



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-2-71-75>
УДК 621.74; 621.792; 621.88

Поступила 02.04.2025
Received 02.04.2025

ПЛАВКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ, ТУГОПЛАВКИХ СПЛАВОВ В ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ В УСЛОВИЯХ ГАЗО-ВАКУУМНОЙ СРЕДЫ

В. А. КАЛИНИЧЕНКО, Л. П. ДОЛГИЙ, С. В. МАРЦЕВА, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: kvlad@bntu.by
А. В. КАЛИНИЧЕНКО, Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск, Беларусь, пр. Дзержинского, 83

Рассмотрены преимущества индукционной плавки в среде вакуума, обеспечивающие получение высоколегированных сплавов на основе тугоплавких компонентов, свободных от вредных примесей, с заданными свойствами. Проанализированы процессы, происходящие в сплавах при плавке, выдержке и разливке. Получаемые сплавы планируется использовать в качестве защитных покрытий композиционных материалов. К числу указанных сплавов относятся тугоплавкие износостойкие сплавы, например, системы $Cu-Ti$ и высокоэнтропийные сплавы, представляющие собой композиции, содержащие от 5 до 13 элементов с примерно равными концентрациями. Представлены структура получаемого материала и распределение элементов по сечению слитка.

Ключевые слова. Индукционная плавка, футеровка, дегазация, рафинирование, композиционные материалы, сложнолегированные тугоплавкие сплавы, высокоэнтропийные сплавы.

Для цитирования. Калинченко, В. А. Плавка многокомпонентных, тугоплавких сплавов в индукционной печи в условиях газо-вакуумной среды / В. А. Калинченко, Л. П. Долгий, С. В. Марцева, А. В. Калинченко // Литье и металлургия. 2025. № 2. С. 71–75. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-2-71-75>.

MELTING OF MULTICOMPONENT, REFRactory ALLOYS IN AN INDUCTION FURNACE UNDER GAS-VACUUM CONDITIONS

U. A. KALINICHENKO, L. P. DOLGIY, S. V. MARTSEVA, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosty ave. E-mail: kvlad@bntu.by
A. V. KALINICHENKO, Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus, 83, Dzerzhinskogo ave.

The paper considers the advantages of induction melting in a vacuum environment, ensuring the production of high-alloy alloys based on refractory components, free from harmful impurities with specified properties. The processes occurring in alloys during melting, holding and pouring are considered. The resulting alloys are primarily planned to be used as protective coatings for composite materials. These alloys include refractory wear-resistant alloys, such as the $Cu-Ti$ system and high-entropy alloys, which are compositions containing from 5 to 13 elements with approximately equal concentrations. The structure of the resulting material and the distribution of elements over the ingot cross-section are presented.

Keywords. Induction melting, lining, degassing, refining, composite materials, complex-alloyed refractory alloys, high-entropy alloys.

For citation. Kalinichenko U.A., Dolgiy L.P., Martseva S.V., Kalinichenko A.V. Melting of multicomponent, refractory alloys in an induction furnace under gas-vacuum conditions. Foundry production and metallurgy, 2025, no. 2, pp. 71–75. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-2-71-75>.

Основная часть

В технике используется широкая номенклатура литых композиционных материалов. Однако не все из них должны обладать равномерными свойствами по всему объему отливки, что, как правило, связано со спецификой их эксплуатации. Наибольшее воздействие отрицательных факторов принимает та часть композиционного материала, которая вступает во взаимодействие с окружающей средой или контртелом. Как результат, для повышения функциональных свойств поверхности данного типа материалов могут быть применены покрытия на основе таких материалов, как высокоэнтропийные сплавы и тугоплавкие износостойкие сплавы. Для их получения рационально использовать процесс выплавки в вакуумных печах.

Общим преимуществом плавки в вакуумных печах является пониженное содержание газов и неметаллических включений в получаемом металле. В вакуумных индукционных печах обычно используется средний вакуум от 0,015 Па. Известно, что при плавке в вакууме ряд физико-химических процессов имеет специфические особенности, а именно: интенсивно выделяются растворенные газы из расплавленного металла, заметно испаряются как основные компоненты сплава, так и их примеси с высокой упругостью пара [1].

Ниже рассмотрим основные физико-химические процессы, протекающие в жидком расплаве при плавке в вакууме.

Дегазация металла от водорода и азота. Например, для получения содержания водорода в металле 1 см³/100 г достаточно, чтобы остаточное давление при 1600 °С составляло около 133,5 Па [2]. Азот имеет более низкий коэффициент диффузии, чем водород, в результате чего он удаляется при вакуумной плавке значительно труднее. Одновременное рафинирующее действие вакуумирования на расплав основано на том, что при понижении давления водород по закону термодинамики активно выделяется из него. А поскольку в жидком расплаве водород адсорбирован на неметаллических включениях, то он либо увлекает их на поверхность, либо частицы, если они имеют высокую плотность, оседают на дно.

Испарение компонентов жидкого металла зависит как от упругости пара и скорости испарения при данных значениях температуры, так и от давления газовой фазы над расплавом. Наиболее высокой упругостью пара в условиях плавки в вакууме обладают такие основные компоненты, как марганец и в меньшей степени хром и кремний. Из примесей известных металлов наиболее благоприятные условия для удаления испарением имеют олово и медь. Заметные потери хрома путем испарения наблюдаются при повышенном его содержании. Молибден и вольфрам не испаряются в жидкой стали. Потери этих элементов могут иметь место при повышенном содержании в стали кислорода, при этом оксиды молибдена и вольфрама весьма летучи. Такие элементы, как титан и алюминий, также испаряются при вакуумной плавке, но весьма легко окисляются и всплывают на поверхность ванны [3].

Наиболее благоприятные условия для раскисления металла в вакууме создаются в том случае, когда продукты раскисления образуются в виде газа, который непрерывно удаляется из объема печи, например, при раскислении углеродом. Однако в действительности раскислительная способность углерода резко падает даже при снижении давления до 0,01 Па. Объясняется это тем, что в газовых пузырьках монооксида углерода, которые образуются на шероховатых поверхностях футеровки, гораздо более высокое парциальное давление, чем в расплаве. В результате этого затрудняется агрегация монооксида углерода.

Восстановление и удаление неметаллических включений. Термодинамические расчеты показывают [4], что в условиях вакуума углерод, находящийся в расплаве, способен восстанавливать марганец и хром из соответствующих оксидов (MnO и Cr₂O₃) и в меньшей степени кремний из SiO₂. При этом уменьшается количество крупных неметаллических включений. Для возможности восстановления тугоплавких оксидов таких элементов, как титан, алюминий, бор и селен, плавку ведут при повышенной температуре. Уменьшение количества неметаллических включений объясняется не только более успешным восстановлением и более интенсивным всплытием их вместе с пузырьками газа монооксида углерода, но и самостоятельно в результате снижения вязкости металла и его перемешивания.

Необходимо учитывать тот факт, что в условиях вакуумной плавки металла происходит разрушение футеровки в результате механического воздействия жидкого металла и повышенной диссоциации в вакууме некоторых компонентов, а также восстановление отдельных компонентов футеровки при химическом взаимодействии с элементами, находящимися в составе металла.

Исходя из вышеуказанных предпосылок, было решено изучить возможность выплавки высоколегированных сплавов на основе тугоплавких компонентов с целью получения материалов со специальными свойствами для дальнейшего их использования в качестве покрытий изделий из металлических композиционных материалов. Для исследований использовали вакуумную индукционную плавильную установку фирмы Zhengzhou Brother Furnace Co, Ltd (рис. 1).

Одним из типов сплавов, пригодных для создания специальных покрытий, улучшающих эксплуатационные свойства композиционных материалов, являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Данный класс материалов представляют собой сплавы, содержащие обычно от 5 до 13 элементов с примерно равными концентрациями от 5 до 35 ат. %. Однако более поздние исследования показали, что это определение можно расширить. Предполагается, что только сплавы, образующие твердый раствор с незначительным влиянием интерметалличидных фаз, следует считать настоящими ВЭС, поскольку образование упорядоченных фаз уменьшает энтропию системы [5].



Рис. 1. Вакуумная индукционная плавильная установка Zhengzhou Brother Furnace Co., Ltd.

В большинстве случаев ВЭС получают плавлением материалов с последующей их кристаллизацией в вакууме с применением индукционного нагрева [6–8]. При этом с целью повышения степени однородности отливок их переплавляют несколько раз. Слитки, полученные в вакуумной печи, деформируют прокаткой, после чего они готовы для наплавки на композиционную подложку. В результате получаемый материал обладает высокой твердостью, прочностью, износостойкостью [7], характеризуется повышенной пластичностью при низких температурах, коррозионной стойкостью, термической стабильностью [9], устойчивостью к ионизирующему излучению [10], которые улучшают поверхностные характеристики деталей из литых композиционных материалов.

Уникальные свойства многокомпонентных ВЭС обусловлены проявлением ряда эффектов [9]. Один из них связан с высокой энтропией сплава, второй – с искажениями кристаллической решетки, третий – с замедленной диффузией компонентов.

Эффект высокой энтропии, от которого происходит название рассматриваемых сплавов, определяется уровнем конфигурационной энтропии. При этом поиск составов высокоэнтропийных стабильных сплавов осложняется рядом обстоятельств [9]. Одно из них заключается в том, что применимость зависимостей, надежно описывающих условия стабильности идеальных растворов, по отношению к реальным твердым растворам неочевидна.

Использование высокого числа компонентов ВЭС вызывает эффект искажений кристаллической решетки, который обусловлен различием размеров атомов, образующих многокомпонентную систему. Искажения кристаллической решетки в значительной степени определяют уровень прочностных свойств ВЭС. Степень искажений минимальна при соседстве атомов, близких по своим размерам. В сплавах, состоящих из атомов, существенно различающихся по размерам, формируются более крупные пустоты – междуузлия. В них могут располагаться внедренные атомы, формирующие область локальных напряжений [9]. Источниками искажений являются также крупные атомы, расположенные в узлах кристаллической решетки и окруженные более мелкими атомами, положение которых также соответствует узлам решетки.

Замедленная диффузия представляет собой третий эффект, определяющий стабильность структуры и комплекс свойств ВЭС. Благоприятное влияние низкой скорости диффузии отражается в повышении термической и химической стабильности [11]. В качестве факторов, объясняющих торможение диффузионных процессов, отмечают искажения кристаллической решетки и иные особенности, характерные для ВЭС [12]. Вскрытые в ряде работ противоречия позволяют сделать вывод, что подтверждение или опровержение эффекта замедленной диффузии в ВЭС требует дополнительных исследований.

Следующим перспективным материалом, выплавляемым с помощью вакуумной индукционной плавки, можно назвать тугоплавкие износостойкие сплавы, например системы Cu–Ti. Основные области применения сплавов этой системы – различные типы контактных соединителей в автомобилестроении, замена обычных медно-бериллиевых сплавов, применяемых в том числе в качестве матрицы для производства литых композиционных материалов, из-за растущего спроса на замену бериллия с его крайне вредными

свойствами. Однако поскольку титан активно реагирует почти со всеми атмосферными газами со значительной потерей качества, необходимо использование технологии вакуумной индукционной плавки. При этом должна быть предусмотрена возможность одновременной плавки и заливки металла в форму.

В результате исследований получены образцы системы Cu–Ti (70 % Cu и 30 % Ti), изученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 2 показан образец после выплавки в индукционной вакуумной печи.

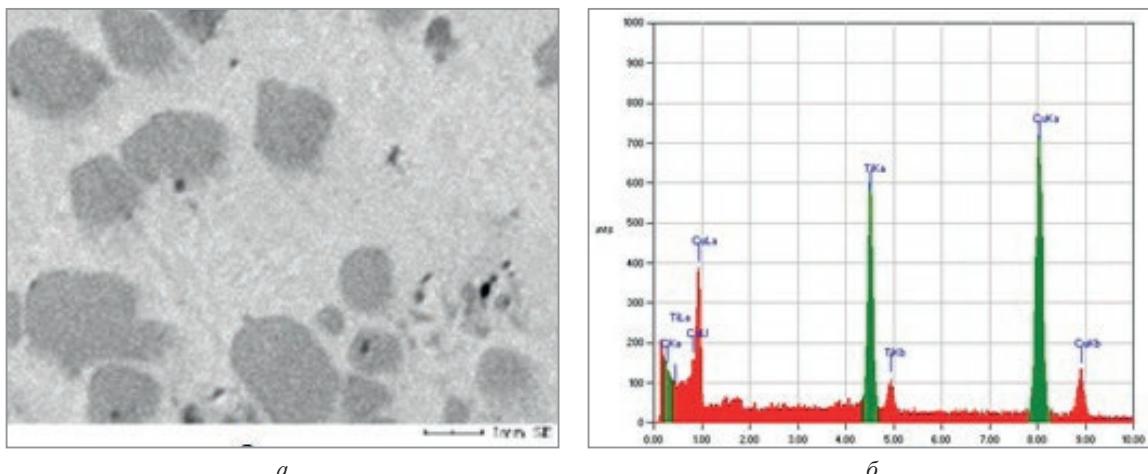


Рис. 2. Микроструктура (а) и электронно-зондовый химический анализ (б) основных элементов образца системы Cu–Ti–C

Результаты сканирования показали, что медь как основной компонент матричного сплава (более 70 мас. %) присутствует относительно равномерно по всей сканируемой плоскости. Однако в областях присутствия титана находятся обедненные им области. Титан также распределен равномерно, но есть включения с его повышенной концентрацией. Углерод, вводимый для карбидизации титана, распределен равномерно по площади, что, скорее всего, связано с его низкой реакционной активностью с медью.

Выводы

1. Плавка литьевых сплавов в индукционных вакуумных печах позволяет значительно ограничить контакт расплава с активными газами из атмосферы, добиться глубокой дегазации металла, удаления растворенных примесей ряда цветных металлов и выплавки высокотемпературных термогидративных сплавов практически любого состава.

2. Рассмотренные примеры не исчерпывают области эффективного применения покрытий, способных повысить качество поверхности макротерогенных литых композиционных материалов, но свидетельствуют о больших перспективах использования этих материалов при изготовлении различных деталей современной техники. Согласно проведенному исследованию, в качестве материалов таких покрытий наиболее эффективно и технически целесообразно применять высокоэнтропийные и высокоизносостойкие тугоплавкие сплавы.

3. Полученные экспериментальные данные показали, что использование вакуумной индукционной плавки дает возможность получить сплавы системы Cu–Ti без присутствия растворенных в них газов, в том числе кислорода. Как результат, получаемые отливки обладают высокой плотностью без газовой пористости и раковин. В остальном качество и плотность получаемого материала определяются типом растворенных элементов и температурно-временным режимом плавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чередниченко, А. С. Вакуумные плазменные электропечи / А. С. Чередниченко, Б. И. Юдин. – М.: ИНФРА-М, 2018. – 583 с.
2. Выбор и применение материалов: учеб. пособие. Т. 3. Выбор и применение специальных сталей и сплавов / Н. А. Свидунович [и др.]. – Минск: Беларуская наука, 2019. – 529 с.
3. Качанов, Е. Б. Методы спецметаллургии – основа производства высококачественных сталей и сплавов / Е. Б. Качанов // Сталь. – 2008. – № 12. – С. 81–83.
4. Лущик, П. Е. Определение параметров кинетики затвердевания и моделирование литьевых процессов при получении отливок из модифицированных сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Минск, 2018. – 26 с.
5. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto [et al.] // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, iss 7. – P. 2628–2638.

6. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2004. – Vol. 6. – P. 299–303.
7. **Андрушевич, А. А.** Особенности получения композиционных материалов с матрицей на основе меди / А. А. Андрушевич, В. А. Калиниченко // Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК: материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Белагро-2019». – Минск: БГАТУ, 2019. – С. 151–156.
8. Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi high-entropy alloy via annealing treatment / J. Gu [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 755. – P. 289–294.
9. **Рогачев, А. С.** Структура, стабильность и свойства высокоянтropийных сплавов / А. С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121, № 8. – С. 807–841.
10. **Башев, В. Ф.** Структура и свойства высокоянтropийного сплава CoCrCuFeNiSn_x / В. Ф. Башев, А. И. Кушнерев // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 737–741.
11. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo0.5Ni high-entropy alloys / C.-Y. Hsu [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528. – P. 3581–3588.
12. **Yeh, J. W.** Recent progress in high-entropy alloys / J. W. Yeh // Annales de Chimie-Science des Materiaux. – 2006. – Vol. 31. – P. 633–648.

REFERENCES

1. **Cherednichenko A. S., Judin B. I.** Vakuumnye plazmennye elektropechi [Vacuum plasma electric furnaces:]. Moscow, INFRA-M Publ., 2018, 583 p.
2. **Svidunovich N.A. [et al.]** Vybor i primenie materialov [Selection and use of materials]. Minsk, Belaruskaja navuka Publ., 2019, 529 p.
3. **Kachanov E. B.** Metody specmetallurgii – osnova proizvodstva vysokokachestvennyh stalej i splavov [Special metallurgy methods are the basis for the production of high-quality steels and alloys]. *Stal' = Steel*, 2008, no. 12, pp. 81–83.
4. **Lushhik P. E.** Opredelenie parametrov kinetiki zatverdevaniya i modelirovaniya litejnyh processov pri poluchenii otlivok iz modifitsirovannyh splavov: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk [Determination of solidification kinetic parameters and modeling of casting processes in obtaining castings from modified alloys: cand. tech. sci. diss.]. Minsk, 2018, 26 p.
5. **Otto F., Yang Y., Bei H., George E. P.** Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 7, pp. 2628–2638.
6. **Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. [et al.]** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, pp. 299–303.
7. **Andrushevich A. A., Kalinichenko V. A.** Osobennosti poluchenija kompozicionnyh materialov s matricej na osnove medi [Features of obtaining composite materials with a copper-based matrix]. Sovremennye problemy osvoenija novoj tehniki, tehnologij, organizacii tehnicheskogo servisa v APK: Materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Belagro-2019» = Proceedings of the Scientific and Technical Conference “Belagro-2019”. Modern problems of mastering new equipment, technologies, and organizing technical service in the agro-industrial complex. Minsk, BGATU Publ., 2019, pp.151–156.
8. **Gu J., Ni S., Liu Y., Song M.** Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi highentropy alloy via annealing treatment. *Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 755, pp. 289–294.
9. **Rogachev A. S.** Struktura, stabil'nost' i svojstva vysokojantropijnyh splavov [Structure, stability and properties of high-entropy alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metallurgy*, 2020, vol. 121, no. 8, pp. 807–841.
10. **Bashev V. F., Kushnerev A. I.** Struktura i svojstva vysokojantropijnogo splava CoCrCuFeNiSn_x [Structure and properties of high-entropy alloy CoCrCuFeNiSn_x]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metallurgy*, 2014, vol. 115, no. 7, pp. 737–741.
11. **Hsu C.-Y., Juan C.-C., Wang W.-R. [et al.]** On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo0.5Ni high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, vol. 528, pp. 3581–3588.
12. **Yeh J. W.** Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie-Science des Materiaux*, 2006, vol. 31, pp. 633–648.