019. – №3. – С. 35–44.

68. Andruve Fisk Патент США US 2014105781 (A1) МПК C22C 14/00, D220 25/06. Titanium Based Ceramic Reinforced Alloy for Use in Medical Implants / Fisk Andruve, Demchishin Anatoliy, Kuzmenko Mykola, Kulak Leonid / Оpubл. 17.04.2014.

69. Ахонин С. В. Применение электронно–лучевой плавки для получения изделий медицинского назначения / С. В. Ахонин, А. И. Левицкий, Т. В. Лащук, Е. А. Дрозд, Е. А. Матвиец, М. М. Ворон // Металл и литьё Украины. – 2015. – №4 (263). – С. 7 – 11.

70. Золотой А.Л. К вопросу плавки меди и получения из неё слитков в электронно–лучевой печи / А. Л. Золотой // Тр. Ги Ред.мет. – 1973. – Вып. 41. – С. 45-53.

71. Шевцов В.А. Современное состояние и перспективы развития технологии электронно–лучевого литья фасонных заготовок / Д. А. Дудко, В. А. Шевцов, Б. С. Дидык // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1991. – №3. – С. 78–85.

72. Хомутский С.В. Получение слитков меди высокого качества из отходов промышленности электронно–лучевым переплавом с промежуточной ёмкости / С.В. Хомутский, О.Н. Козловец, В.В. Ищенко // Современная электрометаллургия. – 2004. – №2. – С. 19–20.

73. Патон Б.Е. Развитие технологий электронно–лучевой плавки металлов в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины / Б.Е Патон, С.В. Ахонин, В.А. Березос // Современная электрометаллургия. – 2018. – №4. – С. 19–35.

74. Bychkov Yuand Electron Beam Skull Melting and Refining of Secondary Cooper Proc. / Yuand Bychkov, S. Ladokhin // Symposium Recicling of Metals and

Engineering Materials Point Clear, Alabama, November 12–15, 1995 –TMS. – P. 163 – 170.

75. Ладохин С.В. Использование электронно–лучевой гарниситной плавки для переработки отходов промышленного производства / С.В. Ладохин, Ю.Ф. Аникин, Н.И. Левицкий // Тр. 7-го Международного симпозиума «Чистые металлы», Харьков:ННЦ ХФТИ. – 2001.– С. 85–91.

76. Шиллер З. Электронно-лучевая технология / З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер . – М: Энергия. –1980. – 528 с.

77. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Епик. – М: Металлургия. – 1973. – 395 с.

78. Хасуй А. Техника напыления / А. Хасуй. – М.: Машиностроение. – 1975. – 287 с.

79. Косторжицкий А.И. Многокомпонентные вакуумные покрытия / А.И. Косторжицкий. – М.: Машиностроение. – 1986. – 207 с.

80. Рейх И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Рейх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. – М: Машиностроение. – 1976 .– 306 с.

81. Зуев И.В. Обработка материалов, концентрированных потоками энергии / И.В Зуев. – М: МЭИ . – 1998. – 162 с.

82. Золкин А.С. Источники паров металлов для научных исследований и технологий / С.А. Золкин. – Новосибирск: Институт теплофизики РАН. – 1992. – 75 с.

83. Кнаушер А. Повышение качества поверхности и плакирование металлов / Под ред. А. Кнаушера. – М: Металлургия. – 1984. – 367 с.

84. Мовчан Б.Л. Структура, прочность и сопротивление усталости микрокристаллических и микрослойных материалов / Б.Л. Мовчан, С.А. Фирсов, Ю.Ф. Луговской. – Киев: Наукова Думка. – 2016. – 169 с.

85. Dini J.W Propertis of Coatings: Comparision of Electroplated Phisical Vapor Deposited, Chemical Yapor Deposited and Plasma Sprayed Coatings Material and Manufacturing Processes / J.W. Dini. – 1997. – 12. – P. 437–442.

86. Муболджан С.А. Нанесение защитных покрытий на детали ионно-плазменным методом / С.А.Муболджан, Е.Н. Каблов, Я.А.Помелов // *Авиационная промышленность*. – 1997. – № 3/4. – С. 65–70.

87. Будиновский С.А. Эффективность двухстадийной ионно–плазменной технологии получения легированных диффузионных алюминидных покрытий на жаропрочных никелевых сплавах / С.А. Будиновский, С.А. Муболджан // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2003. – № 5. – С. 27–32.

88. Самсонов А.Л. Структура, свойства и электронно-лучевая технология осаждения жаростойких двухслойных покрытий на лопатках авиационных ГТД: диссертация канд. техн. наук А.Л Самсонов / Киев. – 1986. – 243 с.

89. Dabl K.V. Interdiffusion between Ni-based superalloy and MCrAlV coating. *Defect and Diffusion Vols* / K.V. Dabl, J. Hald. // *Horsevell*. – 258–260. – 2006 . – P. 73–78.

90. Singh J. Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) / J. Singh, Wolfe Review // *Jornal of Materials Scienc*. – 2005. – P. 1–26.

91. Movchan B. Advanced Graded Protectsv Coatings, Dtpositied by EB-PVD/ B. Movchan, Yakovchuk // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vols 546-549. – P.1681-1688.

92. Liang J.J. Phase Costituents and Thermal expansion behavior of NiCrAlY / J.J. Liang , I.I. Wei , Y.L. Zhu., X.F. Sun, Z.G. Hu., M.S. Darguch, X. Yao // *Re coating alloy O.J. Mater Sci* 2011, 46. – P. – 500–508.

93. Moscal G Termal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond / G Moscal // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturine Engineering*. – Volume 37, Issue 2, December. – 2009. – P. 323–331.

94. Ozge Altun Efetct of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and the methods to reduce the thermal conductivity / Altun Ozge // *Archives of Material Science*. – 2008. – Vol 29. – № 1-2. – P. 7–15.

95. Tassimi N. Van der Biest O Study of the amplitude-dependent mechanical behavior of yttria-stabilised zirconia thermal barrier Coatings / N.Tassimi, K. Lambrinon, I. Mirua, M. Bartsch, S. Patsias // *Journal of European Ceramic Society*. – 2007. – 27. – P.1487–1491.

96. Stiger M.J. Development of Intermixed Zones of Alumina/Zirconia in Thermal Barrier Coating Systems. / M.J. Stiger, N.M.Yahar, R.W. Jacon, S.J Laney, P.S.Pettit, G.H. Meier., A.S. Gandhi, C.E. Levi // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2007 April. – Volum 38. – P. 848-857.

97. Jung Vun-Chul. Distribution and structures of nanopores in YSZ-TBC deposited by EB-PVD / Jung Vun-Chul, Sasaki Takeo, Tomimatsu Toru, Matsunaga Katsuyuki, Yamamoto Takahisa, Kagawa Yutaka, Tkuhar Yuichi // *Science and Technology of Advanced Materials 4* . – 2003. – P. 571–574.

98. Yanar N.M. Processing Effect on the Tailor of EB PVD TBCs on MCrAlY and Platinum Aluminide Bond Coats / N.M.Yanar, M.J Stiger, G.N. Moier, F.S Pettrit // *The Minerals, Metals and Material Society*. – 2000. – P. 621-628.

99. Le laie L. Microstructural investigations of EB PVD thermal barrier coatings / L. Le laie, S. Aperine, Diots // *Jornal De Phisigue V*. – 1995. – P. 646–654.

100. Altun O. Effect of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and methods to reduce the thermal conductivity // O.Altun, Y.E. Boke // *International Scientific Journal*. –2009 November. – Volume 40. – Issue 1. – P. 47-52.

101. Limarga Andi M. Characterization of electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings Using Diffuse Optical Reflectance / Andi M Limarga, David R Clarke // *International Journal of Applied Ceramic technology*. – 2009. – Vol 6. – №. 3. – P. 400-409.

102. Kokuda Tyler R. Evolution of Thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling / Tyler R Kokuda, Andi M Limorgo, Ted D. Bennet, David R. Clarke // *Acta Materiala 57*. – 2009 . – P. 2583–2591.

103. Sampath Sanjay. Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS / Sanjay Sampath, Uve Schulz, Maria Opheyliia Jarligo and Seiji Kuroda //

Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P. 903–910.

104. Vaben Robert. Testing and evaluation of thermal-barrier coatings / Robert Vaben, Yutaka Kagawa, Paul Zombo Subramanian and Zhu Dongming // Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P. 911–916.

105. Clarke David R. Editors Guest thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines / David R. Clarke, Matthias Oechner and Nitin P. Padture // Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P. 891–898.

106. Pollock T.M. Multifunctional coating inter layers for thermal-barrier systems / T.M Pollock., D.M. Lipkin, K.J. Hemker // Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P.923–931.

Johnson Curtis A. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by moisture deposits / Curtis A. Johnson // Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P. 952–941.

107. Levi Karlos G. Environmental degradation of thermal barrier coatings by moisture deposits / Karlos G. Levi , John W Hatchinson, Marie-Helen Vidal-Setif and Curtis A. Johnson // Processing Science of advanced thermal-barrier systems MRS. – 2012 October. – Bulletin Volume 37. – P. 932–941.

108. Beele W. The evolution of thermal barrier coatings – status and upcoming solution for today's key issues / W. Beele, G. Marijnissen, Van Lieshout A. // Surface and Coatings Technology. – 1999 November. – Volumes 120–121. – P. 61–67.

109. Яковчук К.Д. Исследование функциональных возможностей конденсированных градиентных термобарьерных покрытий / К.Д. Яковчук, Ю.Э. Рудой, Л.М. Нероденко, А.В. Микитчик, В.А. Крымов // Современная электрометаллургия. – 2014. – № 1. – С. 28–36.

110. Lakiza S.M. Thermal barrier Coatings: Current Status, Search and Analysis / M.I. Grechanyuk, O.K. Ruban, V.P.Redko, M.S. Glabay Miloserdov, O.V. Dudnik,

S.V. Prokhorenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. – Vol. 57. – № 1–2. – P. 82–113.

111. Dudnik E.V. The $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – based Materials for Thermal Barrier coatings / E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, N.I. Hrechanyuk, A.K. Ruban, V.P. Redko, M.S. Hlabay, A.B. Myloserdov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. – Vol. 57. – № 5–6. – P. 301–315.

112. Dudnik E.V. Protective and Functional Powder Coatings Thermal Barrier Coatings Based on ZrO_2 Solid Solutions / E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, I.N. Hrechanyuk, A.K. Ruban, V.P. Redko, I.O. Marek, V.B. Shmibelsky, A.A. Makudera, N.I. Hrechanyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Vol. 59. – №. 3–4. – P. 179–200.

113. Grechyanyuk N.I. Modern composite materials for switching and welding equipment Information 2. Application of high-rate vacuum evaporation methods for manufacturing electric contacts and electrodes / N.I. Grechyanyuk, V.G. Grechyanyuk, E.V. Khomenko, I.N. Grechyanyuk, V.G. Zatovsky // The Paton Welding Journal. – 2016. – № 2. – P. 34–39.

114. Гречанюк Н.И. Современное состояние и перспективы применения теплозащитных покрытий для газотурбинных установок и оборудования для их нанесения / Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, В.А. Оскин, П.А. Шпак // Новости энергетики. – 2005. – № 2. – С. 38–43.

115. Гречанюк Н.И. Современные теплозащитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей и оборудование для их получения / Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, И.Н. Гречанюк, О.П. Висилега, Р.В. Минакова // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки. Луцьк». – 2011. – вип. 31. – С. 92–100.

116. Технология тонких плёнок. Справочник под ред. Л.Мойсела и З. Голенга. М.:Металлургия. – 1977. т.1. – 662 с; т. 2. – 764 с.

117. Bunsha R.F. Vacuum evaporation – history recent development and application *Zeitschrift für Metallkunde* / R.F Bunsha. – 1984. – Vol. 7, №.11. – P. 840–846.

118. Мовчан Б.А. Электронно-лучевые установки для осаждения неорганических материалов и покрытий / Б.А. Мовчан, К.Ю. Яковчук // Специальная электрометаллургия. – 2004. – № 2. – С. 10–15.

119. Grechyanyuk N.I. Laboratory Electron-Beam Multipurpose Installation L-2 for Producing Alloys, Composites, Coatings, and Powders. / N.I. Grechyanyuk, G.A. Baglyuk, P.P. Kucherenko, A.G. Melnik, I.N. Grechanyuk, V.G. Grechanyuk, Y.A. Smashnyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2017. – № 56(1-2). – P.113-121.

120. Grechyanyuk N.I. Industrial electron beam installation L-8 for deposition of heat –protective coatings on turbine blades / N.I. Grechyanyuk, P.P. Kucherenko A.G.Melnik, D.V. Kovalchuk, I.N. Grechanyuk // The Paton Welding Journal. – 2014, No 10. – P. 45-50.

121. Aichert H., Stark F., Stephan H. Hofirhan H. Vakuum beschichtungsanlage zum allseitigen Beschichten von Substraten durch Rotation der Substraten in Materialstrom / H. Aichert, F. Stark, H. Stephan, H. Hofirhan // anmeldung 2913180 FRG. – Publ. 04. 10. 1978.

122. Dianchi L.M. Electron Beam overlay coatings grow worldwide. Thin Solid Films / L.M. Dianchi. –1979. – Vol. 64. – №. 3. – 469 p.

123. Boone D.H. The electron beam coating of turbine components and ion plating / D.H. Boone, D. Lee, J.M. Shater // IPAT-77: Proc. Conf. Ion Plating and Allied Techn. Edinburg. –1977. – P. 141–148.

124. Дитрих Ф. Напыление толстых плёнок в высоком вакууме для металлургических применений / Ф. Дитрих, И.Ф. Фифихоф, Г. Штефан // Кельн-Ханау: ФРГ. – 1977 . – 22 с.

125. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая установка для получения порошков металлов и сплавов методом испарения и конденсации в вакууме / Б.А. Мовчан, А.А.Чевычелов, Р.С Мисюра, Б.В. Дабижа // Специальная электрометаллургия. – 1983. – Вып. 31. – С. 62–65.

126. Бадиленко Г.Ф. Электронно-лучевая установка для получения конденсатов на основе углерода / Г.Ф. Бадиленко, Ю.Б. Чуйков, Б.А. Мовчан // Специальная электрометаллургия. – 1990. – Вып. 69. – С. 55–59.

127. Пап П.А. Лабораторная установка для получения защитных покрытий различного назначения электронно–лучевой конденсацией в вакууме / П.А. Пап, И.С. Малащенко, А.М. Иванов // Специальная электрометаллургия. – 1975. – Вып. 27. – С. 38–104.

128. Патон Б.Е. Электронно-лучевая установка для нанесения покрытий на проволоку и ленту / Б.Е. Патон, В.П. Ульянов, Б.А. Мовчан, П.П. Кучеренко // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1982. – №3. – С. 38–44.

129. Бадиленко Г.Ф. Электронно-лучевая установка для нанесения покрытий на металлическую ленту / Г.Ф. Бадиленко, А.В. Демчишин, А.Е. Кушниренко // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1987. – № 2. – С. 44–47.

130. Чвертко А.И. Промышленная электронно-лучевая установка УЭ-175 М для нанесения защитных покрытий на лопатки газовых турбин / А.И. Чвертко, В.В. Щербицкий, Б.А. Мовчан, П.П. Кучеренко // Специальная электрометаллургия. – 1982. – Вып. 50. – С. 53–61.

131. Слосю Д. Промышленное электронно-лучевое оборудование для нанесения защитных покрытий (Обзор) / Д. Слосю, Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, А.Г. Мельник, И.Н. Гречанюк, Г.А. Баглюк // Порошковая металлургия. – 2019. – № 1/2. – С. 140–154.

132. Пат. № 40664 Україна. Електронна гармата з лінійним термокатодом для електронно–променевого нагрівання / Гречанюк М.І., Кучеренко П.П., Дятлова О.К., Піюк Є.Л. – Опубл. 15.08.2001, Бюл. № 5.

133. Демчишин А.В. Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов и научные основы их получения: автореферат диссертации доктора технических наук / А.В. Демчишин. – Киев. – 1981. – 35 с.

134. Дидикин Г.Г. Структура и свойства, разработка электронно-лучевой технологии получения конденсированных двухфазных материалов на основе хрома: автореферат диссертации канд. техн. наук / Г.Г.Дидикин. – Киев. – 1985. – 16 с.

135. Грабин В.В. Исследование конденсированных микрослойных материалов на основе никеля и разработка основ электронно-лучевой технологии осаждения защитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей: автореферат диссертации канд. техн. наук / В.В. Грабин. – Киев. – 1985. – 15 с.

136. Мушегян В.О. Исследование структуры и физико-механических свойств толстых конденсатов Me-Cr-Al-оксид. Разработка теплозащитных металлокерамических покрытий: диссертация канд. техн. наук / В. О. Мушегян. – Киев. – 1988. – 207 с.

137. Кривасов А.К. Осаждение защитных покрытий. Основы электронно-лучевой технологии получения покрытий и новых материалов интерметаллида TiAl: автореферат диссертации канд. техн. наук / А.К. Кривасов. – Киев. –1985. – 16 с.

138. Grechanyuk I.N. Influence of Technological Defects on Mechanical Characteristics of Condensed Composite Materials of the Cu-W System for Electric Contacts / R.V. Minakova, N. I. Grechanyuk, I.N. Grechanyuk, I. Mamuzic // *Metalurgija*. – 2010. – № 3. – P. 208-209.

139. Grechanyuk N.I. New Electron-Beam Equipment and Technologies for the Production of Advanced Materials Using Vacuum Melting and Evaporation Methods Developed at SPE “Eletekh mash” / N.I.Grechanyuk, P.P.Kucherenko, A.G.Melnik, I.N. Grechanyuk, Y.A. Smashnyuk, V.G.Grechanyuk, A. Manulyk // *Minerals, Metals and Materials Series*. – 2019. – P. 105-113.

140. Grechanyuk N.I. Composit materials with metal matrix condensed from vapor phase Dispersion – strengthened materials. / N.I. Grechanyuk, I.N. Grechanyuk, E.V. Khomenko, A.G, Melnik, V.G. Grechanyuk // *Electrotechnica and electronica*. – 2014. – Vol. 49. – №5–6. – P. 196–200.

141. Grechanyuk N.I. Composit materials with metal matrix condensed from vapor phase microlayer materials / N.I. Grechanyuk, I.N. Grechanyuk, E.V. Khomenko, A.G, Melnik, V.G. Grechanyuk // *Electrotechnica and electronica.* – 2014. – Vol. 49. – №5–6. – P. 201-205.

142. Grechanyuk N.I. Composit materials with metal matrix condensed from vapor phase microporous materials / N.I. Grechanyuk, I.N. Grechanyuk, E.V. Khomenko, A.G, Melnik, V.G. Grechanyuk // *Electrotechnica and electronica.* – 2014. – Vol. 49. – № 5–6. – P. 206–211.

143. Карпинос Д.М. Новые композиционные материалы / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Р. Вишняков // Киев: Вища школа. – 1977. – 303 с.

144. Портной К.И. Дисперсно-упрочнённые материалы / К.И. Портной, Б.И. Бабич // М: Металлургия. – 1974. – 199 с.

145. Minakova R.V. Structure, electrical conductivity and mechanical characteristics of copper-tungsten composite obtained by electron beam physical vapour deposition (EB-PVD) technique / R.V.Minakova, I.N.Grechanyuk, V.V. Bukhanovsky, N.P. Rudnitsky, I. Mamuzić // *Transactions of Famena.* – 2010. – 34(2), С. 37-46.

146. Патент Украины № 42052. Защитное покрытие для лопаток газовых турбин. Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, В.А. Осокин Б.Н. – 2001, бюл.№ 9.

147. Щербицкий В.В. Электронно–лучевая установка для получения многослойных материалов / В.В. Щербицкий, Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко // *Проблемы специальной электрометаллургии.* – 1982. – Вып. 1. – С. 51–53.

148. Гречанюк И.Н. Influence of treatment of surface of substrate on mechanical properties of condensed from steam phase materials / И.Н. Гречанюк // *Metalurgija.* – 2008. – vol.47. – № 3. – P. 236.

149. Гречанюк І.М. Вибір зміцнюючих фаз для формування композицій з заданими фізико-хімічними властивостями / І.М. Гречанюк, В.Г. Гречанюк // *Труды ИПМ НАНУ. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия», Киев.* – 2016. – С. 83-88.

150. Гречанюк И.Н. Новые направления работ НПП «Элтехмаш» по получению перспективных материалов и покрытий методами электронно-лучевой плавки и высокоскоростного испарения-конденсации в вакууме / И.Н. Гречанюк // Труды ИПМ НАН Украины. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия» Киев. – 2018. – С.108-112.

151. Ильинский А.И. Структура и прочность слоистых и дисперсно-упрочнённых плёнок / А.И. Ильинский. – М: «Металлургия». – 1986. – 140 с.

152. Bunsha R.F. Structure and property relationships in microlaminate Ni-Cu and Fe-Cu condensates. *Thin Solid Films* / R.F. Bunsha, R. Nimmagada, H.I. Doer, N.I. Grechanyuk. – 1980. – т. 72. – №2. – P. 260–275.

153. Bunsha R.F. Structure and property relationships in Cr-Cu and Ti-Ni microlaminate composites I bin / R.F. Bunsha, R. Nimmagada, H.I. Doer, N.I. Grechanyuk. – 1984. – т. 52. – №3. – P. 227–236.

154. Hrechaniuk I.M. Possibility of the method of explosive electron-beam evaporation- condensation in vacuum to obtain the refractory and complexly doped compounds for various purposes / I.M. Hrechaniuk, O.V. Khomenko, G.A. Bagliuk // *KPI Science News*. – 2019. – №4. – С. 54-64.

155. Grechanyuk I.N. The Modern State of Works in Field of electron-biamTechnology of Melting and evaporation of Metals and non-Metals in a Vacuum / I.N. Grechanyuk, N.I. Grechanyuk, G. Croitoru // *Metallurgy and Materials science*. – 2008. – № 2. – P. 85-90.

156. Бякова О.В. Спінені та високопористі матеріали з комірковою структурою / О.В. Бякова, В.В. Скороход, О.І. Юркова // Київ: Гарант-Сервіс. – 2011. – 319 с.

157. Гречанюк І.М. Структура, властивості й електронно-променева технологія одержання композиційних матеріалів Cu-Mo-Zr-Y для електричних контактів: дисертація канд. техн. наук / І.М. Гречанюк. – Київ. – 2007. – 171 с.

158. Grechanjuk I.N. Corrosion resistance in neutral saline fog of the composites Cu-Mo obtained by PVD method / I.N. Grechanjuk, V.G. Grechanjuk, L. Orac // *Metallurgy and Materials science*. – 2009. – № 5. – P.297-304.

159. Grechanyuk N.I. Current state and prospects for application of a high power electron beam technology to produce metallic and nonmetallic components for electric contacts and electrodes / N.I. Grechanyuk, R.V. Minakova, I.N. Grechanyuk, B. Miedzinski, L.Xu // Труды ИПМ НАН Украины. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия». Киев. – 2014. – С. 233-245

160. Гречанюк Н.И. Современное состояние и перспективы применения технологии высокоскоростного электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме металлов и неметаллов для получения материалов электрических контактов и электродов / Н.И. Гречанюк, Р.В. Минакова, О.П. Василега, И.Н. Гречанюк, Г.Е. Копылова, Б. Медзинский // Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия» сборник ИПМ НАНУ. – 2010. – С. 54-67.

161. Bogdan M. The actual state and prospects of a high power electron beam technology for metallic and non-metallic compositions used in electric contacts and electrodes / M. Bogdan, H. Marcin, I.N. Grechanyuk., R.V. Minakova., Xu L.J. // Advanced Materials Research. – 2014. – 875-877. – P. 1437-1448.

162. Grechanjuk I.N. Corrosion resistance in neutral saline fog of the composites Cu-Mo obtained by PVD method / I.N. Grechanjuk, V.G. Grechanjuk, L. Orac // Metallurgy and Materials science. – 2009. – № 5. – P.297-304 163.

163. Денисенко В.О. Структура і фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі міді та вольфраму, отриманих методом електронно-променевого випаровування / В.О.Денисенко, Р.В.Мінакова, В.Г.Гречанюк, І.М.Гречанюк // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – вип. 422. – С. 26-33.

164. Grechanyuk N.I. Modern Electron Beam Technologies and Equipment for Melting of Metals and Alloys, deposition of Protective Coatings, Production of Composites Condensed from Vapor Phase and Powders / N.I. Grechanyuk, A.G. Melnyk, I.N. Grechanyuk, V.I.Melnyk, D.V. Kovalchuk // Elektrotechnica and Elektronika (Bulgaria). – 2014. – Vol. 49. – № 5-6. – P.115-121.

165. Bukhanovski V.V. Effect of composition and heat treatment on the structure and properties of condensed composites of the Cu - W system / V.V. Bukhanovski, R.V. Minakova, I.N. Grechanyuk, I. Mamuziæ, N.P.Rudnitskii // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2011. – 53 (1-2). – 14-23.

166. Grechanyuk N.I. Nanocrystalline materials produced by high-speed Electron-Beam evaporation-condensation in vacuum structure and phase composition / N.I. Grechanyuk and V.G. Grechanyuk // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2018. – V. 56. – № 1–12. – P. 633–646.

167. Гречанюк М.І. Удосконалення обладнання для отримання конденсованих із парової фази електроконтактних матеріалів із покращеними композиційними характеристиками / М.І. Гречанюк, І.М. Гречанюк, О.В. Хоменко, В.Г. Заславський // *Электрические контакты и электроды. Сборник трудов ИПМ им. И.Н Францевича НАН Украины*. Киев. – 2016. – С. 137–145.

168. Мельник В.И. О расширении технологических возможностей современных газоразрядных электронно–лучевых пушек / В.И. Мельник, И.В. Мельник, Б.А. Тугай, Д.В. Ковальчук // *Современная электрометаллургия*. – 2015. – № 2. – С. 21–24.

169. Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф. Вейнберга. М: «Мир». — 1973. – т 1. – 427 с.

170. Патент України на винахід № 99557. Спосіб одержання складно легованих порошків на основі кобальту / К.О. Гагаєв, М.І. Гречанюк В.К. Грибков. – Опубл. 27.08.2012. Бюл. № 16.

171. Куринов С.А. Структура и термическая стабильность конденсатов Ti-NaCl, осаждённых из паровой фазы в вакууме / Ю.А. Куринов, С.Б. Литвин, С.М. Романенко // *Наноструктурное материаловедение*. – 2013. – № 1. – С.55–61.

172. Bakish R. Electron beam molting / R. Bakish // 7-th Int. conf. *Electron Beam Technol, Bulgaria, Varna*. –2003. – P. 233–240.

173. Патон Б.Е. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высоко реакционных металлов / Б.Е. Патон, Н.П Тригуб, С.В. Ахонин // Киев: Наукова Думка. – 2008. – 312 с.

174. Гречанюк Н.И. Особенности получения порошкового сплава Co, Cr, Al-Y-Si / Н.И. Гречанюк, К.А. Гагаев, В.Г. Затовский // Порошковая металлургия. – 2012. – № 11/12. – С. 18–25.
175. Grecyanyuk N. I. Industrial Electron-Beam Installation L-4 for Melting and Vacuum Refining of Metals and Alloys / N. I. Grecyanyuk, P. P Kucherenko, A. G. Meinik, I.N. Grecyanyuk, Yu. Smashnyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – V.55. №7–8. – P. 480–495.
176. Шанк В.А. Структура двойных сплавов / В.А. Шанк. – М: Металлургия, 1973 . – 759 с.
177. Taylor A. The constitution of nicel-rich alloys of nicel-chromium aluminium system / A.Taylor, R. W. Floyd // J. Inst. Met. – 1953. – P.451–464.
178. Коломышев П.Г. Жаростойкие диффузионные покрытия / П.Г. Коломышев. – М: Металлургия, 1979. – 272 с.
179. Bianch L. M. Electron beam. PVD corrosion resistant coatings for extended life of gas turbine parts / L. M. Bianch //Industr. Heat 1980. – V. 47. – № 6 . – P. 24–27.
180. Plasma-applied coating licks hot corrosion / Ind. Finish (USA). – 1980. – V. 56. – № 11. – P.18–19.
181. Meitner P.I. Anflisis of metal temperature and coolant flow with a thermal coating jn a full-coverage-film-coated turbine vane NASA / Meitner P.I. // Тр-13–10. – 1978.
182. Lowrie H. Composit coating for CoCrAlY plus platinum / H. Lowrie, D. H. Boone // Thin Solid films – 1977. – 45. – № 3. – P. 491–498.
183. Фоломейкин Ю.М. Патент №2344019 РФ Способ получения литых трубчатых изделий из сплавов на основе никели и/или кобальта / Ю.М. Фоломейкин, С.А Мобуяджан, С.А.Каблон и др. – 2009.
184. Катоды для ионно-плазменных установок МАП1, МАП 2, МАП-3, ВИАМ-МЕШ-50, ВИАМ-RF [https /viam.ru/teiew/2725](https://viam.ru/teiew/2725).
185. Ахонин С.И. Производство горячепрессованных и холоднодеформированных труб из литой полрой заготовки титанового сплава ВТ

1–0, изготовленной способом электронно–лучевой плавки/ С.И. Ахонин, В.А Березас, Крыжановский, Ф.Н. Пикулин // Современная электрометаллургия. – 2013. – № 1. – С. 15–20.

186. Ахонин С.И. Получение трубных заготовок из титанового сплава ВТ 14 способом ЭЛП / С.И. Ахонин, В.А Березас, Крыжановский, Ф.Н. Пикулин // Современная электрометаллургия. – 2014. – № 3. – С. 21–25.

187. Прутки литые из сплавов СДП1 СДП2 для жаростойких покрытий ТУ 1– 92– 93–8. – 1985.

188. Патент РФ 23У4019. Способ получения литых трубных изделий из сплавов на основе никеля и кобальта / Фоломейкин Ю.М., Мобулджан С.А., Коблов Е.Н. / Оpubл. 19.02.1993.

189. Гречанюк Н.И. Электронно-лучевая выплавка трубчатых заготовок из сплавов NiCrAlY, используемых в качестве катодов для ионно–плазменного нанесения покрытий / Н.И. Гречанюк, Ю.А. Смашнюк, Е.В. Хоменко, В.В. Клочихин, И.Н. Гречанюк // Современная электрометаллургия. – 2019. – № 1. – С. 17–23.

190. Гречанюк И.Н. Электронно-лучевое оборудование для плавки и испарения металлов и сплавов / И.Н.Гречанюк // Proceedings of XIII international conference on science and education, Hungary (January 4-13). –2019. – P. 44-47.

191. Порошки цветных металлов / Справочник под редакцией С.С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1987. – 540 с.

192. Федорченко И.М. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спеченных материалов / Отв. ред. И.М. Федорченко. – Киев: Наукова Думка. –1975. – 182 с.

193. Борисов Ю.С. Плазменные и порошковые покрытия / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов. – Киев: Техника, 1987. – 540 с.

194. Борисов Ю.С. Плазменные и порошковые покрытия / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова. – Киев: Техника, 1986. – 222 с.

195. Борисов Ю.С. Получение и напыление плазменных композиций NiCrAl / Ю.С. Борисов, Ю.Б. Ткаченко // Порошковая металлургия. – 1986. –

№ 3. – С. 43–46.

196. Chang – Jn, Wen Ja Li. Effect of sprayed power particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high Velocity oxygen-fuel deposition Chang – Jn, Wen Ja Li // Surfaces and Coatings technology, 2002. – 162. – P. 31–41.

197. Arsenault B. Practical solutions for engineering problems / B.Arsenault, L. GU, J. G. Legoux, B. Hurvey, J. Fournier and CC (ED) Berndt Termal Spray ASM // International Materials Park On. – 1996 – P.193–201.

198. Gourtaunen V. New surfaces for new millennium / V. Gourtaunen, E. Varna, K. A. Knor, Guek P.S.T. in Berndt CC, E (ED) Lukscheider // Termal Spay AS International Materials Park On. – 2001. – P. 519–525.

199. Найда Ю. И. Технология производства порошков на заводе «Резуветмет» / Ю.И. Найда, О.С.Нечипоренко // Порошковая металлургия. – 1975. – № 11. – С. 94–97.

200. Gourlaonen V. Beaubien in Bernodt (EG) Surface engineering Via applied research / V. Gourlaonen, E. Varnf // Thermal Spay ASTV international Materials Park On. –2000. – P. 487–493.

201. Espite G. New Surfaces for new millennium / G.Espite, P. Fauchairs, J. C. Labbe, A. Vardeile, B. Hannover, C. C. Bernodt, K. A. Knor, Lugscheider (Ed) // Thermal Spray ASM international Materials Park JN. – 2001. – P. 821–827.

202. Knight R. International advances in coatings technology / R. Knight, R. V. Smith, C. C. Bernodt (Ed) // Thermal Spray ASM international Materials Park ON. – 1992. – P. 159–163.

203. Borisov Y. Practical solution for engineering problems / Y. Borisov, A. Borisova, V. Golnic, A. Murashov, V. Bobric. C.C. Bernodt (Ed) // Thermal Spray ASM international, Materials Park ON. – 2000. – P. 755–763.

204. Borisova A. L. Surface engineering via applied research / A. L. Borisova, I. V. Mitz, A. Kleyman, Berndt (Ed) //Thermal Spray ASM international Materials Park ON. – 2000. – P. 705–708.

205. Патент України на винахід № 99557. Спосіб одержання складно легкованих порошків на основі кобальту / Гогаєв К.О., Гречанюк М.І., Грибков

В.К., Мінакова Р.В., Василега О.П., Онопрієнко Є.В., Гречанюк І.М. / Опубл. 27.08.2012. Бюл. № 16.

206. Гречанюк Н.И. Особенности полученного порошкового сплава CoCrAlYSi / Н.И. Гречанюк, К.А. Гогаев, В.Г. Затовский // Порошковая металлургия. – 2012. – № 11/12. – С. 6–13.

207. Гогаев К.О. Спосіб одержання складнолегованих порошків на основі кобальту / К.О. Гогаєв, І.М. Гречанюк, В.Г. Затовський, О.К. Радченко // Заявка № а 201911991 від 18.12.2019 р.

208. Либенсон Т.А. Оборудование цехов порошковой металлургии / Т.А. Либенсон, В.С. Панов. – М.: Металлургия, 1983. – 246 с.

209. Nienomi M. Mechanical biocompatibility of titanium alloys for biomedical application // J. Mech. Behav. Biomed. Mater 1. – 2008. – P. 30–42.

210. Гречанюк Н.И. Выплавка слитков титановых сплавов систем Ti-Nb-Si-Zr способом электронно-лучевой плавки / Н.И. Гречанюк, Л.Д. Кулак, Н.Н. Кузьменко, Ю.А. Смашнюк, А.В. Демчишин, Ф.Э. Фиск // Современная электрометаллургия. – 2017. – № 2. – С. 17–19.

211. ТУ 1712–031–25087982–99 (с изм. 1).

212. ТУ 48–4–505–88.

213. Клочихин В.В. Структура и свойства слитков, полученных электронно-лучевым переплавом кондиционных возвратных отходов жаропрочного сплава ЖС-26 ВИ / В.В. Клочихин, Н.И. Гречанюк, Ю.А. Смашнюк, И.Н. Гречанюк, В.В. Наумик // Современная электрометаллургия. – 2017. – №4 (129). – С. 17-27.

214. Гречанюк І.М. Корозійна та ерозійна стійкість конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді і молібдену / І.М. Гречанюк, В.Г. Гречанюк // Сучасна електрометалургія. – 2020. – № 1. – С. 32–38.

215. Гречанюк М.І. Патент України на винахід № 104673. Композиційний матеріал для електричних контактів та спосіб його отримання / Гречанюк М.І., Гречанюк В.Г. Мінакова Р.В., Гречанюк І.М., Бухановський В.В., бюл. № 4 від 2014.

216. Гречанюк М.І. Патент України на винахід № 114451. Композиційний матеріал для електричних контактів та спосіб його отримання / М.І. Гречанюк, І.М. Гречанюк, В.Г. Затовський, В.Г. Гречанюк, бюл. № 11, від 2017.

217. Бернт В.Я. Материалы и свойства электрических контактов в устройствах железнодорожного транспорта / В.Я. Бернт. – М.: Интекст, 2005. – 408 с.

218. Miedzinski B. Performance of sliding contacts with Cu-Mo layers for transportation in mining industry / B. Miedzinski, Z.Okraszewski, N.Grechanyuk, J.Wandzio // Электрические контакты и электроды, Труды Института проблем материаловедения. – 2008. – С. 150-155.

219. Кончиц В.В. Приботехника электрических контактов / В.В.Кончиц, В.В. Мешков, Н.К. Мышкина. – Минск: Наука и техника, 1986. – 256 с.

220. Лившиц П.С. Скользящий контакт электрических машин / П.С. Лившиц. – М.: Энергия, 1974. – 271 с.

221. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. – М.: Наука. – 1963. – 472 с.

222. Mckes D.W. R.N. Savage, Gunnos G. Wear. – 1972. – № 2. – V 22.– P. 193–214.

223. Бернт В.Я., Анализ износа контактных проводов и пластин токоприёмников на железных дорогах Японии (по материалам японских журналов Дэнки Тацутто) Экспресс-информация / В.Я. Бернт, В.М. Рудановский, И.Я. Серал // Железнодорожный транспорт за рубежом. М. ЦНИИТЭИ МПС. – 1978. – № 3. – Серия III. – С. 28–32.

224. Бернт В.Я. Перспективы улучшения работы скользящего контакта. Контактный провод–токосъёмный элемент полоза токоприёмника / В.Я. Бернт // Железные дороги мира. – 2002. – № 10. – С. 46–51.

225. Затовский В.Г. Износостойкость конденсированных композитов контактов класса МДК в условиях сухого трения. Труды ИПМ НАН Украины

им. И.Н. Францевича / В.Г. Затовский, Р.В. Минакова, Н.И. Гречанюк, Г.В. Копылова // Электрически контакты и электроды. – 2006. – С. 198–208.

226. Gledhill A.O. Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings / A.O. Gledhill, K.M. Reddi, J.M. Drexler // Mater Sci. Eng. – 2011. – Vol. 258. – № 24. – P. 7214–7221.

227. Дуднік О.В. Високоентропійна кераміка для термобар'єрних покриттів на основі ZnO_2 , комплексно легованого оксидами РЗЕ / О.В. Дуднік, С.М. Лакиза, І.М. Гречанюк, В.П. Рудько, М.С.Глабай, В.Б Шмібельський, І.О. Марек, О.К Рубан, М.І. Гречанюк // Порошковая металлургия. – 2020.–№ 9/10.– С.12-21.

228. Яковчук К.Ю. Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных градиентных покрытий / К.Ю. Яковчук, Ю.Э. Рудой // Современная электрометаллургия. – 2003. – № 32. – С. 1–16.

229. Гречанюк Н.И. Влияние технологических параметров на структуру внешнего керамического слоя в двухслойных покрытиях металл–керамика, полученных электронно-лучевым осаждением за один технологический цикл / Н.И. Гречанюк, В.А. Осокин, П.А. Шпак // Порошковая металлургия. – 2005. – № 3/4. – С.41–48.

230. Shpak P.A. Tow-layer metal ceramics thermal coatings applied by electron-beam vapor deposition in one process cycle / Shpak P.A., Grechanyuk N.I., Osokin V.A., Piyk E.L. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2007. – Vol 46. – №. 7–8. – P. 392–397.

231. Акримов В.А. Промислова технологія нанесення двошарових плазмових теплозахисних покриттів на лопатки газових турбін / В.А.Акримов, І.М.Гречанюк, Ю.О.Смашнюк, В.Г.Гречанюк, М.П.Любаренко // Сучасна електрометалургія. – 2020. – № 4. – С.28-31.

ДКПП 24.45

УКНД 77.120
77.120.70

Главное управление
государственной санитарно-
эпидемиологической службы в
Винницкой области
Заключение государственной
санитарно-эпидемиологической
экспертизы № 05.02.02.07/4531
от " 6 " ноября 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО "НПП "Элтехмаш"



Т. Д. Хоменчук

" 10 " ноября 2015 г.

Изменение № 3

ТУ У 27.4-20113410.002-2001

МАТЕРИАЛЫ В СЛИТКАХ И ПОРОШКАХ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

МАТЕРІАЛИ В ЗЛИВКАХ І ПОРОШКАХ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Срок действия с 03.11.2015

РАЗРАБОТАНО:
главный научный сотрудник,
академик УАН и АН Украины, д.т.н.

Гречанюк Н. И. Гречанюк

" 15 " 09 2015 г.

ведущий научный сотрудник, к.т.н.

Гречанюк И. Н. Гречанюк

" 15 " 09 2015 г.



МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА САНІТАРНО-ЕПІДЕМІОЛОГІЧНА СЛУЖБА

Головне управління Держсанепідслужби у
Вінницькій області
(назва установи)
21100, м.Вінниця, вул.Маліновського, 11
(місцезнаходження)
(0432) 56-22-78, ф. 35-51-63



ЗАТВЕРДЖУЮ
Головний державний санітарний лікар
Вінницької області
(посада)
Сорочан О.П.
(прізвище, ім'я, по батькові)
(підпис)

Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи

від 06.10.2015р.

№ 05.03.02-07/45531

ТУ У 27.4-20113410.002-2001 "Матеріали в зливках і порошках для захисних покриттів"
(об'єкта експертизи, виготовлений у відповідності ТУ, ДСТУ, ГОСТ)

код за ДКПП: 24.45

(код за ДКПП, артикул)

нормативний документ

(сфера застосування та реалізації об'єкта експертизи)

ТОВ "НВП "Елтехмаш", Україна, м.Вінниця, вул.Ватутіна,25, тел.: -, код ЄДРПОУ: 33966101

(країна, розробник, адреса, місцезнаходження, телефон, факс, E-mail, WWW)

ТОВ "НВП "Елтехмаш", Україна, м.Вінниця, вул.Ватутіна,25, тел.: -, код ЄДРПОУ: 33966101

(заявник експертизи, адреса, місцезнаходження, телефон, факс, E-mail, WWW)

За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи ТУ У 27.4-20113410.002-2001 "Матеріали в зливках і порошках для захисних покриттів" відповідає вимогам діючого санітарного законодавства України і може бути погоджений (затверджений)

Висновок дійсний до: на термін дії ТУ У 27.4-20113410.002-2001 "Матеріали в зливках і порошках для захисних покриттів"

При внесенні змін до нормативного документа щодо сфери застосування, умов застосування об'єкта експертизи даний висновок втрачає силу.

Головне управління Держсанепідслужби у
Вінницькій області

21100, м.Вінниця, вул.Маліновського, 11, тел.:
(0432) 56-22-78, ф. 35-51-63

(найменування, місцезнаходження, телефон, факс, E-mail, WWW)

Протокол експертизи

№ 291 від 06.10.2015р.

(№ протоколу, дата його затвердження)

Керівник експертної комісії

Хитрук В.О.

Наименование технических условий изменить на :

"МАТЕРИАЛЫ В СЛИТКАХ И ПОРОШКАХ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ"

"МАТЕРІАЛИ В ЗЛИВКАХ І ПОРОШКАХ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ "

Первый абзац вводной части технических условий изложить в новой редакции:

"Настоящие технические условия распространяются на материалы в слитках и порошках для защитных покрытий, предназначенные для получения жаростойких и коррозионностойких покрытий на лопатках газовых турбин или других деталях, подверженных высокотемпературной коррозии в процессе эксплуатации, и именуемые далее по тексту МЗП."

Раздел 1 "Нормативные ссылки

Дополнить ссылки:

"ДСТУ 2640-94 (ГОСТ 18318-94) Порошки металеві. Визначення розміру частинок сухим просіюванням

ГОСТ 25278.3-82 Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения гафния

ГОСТ 25278.10-82 Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения циркония"

Раздел 2 Технические требования

Пункт 2.2.1 изложить в новой редакции:

" Химический состав МЗП должен соответствовать указанным в таблицах 1, 2.

Химический состав порошка из слитка сплава поликристаллического должен соответствовать указанному в таблице 3."



Лист 3
Листов 8

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-2001

Таблица 1

Обозначение МЗП	Компоненты, % мас.					Примеси, % мас.					
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Hf	Zr	Si	Fe	Cu	C
МЗП-1	осн.	0 – 2	20 – 24	10 – 13	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-2	осн.	8 – 12	18 – 24	10 – 13	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-3	осн.	0 – 2	21–25	4 – 6	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-4	осн.	8 – 12	18 – 24	4 – 6	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-5	18 – 22	осн.	18 – 24	10 – 13	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-6	–	осн.	18÷24	11 – 14	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-7	–	осн.	18 – 24	4 – 6	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-8	8 – 10	осн.	18 – 24	10 – 13	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-9	–	–	18 – 24	10 – 13	0,4 – 1	до 0,2	до 0,4	до 0,5	осн.	до 0,06	до 0,06

Таблица 2

Обозначение МЗП	Компоненты, % мас.						Примеси, % мас.				
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Si	Hf	Zr	Fe	Cu	C
МЗП-10	осн.	0 – 2	26÷30	6 – 9	0,8 – 1,2	1,5 – 4	до 0,2	до 0,4	до 0,3	до 0,06	до 0,06
МЗП-11	осн.	0 – 2	20–25	10 – 13	0,4 – 1	1,5 – 4	до 0,2	до 0,4	до 0,3	до 0,06	до 0,06

Примечание. В сплавах МЗП-10, МЗП-11 допускается суммарное содержание **Nb+Mo+W+Ti** в количестве не более 1%

Таблица 3

Обозначение порошка	Компоненты, % мас.						Примеси, % мас.				
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Si	Hf	Zr	Fe	Cu	C
Порошок поликристаллический МЗП-10	осн.	0 – 2	26 – 30	6 – 9	0,8 – 1,2	1,5 – 4	до 0,2	до 0,4	до 0,6	до 0,06	до 0,1
Порошок поликристаллический МЗП-11	осн.	0 – 2	20 – 25	10 – 13	0,4–1	1,5– 4	до 0,2	до 0,4	до 0,6	до 0,06	до 0,1

Примечание. В порошках поликристаллических из сплавов МЗП-10, МЗП-11 допускается суммарное содержание **Nb+Mo+W+Ti** в количестве не более 1%

ДП «Винницкая метрология»

ПЕРЕВІРЕНО

Лист 4
Листов 8

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-2001

Пункт 2.2.2 изложить в новой редакции:

"Диаметр слитка МЗП после электронно-лучевой плавки должен иметь допуск на механическую обработку. Диаметр МЗП после механической обработки должен быть $68,7^{+0,3}$ мм. МЗП изготавливают длиной от 180 мм до 300 мм."

Пункт 2.2.3 изложить в новой редакции:

Предельные отклонения по длине МЗП не должны превышать:

± 5 мм – при длине МЗП до 200 мм;

± 10 мм – при длине МЗП до 300 мм."

Пункт 2.2.6 изложить в новой редакции:

"Допускается изготовление слитков МЗП другой длины: по согласованию с Заказчиком."

Дополнить пункт 2.2.7 в редакции:

"Порошки поликристаллические гранулометрического размера 40 мкм – 100 мкм получают из слитков сплавов поликристаллических МЗП-10, МЗП-11 (или других) путем распыления в инертной атмосфере или механическим измельчением с последующим рассеиванием на ситах для получения заданного гранулометрического размера."

Подраздел 2.5 Маркировка

Дополнить подраздел пунктами в следующей редакции:

"2.5.6 На каждой единице упаковочной тары для порошка поликристаллического МЗП закрепляется этикетка (или привязывается и пломбируется бирка) на которой наносится:

– знак для товаров и услуг и наименование предприятия-изготовителя ;

– обозначение – порошок поликристаллический МЗП-__;

– гранулометрический размер (состав);

– обозначение ТУ;

– масса нетто, кг;

– номер партии, дата изготовления.

2.5.7 Каждая единица транспортной упаковки (или партия) должна сопровождаться документом (сертификатом) содержащим сведения о химическом составе МЗП."

ДП «Винницстандартизація»
ПЕРЕВІРЕНО

Лист 5
Листов 8

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-2001

Подраздел 2.6 Упаковка

Дополнить подраздел пунктом 2.6.3 в следующей редакции:

"Тара для упаковки порошков поликристаллических МЗП-10, МЗП-11 (канистра, банка) должна быть изготовлена из твердого полимерного материала, закрываться крышкой, обеспечивающей герметичность упаковки. После укупорки тара должна пломбироваться.

Вес одной упаковки порошка поликристаллического не должен превышать 10 кг.

Раздел 4 "Правила приемки"

Пункт 4.5 изложить в новой редакции:

"После контроля химического состава слитков проводится изготовление из них порошков путем распыления в инертной атмосфере или механическим измельчением с последующим рассеиванием на ситах для получения заданного гранулометрического размера."

Дополнить пункт 4.6 в редакции:

"Принятым считается МЗП, прошедший приемку и сданный на склад готовой продукции предприятия-изготовителя."

Раздел 5 "Методы контроля"

Дополнить раздел пунктом 5.6 в редакции:

"Химический состав порошка поликристаллического 2.2.1 определяют после измельчения и просеивания заданного размера рентгенофлуоресцентным методом.

Гранулометрический размер порошка поликристаллического 2.2.7 определяется методом сухого рассеивания (ситового анализа) в соответствии с ДСТУ 2640 на ситах с размерами ячеек 40 мкм, 60 мкм, 100 мкм.

Раздел 6 "Транспортирование и хранение"

Раздел дополнить пунктом 6.4 в редакции:

"Порошок поликристаллический МЗП должен храниться в закрытой и опломбированной таре, в сухом помещении при влажности не выше 60 % и температуре окружающего воздуха от 14 °С до 30 °С."

ДП «Воиницяв стандартметрологія»
ПЕРЕВІРЕНО

Лист 6
Листов 8

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-2001

Раздел 7 "Гарантии изготовителя"

Пункт 7.2 изложить в новой редакции:

"Срок хранения МЗП в слитках в транспортной таре не ограничен.

Срок хранения порошка в таре не должен превышать 12 месяцев с даты его изготовления."

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Дополнить пунктом А.1.5 в редакции:

"Пробы порошка поликристаллического полученного из слитков МЗП и предназначенные для определения химического состава отбираются из готового продукта после отсева на ситах. Оформление и улаковка проб производится аналогично указанному в А.1.4, с указанием в условном обозначении пробы перед обозначением МЗП – "Порошок поликристаллический."

Содержание пункта А.2.3 изложить в новой редакции:

"Процентное содержание углерода в слитках МЗП и порошках определяется по ГОСТ 12344.

Содержание пункта А.2.10 изложить в новой редакции:

"При определении процентного содержания в слитках и порошках поликристаллических МЗП кобальта, никеля, хрома, алюминия, иттрия, кремния, гафния, циркония, железа и меди допускается использование рентгено-флуоресцентного метода."

Дополнить пункты:

"А.2.11 Процентное содержание гафния в слитках МЗП и порошках поликристаллических МЗП определяется по ГОСТ 25278.3.

А.2.12 Процентное содержание циркония в слитках и порошках поликристаллических МЗП определяется по ГОСТ 25278.10.

В пунктах А.2.1 – А.2.9 после слов "...слитках МЗП" дополнить "и порошках поликристаллических МЗП".

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приложение Б изложить в новой редакции:



Лист 7
Листов 8

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-200

"ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)**ФОРМЫ СЕРТИФИКАТОВ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ**

Форма А

ТОВ "НВП "ЕЛТЕХМАШ"вул. Ватутина, 25, г. Винница, Украина, 21011,
т/ф (0432) 557699, 635861, 635860 e-mail: vin25ebt@ukr.net**СЕРТИФИКАТ**

№ _____ от _____ 20__ г.

1 Материал(ы) защитных покрытий **МЗП-**
ТУ У 27.4-20113410.002-2001в слитке(ах) №№ _____ изготовлен(ых) согласно Договора
(обозначение) № _____ от " " _____ 20__ г.

2 Химический состав и параметры слитка(ов)

№ слитка	Партия	Компоненты, % мас.						Примеси, % мас.						Длина, мм	Диаметр, мм	Масса, кг
		Co	Ni	Cr	Al	Y	Si	Si	Hf	Zr	Fe	Cu	C			

3 Материал(ы) защитных покрытий в слитках соответствуют требованиям ТУ У 27.4-20113410.002-2001 и Договора

Руководитель

ТОВ "НВП "ЕЛТЕХМАШ"

ФИО

Подпись

" " _____ 20__ г.

МП

Лист _____ Листов _____



Лист 8
Листов 8
Форма Б

Изменение №3 ТУ У 27.4-20113410.002-2001

ТОВ "НВП "ЕЛТЕХМАШ"

вул. Ватутина, 25, г. Винница, Украина, 21011,
т/ф (0432) 557699, 635861, 635860 e-mail: vin25ebt@ukr.net

СЕРТИФИКАТ

№ _____ от _____ 201_ г.

Порошок(ки) поликристаллический(е) ТУ У 27.4-20113410.002-2001
марки(ок) _____ изготовлен(ы) согласно Договора
(обозначение) № _____ от "___" _____ 20__ г.

1 Химический состав порошка(ов)

№ партии	Обозначение МЗП	Компоненты, % мас.						Примеси, % мас.					
		Co	Ni	Cr	Al	Y	Si	Si	Hf	Zr	Fe	Cu	C

2 Гранулометрический состав (размер) и масса порошка

№ партии	Обозначение МЗП (порошок поликристаллический)	Гранулометрический размер, мкм	Гранулометрический состав, в %	Масса, кг	Примечание

3 Порошок(и) поликристаллический(е) по химическому и гранулометрическому составу (размеру) соответствует(ют) требованиям Договора ТУ У 27.4-20113410.002-2001

Руководитель
ТОВ "НВП "ЕЛТЕХМАШ"

ФИО

Подпись

МП

"___" _____ 20__ г.

Лист _____ Листов _____

ДП «Винницястандартметрологія»
ПЕРЕВІРЕНО

КАТАЛОЖНА КАРТА ПРОДУКЦІЇ

Код ДП за ЄДРПОУ	01	04725929	Код за ДК 004	12	77.120 77.120.70

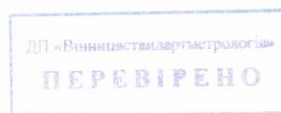
Обліковий номер ТУ	03	082/001279	Зміна №	11	3	Код продукції за ДК 016	13	24.45

Позначення ТУ	14	ТУ У 27.4-20113410.002-2001
Назва ТУ	15	Матеріали в зливках і порошках для захисних покриттів

Код підприємства власника ТУ за ЄДРПОУ	16	33966101
Назва підприємства власника ТУ	17	ТОВ НВП «Елтехмаш»

Адреса підприємства власника ТУ	18				
Юридична	21011, м. Вінниця, вул. Ватутіна, 25				
Місцезнаходження	21011, м. Вінниця, вул. Ватутіна, 25				
Телефон	19	(0432)55-76-99	Факс	20	(0432)55-76-99
Адреса електронної пошти	21				

Термін чинності ТУ	22	3 02.02.2001	Без обмеження строку чинності
-----------------------	----	--------------	----------------------------------



		Прізвище	Підпис	Дата	Телефон
Заповнив	04	Гречанюк	<i>Гречанюк</i>	03.11.2015	(0432) 55-76-99
Перевірив	05	Литвинюк	<i>Литвинюк</i>	03.11.2015	(0432) 50-81-27
Увів до каталогу	06				



ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
«НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО
«ЕЛТЕХМАШ»
Україна, 21011, м.Вінниця, вул.Ватутіна, 25

e-mail: vin23ch@ukr.net
www.eltechmach.com
tel/fax (0432) 557699, 635861

SCIENTIFIC AND PRODUCTION COMPANY
«ELTECHMASH»
Ukraine, Vinnitsa, Vatutina str.,

№ 1
« 04 » січня 2021р.

Наступним листом повідомляємо Вам про те, що старший науковий співробітник ТОВ «НВП «Елтехмаш» кандидат технічних наук Гречанюк Ігор Миколайович приймав безпосередню участь у розробці складу та технології отримання слідуєчих матеріалів :

1. Сплавів МЗП (ТУ У 27.4-20113410.002-2001), які використовуються для нанесення термо-бар'єрних покриттів на лопатки газових турбін;
2. Керамічних матеріалів (ТУ У 13.2-20113410-004-2003), які використовуються в якості зовнішнього шару термо-бар'єрних покриттів;
3. Лігатур різного хімічного складу, а саме Ni-Y, Ni-Mo, Ti-Nb, Hf-Ni.

Директор
ТОВ «НВП «ЕЛТЕХМАШ»



Любаренко М.П.

Додаток 3

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ КОМПЛЕКС ГАЗОТУРБОБУДУВАННЯ
«ЗОРЯ»-«МАШПРОЕКТ»



Просп. Богоявленський, 42а, м. Миколаїв, 54018, Україна
Тел.: +(38 0512) 22-11-48, 49-46-33, 22-13-48, 22-70-35
Факс: +(38 0512) 49-90-57, 49-34-00, 49-73-73, 49-92-50, 49-37-94
e-mail: office@zorya.com.ua; web: www.zmturbines.com

24. 12. 2010 № 06 - 7846
На № _____ від _____

Директору
ТОВ «НВП «Елтехмаш»
Любаренко М. П.

Для інформації

вул. Вагутіна, 25, м. Вінниця,
21011

Наступним повідомляємо Вам, що наше підприємство здійснює закупки у ТОВ «НВП «Елтехмаш» наступних матеріалів:

- 1) Сплав МЗП-1(СПД-3А) ТУ У27.4-20113410.002-2001;
- 2) Матеріал керамічний для теплозахисних покриттів МКТП- 1(КДП-1) ТУ У13.2-20113410-004-2003;
- 3) Порошок МЗП-11 ТУ У 27.4-20113410.002-2001;
- 4) Лігатура нікелево-ітрієва ТУ 48-4-484-87

Директор із закупівель

Є. В. Якубовський

Пашенко Юрій Анатолійович 49 40 74, e-mail: boi@zorya.com.ua

134494