



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 86185

(13) C2

(51) МПК (2009)

B22F 3/00

B22F 9/16

C22C 1/04

C22C 1/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ БЕЗ РОЗПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВОГО ВИРОБУ, ЛЕГОВАНОГО ЛЕГУЮЧИМ ЕЛЕМЕНТОМ**

1

2

(21) а200503453

(22) 12.04.2005

(24) 10.04.2009

(31) 10/847,599

(32) 17.05.2004

(33) US

(46) 10.04.2009, Бюл.№ 7, 2009 р.

(72) ВУДФІЛД ЕНДРЮ ФІЛІП, ШЕМБЛЕН КЛІФ-  
ФОРД ЕРЛ, ДЖИЛЬОТТІ МАЙКЛ ФРЕНСІС ХА-  
В'ЕР

(73) ДЖЕНЕРАЛ ЕЛЕКТРИК КОМПАНІ

(56) WO 03106080 A1, 24.12.2003

Заявка UA 2000126988, пріор. 06.05.1998, публ.  
17.09.2001

Заявка UA а200500344, пріор. 14.07.2002, публ.  
15.03.2005

WO 0076698 A1, 21.12.2000

EP 1437421 A2, 14.07.2004

US 4894086 A, 16.01.1990

(57) 1. Спосіб виготовлення виробу (20) з основ-  
ного металу, легovanого легуючим елементом, який  
включає стадії:

приготування хімічно відновлюваної неметалевої  
вихідної сполуки основного металу;  
наступне хімічне відновлення вихідної сполуки до  
металевого сплаву, без розплавлення металевового  
сплаву, в якому стадія приготування або стадія  
хімічного відновлення включає стадію додавання  
присадного та легувального компонента;  
наступне зміцнення металевового сплаву до одер-  
жанню зміцненого металевового виробу без розпла-  
влення металевового сплаву та без розплавлення  
зміцненого металевового виробу (20).

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що  
включає додаткову стадію взаємодії присадного  
компонента.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія приготування включає додаткові стадії забез-  
печення хімічно відновлюваної неметалевої вихід-  
ної сполуки легуючого елемента та наступне  
змішування вихідної сполуки основного металу та

неметалевої вихідної сполуки легуючого елемента  
з утворенням суміші сполук.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія приготування хімічно відновлюваної неметале-  
вої вихідної сполуки основного металу включає  
стадію підбору основного металу, такого як титан,  
алюміній, залізо, нікель, кобальт, залізо-нікель,  
залізо-нікель-кобальт чи магній.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія приготування включає стадію забезпечення  
присадного компонента, такого як елемент, суміш  
елементів або сполука, та змішування присадного  
компонента з вихідними сполуками, в якому вихід-  
ні сполуки відновлюють на стадії хімічного віднов-  
лення, але елемент, суміш елементів або сполуку,  
які містять присадний компонент, не відновлюють  
на стадії хімічного відновлення.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія хімічного відновлення включає стадію змішу-  
вання твердих частинок, які містять присадний  
компонент, з металевим сплавом.

7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія хімічного відновлення включає стадію оса-  
дження з газової фази присадного компонента на  
поверхню металевового сплаву.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія хімічного відновлення включає стадію оса-  
дження з рідкої фази присадного компонента на  
поверхню металевового сплаву.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ста-  
дія приготування хімічно відновлюваної неметале-  
вої вихідної сполуки основного металу включає  
стадію забезпечення хімічно відновлюваної неме-  
талевої вихідної сполуки основного металу в тонко  
диспергованій твердій формі та включає стадію  
забезпечення хімічно відновлюваної неметалевої  
вихідної сполуки легуючого елемента та стадію  
хімічного відновлення неметалевої вихідної сполу-  
ки легуючого елемента в тонкодиспергованій тве-  
рдій формі.

(13) C2

(11) 86185

(19) UA

10. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що включає стадію забезпечення хімічно відновлюваної неметалевої вихідної сполуки легуючого елемента, яка включає стадію забезпечення вихідної

сполуки легуючого елемента, де легуючий елемент є термофізично несумісним у розплаві з основним металом.

Ця заявка є продовженням частини заявки сер. ном. 10/172217, поданої 14 червня 2002, пріоритет якої заявлено та розкриття якої включено шляхом посилання; та продовженням частини заявки сер. ном. 10/172218, поданої 23 грудня 2002, пріоритет якої заявлено та розкриття якої включено шляхом посилання; та продовженням частини заявки сер. ном. 10/350968, поданої 22 січня 2003 року, пріоритет якої заявлено та розкриття якої включено шляхом посилання; та продовженням частини заявки сер. ном. 10/371743, поданої 19 лютого 2003 року, пріоритет якої заявлено та розкриття якої включено шляхом посилання;

Цей винахід стосується виготовлення виробів з сплавів металів, що мають присадний компонент, без розплавлення сплаву металу.

Вироби з металевого сплаву виготовляють за декількома технологіями, в залежності від характеру виробу. За загальним підходом металовмісні руди очищують для виробництва розплавленого металу, який потім відливають. Руди металів очищують через необхідність видалення або зменшення кількості небажаних домішок. Склад очищеного металу також може бути змінений шляхом додавання бажаних легуючих елементів. Ці стадії очистки та легування можуть бути виконані протягом процесу початкового плавлення або після затвердіння та переплавлення. Після одержання металу бажаної композиції він може використовуватись у стані безпосередньо після відливання для деяких, композицій сплавів (наприклад, ливарні сплави), або бути механічно обробленим для надавання необхідної форми для інших композицій сплавів (наприклад, сплави, що деформуються). В будь-якому випадку може застосовуватись наступна обробка, така як термообробка, обробка на верстаті, нанесення покриття та їм подібні.

Оскільки до застосування металевих виробів ставлять все більше вимог і оскільки знання в металургії стосовно взаємозв'язків між складом, структурою, обробкою та виконанням розширилися, в основні виробничі технології було запроваджено багато модифікацій. Оскільки кожний недолік виконання долають покращенням технології, наступні недоліки виконання стають очевидними і повинні бути досліджені. В деяких випадках недоліки виконання можуть бути легко усунені, а в інших випадках можливість усунення недоліків ускладнюється фундаментальними фізичними законами, пов'язаними з виробничою технологією та внутрішніми властивостями металів. Кожна можлива модифікація стосовно технології виробництва та її одержуване покращення виконання є вагомим внеском для зменшення вартості технологічних перетворень при визначенні його економічної прийнятності.

Все більші покращення виконання в результаті технологічних модифікацій до сих пір ще є можливим в ряді напрямків. Однак, автори виявили в роботі, направлений на даний винахід, що в інших випадках основний виробничий підхід накладає фундаментальні недоліки виконання, що не можуть бути усунені будь-якою прийнятною ціною. Вони встановили необхідність відходу від традиційного розуміння виробничої технології, яка подолала б ці фундаментальні недоліки. Даний винахід задовольняє цю необхідність та надалі забезпечує відповідні переваги.

Даний винахід передбачає спосіб виготовлення виробу зі сплаву металу, такого як титан, алюміній, залізо, нікель, кобальт, залізо-нікель, залізо-нікель-кобальт та магній. Даний підхід обходить проблеми, які неможливо було уникнути в технології розплавлення, або які обходились з великим труднощами та затратами. Даний підхід дозволяє одержати однорідний сплав, виготовлений без піддавання компонентів умовам, які призводять до проблем, зокрема в технології плавлення. Також виключається випадкове окислення реактивного металу та легуючих елементів. Цей підхід дозволяє одержати вироби зі складом, які іншим чином не можуть бути легко одержані у промислових масштабах, включаючи ті, що містять присадні компоненти і, при необхідності, містять термофізично несумісні в розплаві легуючі елементи.

Спосіб виготовлення виробу основного металу, сплавленого з легуючим елементом, включає стадію приготування вихідної сполуки шляхом забезпечення хімічно відновленої неметалевої вихідної сполуки основного металу. Крім того, спосіб надалі включає хімічне відновлення вихідної сполуки до металевого сплаву без розплавлення металевого сплаву. Стадія приготування або стадія хімічного відновлення включає стадію додавання присадного компонента. Металевий сплав надалі зміцнюють для одержання зміцненого металевого виробу. Стадія виготовлення може при необхідності включати додаткові стадії забезпечення хімічно відновленої неметалевої вихідної сполуки легуючого елемента і наступне змішування вихідної сполуки основного металу та вихідної сполуки легуючого елемента з утворенням суміші сполук. Також може бути додаткова стадія взаємодії з присадним компонентом.

Неметалева вихідна сполука може бути твердою, рідкою або газоподібною. Хімічне відновлення бажано здійснюють шляхом твердофазного відновлення, такого як електроліз вихідних сполук на розплавленій солі у тонко диспергованій твердій формі, такий як оксид елемента, або шляхом парофазного відновлення, такого як контактування парофазних галогенідів основного металу та ле-

гуючого елемента (-ів) з рідким лужним металом або рідким лужноземельним металом. Кінцевий виріб містить переважно більше титану ніж будь-якого іншого елемента. Однак цей підхід не обмежується сплавами на основі титану. Інші сплави, що мають інтерес, включають сплави на основі алюмінію, сплави на основі заліза, сплави на основі нікелю, сплави на основі заліза-нікелю, сплави на основі кобальту, сплави на основі заліза-нікель-кобальту та сплави на основі магнію, але цей підхід діє з будь-якими сплавами, для яких неметалеві вихідні сполуки можуть бути відновлені до металевого стану.

"Присадний компонент" означає елемент, суміш елементів або сполуку, яка є складовою частиною кінцевого легуючого складу і яку вводять за способом, відмінним від способу відновлення, що використовується для утворення основного металу. Присадний компонент може бути розчинений в основній масі або може утворювати дискретні фази в мікроструктурі. Присадний компонент може бути введений за допомогою будь-якого робочого підходу, та особливо цікавими є чотири підходи. За першим підходом, стадія виготовлення включає стадію забезпечення присадним компонентом, як елемента або сполуки, та змішування присадного компонента з вихідною сполукою, в якому вихідні сполуки відновлюють на стадії хімічного відновлення, але елемент чи сполуку, що містять присадний компонент, не відновлюють на стадії хімічного відновлення. За другим підходом, стадія хімічного відновлення включає стадію змішування твердих частинок, що містять присадний компонент, з металевим сплавом. За третім підходом, стадія хімічного відновлення включає стадію осадження присадного компонента з газової фази на поверхню металевого елемента чи сплаву, або на поверхню вихідної сполуки. За четвертим підходом, стадія хімічного відновлення включає стадію осадження з рідкої фази присадного компонента на поверхню металевого елемента чи сплаву, або на поверхню вихідної сполуки. В метал може бути введено більше ніж один присадний компонент. Один чи більше підходів для введення присадних компонентів можуть застосовуватися в комбінації. В деяких прикладах перший підхід може застосовуватись одноразово для додавання одного чи більше присадних компонентів, або перший підхід може застосовуватись більше ніж один раз для додавання більш ніж одного присадного компонента, або перший підхід може застосовуватись для додавання одного чи більше присадних компонентів та другий підхід може застосовуватись для додавання одного чи більше присадних компонентів.

Даний підхід щодо додавання присадного компонента є сумісним з додаванням термофізично несумісних у розплаві легуючих елементів. У сплавах можуть бути один чи більше термофізично несумісних в розплаві елементів та один чи більше елементів, які термофізично несумісні в розплаві з основним металом.

Таким чином, в іншому втіленні, спосіб виготовлення виробу зі сплаву основного металу (такого, як розглянуто вище) з легуючим елементом включає приготування суміші сполук шляхом забезпе-

чення хімічного відновлення неметалевої вихідної сполуки основного металу, забезпечення хімічного відновлення неметалевої вихідної сполуки легуючого елемента (який необов'язково є термофізично несумісним у розплаві з основним металом), та наступне змішування вихідної сполуки основного металу та вихідної сполуки легуючого елемента з утворенням суміші сполук. Спосіб надалі включає хімічне відновлення суміші сполук з одержанням металевого сплаву без розплавлення металевого сплаву. Стадія приготування або стадія хімічного відновлення включає стадію додавання присадного компонента. Металевий сплав надалі зміцнюють для одержання зміцненого виробу без розплавлення зміцненого металевого виробу. Описані тут інші сумісні ознаки можуть використовуватися за цим втіленням.

В даний спосіб можуть бути включені декілька додаткових стадій обробки. В деяких випадках бажано, щоб після стадії змішування і перед стадією хімічного відновлення суміш вихідних сполук була ущільнена. Результатом є ущільнена маса, яка після хімічного відновлення утворює губчастий металевий матеріал. Після стадії хімічного відновлення металевий сплав зміцнюють для одержання зміцненого виробу без розплавлення металевого сплаву та без розплавлення зміцненого металевого виробу. Це зміцнення може здійснюватися з металевим сплавом будь-якої фізичної форми, одержаного шляхом хімічного відновлення, але цей підхід особливо сприятливо застосовувати для зміцнення попередньо ущільненого губчастого матеріалу. Зміцнення бажано виконувати гарячим пресуванням, гарячим ізостатичним пресуванням або екструзією, але, без розплавлення в кожному випадку. Для досягнення зміцнення можна також застосовувати твердофазну дифузію легуючих елементів.

Зміцнений металевий виріб може застосовуватися у стані безпосередньо після зміцнення. За відповідних умов, він може бути сформований в інші форми, використовуючи відомі технології формування, такі як прокатка, екструзія та їм подібні. Він також може бути згодом оброблений за відомими технологіями, такими як обробка на верстаті, термообробка, нанесення покриття та їм подібні.

Даний підхід використовується для виготовлення виробів з вихідних сполук, цілком без розплавлення. Як результат, властивості будь-яких легуючих елементів, - які призводять до проблем при розплавленні, виключаються і не можуть призвести до неоднорідностей чи недосконалості у кінцевому металевому сплаві. Даний підхід таким чином призводить до одержання бажаної композиції сплаву доброї якісної, але без труднощів, пов'язаних з розплавленням, які інакше перешкоджали б утворенню прийнятних сплаву та мікроструктури.

Даний підхід відрізняється від попередніх підходів тим, що метал не розплавляється у великому масштабі. Плавка і супутні процеси, такі як відливання, є коштовними і також призводять до небажаних мікроструктур, які, або неможливо усунути, або можуть бути змінені тільки шляхом додаткових дорогих технологічних модифікацій. Даний

підхід зменшує вартість і для покращення механічних властивостей кінцевого металевого виробу дозволяє уникнути структур і недосконалостей, пов'язаних з розплавленням і відливанням. Він також у деяких випадках призводить до покращення можливостей щодо більш легкого створення певних профілів і форм, і більш легкого контролювання цих виробів. Додаткові переваги існують стосовно конкретних систем металевих сплавів, наприклад відновлення поверхневого альфа-шару для чутливих титанових сплавів.

Переважає форма даного підходу також має переваги, пов'язані з порошковою формою вихідної сполуки. Починаючи з того, що порошок неметалевих вихідних сполук виключає утворення монолітних структур і пов'язаних з ними недоліків, таких як елементна ліквідація на невірноважених макр- і мікроскопічних рівнях, він виключає утворення монолітної мікроструктури з обмеженим розміром зерен і морфологією, що повинна бути гомогенізована певним чином для багатьох застосувань, а також виключає захоплення газу і забруднень. Даний підхід дозволяє одержати однорідний, дрібнозернистий, гомогенний, без пор, без газових пор і мало забруднений кінцевий продукт.

Інші особливості та переваги даного винаходу будуть очевидними нижченаведеного більш детального опису переважного втілення, в поєднанні зі супроводжуваними кресленнями, які ілюструють, як приклад, принципи винаходу. Галузь застосування винаходу, однак, не обмежується цим переважним втіленням.

Фіг.1 - аксонометричний вигляд виробу, виготовленого згідно даного способу;

Фіг.2 - блок-схема послідовності операцій для здійснення способу згідно винаходу; та

Фіг.3 - аксонометричний вигляд губчастої маси вихідного металевого матеріалу

Даний підхід може застосовуватись для виготовлення широкого ряду металевих виробів 20, таких як лопатка компресора газової турбіни 22 на Фіг.1. Лопатка компресора 22 включає аеродинамічну поверхню 24, кріплення 26, яке використовується для приєднання конструкції до компресорного диску (не показаний), і площадка 28 між аеродинамічною поверхнею 24 і кріпленням 26. Лопатка компресора 22 є тільки одним прикладом типів виробів 20, котрі можуть бути вироблені за допомогою даного підходу. Деякі інші приклади включають деталі газової турбіни, такі як лопатки вентилятора, диски вентилятора, диски компресора, турбінні лопатки, турбінні диски, підшипники, суцільно зроблені диски з лопатками, корпуси та вали, деталі автомобіля, біомедичні вироби і конструктивні елементи, такі як частини корпусу літака. Обмеження для типу виробів, що зроблено цим підходом, не відомо.

Фіг.2 ілюструє переважний підхід для виготовлення виробу з основного металу та легуючого елементу. Цей спосіб включає проведення хімічного відновлення неметалевої вихідної сполуки основного металу, стадія 40, та проведення хімічного відновлення неметалевої вихідної сполуки легуючого елементу, стадія 42. "Неметалеві вихідні сполуки" - це неметалеві сполуки металів, що в ре-

зультаті складають металевий виріб 20. Може використовуватись будь-яка придатна неметалева вихідна сполука. Відновлені оксиди металів є переважно відновленими у твердій фазі неметалевими вихідними сполуками, хоча інші типи неметалевих сполук, такі як сульфід, карбід, галогенід та нітрид, також придатні. Відновлені галогенід металів є переважно відновленими у паровій фазі неметалевими вихідними сполуками. Основний метал - це метал, що присутній у більшій процентній кількості за вагою, ніж будь-який інший елемент в сплаві. Сполука основного металу присутня в кількості за умови, при якій після хімічного відновлення, описаного пізніше, основного металу в металевому сплаві більше ніж будь-якого іншого елементу. В переважному випадку, основним металом є титан, а сполукою основного металу - оксид титану,  $TiO_2$  (для відновлення у твердій фазі) або тетрахлорид титану (для відновлення у паровій фазі). Легуючим елементом може бути будь-який елемент, що є доступним у хімічно відновленій формі вихідної сполуки. Деякими ілюстративними прикладами є кадмій, цинк, срібло, залізо, кобальт, хром, вісмут, мідь, вольфрам, тантал, молібден, алюміній, ніобій, нікель, марганець, магній, літій, берилій та рідкоземельні елементи.

Неметалеві вихідні сполуки вибираються для забезпечення необхідними металами кінцевого металевого виробу, і змішуються разом у відповідних пропорціях, для того щоб отримати необхідні співвідношення цих металів у металевому виробі. Вихідні сполуки доставляються і змішуються разом у належних пропорціях за умови, що відношення основного металу і легуючих добавок у суміші вихідних сполук є таким, яке потрібно для металевого сплаву, формуючого готовий виріб.

Для того, щоб сполука основного металу і легуюча сполука хімічно відновились на подальшій стадії, вони мають тонко дисперговану тверду або газоподібну форму. Тонко диспергована сполука основного металу та легуюча сполука можуть бути, наприклад, порошком, гранулами, хлоп'ями або їм подібними. Переважний максимальний розмір тонко диспергованої форми приблизно дорівнює 100 мікрон, хоча бажано, щоб максимальний розмір був менше 10 мікрон для того, щоб забезпечити добру реакційну здатність.

Даний підхід може використовуватись у об'єднанні термофізично несумісних в розплаві сплавів. "Термофізично несумісні в розплаві" та споріднені вирази відносяться до основного поняття, в якому будь-які встановлені термофізичні властивості легуючих елементів достатньо різняться від основного металу, в переважному випадку для титану, в такій мірі, що здатні визвати шкідливі ефекти у виплавленому готовому продукті. Ці шкідливі ефекти включають явлення, таке як хімічна неоднорідність (шкідливі мікро-, макроліквідації, наприклад бета включення, і великі ліквідації для випаровування або незмішування), включення легуючих елементів (наприклад високощільні включення для елементів, таких як титан, тантал, молібден і ніобій) та їм подібних. Термофізичні особливості властиві елементам і комбінаціям елементів, що формують сплави, і зазвичай їх можна передбачити,

використовуючи фазові діаграми рівноваги: тиск насиченої пари - у порівнянні з кривими температури, криві концентрації - як функція кристалічної структури і температури, та аналогічні підходи. Хоча системи сплавів можуть тільки наближатися до попередньо розрахованої рівноваги, ці прогнозовані дані забезпечують інформацію достатню для того, щоб розпізнати і передбачити причину шкідливих ефектів, як термофізичну несумісність в розплаві. Однак можливість розпізнати та передбачити ці шкідливі ефекти, як наслідок термофізичної несумісності в розплаві, не усуває їх. Даний підхід забезпечує технологію зменшення або необхідного усунення шкідливих ефектів шляхом виключення розплавлення у виготовленні та обробці сплаву.

Таким чином, термофізична несумісність в розплаві легуючих елементів або елементів сплаву не дозволяє утворювати добре змішаного, однорідного сплаву з основним металом у виробничій операції розплавлення в стійкому, керованому режимі. В деяких випадках термофізично несумісний в розплаві легуючий елемент не може легко ввестися сплав в будь-який композиційній кількості, а в інших випадках легуючий елемент може бути введений лише в невеликих кількостях, а в великих - ні. Наприклад, залізо не поводить себе як при термофізичній несумісності в розплаві, коли воно введено в невеликих кількостях в титан, зазвичай приблизно до 0,3 процентів за вагою, і однорідні титан-залізні сплави з невеликим вмістом заліза можуть бути одержані. Однак, якщо залізо введено в титан в великій кількості, це сприяє інтенсивній ліквідації, і відповідно проявляється термофізична несумісність в розплаві, внаслідок чого однорідні сплави можуть бути одержані з великими труднощами. В інших прикладах, коли магній додається до титанового розплаву у вакуумі, магній миттєво починає випаровуватись завдяки його низькому тиску випаровування, і тому розплавлення не може бути завершено в стійкому режимі. Вольфрам має тенденцію до ліквідації в титановому розплаві завдяки різниці щільності з титаном, що робить формування однорідного титан-вольфрамового сплаву надзвичайно важким.

Термофізична несумісність в розплаві легуючого елемента з основним металом може бути декількох типів. Оскільки титан є бажаним основним металом, наступне розкриття включає декілька ілюстративних прикладів для титану.

Одна з таких термофізичних несумісностей в розплаві спостерігається при тиску насиченої пари, оскільки швидкість випаровування легуючого елемента приблизно в 100 разів більша ніж швидкість випаровування титану при температурі розплаву, яка переважно є температурою, дещо вищою за температуру плавлення сплаву. Приклади таких легуючих елементів в титані включають кадмій, цинк, вісмут, магній та срібло. В тому випадку, коли тиск насиченої пари легуючого елемента є значно вищим, він буде переважно випаровуватись, згідно вказаного значення швидкості випаровування, при одночасному розплавленні з титаном у вакуумі за традиційною технологією розплавлення. Утворюваний сплав є нестабільним при роз-

плавленні та постійно втрачає легуючий елемент таким чином, що важко контролювати вміст легуючого елемента в кінцевому сплаві. В даному підході, оскільки відсутнє розплавлення в вакуумі, не існує необхідності в високому тиску насиченої пари розплаву легуючого елемента.

Інша термофізична несумісність в розплаві зустрічається, коли температура плавлення легуючого елемента є значно високою або значно низькою в порівнянні з температурою плавлення основного металу, тобто якщо температура плавлення легуючого елемента відрізняється (або більша, або менша) від температури плавлення основного металу більше ніж на 400°C (720°F). Приклади таких легуючих елементів в титані включають вольфрам, тантал, молібден, магній та олово. Якщо температура плавлення легуючого елемента є значно високою, ускладнюється розплавлення та гомогенізація легуючого елемента в розплаві титану за традиційною технологією розплавлення титану в вакуумі. Ліквідація таких легуючих елементів може призвести до утворення включень з високою щільністю, які містять цей елемент, наприклад вольфрамових, танталових або молібденових включень. Якщо температура плавлення легуючого елемента є значно низькою, він можливо матиме надзвичайно високий тиск насиченої пари при температурі, необхідній для розплавлення титану. За даним підходом, оскільки відсутнє розплавлення в вакуумі, не існує необхідності в значно високих чи низьких температурах плавлення.

Інша термофізична несумісність в розплаві зустрічається, коли щільність легуючого елемента настільки відрізняється від щільності основного металу, що легуючий елемент фізично відділяється в розплаві, оскільки щільність легуючого елемента відрізняється від щільності основного металу більше ніж на 0,5 грам на кубічний сантиметр. Приклади таких легуючих елементів в титані включають вольфрам, тантал, молібден, ніобій та алюміній. За традиційною технологією плавлення дуже висока або низька щільність призводить до гравітаційної ліквідації легуючого елемента. За даним підходом, оскільки він здійснюється без розплавлення, відсутня будь-яка гравітаційна ліквідація.

Інша термофізична несумісність в розплаві має місце, коли легуючий елемент хімічно реагує з основним металом в рідкій фазі. Приклади таких легуючих елементів в титані включають кисень, азот, кремній, бор та берилій. За традиційною технологією плавлення хімічна взаємодія легуючого елемента з основним металом веде до утворення інтерметалевих сполук, які включають основний метал та легуючий елемент, та/або інші шкідливі фази в розплаві, які залишаються після затвердіння розплаву. Ці фази часто несприятливо впливають на властивості кінцевого сплаву. За даним підходом, оскільки метали не нагрівають до температури, при якій відбуваються ці реакції, такі сполуки не утворюються.

Інша термофізична несумісність в розплаві має місце, коли легуючий елемент виявляє межу розчинності з основним металом в рідкій фазі/ Приклади таких легуючих елементів в титані вклю-

чають церій, гадоліній, лантан та неодим. За традиційною технологією плавлення межа розчинності призводить до розділення розплаву на складові, визначені межею розчинності. В результаті в розплаві з'являються неоднорідності, які залишаються в кінцевому затверділому виробі. Неоднорідності ведуть до змін властивостей усього готового виробу. За даним підходом, оскільки елементи не розплавляють, межа розчинності значення не має.

Інша, більш складна термофізична несумісність в розплаві стосується сильних бета-стабілізаторів, які виявляють великий проміжок ліквідус-солідусу в сплаві з титаном. Деякі з цих елементів, таких як залізо, кобальт та хром, як правило, вступають в реакцію з титаном в евтектичній (або в майже евтектичній) фазі, а також зазвичай виявляють твердофазне евтектоїдне розкладання бета-фази на альфа-фазу і додаткову кількість сполуки. Інші з цих елементів, такі як вісмут або мідь, зазвичай вступають в реакцію з титаном, що має бета-фазу рідкого стану, в перитектичній фазі, і так само зазвичай виявляє себе твердофазне евтектоїдне розкладання бета-фази на альфа-фазу і додаткову кількість сполуки. Присутність таких елементів надзвичайно ускладнює досягнення гомогенності сплаву при затвердінні з розплаву. Це призводить, не лише через звичайне розділення при затвердінні, яке викликає мікроріквіацію, але також через відомі недоліки способу плавлення, які викликають розділення бета-стабілізатор - збагачена рідина протягом затвердіння, до утворення зон макроріквіації, які зазвичай називають бета-включеннями.

Інша термофізична несумісність в розплаві не чітко пов'язана з природою основного металу, але замість того, пов'язана з тиглем або середовищем, в якому розплавляють основний метал. Основні метали можуть потребувати застосування особливого матеріалу тиглю або атмосфери плавлення, а деякі легуючі елементи можуть реагувати з цими матеріалом тиглю або атмосферою плавлення, і тому не можуть бути придатними як легуючі елементи для цих особливих основних металів.

Інша термофізична несумісність в розплаві стосується елементів, таких як лужні метали та лужноземельні метали, які мають дуже обмежену розчинність в сплаві основного металу. Їх приклади в титані включають літій та кальцій. Застосовуючи спосіб плавлення, неможливо легко отримати тонкодисперсні вкраплення цих елементів, наприклад бета-кальцій в альфа-титані.

Ці та інші типи термофізичних несумісностей в розплаві призводять до ускладнення та унеможливлення утворення задовільних сплавів цих елементів за традиційною технологією розплавлення. В даному безрозплавному підході їх несприятлива дія виключається.

Сполуку основного металу та легуючу сполуку змішують до утворення однорідної гомогенної суміші сполук, стадія 44. Змішування проводять за традиційними технологіями, які застосовують для змішування порошку для інших застосувань при твердофазному відновленні, або змішуванням парів при парофазному відновленні.

За необхідності, при твердофазному відновленні порошку твердої вихідної сполуки суміш сполук ущільнюють для утворення заготовки, стадія 46. Це ущільнення проводять шляхом холодного або гарячого пресування тонкодиспергованих сполук, але не при такій високій температурі, яка веде до розплавлення сполук. Для об'єднання на протязі деякого часу частинок разом, ущільнена форма може бути спечена в твердому стані. При ущільненні бажано формувати профіль, подібний, але більший за розміром, від готового виробу або проміжного продукту.

Суміш неметалевих вихідних сполук надалі хімічно відновлюють за будь-якою придатною технологією для одержання первинного металевого матеріалу без розплавлення первинного металевого матеріалу, стадія 48. Застосовувані в даній заявці вирази "без розплавлення", "не розплавляючи" та відповідні їм поняття означають, що матеріал не є макроскопічно або об'ємно розплавленим таким чином, що перетворюється в рідину або втрачає свою форму. Може виникати, наприклад, незначне локалізоване плавлення, таке як плавлення елементів з низькою температурою плавлення, які дифузно сплавляються з елементами з більш високою температурою плавлення, останні при цьому не плавляться. Навіть в таких випадках загальна форма матеріалу залишається незмінною.

За одним підходом, названим як твердофазне відновлення, оскільки вихідні неметалеві сполуки беруться в твердій формі, хімічне відновлення може проводитися шляхом електролізу в розплавлених солях. Електроліз в розплавлених солях - відома технологія, яка описана, наприклад в опублікованій [заявці на патент WO 99/64638], розкриття якої повністю включено шляхом посилання. Стисло викладаючи, в електролізі на розплавлених солях суміш неметалевих вихідних сполук занурюють в електролізну ванну електроліту розплавленої солі, такої як хлорид, при температурі, нижчій за температуру плавлення металів, які утворюють неметалеві вихідні сполуки. Суміш неметалевих вихідних сполук відкладається на катоді та аноді електролізної ванни. Зв'язані з металами в неметалевих вихідних сполуках елементи, наприклад кисень в переважному випадку оксиду неметалевої вихідної сполуки, видаляють з суміші хімічним відновленням (тобто, протилежно хімічному окисленню). Для прискорення дифузії кисню або іншого газу з катоду, реакцію проводять при підвищеній температурі. Для того, щоб відновлення неметалевих вихідних сполук проходило краще, ніж інші можливі хімічні реакції, наприклад розкладання розплавленої солі, регулюють катодний потенціал.

Електролітом є сіль, бажано сіль, яка є більш стійкою, ніж аналогічна сіль металів, що очищуються, та надзвичайно стійкою, щоб видалити кисень або інші гази до їх малого вмісту. Переважно обираються хлориди та суміш хлоридів барію, кальцію, цезію, літію, стронцію та ітрію. Для того, щоб неметалеві вихідні сполуки відновились повністю, хімічне відновлення можна проводити до завершення. Хімічне відновлення може також бути

частковим, коли деякі неметалеві вихідних сполуки залишаються.

За іншим підходом, названим як парофазне відновлення, оскільки неметалеві вихідні сполуки беруться як парова або газоподібна фаза, хімічне відновлення може проводитися шляхом відновлення суміші галогенідів основного металу та легуючого елементу, використовуючи рідкий лужний метал або рідкий лужноземельний метал. Наприклад, тетрахлорид титану та хлориди легуючих елементів беруться як гази. Суміш цих газів в відповідних кількостях контактує з розплавленим натрієм таким чином, що металеві галогеніди відновлюються до металеві стадії. Металевий сплав відділяється від натрію. Це відновлення проводять при температурі, нижчій, ніж температура металевого сплаву. Біяльді повно цей підхід описано в [патентах США 5,779,761 та 5,958,106], розкриття яких включено шляхом посилання.

Фізичний стан первинного металевого матеріалу на заключній стадії 48 залежить від фізичного стану суміші неметалевих вихідних сполук на початковій стадії 48. Якщо суміш неметалевих вихідних сполук сипуча, у стані тонкодиспергованих частинок, гранул, кусочків або їм подібних, первинний металевий матеріал також буде в такому ж стані, тільки меншим за розміром та зазвичай дещо пористим. Якщо суміш неметалевих вихідних сполук є спресованою масою тонкодиспергованих частинок, порошку, гранул, кусочків та їм подібних, то кінцевий фізичний стан первинного металевого матеріалу являє собою стан злегка пористої металеві губки 60, як показано на Фіг.3. Зовнішні розміри металеві губки менші ніж розміри спресованої маси неметалеві вихідної сполуки, завдяки видаленню кисню та/або інших складових елементів на стадії відновлення 48. Якщо сумішшю неметалевих вихідних сполук є пар, то кінцевий фізичний стан первинного матеріалу є дрібний порошок, який надалі обробляють.

Деякі компоненти, названі "присадні компоненти", можуть ускладнено вводитись в сплав. Наприклад, придатні неметалеві вихідні сполуки компонентів можуть бути недоступними або доступні неметалеві вихідні сполуки присадних компонентів не можуть бути легко відновлені за способом або при температурі, сумісній з хімічним відновленням інших неметалевих вихідних сполук. Може бути необхідним, щоб такі присадні компоненти в кінцевому рахунку знаходились в сплаві як твердорозчинні елементи, як сполуки, утворені в результаті реакції з іншими компонентами сплаву, або як вже прореаговані, в основному інертні сполуки, що диспергували в сплав. Ці присадні компоненти або їх вихідні сполуки надалі можуть вводитись з газової, рідкої або твердої фази, наскільки це відповідає потребі, використовуючи один з чотирьох підходів, описаних нижче або інші діючі підходи.

За першим підходом, присадні компоненти подають як елементи чи як сполуки та змішують з вихідними сполуками попередньо або одночасно зі стадією хімічного відновлення. Суміш вихідних сполук та присадних компонентів піддають хімічному відновленню стадії 48, але фактично віднов-

люються лише вихідні сполуки, а присадні компоненти не відновлюються.

За другим підходом, присадні компоненти подають в стані твердих частинок, але не піддають хімічному відновленню, використовуюваному для основного металу. Натомість, їх змішують з первинним металевим матеріалом, який одержують на стадії хімічного відновлення, але після завершення стадії хімічного відновлення 48. Цей підхід є особливо ефективним у випадку, коли стадію хімічного відновлення проводять з рухомих порошком вихідної сполуки, але також можуть проводити, використовуючи попередньо ущільнену масу вихідних сполук, в результаті якої утворюється губчаста маса первинного металевого матеріалу. Присадні компоненти прилипають до поверхні порошку або до поверхні і в пори губчастої маси. Тверді частинки за потребою можуть з рухомих взаємодіяти на одній або на декількох стадіях, якщо вони є вихідними речовинами для присадного компонента.

За третім підходом, вихідна сполука спочатку виготовляється як порошкоподібна фракція, або як губчатий матеріал, шляхом ущільнення вихідної сполуки металевих елементів. Частинки або губка потім хімічно відновлюються. Після того присадний компонент виробляється на поверхнях (зовнішній і внутрішній, якщо частинки подібні губці) частинок, або на зовнішній і внутрішній поверхнях губчастої структури із газоподібної фази. За однією з методик газоподібна вихідна сполука або елементарна форма (наприклад метан, азот, бор) протікає по поверхні частинок або губки, для того щоб осадити сполуку або елемент газу на поверхні. Створений на поверхнях матеріал може, за необхідністю, реагувати в один або більше етапів, в залежності від кількості сполук, що містять присадний компонент. Наприклад, бор подається на поверхню титана протіканням борана над поверхнею, і в наступній обробці осаджений бор вступає в реакцію для формування дібориду титану. Газ, що переносить необхідний компонент, може подаватися будь-яким здійсненим способом, наприклад у формі масово виробленого газу або шляхом генерування газу випаровуванням електронним пучком кераміки чи металу, або використовуючи плазму.

Четвертий підхід подібний до третього, за винятком того, що присадний компонент осаджується не з газової, а з рідкої фази. Вихідна сполука спочатку виготовляється як порошкоподібна фракція, або як губчатий матеріал шляхом ущільнення вихідної сполуки металевих елементів. Частинки або губка потім хімічно відновлюються. Після того присадний компонент виробляється на поверхнях (зовнішній і внутрішній, якщо частинки подібні губці) частинок, або на зовнішній і внутрішній поверхнях губчастої структури із рідини. За однією з методик мікрочастинка або губка занурюються у рідкий розчин вихідної сполуки присадного компонента для покриття поверхнь частинок або губки. Вихідна сполука присадного компонента вразі хімічно реагує, для того щоб залишити присадний компонент на поверхнях частинок або губчастої фракції. Наприклад, лантан може бути введений у

титановий сплав покриттям поверхонь відновлених частинок або губки (одержаних із вихідних сполук) хлоридом лантану. Частинки або губка з покриттям після того нагрівають та/або піддають вакуумуванню для видалення хлору, залишаючи лантан на поверхнях частинок або губчастої фракції. За необхідністю покриті лантаном частинки чи губка можуть бути окислені для формування тонкої дисперсії оксиду лантану, використовуючи кисень із навколишнього середовища чи з розчину металу, або покриті лантаном частинки чи губка можуть вступати в реакцію з іншим елементом, наприклад сіркою. В іншому підході компонент електрохімічно плакують на частинки чи губку. Ще в одному підході, частинки або губка занурюються у ванну, що містить присадний компонент, який виділяється з матеріалу самої ванни, та розчинник або носій випаровуються, залишаючи покриття на поверхні частинок або губки.

Не дивлячись на технічні прийоми відновлення на стадії 48 і введення присадного компонента, в результаті одержується суміш, що містить сплавлений склад. Способи введення до речовин присадних компонентів можуть здійснюватись перед відновленням компонента основного металу чи до вже відновленого матеріалу. В деяких випадках металевий сплав може бути сипучими частинками, або в інших - губчастоподібною структурою. Губчастоподібна структура отримується після відновлення у твердій фазі, якщо вихідні сполуки були спочатку разом ущільнені до початку моменту хімічного відновлення. Вихідні сполуки можуть бути спресовані для формування спресованої маси, що має розміри, більші ніж необхідні розміри готового металевого виробу.

Хімічний склад первинного металевого сплаву визначається видами і кількістю металів у суміші неметалевих вихідних сполук, яка одержується на стадіях 40 і 42, та присадними компонентами, що вводяться в технологічний процес. Відносні пропорції металевих елементів визначаються їх відповідними відношеннями у суміші на стадії 44 (не відповідними відношеннями сполук, а відповідними відношеннями металевих елементів). У більш цікавому випадку при виробленні первинного титанового сплаву, первинний металевий сплав містить більше титану ніж будь-якого іншого елемента в якості основного металу. Інші метали, що мають інтерес, включають алюміній, залізо, кобальт, залізо-нікель, залізо-нікель-кобальт і магній.

Первинні металеві сплави зазвичай мають стан, що не є структурно придатним для багатьох застосувань. Тому бажано, щоб первинні металеві сплави надалі зміцнювались для одержання зміцненого металевого виробу без розплавлення первинного металевого сплаву і без розплавлення зміцненого металевого виробу, стадія 50. Зміцнення усуває пористість первинного металевого сплаву, необхідно збільшуючи відносну щільність до 100 або майже процентів. Може застосовуватись будь-який придатний тип зміцнення. Бажано, щоб зміцнення виконувалось без кріпителя (органічний та неорганічний матеріал), який, змішуючись з порошком, стає здатним поєднувати частинки порошку між собою протягом процесу

зміцнювання. Кріпитель може залишити небажані залишки у кінцевій структурі, і тому його використання краще виключити.

Бажано, щоб зміцнення 50 проводилось шляхом гарячого ізостатичного пресування первинного металевого сплаву при відповідних режимах температури і тиску, але при температурі, меншій ніж температури плавлення первинного металевого сплаву та зміцненого металевого виробу (чиї температури плавлення зазвичай однакові або дуже близькі). Можуть також використовуватись пресування, спікання в твердому стані, та пресування в оболонці, особливо коли первинний металевий сплав має стан порошку. Зміцнення зменшує зовнішні розміри маси первинного металевого сплаву, але таке зменшення в розмірах, завдяки досвіду, є прогнозованим для конкретних сполук. Процес зміцнення 50 може також використовуватись для досягнення подальшого сплавлення металевого виробу. Наприклад, гаряче ізостатичне пресування може здійснюватись не у розрядженому середовищі, а таким чином, що присутні залишковий кисень та азот, або можна ввести в оболонку газ, що містить вуглець. При нагріванні в процесі гарячого ізостатичного пресування залишковий кисень, азот та/або вуглець дифузує всередину та сплавляється з титановим сплавом.

Зміцнений металевий виріб, який показано на Fig.1, може використовуватись у стані одразу після зміцнення. Або, в деяких випадках зміцнений металевий виріб, при необхідності, надалі може оброблятися, стадія 52. Наступна обробка може включати формування за будь-яким діючим способом металевого формування, таким як кування, екструзія, прокатка та їм подібні. Деякі металеві композиції піддаються таким операціям формування, а інші - ні. Зміцнений металевий виріб можуть крім того, або замість того, надалі обробляти за іншими традиційними технологіями обробки металів на стадії 52. Така наступна обробка може включати, наприклад, термообробку, нанесення покриття, механічну обробку та їм подібні.

Металевий матеріал ніколи не нагрівають вище його температури плавлення. Крім того, його можуть витримувати нижче специфічних температур, які самі по собі нижчі температури плавлення. Наприклад, коли альфа-бета-титановий сплав нагрівають вище температури перетворення в бета-фазу, утворюється бета-фаза. Бета-фаза перетворюється в альфа-фазу, коли сплав охолоджують до температури перетворення в бета-фазу. Для деяких застосувань бажано, щоб металевий сплав не нагрівали до температури, вищої ніж температура перетворення в бета-фазу. В цьому випадку необхідно, щоб губка сплаву або інша металева структура не нагрівались вище температури перетворення в бета-фазу на будь-якій стадії обробки. В результаті одержують тонку мікроструктуру, в якій відсутні колонії альфа-фаз та яку багато легше зробити надпластичною, ніж грубу мікроструктуру. Оскільки при цій обробці одержують частинки мілких розмірів, досягнення тонкої структури в готовому виробі потребує менших затрат, що призводить до зменшення вартості продукту. Наступні виробничі операції спрощують-



ся завдяки зниженій напрузі пластичної течії матеріалу, настільки низькій, що можуть застосовуватись недороге пресування куванням або інша механічна обробка, і механічне обладнання зношується менше.

В інших випадках, таких як деякі деталі корпусу літака та конструкції, бажано нагріти сплав вище температури перетворення в бета-фазу і в інтервалі бета-фази таким чином, що утворюється бета-фаза і покращується міцність готового виробу. В цьому випадку металевий сплав при обробці можуть нагрівати до температури вище температури перетворення в бета-фазу, але в будь-якому випадку не вище температури розплавлення сплаву. Коли виріб, нагрітий вище температури перетворення в бета-фазу, охолоджують знову до температури нижче температури перетворення в бета-фазу, утворюються мілка колоніальна структура, яка може ускладнити ультразвукове дослідження виробу. В цьому випадку бажано, щоб виріб виготовляли та досліджували ультразвуком за низьких температур без нагрівання до температур вище температури перетворення в бета-фазу, коли колонії не утворюються. Після завершення ультразвукового дослідження на наявність неоднорідностей у виробі, його можна потім нагріти до температури вище температури перетворення в бета-фазу та охолодити. Готовий виріб є менш контрольованим, ніж виріб, який не нагрівали вище температури перетворення в бета-фазу, але відсутність неоднорідностей встановлена до того.

Тип мікроструктури, морфологія і розмір виробу визначаються початковими матеріалами та технологією обробки. При використанні технології відновлення у твердій фазі, зерна виготовлених при цьому підході виробів в основному відповідають будові і розміру частинок порошку початкового матеріалу. Таким чином, розмір вихідної частинки в 5 мікрон забезпечує утворення кінцевого розміру зерна порядку близько 5 мікрон. Для більшості застосувань бажано, щоб розмір зерна був приблизно меншим ніж 10 мікрон, хоча розмір зерна може бути 100 мікрон і більше. Як розглянуто вище, даний підхід, який застосовується до титанових сплавів, виключає утворення крупних колоніальних альфа-структур в результаті перетворення крупних бета-зерен, які за традиційною технологією

розплавлення утворюються при охолодженні розплаву в бета-області фазової діаграми. За даним підходом метал не розплавлюють та не охолоджують з розплаву в бета-області, таким чином крупні бета-зерна не утворюються. Бета-зерна можуть утворюватися при відповідній обробці, описаній вище, але вони утворюються при температурах, нижчих ніж температура плавлення, і тому вони більш мілкі, ніж бета-зерна, утворені в результаті охолодження з розплаву за традиційною технологією. За традиційною технологією розплавлення відповідну обробку металів здійснюють для руйнування та глобалізації крупних альфа-структур, зв'язаних з колоніальною структурою. За даним підходом така обробка не потребується, оскільки утворені структури є мілкими та не містять альфа-пластин.

Даний підхід стосується обробки суміші неметалевих вихідних сполук з одержанням готової металевої структури, причому без нагрівання металу готової металевої структури вище його температури плавлення. В результаті, спосіб виключає витрати, пов'язані з операціями розплавлення, такими як витрати на контролювання атмосфери та вакуумну піч у випадку титанових сплавів. Не знайдені пов'язані з плавленням мікроструктури, типові крупнозернисті структури та неоднорідності лиття. Без таких неоднорідностей вироби можуть виготовлятися легші за вагою, оскільки додатковий матеріал, введений для компенсації неоднорідностей, може бути видалений. Більша впевненість у відсутності неоднорідностей у виробі, досягнута при кращому контролюванні, розглянутому вище, також призводить до зменшення додаткового матеріалу, який би мав бути присутнім в інших випадках. У випадку чутливих титанових сплавів частка альфа утворень також зменшується або зникає, завдяки відновному середовищу. Покращуються механічні властивості, такі як статична й утомна міцності.

Не зважаючи на те, що переважне втілення винаходу детально було описане з метою ілюстрації, можуть здійснюватися різні варіанти та удосконалення, не відступаючи від суті та об'єму винаходу. Таким чином, не виходячи за рамки патентної формули, область застосування винаходу не обмежено.

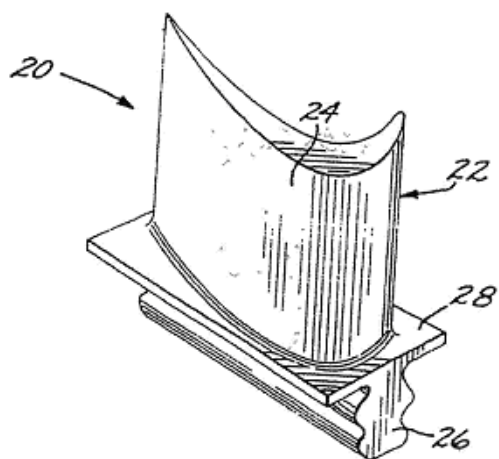


Fig. 1

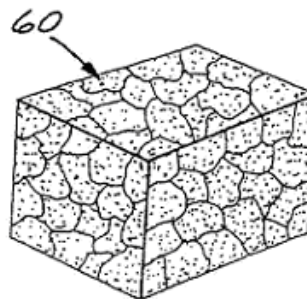


Fig. 2

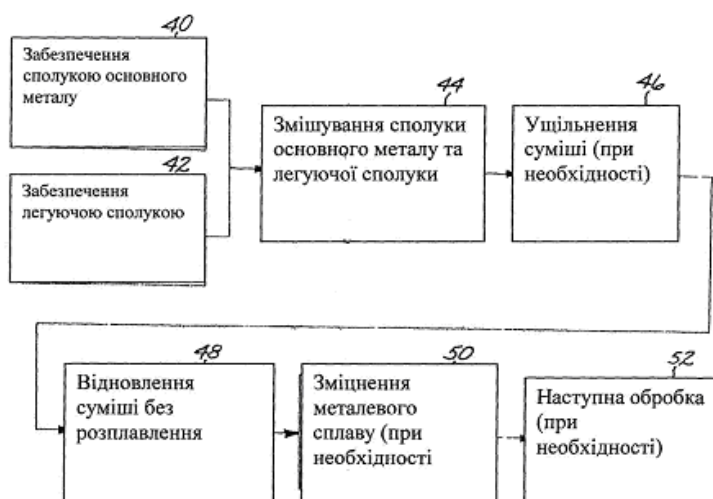


Fig. 3