

На правах рукописи



БАЖЕНОВ ВЯЧЕСЛАВ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ТРОЙНЫХ
СПЛАВОВ С ЦЕЛЮ ОЦЕНКИ ИХ СКЛОННОСТИ К НЕРАВНОВЕСНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Специальность 05.16.04. – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2013

Работа выполнена на кафедре технологии литейных процессов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор,
НИТУ МИСиС

Пикунев Михаил Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший
научный сотрудник, МГИУ

Кац Аркадий Мордухович

доктор технических наук, профессор,
НИТУ МИСиС

Золоторевский Вадим Семёнович

Ведущая организация:

**Тихоокеанский государственный
университет (г. Хабаровск)**

Защита состоится «25» апреля 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495)951-17-25, а также на email: V.E.Bagenov@gmail.com

Автореферат разослан «__» марта 2013 года

Ученый секретарь диссертационного
совета Д.212.132.20 кандидат технических
наук, доцент



Колтыгин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время отмечается неуклонный рост требований к качеству литых деталей, которое во многом определяется структурой сплавов. Управление литой структурой невозможно без понимания особенностей неравновесной кристаллизации сплавов. Для двойных сплавов считается, что склонность к неравновесному процессу определяется величиной их температурного интервала кристаллизации. Для многокомпонентных, в частности тройных сплавов, величина температурного интервала кристаллизации не позволяет надёжно оценивать их склонность к неравновесному переходу из жидкого состояния в твёрдое, так как в общем случае этот интервал складывается из неоднородных процессов – кристаллизации твердого раствора, кристаллизации двойных эвтектик, перитектических превращений и т.д. Поскольку число используемых тройных сплавов очень велико, разработка научно обоснованного критерия для оценки склонности тройных сплавов к неравновесной кристаллизации является крайне актуальной задачей. Именно решению этой задачи посвящена первая часть диссертационной работы.

Актуальность второй части работы, в которой рассмотрена кристаллизация сплавов системы Cu–Ni–Mn, определяется значительным количеством используемых сплавов этой системы и недостатком сведений о кристаллизационных процессах в области от Cu+(30–40)%Mn до Ni+(55–65)%Mn. В диаграмме состояния тройной системы Cu–Ni–Mn неясным является вопрос о соприкосновении поверхностей ликвидуса и солидуса этой тройной диаграммы по линии, соединяющей точки минимумов в двойных диаграммах Cu–Mn и Ni–Mn. Если эта линия существует, на ней должны находиться тройные сплавы, кристаллизующиеся при постоянной температуре. В таких сплавах должна отсутствовать внутрикристаллическая и дендритная ликвация. Литые заготовки из подобных сплавов не нуждались бы в гомогенизирующих отжигах.

Цель работы.

Разработка научно обоснованного способа оценки склонности к неравновесной кристаллизации тройных сплавов в отливках, основанного на подробном анализе механизма кристаллизации. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать графическую методику расчётного описания процесса кристаллизации сплавов с использованием равновесных диаграмм трёхкомпонентных

систем, как модельных, так и реальных, не требующую термодинамических данных;

2. Проанализировать равновесную и неравновесную кристаллизацию твёрдых растворов и моновариантных эвтектик в модельных и реальных трёхкомпонентных системах с учётом механизмов «распада» и «взаимодействия», что позволило бы определять потенциальную склонность к неравновесной кристаллизации;

3. Расчётными методами и экспериментально проанализировать внутрикристаллитную ликвацию в сплавах тройных систем с непрерывным рядом твёрдых растворов, в которых коэффициент распределения одного из компонентов проходит через единицу, и выяснить, как это отразится на литой структуре сплава;

4. Провести анализ кристаллизации сплавов в системе Cu–Ni–Mn и уточнить область диаграммы, прилегающую к минимуму в системе Cu–Mn с помощью расчётов и экспериментально, чтобы выяснить, имеются ли в ней тройные сплавы с нулевым интервалом кристаллизации.

5. Разработать основы технологии выплавки сплавов Cu–Ni–Mn с содержанием марганца более 40%.

Научная новизна.

1. Предложен «геометрический» способ расчёта составов двух равновесных фаз-растворов и их массовых долей в диаграммах трёхкомпонентных систем, адекватность которого подтверждена сопоставлением с результатами, полученными CALPHAD методом.

2. Расчётным путём доказано, что равновесная кристаллизация сплавов твёрдых растворов и моновариантных эвтектик в трёхкомпонентных системах складывается из процессов «распада» и «взаимодействия»;

3. Впервые экспериментально обнаружено, что в системе Cu–Ni–Mn коэффициент распределения марганца при кристаллизации проходит через единицу.

4. Расчётными методами и экспериментально показано, что на диаграмме системы Cu–Ni–Mn отсутствует линия, по которой располагались бы сплавы с нулевым интервалом кристаллизации.

Практическая значимость.

1. Построена уточнённая область диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20%Ni и от 30 до 50%Mn. Уточнённые данные позволяют выбрать сплавы с минимальным интервалом кристаллизации, не превышающим 20°C, что является основным требованием к сплавам-припоям этой системы;

2. Показано вредное влияние примеси углерода на структуру сплавов Cu–Ni–Mn, проявляющееся в образовании карбидов, нестойких в атмосфере воздуха при 20°C.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

1. Доклад "Компьютерное моделирование процессов кристаллизации тройных сплавов системы Cu–Ni–Mn" на 5-ой международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», Москва, МСиС, 2009;

2. Доклад "Method of determination of equilibrium composition of phases in two-phase regions of three-component systems" на 20-th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, 2011;

3. Доклады "О кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn" и "Внутрикристаллитная и дендритная ликвация в литых тройных сплавах" на IV международном конгрессе и выставке «Цветные металлы-2012», Красноярск, 2012.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из двух частей, включающих соответственно 7 и 4 главы, общих выводов и 4 приложений. Работа изложена на 128 страницах масштаба А4, содержит 27 таблиц, 43 формулы и 37 рисунков. Библиографический список включает 44 наименования.

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 8 статей из списка, рекомендованных ВАК изданий.

Достоверность научных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методик исследования (программа расчёта фазовых диаграмм ThermoCalc, САПР SolidWorks) и аттестованных измерительных установок и приборов (спектрометр Thermo Fisher iCAP 6300, сканирующий микроскоп JEOL JSM-6480LV). Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цель и задачи диссертационной работы.

В части 1 работы рассмотрены общие вопросы кристаллизации сплавов твёрдых растворов и эвтектик в трёхкомпонентных системах.

В первой главе рассмотрены существующие способы описания границ фазовых областей в тройных диаграммах состояния, методы поиска положения конод в тройных системах и способы расчёта процессов кристаллизации в модельных (не существующих системах, для которых с помощью уравнений или графически заданы поверхности фазовых областей и температуры плавления компонентов) и реально существующих системах. Если обычно для подобных расчётов требуются термодинамические данные о фазах исследуемой системы, то для выявления общих закономерностей процесса кристаллизации целесообразна разработка методики анализа модельных систем, которая также будет пригодна для анализа реальных систем, термодинамические данные для которых отсутствуют. Необходимость в подобных методах расчёта возникает из-за того, что в системе расчёта диаграмм состояния Thermo-Calc отсутствует термодинамическая база для многих сплавов, в том числе на основе меди.

Известно, что равновесная кристаллизация двойных сплавов твердых растворов протекает за счёт процессов «распада» и «взаимодействия». Эти термины были введены И.В. Горбачёвым (Тр. Дальневосточного политехн. ин-та, 1941, вып. 26). Одновременно утверждается, что чем больше доля «взаимодействия», тем более сплав должен быть склонен к неравновесной кристаллизации, и именно доля «взаимодействия» в процессе кристаллизации должна являться критерием, определяющим склонность сплава к неравновесной кристаллизации, а не только обычно используемый интервал кристаллизации.

Представлены существующие данные о внутрикристаллитной ликвации в сплавах твёрдых растворов. Направление ликвации компонента по сечению кристаллита в условиях неравновесной кристаллизации определяется его коэффициентом распределения. При $k < 1$ границы кристаллита обогащены этим легирующим элементом, а при $k > 1$ обеднены. Выяснено, что в трёхкомпонентных системах возможно прохождение значения коэффициента распределения k одного из компонентов через единицу. Поэтому имеется необходимость доказательно выявить, отразится ли это на структуре сплава.

Во второй главе предлагается способ отыскания конод на изотермических сечениях равновесных диаграмм состояния, названный «геометрическим», пригодный для расчёта равновесной и неравновесной кристаллизации в трехкомпонентных системах. Суть этого способа заключается в следующем. При температуре t в двухфазной области Тв+Ж (рис. 1), находящейся между линиями ликвидуса ($f-g$) и солидуса ($d-e$), теоретически существует бесконечное число конод, крайними из которых являются ($f-d$) на стороне А–В и ($g-e$) на стороне В–С треугольника соста-

вов А–В–С. Следовательно, каждой точке на линии ликвидуса (f – g) соответствует точка на линии солидуса (d – e). На этом основании можно утверждать, что применительно к сплаву состава C_0 , находящемуся при температуре t в двухфазном состоянии, должно быть справедливо соотношение

$$s'/s=l'/l \quad (1)$$

В равенстве (1) s' – длина части линии солидуса от d до $C_{\text{ТВ}}$; s – длина всей линии солидуса; l' – длина части линии ликвидуса от f до $C_{\text{Ж}}$; l – длина всей линии ликвидуса; $C_{\text{ТВ}}$ и $C_{\text{Ж}}$ – содержание¹ любого из трех компонентов (А, В, С) в твёрдой и жидкой фазе сплава C_0 .

Для проверки описанного «геометрического» способа расчёта составов равновесных твёрдой и жидкой фаз были сопоставлены результаты, полученные предлагаемым способом и с помощью CALPHAD-метода, реализованного в программе Thermo-Calc, на 6 сплавах системы Al–Mg–Cu, на 3 сплавах системы Al–Si–Mg, на 6 сплавах системы Mg–Al–Zn (всего рассмотрено 15 сплавов) при 500 и 600°C. Использовали термодинамические базы TTMG3 и TTAL5. В таблице 1 представлены результаты расчётов для системы Al–Si–Mg; обычным шрифтом даны результаты, полученные в программе Thermo-Calc, жирным шрифтом – по предложенному «геометрическому» способу. Количество знаков после запятой выбирали таким, чтобы видеть различие между рассчитанными величинами.

Разница между содержанием любого компонента в твёрдой и жидкой фазах, найденным в программе Thermo-Calc и вычисленным предлагаемым способом, не превышает $\pm 0,6\%$. Различие массовых долей твёрдой фазы составляет $\pm 0,01$.

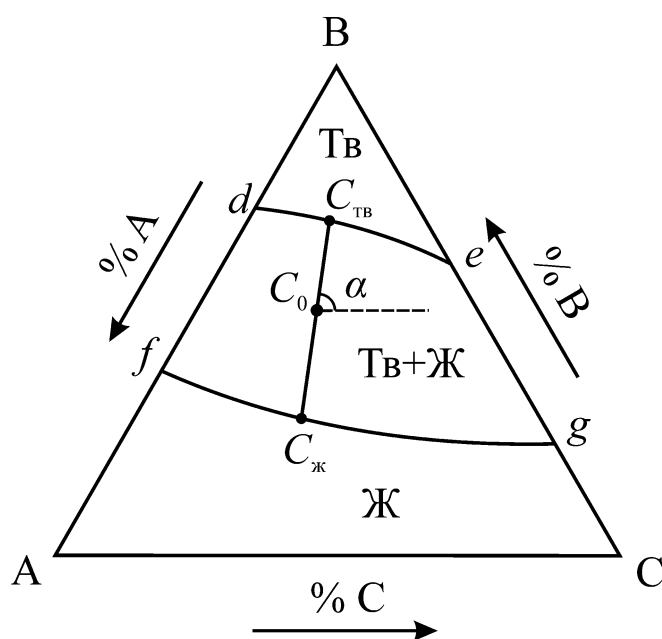


Рисунок 1 – Изотермическое сечение диаграммы трёхкомпонентной системы А–В–С ($t_{\text{В}} > t > t_{\text{А}}$) с неограниченными жидкими и твёрдыми растворами при температуре t .

¹ Здесь и далее, если не указано иное, содержание компонентов приводится в % по массе, а относительные количества фазовых составляющих в массовых долях.

Такое же сравнение проводилось для системы Fe–S–O, где расхождения между результатами термодинамического и «геометрического» расчётов оказались достаточно большими. Возможно, это связано с неточностями экспериментальных данных, по которым была рассчитана эта система из-за высокой температуры и агрессивности растворов Fe–S–O.

Таблица 1 – Вычисленные в программе Thermo-Calc (обычный шрифт) и определённые предложенным методом (жирный шрифт) составы твёрдой и жидкой фаз и массовые доли твёрдой фазы в сплавах Al–Si–Mg.

$t, ^\circ\text{C}$	Состав сплава, %			Массовая доля твёрдой фазы	Состав твёрдой фазы, %			Состав жидкой фазы, %		
	Al	Si	Mg		Al	Si	Mg	Al	Si	Mg
600	97	2	1	0,8319 0,8321	98,60 98,54	0,79 0,73	0,61 0,73	89,06 89,36	8,01 8,30	2,93 2,34
	88	2	10	0,0597 0,0612	96,82 96,61	0,11 0,07	3,07 3,32	87,44 87,43	2,12 2,13	10,44 10,44
	94	3	3	0,5883 0,5955	98,23 97,99	0,53 0,43	1,24 1,58	87,96 88,12	6,53 6,79	5,51 5,09

Представленные данные позволяют утверждать, что описанный способ поиска конод в двухфазных областях пригоден для расчёта кристаллизации в трехкомпонентных системах.

В третьей главе рассмотрена равновесная кристаллизация тройных сплавов твердых растворов с учётом «распада» и «взаимодействия». Доля твёрдой фазы, образовавшаяся по механизму взаимодействия, позволяет оценить склонность сплава к неравновесной кристаллизации.

Рассмотрим первый ($i=1$) и второй ($i=2$) шаги равновесной кристаллизации сплава C_0 (см. рис. 2). При температуре $t^{i=1}$ сплав C_0 состоит из жидкости состава $C_{\text{ж}}^{i=1}$ и твердой фазы состава $C_{\text{тв}}^{i=1}$. Эти составы определяются конодой, проходящей через точку C_0 . Указанной конодой является линия, для которой выполняется соотношение (1). После снижения температуры до $t^{i=2}$ начинается второй шаг ($i=2$). В первую очередь происходит изменение состава жидкости $C_{\text{ж}}^{i=1}$, поскольку, коэффициент диффузии в жидкости примерно в 1×10^3 раз больше, чем в твердой фазе. В указанной жидкости появляется твердая фаза состава $C_{\text{тв.н}}^{i=2}$, жидкость приобретает состав $C_{\text{ж.н}}^{i=2}$. Таким образом, в тройном сплаве происходит «распад». Заключительным этапом второго шага ($i=2$) является процесс взаимодействия ранее выпавшей твердой фазы $C_{\text{тв}}^{i=1}$ с жидкостью состава $C_{\text{ж.н}}^{i=2}$, этот процесс назван «взаимо-

действием». Результатом этого процесса должно явиться образование твердой фазы равновесного для второго шага состава $C_{ТВ}^{i=2}$, и равновесной жидкости состава $C_{Ж}^{i=2}$.

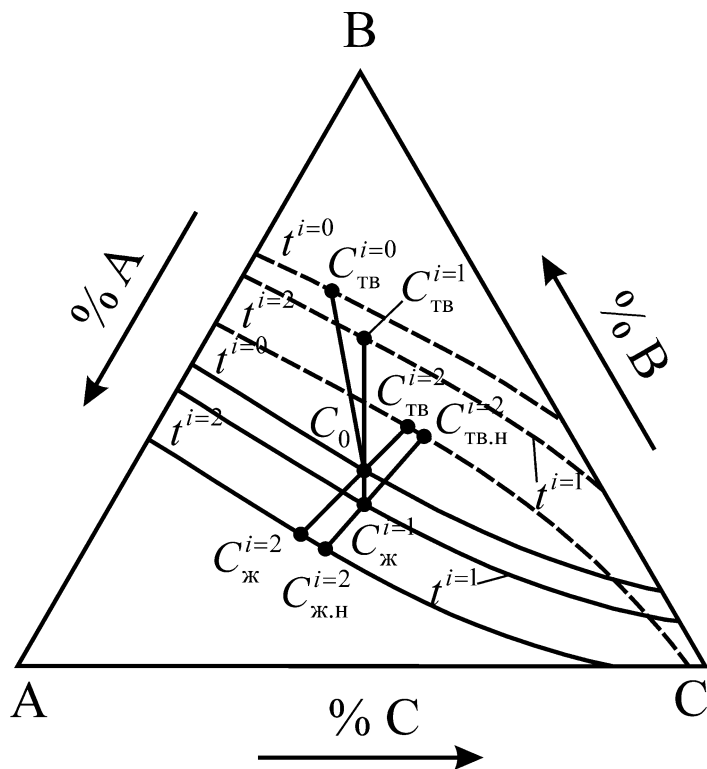


Рисунок 2 – Схема к расчету равновесной кристаллизации тройного сплава C_0

В САПР SolidWorks была построена трёхмерная модель диаграммы состояния с непрерывным рядом твёрдых растворов. Температуры плавления компонентов А, В и С равны 800, 1200 и 1000°С. По описанному алгоритму были рассчитаны показатели равновесной кристаллизации ряда тройных сплавов в этой системе, которые выборочно приведены в таблице 2.

По окончании кристаллизации сплава вся твёрдая фаза состоит из образовавшейся по механизму распада и по механизму взаимодействия $M_{ТВ} = M_{расп} + M_{вз}$. Как указывалось ранее, коэффициент диффузии в жид-

кости примерно в 1×10^3 раз больше, чем в твердой фазе, поэтому при неравновесной кристаллизации происходит нарушение процесса «взаимодействия», лимитирующей стадией для которого является диффузия в твёрдой фазе. Из табл. 2 видно, что соотношение $M_{расп}/M_{вз}$ различно для сплавов, что свидетельствует о различной склонности к процессу неравновесной кристаллизации. Чем больше доля «взаимодействия», тем более сплав должен быть склонен к неравновесной кристаллизации. Наименьшую склонность к неравновесной кристаллизации имеет сплав X на основе тугоплавкого компонента В, а наибольшую W на основе легкоплавкого компонента А.

Для всех сплавов в табл. 2 доля твёрдой фазы, образовавшаяся по механизму распада, существенно превышает таковую, образовавшуюся по механизму взаимодействия в начале процесса кристаллизации – $M_{расп} \gg M_{вз}$. В середине процесса кристаллизации эти доли практически сравниваются $M_{расп} \approx M_{вз}$, и в конце интервала кристаллизации доля твёрдой фазы, образовавшаяся по механизму взаимодействия, превышает образовавшуюся по механизму распада, – $M_{вз} \gg M_{расп}$.

Таким образом, можно считать долю твёрдой фазы, образовавшуюся по механизму взаимодействия, критерием оценки склонности сплава к неравновесной кристаллизации. Также выяснено, что нарушение процесса кристаллизации более вероятно в нижней части температурного интервала кристаллизации.

Таблица 2 – Соотношение показателей процесса равновесной кристаллизации $M_{\text{расп}}/M_{\text{вз}}$ сплавов системы А–В–С.

Состав сплава, %	$M_{\text{расп}}/M_{\text{вз}}$			
	При $t_{\text{л}}$	При $(t_{\text{л}}-t_{\text{с}})/2$	При $t_{\text{с}}$	Общее для сплава
W (80%А–10%В–10%С)	0,058/0,006	0,046/0,045	0,018/0,167	0,448/0,552
X (10%А–80%В–10%С)	0,133/0,015	0,040/0,042	0,005/0,055	0,647/0,353
Y (10%А–10%В–80%С)	0,065/0,009	0,072/0,081	0,007/0,061	0,492/0,508
Z (33%А–33%В–34%С)	0,092/0,010	0,049/0,049	0,010/0,094	0,550/0,450

В четвёртой главе для рассмотренной в главе 3 системы с непрерывным рядом твёрдых растворов рассчитывали процесс частично неравновесной кристаллизации. Известно, что кристаллизация в отливках и слитках никогда не протекает полностью неравновесно, поэтому необходимо рассмотреть изменение массовой доли твёрдой фазы, образовавшейся по механизму взаимодействия, в условиях частично неравновесной кристаллизации. Частично неравновесная кристаллизация протекает при условии, что коэффициент диффузии в жидкости бесконечно велик ($D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$), как это принимается при равновесном процессе, а коэффициент диффузии в твёрдой фазе больше нуля ($D_{\text{тв}} > 0$), так что взаимодействие между жидкой и твёрдой фазами в определенной степени происходит.

Рассмотрим особенности расчёта процесса частично неравновесной кристаллизации. Ранее в главе 3 была описана равновесная кристаллизация, складывающаяся из процессов распада и взаимодействия. Первый шаг частично неравновесной кристаллизации полностью совпадает с равновесным процессом, отличия начинаются со второго шага. При частично неравновесной кристаллизации процесс взаимодействия будет нарушен, и первый слой твёрдой фазы $C_{\text{тв}}^{i=1}$ приобретёт промежуточный состав между $C_{\text{тв}}^{i=1}$ и $C_{\text{тв}}^{i=2}$ (см. рис. 2). Можно ввести коэффициент, который будет отражать степень нарушения процесса взаимодействия. Назовём его коэффициентом взаимодействия и обозначим F . Если обозначить состав первого слоя твёрдой фазы после процесса взаимодействия как $C_{\text{тв}}^{i=1'}$, то выражение для коэффициента F вычисляется по формуле (2), а $C_{\text{тв}}^{i=1'}$ по формуле (3):

$$F=(C_{\text{TB}}^{i=1}-C_{\text{TB}}^{i=1'})/(C_{\text{TB}}^{i=1}-C_{\text{TB}}^{i=2}), \quad (2)$$

$$C_{\text{TB}}^{i=1'}=C_{\text{TB}}^{i=1}+F(C_{\text{TB}}^{i=2}-C_{\text{TB}}^{i=1}). \quad (3)$$

Как видно, при значении $F=1$ реализуется равенство $C_{\text{TB}}^{i=1'}=C_{\text{TB}}^{i=2}$, что соответствует полностью равновесной кристаллизации, а при $F=0$ оказывается, что $C_{\text{TB}}^{i=1'}=C_{\text{TB}}^{i=1}$. Это соответствует кристаллизации по модели Петрова-Шейля. Во всех промежуточных случаях, когда $0<F<1$, будет наблюдаться частично неравновесная кристаллизация.

По предложенной схеме была рассчитана кристаллизация сплава твердого раствора состава Z (33%А–33%В–34%С) при различных значениях коэффициента взаимодействия ($F=0$; $F=0,2$; $F=1$). Результаты расчётов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели процесса кристаллизации сплава Z (33%А–33%В–34%С) при $F=0$; $F=0,2$; $F=1$.

	F		
	0	0,2	1
$M_{\text{расп}}$	1	0,66	0,55
$M_{\text{вз}}$	0	0,34	0,45
Температура ликвидуса, °С	1043,5	1043,5	1043,5
Температура солидуса, °С	808,7	930,4	956,5

При нарушении механизма взаимодействия из-за повышенной скорости охлаждения нарушается соотношение количества твердой фазы, получившейся по механизмам распада $M_{\text{расп}}$ и взаимодействия $M_{\text{вз}}$, при этом в случае уменьшения коэффициента F масса $M_{\text{расп}}$ увеличивается, а $M_{\text{вз}}$ уменьшается (табл. 3).

На рисунке 3 представлено изменение состава выпадающих кристаллов твердой фазы и жидкости в ходе процесса кристаллизации для различных значений F . Из рисунка видно, что при частично неравновесной кристаллизации при $F=0,2$ кривые изменения состава твердой фазы и жидкости занимают про-

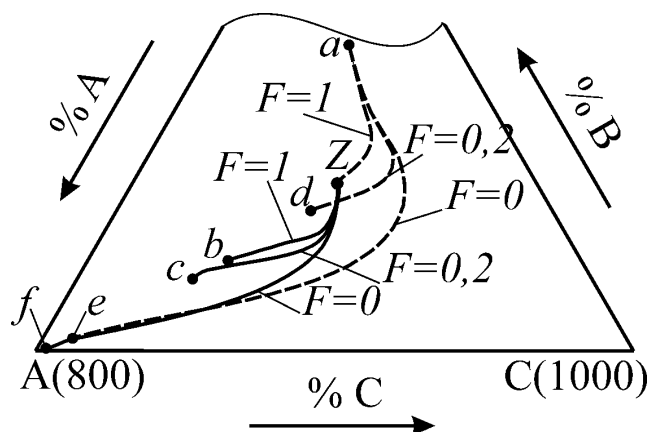


Рисунок 3 – Показатели процесса кристаллизации тройного сплава Z (33%А–33%В–34%С), рассчитанные при $F=1$ (кривые aZ и Zb), при $F=0,2$ (кривые ad и Zc), при $F=0$ (кривые ae и Zf); изменение составов жидкости (—) и твердой фазы (---)

межуточное положение между таковыми для $F=1$ и $F=0$.

Рассмотрение кристаллизации с точки зрения процессов «распада» и «взаимодействия» позволяет рассчитывать частично неравновесную кристаллизацию, наиболее близкую к реальной, происходящей в отливках и слитках.

В пятой главе рассмотрены особенности кристаллизации двойной эвтектики в трехкомпонентной системе. Большинство литейных сплавов содержит в своей структуре эвтектику, поэтому важно рассмотреть склонность к неравновесной кристаллизации эвтектических сплавов. Можно предположить, что кристаллизация двойной эвтектики в трехкомпонентной системе также идет как по механизму распада, вследствие чего из жидкости выпадают две разные твердые фазы, так и по механизму взаимодействия, поскольку равновесный состав обеих твердых фаз изменяется по ходу кристаллизации двойной эвтектики.

В САПР SolidWorks была построена трехмерная модель диаграммы состояния тройной системы А–В–С, проекция которой представлена на рисунке 4. В этой системе имеются три моновариантные эвтектические превращения $e_1(L+\alpha+\beta)$, $e_2(L+\beta+\gamma)$, $e_3(L+\alpha+\gamma)$ и одно нонвариантное эвтектическое превращение $E(L+\alpha+\beta+\gamma)$. Температуры плавления: компонентов А – 850°C, В – 750°C, С – 650°C; эвтектик e_1 – 650°C, e_2 – 450°C, e_3 – 400°C, E – 300°C.

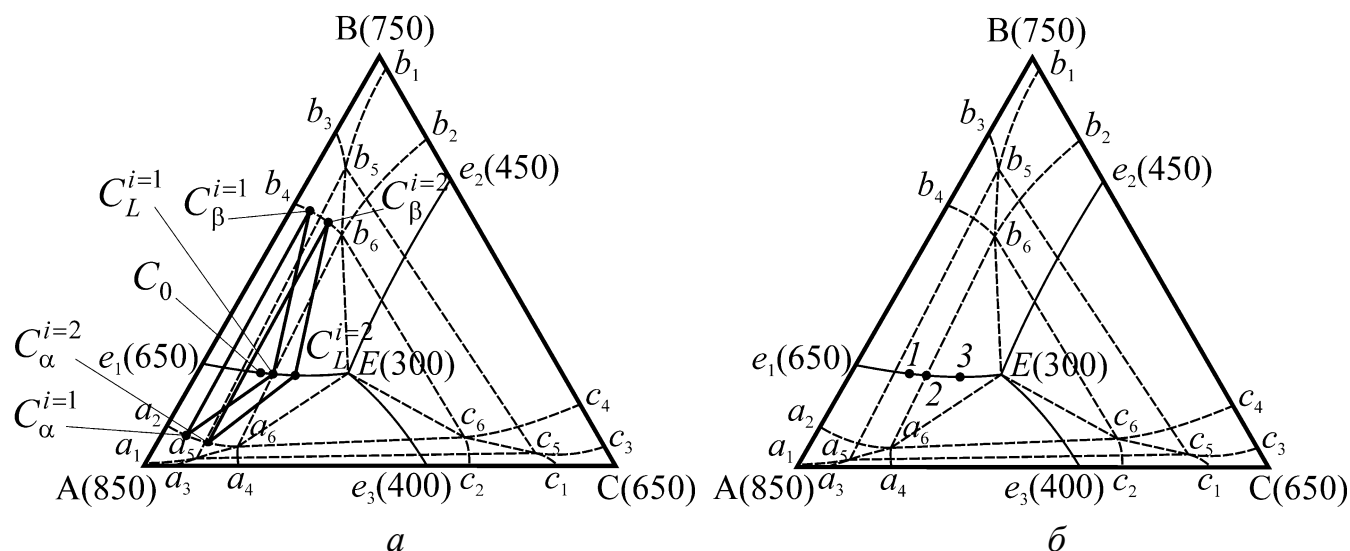


Рисунок 4 – Проекция трехкомпонентной диаграммы состояния системы А–В–С с нонвариантным эвтектическим превращением $E(L+\alpha+\beta+\gamma)$ – а; и положение сплавов 1 (А–22,9%В–12,5%С), 2 (А–22,5%В–16,3%С) и 3 (А–22,0%В–23,5%С) на диаграмме – б.

Схема расчёта процесса равновесной кристаллизации сплава C_0 (рис. 4, а) подобна кристаллизации сплава твёрдого раствора, описанной в главе 3. Отличие за-

ключается в том, что в процессе распада и взаимодействия участвуют две твёрдые фазы α и β .

Расчёт неравновесной кристаллизации отличался от расчёта равновесной отсутствием процесса взаимодействия, и следовательно неизменностью состава выпадающих в каждый температурный момент фаз α и β по ходу кристаллизации.

С целью определения склонности к неравновесной кристаллизации эвтектических сплавов была рассмотрена равновесная и неравновесная по Петрову-Шейлю кристаллизация двойной эвтектики e_1 трех составов модельной системы А–В–С (табл. 4).

Таблица 4 – Показатели кристаллизации сплавов системы А–В–С (рис. 4, б).

		Состав сплава, %		
		№ 1 – А–22,9%В– 12,5%С	№ 2 – А–22,5%В– 16,3%С	№ 3 – А–22,0%В– 23,5%С
Равновесная кристаллизация	$M_{\text{расп}}^{e_1}$, массовая доля распада эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$	0,614	0,570	0,405
	$M_{\text{вз}}^{e_1}$, массовая доля взаимодействия эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$	0,386	0,430	0,140
	$M_{e_1}^P$, массовая доля эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$	1,000	1,000	0,545
	M_E^P , массовая доля эвтектики $E(\alpha+\beta+\gamma)$	0,000	0,000	0,455
	$t_{\text{л}}/t_{\text{с}}^P$, °С	561/371	526/300	445/300
Неравновесная кри- сталлизация	$M_{e_1}^H$, массовая доля эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$	0,774	0,669	0,424
	M_E^H , массовая доля эвтектики $E(\alpha+\beta+\gamma)$	0,226	0,331	0,576
	$t_{\text{л}}/t_{\text{с}}^H$, °С	561/300	526/300	445/300
	$\Delta M_{e_1} = (M_{e_1}^P - M_{e_1}^H)$, убыль массовой доли эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$	0,226	0,331	0,121

Как видно, у всех трех представленных в табл. 4 сплавов - двойных эвтектик $e_1(\alpha+\beta)$ величина $M_{\text{расп}}$ превышает $M_{\text{вз}}$. Следовательно, для них вероятнее реальная кристаллизация, более близкая к равновесной. Неравновесная кристаллизация по Петрову-Шейлю у всех сплавов сопровождается уменьшением массовой доли

двойной эвтектики $e_1(\alpha+\beta)$, присущей равновесному процессу: для сплава 1 эта доля равна $(1,000-0,774=0,226)$, для сплава 2 – $(1,000-0,669=0,331)$, для сплава 3 – $(0,545-0,424=0,121)$. При этом можно видеть, что чем больше доля взаимодействия в процессе кристаллизации, тем больше убыль массы двойной эвтектики и прирост массы тройной.

Эвтектическое превращение, происходящее в сплавах 1, 2, 3, в общем имеет большую склонность к равновесной кристаллизации, так как $M_{\text{расп}} > M_{\text{вз}}$, и процесс «распада» преобладает над процессом «взаимодействия». Однако это преобладание характерно для верхней части температурного интервала кристаллизации. В нижней части температурного интервала наблюдается обратное соотношение $M_{\text{вз}} \gg M_{\text{расп}}$, и реальная кристаллизация должна заканчиваться как довольно близкая к модели Петрова-Шейля. Такие же результаты были получены для сплавов твёрдых растворов.

Для оценки склонности к неравновесной кристаллизации в реальных эвтектических системах проводился анализ кристаллизации в системе Al–Si–Cu. Закономерности полученные при рассмотрении модельной системы A–B–C в полной мере были подтверждены на реальной системе Al–Si–Cu.

Полученные результаты показывают, что для оценки склонности к неравновесной кристаллизации эвтектических сплавов также можно использовать долю взаимодействия в образовании твёрдой фазы. Как и в случае кристаллизации сплавов твёрдых растворов нарушение процесса кристаллизации происходит в самом его конце.

В шестой главе оценивали внутрикристаллитную ликвацию в сплавах твёрдых растворах, с учётом того, что коэффициент распределения одного из компонентов проходит через единицу. Как известно, при $k < 1$ границы кристаллита будут обогащены легирующим элементом, а при $k > 1$ обеднены. Каким будет распределение элемента при прохождении k через единицу, неясно. Хорошо известно, что коэффициент распределения кремния в сталях меньше единицы, а в чугунах больше единицы. Расчёты проводились применительно к сплавам ранее построенной модельной диаграммы состояния с температурами плавления компонентов A, B и C соответственно равными 800, 1200 и 1000°C (рис. 3). Рассматривали процесс неравновесной кристаллизации по Петрову-Шейлю. Сущность проведённых расчётов заключалась в повторении первого шага стандартного расчета равновесной кристаллизации с тем отличием, что вместо состава сплава C_0 на каждом новом температурном шаге использовался состав жидкости, вычисленный на предыдущем шаге.

Расчёт произвели для четырёх сплавов W; X; Y; Z, составы которых приведены в таблице 2. На рис. 5, а представлена зависимость коэффициентов распределения компонентов А, В и С в сплаве Z от температуры в ходе неравновесной кристаллизации. В сплаве Z коэффициент распределения компонента А всегда меньше единицы, а компонента В всегда больше единицы. При температурах выше 1000°С коэффициент распределения компонента С в этом сплаве меньше единицы ($k_C < 1$), при 1000°С $k_C = 1$, при $t < 1000^\circ\text{C}$ $k_C > 1$. Переход от $k_C < 1$ к $k_C > 1$ совершается при 1000°С, то есть при температуре плавления среднеплавкого компонента С. Как видно по рис. 5, а, прохождение коэффициента распределения компонента С через единицу сопровождается изменением зависимости от температуры коэффициентов распределения компонентов А и В.

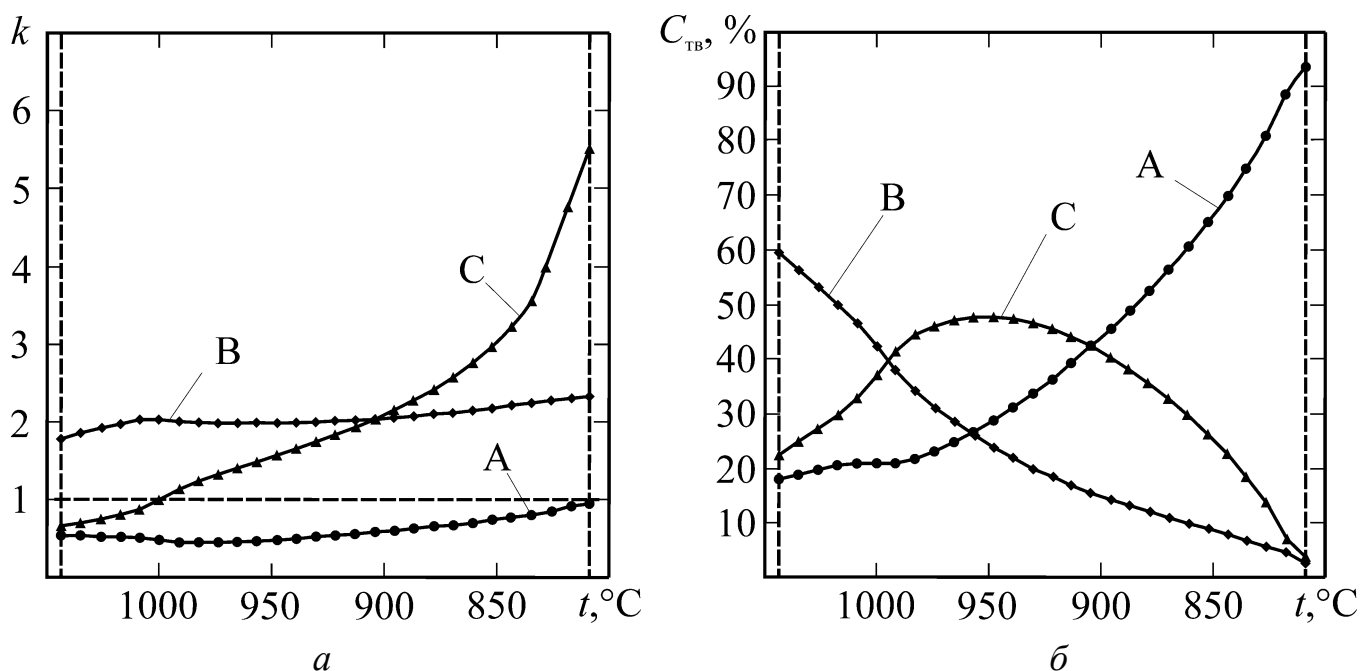


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов распределения компонентов А, В, С (а) и содержания компонентов А, В, С в выпадающих кристаллах (б) в сплаве Z от температуры в ходе неравновесной кристаллизации по Петрову-Шейлю

Подобное изменение коэффициента распределения компонентов сплава должно отразиться на изменении состава выпадающих кристаллов. Кривые изменения содержания компонентов А, В и С в выпадающих кристаллах для сплава Z представлены на рисунке 5, б. Из рисунка видно, что содержание компонента С в выпадающих кристаллах имеет максимум при содержании 47%. Температура, при которой содержание компонента С в выпадающих кристаллах достигает максимума, равна 950°С. Как видно по рис. 5, а, температура, при которой коэффи-

ент распределения компонента C равен единице, для сплава Z равна 1000°C . Однако эта температура не совпадает с той, при которой достигается максимальное содержание компонента C в выпадающих кристаллах. Подобная картина наблюдается и в сплавах X и Y , в температурный момент, когда коэффициент распределения компонента C проходит через единицу.

Расчётным путём показано, что при прохождении коэффициента распределения одного из компонентов через единицу, содержание этого компонента по сечению кристаллита меняется немонотонно, и наблюдаются экстремум содержания компонента. Полученные данные дают научное объяснение неоднородности распределения элементов в структуре многокомпонентных сплавов, в частности в легированных сталях.

В седьмой главе рассматривается механизм изменения состава и массы фаз при кристаллизации в двойных системах с ретроградным солидусом на примере системы Co-Cu в условиях равновесной кристаллизации.

Расчётным путём показано, что в ходе равновесной кристаллизации сплавов в системе Co-Cu , фазовые превращения происходят как путём перемещения Co и Cu из жидкости в твёрдую фазу, так и перемещения Co из жидкости в твёрдую фазу, а Cu из твёрдой фазы в жидкость.

Заключение по 1 части.

Показано, что кристаллизация в трехкомпонентных системах протекает за счёт процессов «распада» и «взаимодействия». Склонность сплава к неравновесной кристаллизации можно оценить по вкладу процесса «взаимодействия» в образование твёрдой фазы: чем это вклад больше, тем больше склонность к неравновесной кристаллизации.

В части 2 работы рассмотрена кристаллизация сплавов системы Cu-Ni-Mn .

В первой главе рассмотрены область применения сплавов системы Cu-Ni-Mn и существующие в литературе данные о диаграмме состояния этой системы.

Сплавы состава $60\%\text{Cu}-20\%\text{Mn}-20\%\text{Ni}$ и $40\%\text{Cu}-30\%\text{Mn}-30\%\text{Ni}$ используются в качестве конструкционных материалов для производства пружин. Сплав состава $60\%\text{Cu}-20\%\text{Mn}-20\%\text{Ni}$ широко применяется в Швейцарии в часовой промышленности. Тройные сплавы системы Cu-Ni-Mn с регулируемым небольшим интервалом кристаллизации востребованы как припои, способные работать до 600°C . В литературе рассматривается возможность разработки зуботехнических литейных сплавов, не содержащих благородных металлов, на основе системы Cu-Ni-Mn с температурой плавления в пределах 1000°C .

Главной особенностью указанной диаграммы является наличие температурных минимумов в диаграммах систем Cu–Mn и Ni–Mn (см. рис. 6), где имеются обширные области твердых растворов с ГЦК-структурой на сторонах Cu–Mn и Ni–Mn и неограниченная растворимость в системе Cu–Ni. Эта особенность порождает вопрос о соприкосновении поверхностей ликвидуса и солидуса в тройной диаграмме Cu–Ni–Mn по линии, соединяющей точки минимумов в двойных диаграммах Cu–Mn и Ni–Mn. На указанной линии может находиться непрерывный ряд тройных сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре, каждый при своей от 1020°C (минимум на диаграмме Ni–Mn) до 870°C (минимум на диаграмме Cu–Mn). Сплавы этой системы с минимальным интервалом кристаллизации востребованы как припои для высокотемпературной пайки.

В большинстве рассмотренных источников не высказывается мнения о существовании или отсутствии линии температурного минимума в диаграмме тройной системы Cu–Ni–Mn. В работе М.В. Пикунова и Е.В. Сидорова, вышедшей в 2008 г., говорится о существовании линии минимума в системе Cu–Ni–Mn. Утверждения основываются на анализе правила фаз Гиббса. О существовании линии говорится в основополагающих монографиях по физико-химическому анализу, вышедших в 1947 и 1976 г в издании АН СССР. В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование сплавов указанной системы методами дифференциально-термического анализа, микрорентгеноспектрального анализа, металлографии, и с помощью расчётов процессов кристаллизации сплавов.

В части первой настоящей работы было показано, что в трехкомпонентных системах с непрерывным рядом твёрдых растворов при кристаллизации сплавов возможно прохождение коэффициентов распределения компонентов через единицу. Одной из таких систем является система Cu–Ni–Mn. Необходимо сопоставить экспериментальные результаты по дендритной ликвации с расчётными по внутрикристаллитной ликвации в системе Cu–Ni–Mn.

Во второй главе рассматривается кристаллизация сплавов при разных вариантах диаграммы состояния системы Cu–Ni–Mn, анализ возможных вариантов политермических сечений по линии, соединяющей минимумы в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn и внутрикристаллитная ликвация в сплавах системы Cu–Ni–Mn. При этом использовались методы анализа, изложенные в первой части работы.

В САПР SolidWorks была построена трехмерная модель диаграммы состояния тройной системы Cu–Ni–Mn, с различными вариантами политермического сечения по линии, соединяющей точки минимума в двойных системах. Использовалась модельная диаграмма состояния (рис. 6). Из реальной системы были взяты

температуры плавления компонентов, а также температуры и состав точек минимума в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn. Объёмная модель диаграммы с нулевым интервалом кристаллизации, по линии соединяющей точки минимума в двойных системах, представлена на рис. 6, *а*; модель с интервалом кристаллизации по этой линии на рис. 6, *б*. Чтобы выяснить, влияет ли вид политермического сечения по линии *m–n*, соединяющей точки минимума в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn на процесс кристаллизации сплавов, была рассчитана неравновесная кристаллизация сплава Cu–40%Mn–15%Ni по модели Петрова-Шейля системы Cu–Ni–Mn с тремя вариантами политермических сечений по линии *m–n*, представленных на рисунке 7.

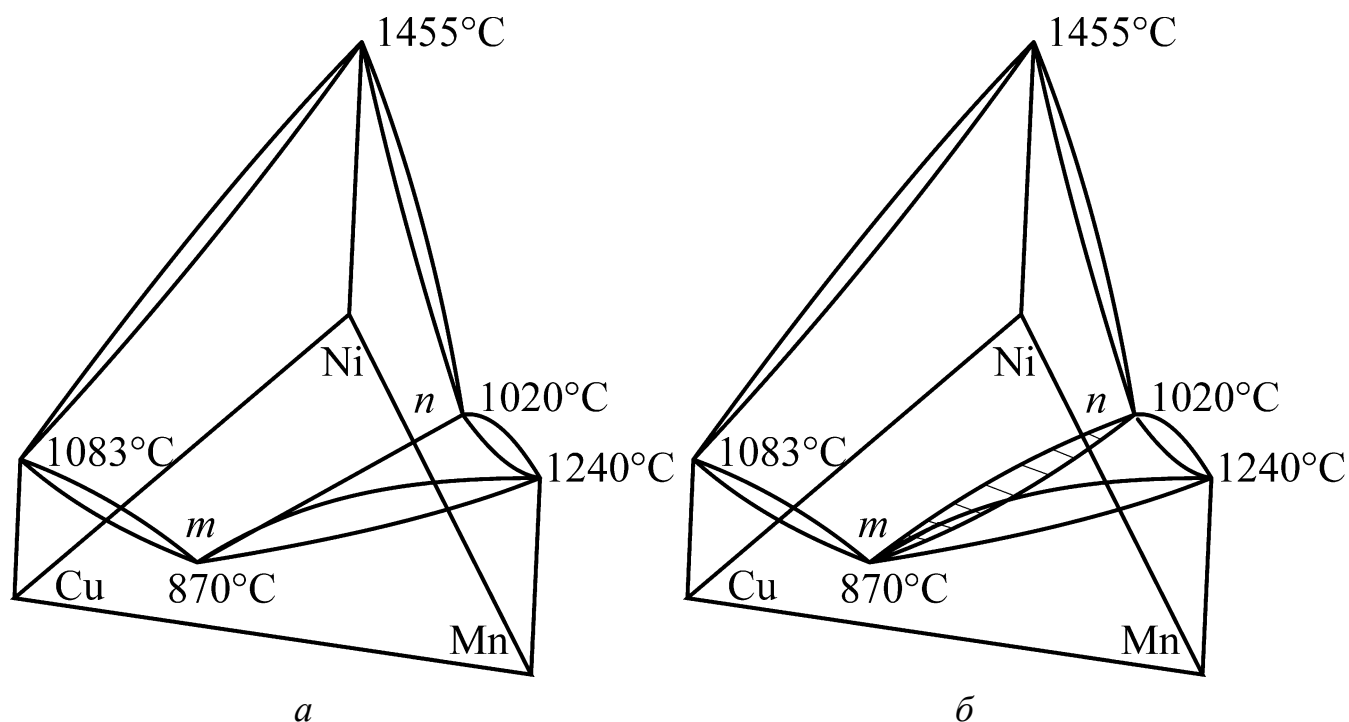


Рисунок 6 – Трёхмерные модели диаграммы Cu–Ni–Mn: *а* – с температурным минимумом по линии *m–n*; *б* – с температурным интервалом кристаллизации по линии *m–n*

Расчет кристаллизации в системе с линией минимума по сечению *m–n* показал (рис. 6, *а* и рис. 7, *а*), что средний состав кристаллов твердой фазы близок к исходному составу сплава и массовая доля твердой фазы близка к единице (0,880). В системе с выпуклой линией ликвидуса по сечению *m–n* (рис. 6, *б* и рис. 7, *б*) массовая доля твердой фазы оказалась далёкой от единицы (0,684), а усреднённый состав твердой фазы не совпадает с составом сплава по меди и марганцу. В системе с вогнутой линией ликвидуса по сечению *m–n* (рис. 7, *в*) массовая доля твердой фазы

была близка к единице (0,956) и усреднённый состав твёрдой фазы близок к составу исходного сплава.

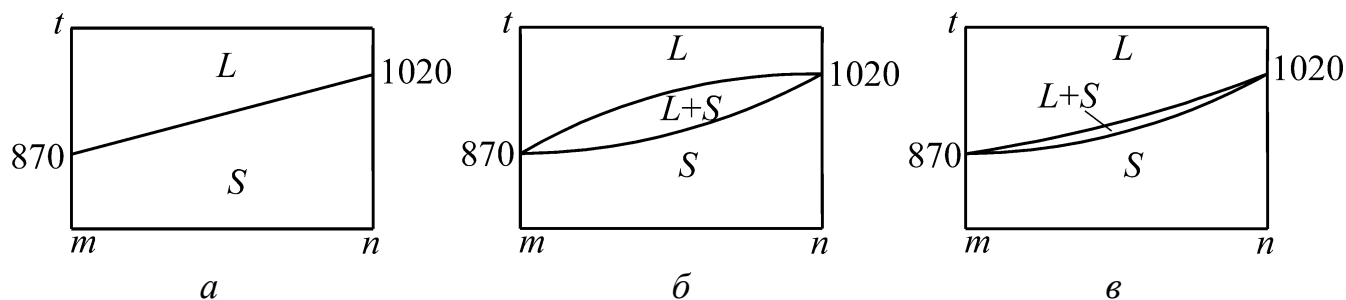


Рисунок 7 – Политермические сечения диаграммы Cu–Ni–Mn с нулевым интервалом кристаллизации (а) выпуклой (б) и вогнутой (в) линией ликвидуса по сечению $m-n$.

Таблица 5 – Результаты расчета неравновесной кристаллизации сплава Cu–40%Mn–15%Ni при различных вариантах модельной диаграммы системы Cu–Ni–Mn (рис. 6 и 7)

Показатель неравновесной кристаллизации	Вариант диаграммы		
	С линией минимума по сечению $m-n$	С выпуклой линией ликвидуса по сечению $m-n$	С вогнутой линией ликвидуса по сечению $m-n$
Усредненный состав твердой фазы, %:			
Cu	39,4	24,4	42,2
Ni	13,8	15,0	15,0
Mn	34,5	29,0	38,4
Массовая доля твердой фазы, появившаяся в интервале кристаллизации	0,880	0,684	0,956
Интервал кристаллизации, °C	962–920	994,7–874,7	946,9–871,9

Данные таблицы 5, полученные расчётом, свидетельствуют о том, что в системе Cu–Ni–Mn возможна неравновесная кристаллизация как при отсутствии интервала кристаллизации по линии $m-n$ (соединяющей минимумы в двойных системах), так и при его наличии. Неравновесная кристаллизация невозможна в случае одновременного наличия интервала кристаллизации в сечении $m-n$ и выпуклой линии ликвидуса в этом сечении (рис. 7, б). В то же время вид диаграммы состояния системы Cu–Ni–Mn, с линией минимума, соединяющей точки минимума в двойных

системах Cu–Mn и Ni–Mn противоречит правилу фаз Гиббса, так как не выполняются основные следствия из этого правила (количество фаз в граничащих фазовых областях и правило креста).

С помощью расчётов кристаллизации в системе Cu–Ni–Mn обнаружены сплавы, у которых коэффициент распределения двух компонентов (меди и марганца) проходит через единицу. Результаты экспериментальной проверки данного факта изложены в главе 4 части 2.

В третьей главе описана методика экспериментальных исследований.

Было приготовлено 24 сплава систем Cu–Mn и Cu–Ni–Mn. Сплавы готовили в индукционной тигельной печи мощностью 10 кВт с рабочей частотой 40 кГц. Предварительно готовили лигатуру Cu–(50–60)%Mn. Получали несколько образцов разного состава за одну плавку. Для этого в алундовом тигле готовили расплав, по составу лежащий ближе к стороне Cu–Ni диаграммы состояния Cu–Ni–Mn. После расплавления шихтовых материалов производили отбор проб всасыванием расплава в кварцевую трубку. Затем дошихтовывали расплав электролитическим марганцем и снова производили отбор расплава. При выплавке сплавов системы Cu–Mn и Cu–Ni–Mn в графитовом тигле, или с использованием графитового инструмента наблюдалось образование в структуре карбида марганца иглообразной формы. При длительных плавках в графитовом тигле карбиды занимали значительную долю шлифа. Такие сплавы оказались неустойчивы к атмосферной влаге и активно корродировали.

На ЗАО "Аларм" была проведена плавка сплава Cu–15%Ni–45%Mn, который можно использовать как припой с интервалом кристаллизации 20°C. Масса плавки составила 10 кг. Плавку производили в корундовом тигле. По её результатам получен акт опробования технологии плавки сплавов с высоким (>40%) содержанием марганца.

Для определения содержания меди, никеля и марганца в приготовленных сплавах использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнялся на установке ДТА–4 (изготовитель ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР). Запись кривых ДТА нагрева и охлаждения изучаемых образцов осуществляли в защитной атмосфере гелия марки ОСЧ. Материал эталона – отожженный компактный вольфрам. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 100°C/мин.

Микрорентгеноспектральный анализ приготовленных образцов из сплавов Cu–Ni–Mn проводили на сканирующем (растровом) микроскопе JEOL JSM-6480LV. С целью определения распределения элементов (Cu, Ni и Mn) по дендритной ячейке записывали содержание элементов по линии, на которой уместается 3–4 дендритных ячейки. Погрешность измерения составляла $\pm 0,35\% \text{Mn}$, $\pm 0,38\% \text{Ni}$, $\pm 0,44\% \text{Cu}$. Травление образцов из сплавов с высоким содержанием марганца вызывает образование оксидов марганца на их поверхности, поэтому проводили анализ нетравленных образцов. Поскольку определить, где находятся центры, а где границы дендритных ячеек без травления не представлялось возможным, определяли максимальную разность концентраций по каждому элементу. Для сплава 45%Cu–25%Ni–30%Mn распределение элементов по сечению дендритной ячейки определяли как на травленных образцах, так и на нетравленных. Микроструктуру выявляли составом 25 мл. HCl, 5 г. FeCl₃, 50 мл. H₂O. Измерения проводились в 10–12 точках на линии пересекающей одну дендритную ячейку.

В четвёртой главе представлены экспериментальные результаты исследования и их анализ.

По результатам ДТА образцов из сплавов системы Cu–Ni–Mn была построена уточнённая область диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20%Ni и от 30 до 50%Mn (рис 8, а). Также была построена диаграмма, на которой были отложены интервалы кристаллизации сплавов (рис 8, б) из которой видно, что при добавлении никеля в сплав Cu–35%Mn (точка *m*) интервал кристаллизации увеличивается.

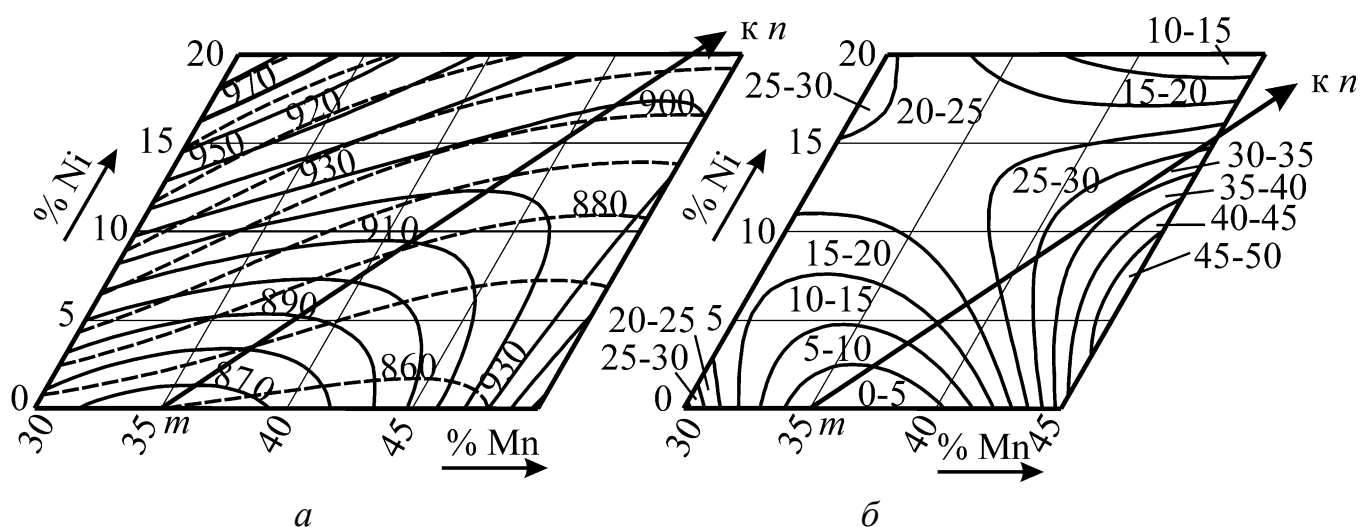


Рисунок 8 – Изотермы ликвидуса и солидуса в области диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20%Ni и от 30 до 50%Mn: а – линии ликвидуса (сплошные), солидуса (штриховые); б – интервал кристаллизации сплавов.

Микроструктуры выплавленных сплавов Cu–Ni–Mn имеют дендритное строение (рис. 9). Отсутствие дендритного строения наблюдается только у двойных сплавов Cu–Mn с содержанием марганца 35–38%, где на диаграмме имеется температурный минимум.

Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие дендритной ликвации во всех тройных сплавах Cu–Ni–Mn. В изученных сплавах наблюдается значительная ликвация элементов по сечению дендритной ячейки по всем компонентам в интервале от 9 до 25%. Это свидетельствует о наличии интервала кристаллизации во всех исследованных сплавах.

С целью определения влияния прохождения коэффициента распределения компонентов через единицу при кристаллизации сплавов Cu–Ni–Mn было исследовано распределение меди, никеля и марганца в структуре сплава 45%Cu–25%Ni–30%Mn, для которого по расчётам коэффициенты распределения марганца и меди проходят через единицу. Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены на рисунке 9. Измерение проводилось в пронумерованных на рисунке 9 точках. Доверительный интервал значений содержания для всех компонентов $\pm 0,5\%$ представлен на графиках. Распределение меди в этом сплаве по расчётам, должно проходить через два максимума, находящихся между центром и границами дендритной ячейки. На экспериментальной зависимости эти максимумы не просматриваются. Минимальное содержание меди наблюдается в центре дендритной ячейки ($\approx 39\%$), а максимальное на её границе ($\approx 47\%$). Это свидетельствует о том, что в данном сплаве коэффициент распределения меди всегда меньше 1.

Расчётное содержание марганца в центре дендритной ячейки (поперечное сечение ствола цилиндрической формы) составляет 22,5%, а на границе оно должно составлять 36,1%. При этом между центром и границей дендритной ячейки должен наблюдаться максимум при 40,2%Mn. Такой значительной ликвации марганца не наблюдается, но имеются два отчётливых максимума в точках 3 и 10 (рис. 9). Был сделан микрорентгеноспектральный анализ на нетравленных образцах. Обнаруженные на травленных образцах максимумы содержания марганца по сечению дендритной ячейки были получены и на нетравленных образцах.

Таким образом проведённый МРСА сплава 45%Cu–25%Ni–30%Mn показал неплохое соответствие результатов внутрикристаллитной и дендритной ликвации марганца и никеля. Прохождение коэффициента распределения марганца через единицу отражено в виде двух максимумов на кривой распределения содержания марганца по дендритной ячейке. Вместе с тем необходимо отметить, что такого соответствия не наблюдалось для меди.

Заключение по 2 части.

Показано, что на диаграмме системы Cu–Ni–Mn отсутствует линия, по которой располагаются сплавы с нулевым интервалом кристаллизации. Обнаружен сплав состава 45%Cu–25%Ni–30%Mn, коэффициент распределения марганца в котором при кристаллизации проходит через единицу.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Разработан универсальный «графический» метод расчёта кристаллизации сплавов в модельных трехкомпонентных системах, пригодный для анализа реальных систем, термодинамические данные для которых отсутствуют. Способ успешно опробован на сплавах системы Cu–Ni–Mn.

2. Разработан универсальный «графический» метод расчёта кристаллизации сплавов в модельных трехкомпонентных системах, пригодный для анализа реальных систем, термодинамические данные для которых отсутствуют. Способ успешно опробован на сплавах системы Cu–Ni–Mn.

3. Показано, что склонность сплавов твёрдых растворов и моновариантных эвтектик в трёхкомпонентных системах к неравновесной кристаллизации можно оценить по вкладу процесса «взаимодействия» в образование твёрдой фазы: чем это вклад больше, тем больше склонность к неравновесной кристаллизации.

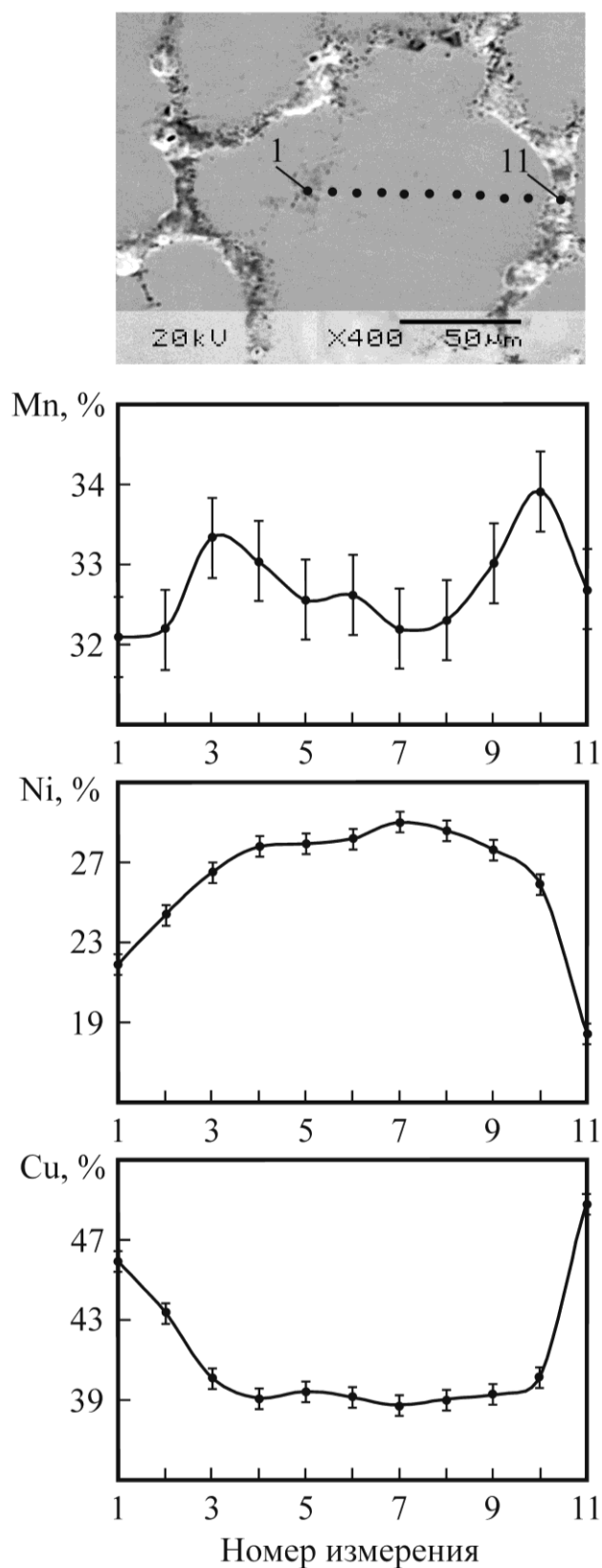


Рисунок 9 – Распределение Mn, Ni и Cu по сечению дендритной ячейки в сплаве 45%Cu–25%Ni–30%Mn по данным микрорентгеноспектрального анализа

4. Изучена внутрикристаллитная и дендритная ликвация в сплавах твёрдых растворах. Расчётными методами показано, что коэффициент распределения одного из компонентов при кристаллизации может проходить через единицу. Данный факт экспериментально подтверждён на примере сплавов системы Cu–Ni–Mn.

5. Расчётными методами и экспериментально установлено, что на диаграмме Cu–Ni–Mn отсутствует линия, по которой располагаются сплавы с нулевым интервалом кристаллизации. Построена уточнённая область диаграммы состояния этой системы от 0 до 20%Ni и от 30 до 50%Mn. Эти уточнённые данные позволяют находить на диаграмме Cu–Ni–Mn сплавы с минимальным интервалом кристаллизации.

6. Успешно опробована предложенная технология выплавки высокомарганцевых сплавов (>40% Mn) системы Cu–Ni–Mn в производственных условиях ЗАО "Аларм".

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Баженов В.Е., Пикунов М.В. О существовании линии температурного минимума в диаграмме системы Cu–Ni–Mn // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2010. № 3. С. 49–52.
2. Пикунов М.В., Баженов В.Е. Особенности кристаллизации сплавов твердых растворов // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2010. № 11. С. 3–12.
3. Баженов В.Е., Пикунов М.В. Частично неравновесная кристаллизация сплавов твёрдых растворов в тройных системах // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2011. № 3. С. 3–11.
4. Пикунов М.В., Баженов В.Е., Сидоров Е.В. Определение положения конод в двухфазных областях трёхкомпонентных систем // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2012. № 3. С. 55–58.
5. Баженов В.Е. О диаграмме состояния системы Cu–Ni–Mn // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2013. № 1. С. 49–55.
6. Баженов В.Е., Пикунов М.В. О внутрикристаллитной ликвации в тройных сплавах твёрдых растворах // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2013. № 2. С. 21–25.
7. Баженов В.Е., Пикунов М.В. Особенности кристаллизации двойной эвтектики в трехкомпонентной системе // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2013. № 1. С. 37–45.
8. Баженов В.Е., Пикунов М.В. Механизм изменения состава и массы фаз при двухфазных равновесиях в двойных системах // ФММ. 2013. том. 114, № 3. С. 247–255.
9. Баженов В.Е. Компьютерное моделирование процессов кристаллизации тройных сплавов системы Cu–Ni–Mn // Прогрессивные Литейные технологии /

Труды 5-ой международной научно-практической конференции. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2009. С. 41–42.

10. Sidorov E.V., Pikunov M.V., Bazhenov V.E. Method of determination of equilibrium composition of phases in two-phase regions of three-component systems // Metal 2011 / Proceedings 20 th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials. Brno: 2011. P. 1049–1053.
11. Баженов В.Е. О кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn // Цветные металлы 2012 / Сб. научн. статей. Красноярск: Версо, 2012. С. 729–736.
12. Баженов В.Е., Пикунов М.В. Внутрикристаллитная и дендритная ликвация в литых тройных сплавах // Цветные металлы 2012 / Сб. научн. статей. Красноярск: Версо, 2012. С. 736–744.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.

Результаты диссертационной работы позволили решить ряд практических задач, связанных с кристаллизацией трубных высокопрочных сталей, чугунов и припоев на медной основе. Список статей, где использованы результаты диссертации, прилагается ниже:

1. Глебов А.Г., Свяжин А.Г., Арабей А.Б., Баженов В.Е., Корчагин А.М., Фарбер В.М., Киндоп В.Э. Нитриды титана в трубной стали // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2012. № 7. С. 3–11.
2. Глебов А.Г., Арабей А.Б., Луценко А.Н., Пикунов М.В., Немтинов А.А. Роль кремния в формировании макро- и микроструктуры высокопрочных сталей // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2010. № 5. С. 8–17.
3. Баженов В.Е., Пикунов М.В. Определение углеродного эквивалента чугунов с помощью программы thermo-calc // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2011. № 11. С. 20–23.
4. Баженов В.Е., Пикунов М.В. О механизме возникновения графита при кристаллизации чугунов // Изв. вуз. Чёрная металлургия. 2012. № 5. С. 50–56.
5. Баженов В.Е., Пашков И.Н., Пикунов М.В. Изучение кристаллизационных процессов при пайке меди медно-фосфорным припоем с целью управления структурой паяного шва // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2012. № 4. С. 35–40.