



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58637 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C22C 1/03 (2011.01)
C22B 23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПЛАВ ЛІГАТУРА НІКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ

1

2

(21) u201008325
(22) 05.07.2010
(24) 26.04.2011
(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.
(72) ГЛОТКА ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ, КО-
ВАЛЬ АНАТОЛІЙ ДАНИЛОВИЧ
(73) ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
(57) Сплав лігатура нікель-вольфрам, що містить
вольфрам, нікель, залізо, сірку, фосфор, який **від-
різняється** тим, що додатково містить вуглець,
молібден, олово та арсен при наступному співвід-
ношенні, мас. %:

вольфрам	30-70
залізо	2,5-5
кремній	0,01-0,2
вуглець	0,001-0,01
сірка	0,001-0,003
фосфор	0,001-0,005
молібден	0,001-0,01
олово	0,001-0,002
арсен	0,0001-0,001
нікель	решта.

Корисна модель відноситься до галузі металу-
ргії, зокрема, до розробки лігатур для легування
ливарних жароміцних нікелевих сплавів до назем-
них енергетичних та газоперекачувальних устано-
вок (ГТУ).

Відомий сплав ферровольфрам марки ФВ80(а)
[Ферровольфрам, Технические требования и ус-
ловия поставки: ГОСТ 17293-93 - ГОСТ 17293-93 -
[Дата введения 1995-07-01]. - М: Госстандарт Рос-
сии, 1995. - 12с. ~ (Межгосударственный стан-
дарт)], взятий за аналог, що містить компоненти,
мас. %:

Вольфрам	Не менше 80
Молібден	Не більше 6,0
Марганець	Не більше 0,2
Кремній	Не більше 0,8
Вуглець	Не більше 0,1
Фосфор	Не більше 0,03
Сірка	Не більше 0,02
Мідь	Не більше 0,01
Олово	Не більше 0,04
Алюміній	Не більше 3,0
Арсен	Не більше 0,04
Свинець	Не більше 0,01
Вісмут	Не більше 0,01
Стибій	Не більше 0,01
Залізо	Решта

Істотним недоліком цього сплаву є те, що він
має в своєму складі значну кількість заліза, яке не
допускається в сплавах на нікелевій основі, за

рахунок зниження високотемпературних показни-
ків механічних властивостей.

Для легування ливарних жароміцних сплавів
на нікелевій основі використовують чистий вольф-
рам, який за своєю коштовністю та засвоєнням
рідким металом суттєво поступається лігатурам.

Найбільш близьким аналогом, взятим за про-
тотип, є сплав марки НВ-4 [Гранкин С.С. Исследо-
вание градиента температуры на фронте кристал-
лизации монокристаллов Ni-W-сплавов / С.С.
Гранкин, В.Я. Свердлов // Вопросы атомной науки
и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы,
сверхпроводники.-2008.- №1.-С. 162-165.], який
має наступний склад, мас. %:

Нікель	Решта
Вольфрам	32-36
Залізо	Не більше 1,0
Кремній	Не більше 0,4
Фосфор	Не більше 0,015
Сірка	Не більше 0,015

До недоліків даного сплаву треба віднести те,
що він має високу вартість за рахунок використан-
ня чистих елементів для виплавляння та викорис-
товується для виготовлення монокристалічних
затравок в технології монокристалічного литва
лопаток ГТУ.

Крім того, сплав містить занижену кількість во-
льфраму, що не дає змогу використовувати його в
повній мірі, як лігатуру для легування сплавів на

(13) U
(11) 58637
(19) UA

нікелевій основі для отримання довготривалих властивостей.

В основу корисної моделі поставлено завдання розробки сплаву нікель-вольфрамової лігатури, яка має підвищену кількість вольфраму, гарно засвоюється рідким металом, що дає змогу отримати сплави з меншими витратами на легуючі елементи та не має значну кількість шкідливих елементів в порівнянні зі сплавом-прототипом, має невеликі втрати на угар і значно меншу вартість та дає змогу отримати механічні властивості (міцність, твердість, пластичність та довготривалу міцність) сплаву, витопленого з використанням лігатури, що пропонується, на встановленому технічними умовами рівні, в порівнянні зі сплавом-прототипом.

Поставлене завдання досягається тим, що сплав лігатура нікель-вольфрам, що містить вольфрам, нікель, залізо, сірку, фосфор, якій відрізняється тим, що додатково містить вуглець, молібден, олово та арсен при наступному співвідношенні, мас. %:

Вольфрам	30-70
Залізо	2,5-5
Кремній	0,01-0,2
Вуглець	0,001-0,01
Сірка	0,001-0,003
Фосфор	0,001-0,005
Молібден	0,001-0,01
Олово	0,001-0,002
Арсен	0,0001-0,001
Нікель	Решта

Саме сукупність цих компонентів та їх співвідношення забезпечують досягнення нового технічного результату - отримання нікель-вольфрамової лігатури, яка має підвищену кількість вольфраму при добрій засвоюємості сплавом, незначну кількість шкідливих елементів та меншу вартість при використанні, як «постачальника» вольфраму важкотопкий вольфрамовий брутхт, в порівнянні зі сплавом-прототипом.

Досягається це тим, що для виплавляння використовується катодний нікель та важкотопкий вольфрамовий брутхт системи W-Ni-Fe з наступним співвідношенням компонентів 90-7-3% (мас.) відповідно [Глотка О.А. Дослідження важкотопкого брутхту, що містить вольфрам /О.А.Глотка. А.Д. Коваль, Л.П.Степанова // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні - 2007.- №1. - С 17 - 20].

При знаходженні кількості вольфраму на нижньому рівні (30%мас.) сплав має структуру твердого розчину на основі нікелю. Температура плавлення знаходиться на рівні 1510°C, це забезпечує мінімальні витрати енергії на розтоплення 1 кг лігатури - 1092949 Дж/кг та призводить до рівномірності розподілу вольфраму по зливку лігатури (по вертикальній осі зливку кількість вольфраму змінюється в межах 2% мас, а по горизонтальній вісі в межах 0,9% мас). Величина угару при цьому знаходиться на рівні 1%, що значно знижує втрати вольфраму при витопленні лігатури. Засвоєння вольфраму з лігатури 30% мас. вольфраму в жароміцному стопі на нікелевій основі становить 95,64%. Зниження концентрації вольфраму нижче

30% мас призводить до перевитрат лігатури та автоматичного збільшення кількості заліза.

Збільшення легування вольфрамом до меж 70% (мас) призведе до зміни структури на твердий розчин на основі нікелю, твердий розчин на основі вольфраму та вкрапленнями інтерметаліду Ni₄W. Втрати на угар в лігатурі складають 6,1%, а втрати на розтоплення лігатури - 1794690 Дж/кг, що дозволяє отримати сплав з мінімальними втратами вольфраму та знизити його коштовність. Підвищення вольфраму до рівня 90% мас. викликає зростання температури плавлення до рівня 3200°C та зростання витрат енергії на розтоплення до 2091827 Дж/кг, це викликає зниження рівномірності розподілу вольфраму по виливниці та анізотропії властивостей сплаву, що витоплюється.

Межі вмісту заліза в лігатурі, що заявляється, є залежними від кількості важкотопкого вольфрамового брутхту, що вводиться в лігатуру, і коливаються від 2,5 до 5% мас.

Нижня межа вмісту заліза притаманна лігатурі з 30% мас. вольфраму, і є мінімально можливою для отримання оптимального вмісту вольфраму. Зниження заліза автоматично викликає зниження вольфраму, що призводить до збільшення витрат лігатури та зростанню кількості заліза в сплаві, а це призводить до зниження довготривалої міцності жароміцного корозійностійкого сплаву.

Верхня межа нікелю (5% мас.) відповідає лігатурі з 70% мас. вольфраму і є максимально можливім вмістом при отриманні лігатури з використанням важкотопкого вольфрамового брутхту, яка не знижує довготривалу міцність сплаву. Збільшення важкотопкого вольфрамового брутхту в лігатурі 90% мас. вольфраму призведе до зростання концентрації заліза в жароміцному сплаві, а як наслідок до зниження довготривалої міцності.

Рівень молібдену коливається від 0,001% до 0,01% мас, що призводить до появи невеликої кількості карбідів, які мають підвищені температури коагуляції та сфероїдизації і призводять до підвищення міцності та твердості жароміцного корозійностійкого сплаву ЗМІ-ЗУ.

Присутність вуглецю в лігатурі призводить до появи спеціальних карбідів, які при витопленні жароміцного сплаву на нікелевій основі переходять в його структуру та розташовуються по границям і в тілі зерна, що призводить до покращення високотемпературних властивостей сплаву.

Зменшення кількості домішок (сірки, фосфору, олова, кремнію і арсену) в першу чергу залежить від використання чистих шихтових елементів, а не спеціальними видами переплаву лігатури. При використанні технічно чистого заліза основним постачальником шкідливих домішок є важкотопкий вольфрамовий брутхт. В свою чергу зниження домішок призводить до підвищення чистоти, покращення мікроструктури стопу і зростанню експлуатаційних властивостей (надійності, безвідмовності, довготривалої міцності) сплавів, що витоплюються з використанням лігатур, що патентуються.

У результаті розширеного пошуку по патентній і науково-технічній літературі по відповідних рубриках МІЖ й УДК сукупність істотних ознак, цілком

або частково збіжних з тою, що пропонується І, що дозволяє вирішувати поставлену винахідницьку задачу, не була виявлена в жодному технічному рішенні, отже, запропонована корисна модель відповідає критерію «новизна».

З відомого рівню техніки сукупність Істотних ознак даного технічного рішення з очевидністю не впливає. Сукупність ознак, які характеризують відоме рішення не забезпечують досягнення нових властивостей і лише наявність вказаних відрізняючих ознак дозволяє отримати новий технічний результат. Отже запропонована корисна модель відповідає критерію «винахідницький рівень».

Для експериментальної перевірки було виплавлено жароміцний корозійностійкий ливарний сплав на нікелевій основі ЗМІ-ЗУ (ХН64ВМКЮТЛ) з використанням запропонованої лігатури, згідно ТУ 481.981.6.00009, який пройшов термічну обробку рекомендовану кафедрою «Фізичного матеріалознавства» Запорізького національного технічного університету.

Такий вибір був заснований на тому, що саме жароміцні корозійностійкі сплави на нікелевій основі є чутливими до наявності в хімічному складі

заліза, яке призводить до короткочасного виходу з ладу деталі та знижує високотемпературні і довготривалі властивості.

Виплавляння експериментальної лігатури проводилося в індукційній печі при нагріванні сплаву до розтоплення та повільного охолодження на повітрі в олундовому тиглі.

Хімічний склад лігатур, що представлені в таблиці 1, містять компоненти в кількості, відповідно: нижній границі, що заявляється, відповідає сплав №2; верхній границі, що заявляється, відповідає сплав №4; оптимальному складу сплаву, що заявляється, відповідає сплав №3; нижче за нижню границю, що заявляється, відповідає сплав №1; вище за верхню границю, що заявляється, відповідає сплав №5.

Хімічний склад витоплених з використанням відповідних лігатур, жароміцних сплавів ЗМІ-ЗУ наведений у таблиці 2. Номера сплавів відповідають номерам лігатур з використанням яких було їх витоплено.

Результати порівняльних механічних властивостей зразків зі експериментальних сплавів наведено в таблиці 3.

Таблиця 1

Хімічний склад запропонованих лігатур

№	Сплав	Вміст легуючих елементів %, за масою									
		W	Fe	Ni	C	S	P	Mo	Sn	As	Si
Прототип		32-36	<1,0	Решта	-	<0,015	<0,015	-	-	-	<0,4
1	Запропонований	10	1,8	Решта	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,001	<0,01
2		30	2,5	Решта	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,001	<0,01
3		50	4,3	Решта	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,001	<0,01
4		70	5,0	Решта	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,001	<0,01
5		90	5,9	Решта	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,001	<0,01

Таблиця 2

Хімічний склад сплавів витоплених з використанням відповідних лігатур

№	Сплав	Вміст легуючих елементів %, за масою							
		A1	Ti	W	Mo	Cr	Co	Fe	Ni
	Прототип	3,5	5,1	7,2	0,95	13,28	5,8	<1,5	Основа
1	Запропонований	2,9	4,6	8,4	0,58	13,52	5,8	1,58	Основа
2		4,0	4,5	6,5	0,9	12,55	5,05	1,2	Основа
3		3,7	5,1	7,2	0,89	13,25	4,78	1,12	Основа
4		3,2	4,7	8,4	0,67	12,75	4,45	0,97	Основа
5		3,8	5,4	8,25	1,17	12,8	4,8	1,62	Основа

Результати порівняльних механічних випробувань зразків із жароміцного сплаву ЗМІ-ЗУ витопленого з використанням запропонованих лігатур

Таблиця 3

	Сплав	Т _{випр.} , °С	Механічні властивості					
			σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ , %	ψ , %	Довготривала міцність, МПа (t=800°С)	
							σ , МПа	τ , годин
Прототип		20	≥ 834	≥ 716	≥ 3	≥ 5,91		
1	Запропонований		979±32	814±78	8,86±1,12	15,17±1,25		
2			973±34	845±85	8,43±0,71	14,26±1,14		
3			985±24	824±57	7,24±1,25	12,7±1,79		
4			992±27	858±65	7,1±1,47	13,53±2,13		
5			987±41	862±48	7,82±1,87	15,12±1,58		
Прототип		800	≥ 784	≥ 686	≥ 3	≥ 6,84	410	490±34
1	Запропонований		812±43	796±24	10±1,3	14±2,1	410	358±47
2			894±54	865±38	11±1,1	17,23±1,5	410	476±52
3			886±49	854±32	12±2	18,4±1,9	410	486±62
4			892±51	862±41	11±2,3	16,8±1,7	410	483±48
5			854±39	828±48	10±2,4	15±2,3	410	337±53

Аналіз результатів хімічного складу витоплених сплавів з використанням запропонованих лігатур та механічних властивостей дає змогу говорити, що оптимальний склад лігатур відповідає сплавам «2», «3» та «4». При зниженні вмісту елементів нижче за рівень, що заявляється, при витопленні сплаву необхідно вводити значно більшу кількість лігатури, що веде до збільшення коштовності сплаву та збільшення кількості заліза, що негативно впливає на довготривалі властивості.

При збільшенні вмісту елементів вище за рівень, що заявляється, при витопленні сплаву необхідно вводити меншу кількість лігатури, але при цьому погіршується розчинення легуючих елементів, що призводить до збільшення анізотропії властивостей. Окрім цього кількість заліза зростає, що призводить до зниження високотемпературних властивостей сплаву.

Таким чином, в результаті комплексних досліджень запропонований сплав лігатура залізо-вольфрам, що заявляється, має меншу вартість, ніж сплав аналог ФВ 80 та чистий вольфрам, який використовують для легування жароміцних сплавів, за рахунок використання важкотопкого вольфрамового брухту. Очікуваний економічний ефект, який буде отриманий за рахунок зниження сумарної вартості легуючих компонентів, що міститься в 1 тонні сталі, складе 6600 гривень (в цінах на 2009 рік).

Запропонована корисна модель була апробована у лабораторіях Запорізького національного технічного університету. Отже запропонована корисна модель відповідає критерію «Промислова придатність». Це підтверджується прикладом його конкретного здійснення.