

ЗМІСТ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	
Вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, м. Київ:	
С.В. Ахонін (головний редактор),	
В.О. Березос, В.А. Костін, І.В. Кривцун,	
Л.Б. Медовар, Г.П. Стовпченко, А.І. Устїнов,	
В.О. Шаповалов;	
М.І. Гасик , Національна металургійна академія	
України, м. Дніпро,	
М.І. Гречанюк , Інститут проблем	
матеріалознавства НАНУ, м. Київ,	
В.І. Дубодєлов , ФТІМС НАНУ, м. Київ,	
М. Зініград , Аріельський університет, Ізраїль,	
О.М. Івасїшин , Інститут металофізики	
ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ,	
П.І. Лобода , НТУУ	
«КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ,	
Г. Младенов , Інститут електроніки,	
м. Софія, Болгарія,	
О.В. Овчинников , ЗНТУ, м. Запоріжжя,	
Г.Ф. Тавадзе , Інститут металургії	
і матеріалознавства	
ім. Ф.Тавадзе, м. Тбілісі, Грузія,	
С.Я. Шипицин , ФТІМС НАНУ, м. Київ	
Засновники	
Національна академія наук України,	
Інститут електрозварювання	
ім. Є.О. Патона НАНУ,	
Міжнародна Асоціація «Зварювання» (видавець)	
Редакція	
Д.М. Дяченко,	
Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегірьова	
Адреса	
ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,	
03150, Україна, Київ,	
вул. Казимира Малевича, 11	
Тел./факс: (38044) 200 82 77, 205 22 07	
E-mail: journal@paton.kiev.ua	
www.patonpublishinghouse.com	
Журнал входить до переліку затверджених	
Міністерством освіти і науки України видань	
для публікації праць здобувачів наукових ступенів.	
Рекомендовано до друку	
редакційною колегією журналу	
Свідоцтво про державну реєстрацію	
КВ № 24212-14052 ПР від 03.12.2019	
ISSN 2415-8445	
DOI: https://doi.org/10.15407/sem	
Передплата	
Передплатний індекс 70693	
4 випуски на рік (видається щоквартально)	
Друкована версія: 800 грн. за річний комплект	
з урахуванням доставки	
рекомендованою бандероллю.	
Електронна версія: 800 грн. за річний комплект	
Збори, присвячені 150-річчю від дня народження	
Є.О. Патона	3
<i>Медовар Л.Б., Ахонін С.В.</i> Патонівська металургія	4
ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ	
<i>Лісова Л.О., Стовпченко Г.П., Гончаров І.О., Гусєв Я.В.,</i>	
<i>Медовар Л.Б.</i> Термодинаміка взаємодії та фізичні властивості	
шлаків системи $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$ (SiO_2 , MgO) при	
електрошлаковому переппаві	8
ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ	
<i>Ахонін С.В., Білоус В.Ю., Селін Р.В., Петриченко І.К.</i>	
Термічна обробка отриманого способом ЕПП високоміцного	
псевдо- β -титанового сплаву та його зварних з'єднань	14
ВАКУУМНО-ІНДУКЦІЙНА ПЛАВКА	
<i>Шаповалов В.О., Шейко І.В., Якуша В.В., Гніздило О.М.,</i>	
<i>Никитенко Ю.О.</i> Інноваційна технологія та устаткування	
для вирощування супервеликих монокристалів тугоплавких	
металів	26
ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ МЕТАЛУРГІЇ	
<i>Гречанюк І.М., Гречанюк В.Г.</i> Корозійна та ерозійна стійкість	
конденсованих з парової фази композиційних матеріалів	
на основі міді й молібдену	32
ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ	
<i>Кутузов С.В., Деркач В.В., Гасик М.І., Горобець А.П.,</i>	
<i>Гасик М.М.</i> Дослідження режимів прокалки термоантрациту	
для виробництва безперервних самовипалювальних	
електродів рудовідновних печей	39
НОВІ МАТЕРІАЛИ	
<i>Ремізов Д.О., Богомол Ю.І., Лобода П.І.</i> Вплив швидкості	
кристалізації на мікроструктуру та властивості сплаву	
Ti–TiB	46
ІНФОРМАЦІЯ	
Біктагірову Ф.К. — 70!	52
НАУКА – ВИРОБНИЦТВУ	
Інженерний центр електронно-променевого зварювання	
ІЕЗ ім. Є.О. Патона	53
Науково-виробничий центр «Титан» ІЕЗ ім. Є.О. Патона	55
Міжнародний центр електронно-променевих технологій	
ІЕЗ ім. Є.О. Патона	57
Патон Турбайн Текнолоджіз	59

EDITORIAL BOARD

Scientists of E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU, Kyiv:

S.V. Akhonin (Editor in Chief),

V.O. Berezos, V.A. Kostin, I.V. Krivtsun,
L.B. Medovar, G.P. Stovpchenko, A.I. Ustinov, V.O. Shapovalov;
M.I. Gasyk, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro,

M.I. Grechanyuk, Institut for Problems of Material Science of NASU, Kyiv,

V.I. Dubodelov, Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of NASU, Kyiv,

M. Zinigrad, Ariel University, Israel,

O.M. Ivasishyn, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU, Kyiv,

P.I. Loboda, NTUU «Igor Sykorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv,

G. Mladenov, Institute of Electronics

 Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria,
O.V. Ovchynnikov, Zaporozhye National Technical University, Ukraine,

G.F. Tavazde, Ferdinand Tavazde Institute of Metallurgy and Materials Science of NAS of Georgian, Tbilisi, Georgia,

S.Ya. Shypytsyn, Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, Kyiv

Founders

 National Academy of Sciences of Ukraine,
 E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,
 International Association «Welding» (Publisher)

Editors

 D.M. Diachenko,
 L.M. Gerasymenko, T.Yu. Snegiryeva

Address

 E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,
 03150, Ukraine, Kyiv,
 11 Kasimir Malevich Str.

Tel./Fax: (38044) 200 82 77, 205 22 07

E-mail: journal@paton.kiev.ua

www.patonpublishinghouse.com

The Journal is included in the list of publications approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine for the publication of works of applicants for academic degrees

Recommended for printing editorial board of the Journal

 Certificate of state registration
 of KV № 24212-14052PR dated 03.12.2019
 ISSN 2415-8445

 DOI: <https://doi.org/10.15407/sem>
Subscription

Subscription index 70693

 4 issues per year (issued monthly),
 back issues available.

 \$60, subscriptions for the printed (hard copy) version,
 air postage and packaging included.

 \$50, subscriptions for the electronic version
 (sending issues of Journal in pdf format
 or providing access to IP addresses).

CONTENTS

To the 150th Anniversary of Academician E.O. Paton	3
<i>Medovar L.B., Akhonin S.V.</i> Paton metallurgy.....	4

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

<i>Lisova L.O., Stovpchenko G.P., Goncharov I.O., Gusiev Ia.V., Medovar L.B.</i> Thermodynamics of interactions and physical properties of slags of 30CaF ₂ /30CaO/30Al ₂ O ₃ (SiO ₂ , MgO) system at electroslag remelting	8
---	---

ELECTRON BEAM PROCESSES

<i>Akhonin S.V., Bilous V.Yu., Selin R.V., Petrichenko I.K.</i> Heat treatment of high-strength pseudo-β-titanium alloy produced by EBM process and of its welded joints	14
--	----

VACUUM- INDUCTION MELTING

<i>Shapovalov V.O., Sheiko I.V., Yakusha V.V., Gnizdyl O.M., Nykytenko Yu.O.</i> Innovative technology and equipment for growing super-large single-crystals of metals	26
--	----

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

<i>Grechanyuk I.M., Grechanyuk V.G.</i> Corrosion and erosion resistance of copper and molybdenum composite materials condensed from the vapour phase	32
---	----

ENERGY-RESOURCES SAVING

<i>Kutuzov S.V., Derkach V.V., Gasyk M.I., Gorobets A.P., Gasyk M.M.</i> Research of the influence of thermoanthracite calcination modes for the production of continuous self-baking electrodes for ore reducing furnaces	38
--	----

NEW MATERIALS

<i>Remisov D.O., Bogomol Yu.I., Loboda P.I.</i> Influence of crystallization rate on the microstructure and properties of Ti-TiB alloy	46
--	----

INFORMATION

<i>Biktagirov F.K.</i> is 70!	52
-------------------------------------	----

SCIENCE FOR PRODUCTION

Engineering Center of Electron Beam Welding of E.O. Paton Electric Welding Institute	53
Research and Production Center «Titanium» of E.O. Paton Electric Welding Institute	55
International Center for Electron Beam Technologies of E.O. Paton Electric Welding Institute	57
Paton Turbine Technologies	59

ЗБОРИ, ПРИСВЯЧЕНІ 150-РІЧЧЮ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ Є.О. ПАТОНА

5 березня 2020 р. у конференц-залі Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України відбулися Загальні збори НАН України, присвячені 150-річчю від дня народження всесвітньо відомого вченого в галузі мостобудування та зварювання академіка НАН України Євгена Оскаровича Патона. У зборах прийняли участь співробітники ІЕЗ, академічних інститутів, КПІ ім. Ігоря Сікорського та представники підприємств зварювальної індустрії України. Також у зборах прийняв участь академік Борис Євгенович Патон, якого присутні привітали тривалими оплесками.

З привітанням до учасників Загальних зборів звернувся віце-президент Національної академії наук України академік **А.Г. Наумовець**. Він наголосив, що академік Євген Оскарович Патон, знаний і авторитетний фахівець з мостобудування та електрозварювання, фундатор і керівник першого в світі наукового інституту електрозварювання, засновник і керівник кафедр мостів та електрозварювання Київського політехнічного інституту все своє життя присвятив інженерній, науковій та організаційній діяльності, підготовці молодих вчених і фахівців у галузі мостобудування та електрозварювання.

У своїй доповіді «Патони і Київський політехнічний інститут» ректор НТУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» академік **М.З. Згуровський** висвітлив «чи найславетнішу сторінку історії Київського політехнічного інституту», яка розпочалася у 1905 р., коли директор Київського політехнічного інституту К.О. Зворикін запросив молодого професора Московського інженерного училища шляхів сполучень Євгена Оскаровича Патона працювати у КПІ.

Повноту образу академіка Є.О. Патона можна скласти, лише розглядаючи його діяльність у комплексі як ученого, інженера-практика, педагога, державного та громадського діяча, наголосив у своїй доповіді «Суспільне значення творчої спадщини академіка Євгена Оскаровича Патона» академік **О.С. Онищенко**. Академік Є.О. Патон був справжнім дипломатом від науки. Не раз йому доводилося зустрічати спротив консервативних кіл. Але йому вдавалося переконати високопосадовців і керівників промпідприємств у перевагах пропонованих ним технологій. І неодноразово приймалися урядові рішення, спрямовані на впровадження патонівських науково-технічних здобутків. Показовою може бути постанова Ради Міністрів СРСР від 27 березня 1952 р. про заходи щодо впровадження в народне господарство нових способів електрозварювання. Академік Є.О. Патон — зіркова постать історії науки. Він утвердив епоху електрозварювання в способах виробництва, наповнив її науковими технологіями та високопродуктивним устаткуванням. Створив прообрази техніки майбутнього — механізми-автомати, які переросли в роботи. Відкрив, що методи з'єднання матеріалів і матеріали для з'єднання невичерпні.

З доповіддю «Життєвий та творчий шлях видатного вченого Є.О. Патона» виступив академік-секретар Відділення фізико-технічних проблем матеріалознавства академік НАН України **Л.М. Лобанов**.

Спогадами про особисті зустрічі з Є.О. Патonom, стиль його роботи та керівництва поділився перший заступник директора ІЕЗ академік **С.І. Кучук-Яценко**.

По закінченню зборів до присутніх звернувся **Борис Євгенович Патон**. Він подякував за участь у зборах з нагоди дня народження його батька — академіка Євгена Оскаровича Патона. Борис Євгенович побажав усім здоров'я, успіхів та наголосив, що чесне служіння науці — це велика радість, величезна, часом виснажлива, праця на все життя!



Президія зборів (зліва направо): Л.М. Лобанов, А.Г. Наумовець, Б.Є. Патон, М.З. Згуровський, О.С. Онищенко, С.І. Кучук-Яценко

ПАТОНІВСЬКА МЕТАЛУРГІЯ

Л.Б. Медовар, С.В. Ахонін

5 березня 2020 р. вчені та виробничники в галузі зварювання відсвяткували 150-річчя з дня народження засновника нашого Інституту — Євгена Оскаровича Патона. В цій статті зроблено спробу проаналізувати деякі риси цієї видатної людини, що сприяли виникненню саме металургійної потужної складової в барвистому спектрі наукових напрямків Інституту, а також окреслені перспективи металургійних розробок, що проводять дослідники Інституту сьогодні.

Є.О. Патон був водночас вченим й інженером з надзвичайно широкими інтересами в різних галузях людської діяльності. Відповідним був і його кругозір. Тому й направив він дослідження свого Інституту на проблему якості сталей, що підлягають зварюванню. Металургія тоді видавалась хоча й спорідненою галуззю науки, але все ж таки достатньо далекою. Сьогодні ж очевидно є тотожність металургійних процесів при отриманні металевих зливок та виливків і зварюванні металів з їх розплавленням і наступним твердінням у зварному шві. Різниця, за виключенням розмірів, практично немає, особливо у випадку зварювання металів одного хімічного складу за допомогою зварювального електроду/дроту того ж хімічного складу, або ж без нього електронним чи лазерним променем. В той же час, у більшості випадків майже вирішальний вплив на якість зварного з'єднання та зварної конструкції в цілому має металургійна якість самих металів, що взаємодіють в процесі зварювання. Тому дослідники Патонівського інституту сміливо взялися за проблему якості сталей для зварювання й почали активно працювати з металом для зварних конструкцій. Найяскравішим прикладом їх зусиль стало створення наприкінці 40-х років минулого сторіття найпоширенішої й сьогодні на теренах колишнього СРСР високоміцної низьколегованої сталі 09Г2С. Зазначимо також, що зварники й металурги за десятиріччя виробництва та використання добре вивчили не тільки позитивні, але й негативні властивості цієї сталі, особливо схильність до утворення т.з. ламелярних або ж шаруватих трісок, що зумовлені ліквациєю кремнію. Тому не дивною була спроба покращити цю сталь, що призвела майже 30 років потому дослідників Інституту до створення сталі 09Г2СЮЧ.

Ми підкреслюємо тут роль зварювальників тому, що зазвичай створенням нових сталей займаються металознавці й металурги, іноді ливарники. В той же час саме подібність металургійних процесів при литті, зварюванні та власне металургії доводить вірність наукової позиції Євгена Оскаровича Патона, який не допускав обмеження наукового та інженерного пошуку. Прямо з цієї точки зору та з огляду на сучасні тенденції розвитку науки видається нагальним припинити штучний поділ наук на фундаментальні та прикладні. Наука єдина і якщо порівняти в застарілих, на наш погляд, термінах її фундаментальні та прикладні, тобто інженерні складові з природою, то це два рівно значущих крила могутнього птаха (недарма ж ще знання геометри елліністичного світу відзначались й видатними інженерними досягненнями). Без перебільшення ми можемо сказати, що дуже різні досягнення цивілізації, як, наприклад, унікальні літаки, мобільні телефони, хмарочоси і комп'ютери з'явилися тільки завдяки поєднанню досягнень науки та інженерії.

Повернемось все ж таки до сталі 09Г2СЮЧ, яка в деяких зразках давала дуже вдалі показники механічних властивостей у порівнянні зі сталлю 09Г2С. Але в цьому випадку якраз відсутність тісної взаємодії з металургами нашкодила зварювальникам. Вони не взяли до уваги багаторічний досвід металургів в зусиллях використати легування рідкоземельними елементами, що свідчив про неможливість досягнення стабільних позитивних результатів при легуванні великих об'ємів металу. Знову ж таки з причин схильності легуючих рідкоземельних елементів до ліквациї. Ми навели ці два приклади для ілюстрації одного з напрямків металургійних пошуків патонівців — створення нових конструкційних матеріалів для зварних конструкцій. Цей шлях продовжується і розвивається і зараз. Наведемо ще два приклади, які стосуються принципових для металургії напрямків, а саме створення й використання високоміцних низько- й середньолегованих сталей. Перш за все торкнемося проблеми використання т.з. карбонітридного зміцнення сталей, яке зазвичай базується на легуванні сталей ванадієм, ніобієм, титаном та азотом. Найвідомішою й найпоширенішою сталлю цього типу є сталь 16Г2АФ. Механічні властивості цієї сталі щонайменше на 20 % перевищують властивості сталі 09Г2С. Але з самого початку широкого впровадження цієї сталі, особливо в вигляді товстолистового прокату для відповідальних конструкцій, саме зварники патонівського інституту першими зрозуміли вади цієї сталі в зварних з'єднаннях, особливо при значних перерізах, що проявились в ліквациї азоту при розплавленні основного металу. В той же час сталі з карбонітридним зміцненням чудово проявили й проявляють себе в литому вигляді й там, де зварювання непотрібне, широко використовуються для виготовлення різноманітного лиття відповідального призначення.

Інший приклад вдалого створення нових сталей патонівцями є винайдення товстолистової сталі 03X20H16AG6 для елементів надпровідних магнітних систем термоядерного реактору проекту ITER, промислова реалізація технології її виплавки й отримання великогазових листових зливок, їх прокатки на товстий лист й подальшого електрошлакового зварювання. Робота ця безумовно націлена на перспективу й має знайти своє місце при поновленні участі України в роботах за міжнародним проектом створення повномасштабного ТОКОМАКу.

Цей напрям металургійних досліджень вдало доповнюють роботи, що націлені на створення нових титанових сплавів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Характерною рисою цих сплавів є те, що вони добре зварюються.

Перші дослідження, виконані в ІЕЗ ім. Е.О. Патона з метою створення нових більш ефективних сплавів на основі титану, були спрямовані на розробку сплавів для зварювального дроту. Задача полягала в тому, щоб підвищити ступінь легування дроту і таким чином при зварюванні середньо- і високолегованих сплавів збільшити міцність швів, не знижуючи показників пластичності. За результатами цих досліджень було розроблено титановий сплав марки СП15 системи $Ti-5Al-2Mo-2V-3,5Nb-1Zr$. Застосування дроту з цього сплаву при зварюванні середньо- і високолегованих титанових сплавів забезпечує найкраще сполучення міцності і пластичності швів у порівнянні з дротами, передбаченими закордонними стандартами.

Подальші дослідження показали, що сплав СП15 має комплекс характеристик, що дозволяють застосовувати його не тільки у вигляді зварювального дроту. У литому стані сплав СП15 за показниками міцності і пластичності перевищує усі відомі ливарні сплави. Тому він дуже ефективний для великогабаритного фасонного литва, зокрема силових елементів виробів відповідального призначення. Не менш важливою особливістю сплаву СП15 є його висока корозійна стійкість в агресивних середовищах, що перевищує стійкість технічного титану, міцність якого вдвічі нижче, ніж сплаву СП15. Тому сплав СП15 є дуже ефективним і для хімічного машинобудування.

Для потреб авіаційної промисловості України в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона розроблено високоміцний титановий сплав Т110 ($Ti-5Al-1Mo-1V-4Nb-2Fe-0,5Zr$), який має межу міцності не менш як 1100 МПа і за своїми механічними характеристиками, в тому числі втомними, перевищує показники одного з найкращих радянських титанових сплавів авіаційного призначення ВТ22 ($Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr$). На листи зі сплаву Т110 оформлено технічні умови України ТУУ 27.4.05416923.071. Цей сплав використовують на практиці для бронезахисних елементів у конструкціях літальних апаратів.

Серед останніх розробок Інституту слід відзначити новий високоміцний двофазний ($\alpha+\beta$)-титановий сплав на основі восьмикомпонентної системи легування $Ti-5Al-3Mo-2V-4Nb-1Cr-1Fe-2,5Zr$ (умовна марка Т120) з межею міцності не меншою за 1200 МПа та відносним подовженням не менш як 12 %. На цей сплав у 2016 р. отримано патент України.

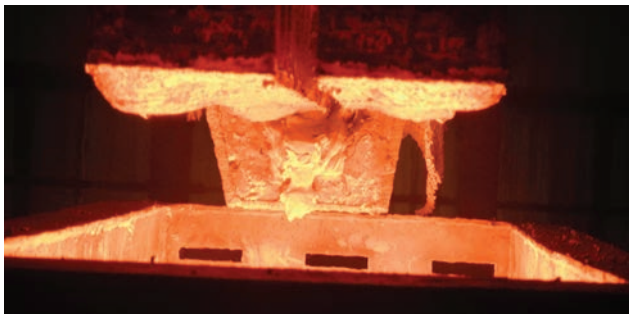
Для виробництва титанових сплавів в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона розроблено технологію електронно-променевої плавки з проміжною ємністю (ЕПП). Технологія ЕПП забезпечує гарантоване видалення тугоплавких включень високої і низької густини. Плавка здійснюється у вакуумі 0,1...0,01 Па, що практично виключає додаткове забруднення титану газовими домішками, що дозволяє використовувати в якості вихідної шихти до 100 % брухту і губчастий титан зниженої якості без його попереднього пресування в електрод, що витрачається. Технологія ЕПП також дозволяє виплавляти зливки як круглого, так і квадратного перетинів, а також зливки-сляби.



Електронно-променева установка для виплавки титанових зливок діаметром до 1100 мм та масою до 20 т



Зливки жароміцного титанового сплаву ВТ3-1 діаметром 840 мм та довжиною 3000 мм



Плавлення витратних електродів при виплавці листового зливка ЕШП

ненайкращі часи свого життя, Інститут вражає обладнанням своїх лабораторій та дослідно-промислових виробництв, в нашому випадку — наявністю металургійних печей для отримання багатотонних зливок сталей та сплавів різних металів.

Найвідомішим успіхом металургійної діяльності Інституту стало створення нових переплавних процесів спеціальної електрометалургії та проведення всебічних досліджень цих процесів, якості переплавленого металу, створення відповідного обладнання та впровадження цих розробок в промисловість, або ж, як тепер кажуть, інноваційна діяльність. Почалось все ще за життя Євгена Оскаровича, коли відкриття явища проходження електричного струму через розплавлений шлак, що не є провідником електричного струму в твердому стані, стало основою для створення не тільки нового способу зварювання — електрошлакового, але й нового способу плавлення металів — електрошлакового переплаву (ЕШП). Перший в світі зливок ЕШП було отримано в лабораторії Інституту ще у 1952 р. Зазначимо також, що приблизно через 15 років в Інституті було розроблено ще один процес спеціальної плавки металів — це плазово-дуговий переплав (ПДП). Тобто, з чотирьох основних переплавних процесів спеціальної електрометалургії (вакуумно-дугового, електрошлакового, плазово-дугового та електронно-променевого) половину створено саме в Патонівському інституті. Сьогодні ми продовжуємо дослідження цих процесів, створюємо нові системи автоматичного керування плавленням та твердінням зливоків. Більш того, вперше в Україні налагоджене серійне виробництво титанових зливоків



ЕШП листового зливка

В даний час головні авіабудівні фірми США використовують електронно-променевий титан для деталей відповідального призначення тільки після переплаву з проміжною ємністю.

Особливо відзначимо, що ці сплави пройшли весь шлях від винаходу і лабораторних випробувань до промислового виробництва в самому Інституті. Підкреслюємо це тому, що поширена сьогодні на всіх континентах структура наукових центрів, що об'єднує наукові лабораторії, конструкторів та виробництво, вперше в світі була реалізована саме Євгеном Оскаровичем Патonom. Навіть сьогодні, в

електронно-променевим переплавом, в тому числі безпосередньо з кричного блоку титанової губки. Особливу увагу дослідники приділяють і пошуку шляхів використання адитивної природи поступового плавлення та пошарового твердіння при переплавних процесах. Останнім часом в орбіту наших інтересів і досліджень увійшов і вакуумно-дуговий переплав.

Саме поєднання досліджень процесів зварювання та металургійних переплавних процесів отримання сталей та сплавів найвищого гатунку дозволяло й дозволяє нині патонівцям утримуватись на вістрі науково-технічного прогресу.

Автори сподіваються, що їм вдалося окреслити ті риси Євгена Оскаровича Патона, які зумовили появу наукового центру принципово нового типу з поєднанням наукових лабораторій, конструкторів обладнання та дослідного виробництва. Саме такий симбіоз дозволяє мінімізувати час між дослідженнями в лабораторіях вчених та реалізацією нових знань виробництвом найскладнішої техніки й матеріалів, згуртовує воедино науку і інновації.

Огляд діяльності Патонівського інституту безумовно потребує доповнення розповіддю про вплив Бориса Євгеновича Патона на його металургійну складову, про деталі якого не завжди можна про-

читати в його книгах та статтях. Зокрема про те, що саме він був ініціатором розвитку в Інституті не тільки електронно-променевого зварювання, а й переплаву. Безумовно, що визначну роль тут відіграла його унікальна наукова та інженерна інтуїція, яка була притаманна й Євгену Оскарівичу. Більш того, впродовж значного часу саме Борис Євгенович був, так би мовити, позаштатним радником керівників країни з питань металургії. Йому повинні бути вдячні Молдова та Білорусь, бо саме Б.Є. Патон ще за часів СРСР став ініціатором створення в цих країнах міні-металургійних заводів, які відіграють значну роль в економіці обох країн.

Підсумовуючи основні металургійні напрями досліджень та розробок Інституту, їх можна поділити на чотири складові:

- розробка нових металевих матеріалів та технологій їх виробництва від плавки до термічної обробки;
- дослідження металургійних явищ плавлення, рафінування та тверднення металів і сплавів, в тому числі в переплавних процесах та при формуванні зливків;
- розробка відповідного обладнання та ефективних технологій;
- прогностичні дослідження розвитку металургії.

Оскільки Патонівська школа передбачає націленість на нове, спробуємо окреслити перспективи по кожному з чотирьох напрямів. Безумовно, буде розширене використання найновіших комп'ютерних методів створення нових металевих матеріалів та аналізу фізико-хімічних процесів при їх виплавці та рафінуванні й продовжено вдосконалення власних математичних моделей процесів кристалізації. Нагальною задачею є також опанування деяких типів сталей та сплавів, що в силу численних причин вже широко застосовують в світі, але, на жаль, залишились поза колом наукового пошуку в Україні. Мова йде перш за все про інтерметаліди титану та заліза й так звані «суперсплави» на нікелевій основі типу Inconel для сучасних парових та газових турбін з супер надкритичними параметрами. Окрім цього потребують досконалого вивчення сталі японських металургів з торговою маркою HTUFF®. Завдяки особливостям мікролегування оксидами магнію ці сталі є стійкими до перегріву в зоні термічного впливу при зварюванні, що дозволило повернути в будівництво електрошлакове зварювання, оскільки зварні з'єднання таких сталей не потребують термічної обробки. Додамо до цього переліку ще й високоміцні надлегкі сталі з комплексним легуванням марганцем і алюмінієм, що мають питому вагу менше 7 т/м³.

В дослідженнях металургії переплавних процесів нагальним завданням є розширення існуючих математичних моделей для прогнозування ліквідаційних процесів при кристалізації високолегованих сталей і сплавів та утворення тих чи інших типів фаз в них. Такі моделі мають бути залучені до систем автоматичного керування переплавними процесами, що дозволить підняти рівень якості готових металів та сплавів. На найближчий час це видається головним в розробці нового обладнання й нових технологій.

Останній напрямок потребує сьогодні особливої уваги. На думку авторів в сучасних умовах так званої циркулярної економіки процеси спеціальної електрометалургії можуть й мають відіграти суттєву роль на шляху створення мікрометалургійних виробництв з річним обсягом випуску металу до 50 000 т шляхом переплаву відпрацьованих деталей з високолегованих сталей та сплавів для повернення їх в обіг з мінімальними втратами. Вважаємо, що саме ЕШП та холодноподові переплави, тобто ЕПП та ПДП, будуть затребувані для рециклінгу високолегованих сталей та сплавів. Слід акцентувати також, що переплавні процеси є вільною від CO₂ металургією.

Таким чином, вчені Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона ведуть дослідження для вирішення двох типів наукових й інженерних проблем сучасної спеціальної металургії — свого роду традиційних, які ми в більших, чи менших деталях окреслили, а також займаються перспективними напрямками, що пов'язанні з народженням на наших очах металургії майбутнього. В металургії переплавних процесів ми очікуємо появу промислових гібридних технологій, що поєднують відомі позитивні результати дугового й шлакового плавлення, а також ведення таких процесів у вакуумі. Видається також перспективним поєднання нагріву променем чи плазмою, характерних для холодноподових переплавів, із залученням додаткових джерел, наприклад, індукційного нагріву. Певні, ми є свідками радикальної трансформації металургії з реальним переходом від традиційного доменного процесу до водневого відновлення з компактними модулями виплавки, розливки й прокатки по типу ESP (endless strip production — безкінечне виробництво листового металу). В тісній творчій співпраці зі зварювальниками й матеріалознавцями Патонівська металургія має гарне майбутнє, безліч завдань й широке поле наукового й інженерного пошуку.

ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЇ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКІВ СИСТЕМИ $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$ (SiO_2 , MgO) ПРИ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОМУ ПЕРЕПЛАВІ

Л.О. Лісова¹, Г.П. Стовпченко^{1,2}, І.О. Гончаров¹, Я.В. Гусев¹, Л.Б. Медовар¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Інжинірингова компанія «ЕЛІМЕТ-РОЛ». 03150, м. Київ, а/с 259. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Виконано термодинамічні розрахунки рівноважного вмісту компонентів в системі газ–шлак–метал стосовно умов електрошлакового переплаву сталі 15Х11МФ-Ш в захисному газі (аргоні) під шлаками $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом SiO_2 (1; 2,5 і 4 мас. %) та MgO (3; 6; 12 мас. %). В рівноважному складі системи показано появу оксидів MnO (0,04...0,07 мас. %) та FeO (0,01...0,02 мас. %), що вказує на невелику окислювальну дію шлаку по відношенню до металу, в якому вміст елементів залишається в регламентованих стандартом межах. За результатами вимірювань в'язкості та електропровідності запропоновано новий склад шлаку (АНФ-39: 29...35 % CaF_2 , 30...36 % Al_2O_3 , 27...32 % CaO , 2...4 % MgO , 1...3 % SiO_2 , ТУ У 20.5-05416923-112:2015), який має більш широкий діапазон тверднення і нижчі значення електропровідності, ніж зарубіжний аналог ESR 2015. Останнє є передумовою зменшення витрат електроенергії при переплаві. Бібліогр. 17, табл. 2, рис. 2.

Ключові слова: електрошлаковий переплав; термодинаміка взаємодії газ–шлак–метал; в'язкість; електропровідність; енергоефективний шлак

Шлак є основним середовищем процесу електрошлакового переплаву (ЕШП), що виконує низку важливих функцій: генерування тепла при проходженні струму; рафінування або збереження складу металу, що переплавляють; формування гладкої поверхні зливка та ін. [1–3]. Сьогодні розроблено доволі багато різноманітних складів шлаків для ЕШП різних сталей і сплавів [4–6]. Вибір шлакової системи залежить від технології та обладнання ЕШП (стаціонарний або короткий кристалізатор, захисна атмосфера чи відкрита виплавка), а також від властивостей металу, що переплавляється (низько- чи високолеговані сталі, суперсплави, які мають велику кількість активних елементів).

Одним з напрямків, за яким йде розвиток електрошлакових технологій, є збільшення маси злиwkів. Для виплавки великогазових злиwkів все частіше використовують короткі кристалізатори (з витягуванням зливка) замість громіздких (на повну довжину зливка) стаціонарних кристалізаторів. Однак при витягуванні зливка необхідні шлаки, що мають широкий інтервал кристалізації, щоб забезпечити формування гладкої поверхні зливка при його русі, зберігши при цьому високу і стабільну якість металу. Раніше для розширення температурного інтервалу тверднення шлаків додавали велику кількість кремнезему (5...30 %), однак для високолегованих сталей та таких, що містять багато активних елементів (титану, алюмінію) цей підхід є неприйнятним, оскільки останні відновлюють кремнезем

з утворенням кремнію, який переходить в метал, змінюючи його властивості. Використання складів шлаків з повним виключенням діоксиду кремнію є можливим, але в цьому разі замість природних матеріалів, які зазвичай містять кремнезем в певній кількості, використовують хімічно чисті рафіновані оксиди і фториди, які є значно дорожчими.

Актуальною задачею покращення ефективності будь-якого процесу залишається зниження енерговитрат, що при електрошлаковому процесі можливо при використанні шлаків з меншою електропровідністю. Відомо, що для ЕШП конструкційних і корозійностійких сталей за рубежом широко використовують шлаки системи Al_2O_3 – CaO – CaF_2 з приблизно рівним співвідношенням компонентів, які мають відносно невелику електропровідність, тож задачею цього дослідження була розробка складу шлаку з розширеним діапазоном тверднення при невеликому вмісті діоксиду кремнію.

Обґрунтування та вибір шлакової системи для ЕШП сталей відповідального призначення. В попередніх роботах [7–12] термодинамічні розрахунки рівноважного складу системи газ–шлак–метал при ЕШП показали, що оксидно-фторидні шлаки взаємодіють з металом і, в тій чи іншій мірі, окислюють найактивніші компоненти з його складу. В результаті змінюється склад і металу, і шлаку, що веде до зміни фізичних властивостей останнього, що, в свою чергу, чинить вплив на режим процесу, прецизійний контроль якого є пе-

Л.О. Лісова — <https://orcid.org/0000-0002-3758-0294>, Г.П. Стовпченко — <https://orcid.org/0000-0002-6555-5715>,

І.О. Гончаров — <https://orcid.org/0000-0003-2915-0435>, Л.Б. Медовар — <https://orcid.org/0000-0003-2077-5965>

редумовою стабільності хімічного складу металу. Тому, з точки зору технології ЕШП, сьогодні вважають, що шлакова система при ЕШП має бути нейтральною до складу металу та мати стабільні фізичні властивості, серед яких найважливішими є електропровідність та в'язкість.

Достатня електропровідність шлаку є передумовою протікання процесу ЕШП, однак при малому електричному опорі шлаку процес ЕШП є дуже енергоємним, оскільки саме завдяки електричному опору шлаку відбувається нагрів і плавлення електроду. Зрозуміло, що використання шлаку з меншою електропровідністю супроводжується більшим тепловиділенням на одиницю витраченої електричної потужності і збільшенням температури процесу, що сприяє підвищенню продуктивності переплаву та зменшенню витрат електроенергії. Рекомендовані величини електропровідності для шлаків процесу ЕШП зазвичай знаходяться в межах 100...600 $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$ при температурах 1773...2173 К. При великій електропровідності шлаку витрата електроенергії є більшою, і навпаки, при низьких її значеннях утворюються дугові розряди по границі контакту шлак–кристалізатор, які можуть порушувати цілісність останнього, що є вкрай небезпечним (потрапляння охолоджуючої води під рівень гарячого шлаку може призвести до вибуху) [1, 2]. Величина електропровідності залежить від складу шлаку і зростає при підвищенні температури. Найбільш електропровідним компонентом шлаку при ЕШП є фторид кальцію (CaF_2), тож збільшення його вмісту підвищує загальну електропровідність шлаку. Варто зазначити, що фторид кальцію є досить легкоплавким ($T_{\text{пл}} \approx 1690$ К) і хімічно інертним, однак при високих температурах має схильність до гідролізу у вологій атмосфері і може утворювати екологічно небезпечні леткі сполуки при взаємодії з компонентами металу та оксидами шлаку, що змінює фізико-хімічні характеристики останнього, особливо при довготривалій виплавці. Тому зниження вмісту CaF_2 і навіть створення безфторидних складів шлаків ЕШП є назрілою задачею.

Для зниження леткості шлаку використовують оксиди з низькою пружністю пари, до яких відносяться Al_2O_3 , CaO та MgO , але останній має найбільш вагомий вплив. Так, додавання 10 % MgO до шлакової системи 45...55 $\text{CaF}_2/25...35 \text{Al}_2\text{O}_3/10...15 \text{CaO}$ більш ніж в 10 разів знижує інтенсивність випаровування його компонентів порівняно зі шлаком АНФ-1П (≥ 97 % CaF_2). Введення MgO в розплав CaF_2 призводить ще й до різкого зниження електропровідності за рахунок утворення складних аніонів $\text{Mg}_4\text{O}_3\text{F}_3^{6-}$, MgF_6^{2-} [2]. Заміна частини Al_2O_3 на MgO знижує електропровідність шлаку та зменшує ймовірність переходу кисню в метал при використанні шлакової системи $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Проте використання

шлаків з вмістом MgO більше 15 % ускладнюється значним підвищенням їх в'язкості [13].

При ЕШП поряд із електропровідністю шлаків необхідно забезпечити сприятливі значення в'язкості, яка має важливе значення для рафінування та формування шлакової кірки (гарнісажу) на поверхні зливку [2, 3, 11]. Особливо важливим це є в умовах виплавки з витягуванням зливку, де бажано мати суцільний, тонкий гарнісаж, який би витримував розтягувальне навантаження при формуванні кірки зливку. Компонентний склад флюсу повинен забезпечувати знаходження шлаку в рідкому та твердо-рідкому стані при температурах тверднення металу (в'язкість в районі 0,02...0,10 Па·с при 1873 К), щоб не перешкоджати руху кристалізатора.

Рекомендована температура плавлення шлаків є на 200...400 °С нижчою, ніж температура тверднення металу, який переплавляють. Слід однак враховувати, що легкоплавкі шлаки зазвичай містять сольові компоненти, які схильні до випаровування. Використання ж тугоплавких шлаків потребує підвищення температури процесу, що збільшує продуктивність плавлення металу і, відповідно, об'єм та глибину металеві ванни, що негативно впливає на структуру зливка [14].

Відомо, що шлаки системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2$, в яких компоненти знаходяться у рівному співвідношенні, відрізняються доволі низькою електропровідністю, завдяки чому витрати електроенергії на плавлення електроду з тою ж продуктивністю є меншими, ніж для шлаку з більшою електропровідністю. Наприклад, до цієї системи належать ряд шлаків виробника «Wacker» (ESR 2015, ESR 2062, ESR 2065 та ESR 2015 ELH (з пониженим вмістом водню), електропровідність яких при 2173 К становить, $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$: 300 для ESR 2015; 350 для ESR 2062; 340 для ESR 2065 та 320 для ESR 2015 ELH, проти 730 для шлаку з ≥ 97 мас. % CaF_2 (ESR 2052) [5]. Шлак ESR 2015 є найбільш часто жививаним за кордоном при ЕШП інструментальних та корозійностійких сталей. Тому цей склад було обрано в якості прототипу для розробки раціонального складу енергоефективного шлаку для переплаву сталей в захисній атмосфері в стаціонарних і коротких кристалізаторах.

Термодинамічні розрахунки рівноважного складу системи газ–шлак–метал стосовно ЕШП сталі 15X11МФ-Ш. З використанням пакету термодинамічного аналізу програми HSC Chemistry 9 [15] досліджено зміни в системі газ–шлак–метал стосовно реального зливку 565×565 мм масою 4300 кг виробництва ПрАТ «Дніпроспецсталь», з яким ІЕЗ ім. Є.О. Патона співпрацює з моменту створення процесу ЕШП. Розраховано рівноважні склади термодинамічної системи газ–шлак–метал для переплаву сталі 15X11МФ-Ш (табл. 1) під шла-

Таблиця 1. Хімічний склад сталі 15X11МФ-Ш, мас. %

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Cu	Ni	P	S	Al*
ГОСТ 5632–72	0,12...0,19	≤ 0,5	≤ 0,7	10,0...11,5	0,6...0,8	0,25...0,40	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 0,03	≤ 0,025	–
В розрахунках	0,15	0,5	0,7	11,0	0,7	0,3	0,3	0,3	–	0,025	0,025

*Для цієї марки сталі вміст алюмінію стандартом не регламентується.

ками системи $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$ та з різним вмістом оксидів SiO_2 (до 4 %) та MgO (до 12 %) (табл. 2) в атмосфері інертного газу (аргон). Термодинамічна система складалась із загальної кількості шлаку 190 кг (висота шлакової ванни 0,23 м), маси металу 4300 кг та аргону з витратою 6 м³/год.

Поява в шлаковій фазі оксидів MnO (0,04...0,07 мас. %) та FeO (0,01...0,02 мас. %) вказує на окислювальну дію шлаку по відношенню до металу. Відбувається також окиснення алюмінію, яке супроводжується підвищенням вмісту Al_2O_3 в шлаку: при співвідношенні $\text{SiO}_2:\text{MgO}$, яке становить 0,83, вміст Al_2O_3 підвищується на 0,4 мас. %; при 1,33 — на 0,5 мас. %; при 0,08 — на 0,1 мас. %; при співвідношеннях 0,33 та 0,17 вміст Al_2O_3 практично не змінюється. Найбільш активне окиснення алюмінію пов'язане з вищим вмістом SiO_2 : при вмісті SiO_2 2,5 мас. % вміст алюмінію в металі знизився з 0,025 до 0,012 мас. %, а при вмісті SiO_2 4 — до 0,009 мас. %. Алюміній в металі майже не окиснюється при вмісті SiO_2 1 мас. % та MgO 6 та 12 мас. %. Втрати марганцю з металу, окрім окиснення, пов'язані з його випаровуванням, вміст газоподібного марганцю становить до 0,07 мас. % газової фази.

Зниження вмісту CaO в шлаку обумовлено десульфуратцією металу з утворенням в шлаковій фазі до 1,6 мас. % сульфиду кальцію (CaS). Найглибша десульфуратція металу очікувано прогнозується при підвищенні вмісту MgO до 12 мас. %. Вміст MgO в шлаку знижується за цієї причини та випаровування. При підвищенні вмісту SiO_2 до 4 мас. % та вмісті MgO 3 мас. % накопичення в магнію в газовій фазі є найменшим і складає 0,04 мас. %.

Відбувається випаровування в газову фазу і фториду кальцію (CaF_2), яке дещо зменшується при зниженні його вмісту в шлаку менше 30 мас. %.

Для усіх складів шлаків окиснення кремнію з металу було незначним, а при вмісті 2,5 мас. %

Таблиця 2. Вміст основних компонентів в складі шлаку, що було прийнято в розрахунках, мас. %

Співвідношення $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ в шлаку	CaF_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
0,33	32,0	32	32	3	1,0
0,83	31,5	31	32	3	2,5
1,33	31,0	31	31	3	4,0
0,17	31,0	31	31	6	1,0
0,08	29,0	29	29	12	1,0

SiO_2 вміст кремнію в металі та оксиду кремнію в шлаку зберігається майже на вихідному рівні.

Слід відмітити, що рівноважний вміст хрому в сталі після взаємодії зі шлаками в інертній атмосфері майже не змінився. Розрахункова кількість оксиду хрому в шлаковій фазі склала $4...8 \cdot 10^{-6}$ мас. % для шлаку із співвідношенням $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ 0,33; $1,7...2,0 \cdot 10^{-5}$ мас. % — для співвідношення 0,83; $3,4...3,7 \cdot 10^{-5}$ мас. % — для 1,33 та $5...7 \cdot 10^{-6}$ мас. % — для 0,08.

За результатами термодинамічних розрахунків можна вважати, що усі розглянуті шлакові системи є принципово придатними для ЕШП сталі 15X11МФ-Ш, оскільки вміст основних компонентів металу після взаємодії зі шлаком зберігається в межах вимог стандарту.

В той же час, для успішної реалізації процесу переплаву важливими є ще й фізичні характеристики шлаків, тому для досліджуваних складів шлаків виконано вимірювання їх в'язкості та електропровідності.

Дослідження фізичних властивостей шлаків системи $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$. Відомо, що величини в'язкості і електропровідності шлаку залежать від складу, структури та температури. Проте механізм прояву та температурні залежності цих властивостей є різними: електропровідність залежить від руху маленьких іонів та електронів, а в'язкість визначається переміщенням і окремих іонів, і їх угруповань.

В роботі проведено дослідження в'язкості та електропровідності дослідних складів шлаків з використанням приладів та методик, які розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ [16, 17] (рис. 1, а, б).

Шлаки одержували з хімічно чистих сполук (Al_2O_3 , CaF_2 , CaO , MgO , SiO_2), які попередньо прожарювали при температурі 1073 К, а потім змішували. Підготовлені однорідні суміші розплавляли в печі Таммана в атмосфері аргону. Розплав доводили до температури 1973 К і витримували до формування шлаку візуально гомогенного стану.

Дослідження показали, що при введенні додаткової кількості MgO (6 та 12 мас. %) шлак твердне при температурах вище 1573 К (композиції із співвідношенням $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ на рівні 0,17 та 0,08). Підвищення вмісту SiO_2 з 1 до 4 мас. % призводить до розширення температурного діапазону тверднення і поступове зниження в'язкості відбувається в межах температур 1423...1523 К, що робить ці шлаки більш «довгими» порівняно із вихідним складом (співвідношення $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ — 0,33). Для шлаків з 6

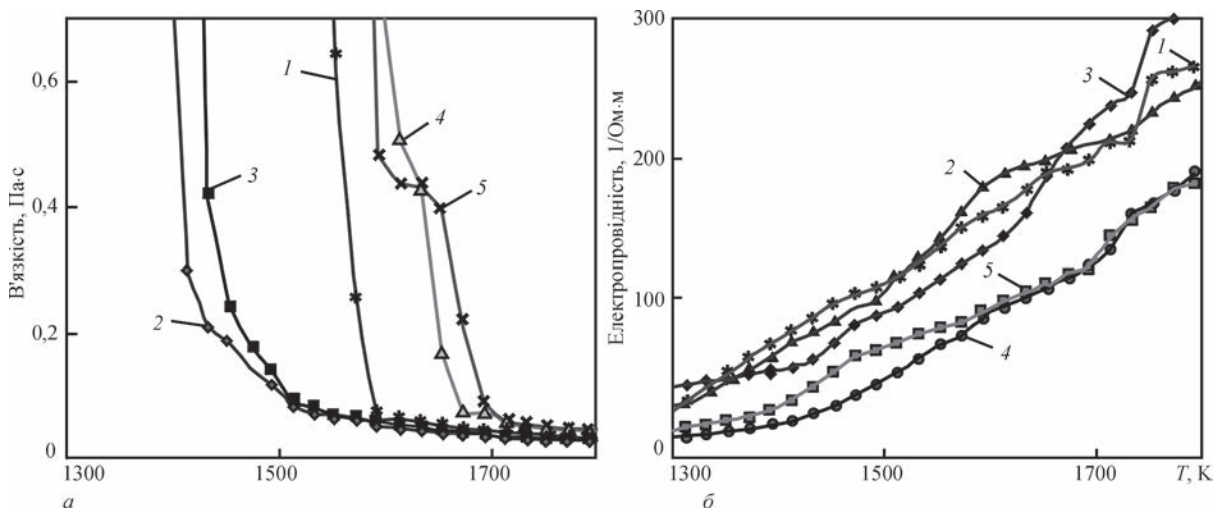


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості (а) та електропровідності (б) досліджуваних шлаків з різним співвідношенням $\text{SiO}_2:\text{MgO}$: 1 — 0,33 (1:3); 2 — 0,83 (2,5:3); 3 — 1,33 (4:3); 4 — 0,17 (1:6); 5 — 0,08 (1:12)

та 12 мас. % MgO на політермі в'язкості відмічено «сходинки», наявність яких можна пояснити утворенням в розплаві твердої фази (MgAl_2O_4).

При температурі 1773 К шлак з вмістом 4 мас. % SiO_2 має електропровідність 300 $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$, а з вмістом 2,5 мас. % SiO_2 — 243 $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$, меншу у порівнянні з вихідним складом в наших експериментах (261 $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$ при 1 мас. % SiO_2). Шлаки з високим вмістом MgO (12 мас. %) при 1 мас. % SiO_2 мають нижчі значення електропровідності (180 $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$ при 1773 К).

На основі результатів фізико-хімічного моделювання складних взаємодій в системі газ-шлак-метал стосовно умов ЕШП під різними шлаками і досліджень їх в'язкості та електропровідності було запропоновано новий склад шлаку, який одержав умовне позначення АНФ-39 (ТУ У 20.5-05416923-112:2015: 29...35 % CaF_2 , 30...36 % Al_2O_3 , 27...32 % CaO , 2...4 % MgO , 1...3 % SiO_2).

Для обох шлаків (прототипу та нового складу) виконано порівняльні дослідження в'язкості та електропровідності при їх виготовленні з одних й тих самих матеріалів (рис. 2, а, б).

В'язкість розробленого шлаку АНФ-39 при 1550 К є приблизно на 50 % нижчою, а характер падіння кривої в діапазоні 1470...1570 К є більш плавним у порівнянні з таким для складу ESR 2015. В діапазоні температур 1600...1800 К в'язкість цих шлаків майже однакова (близько 0,03 $\text{Pa}\cdot\text{s}$). Розроблений шлак при температурах кристалізації більш довго знаходиться в твердо-рідкому стані, що буде запобігати утворенню розривів шлакового гарнісажу при витягуванні зливка з короткого кристалізатора і пов'язаних з цим дефектів поверхні та проривів металу при його затіканні у проміжок зливка-кристалізатор.

Підтверджено, що електропровідність шлаку розробленого складу є меншою практично в усьому діапазоні досліджених температур. Характер зміни електропровідності обох шлаків схожий, проте шлак АНФ-39 має нижчі значення електропровідності (205 проти 250 $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$ при 1773 К). Відповідно, за рахунок зниженої на 20 % електропровідності можна очікувати більшого тепловиділення в шлаку АНФ-39 при тій самій потужності на ванні та

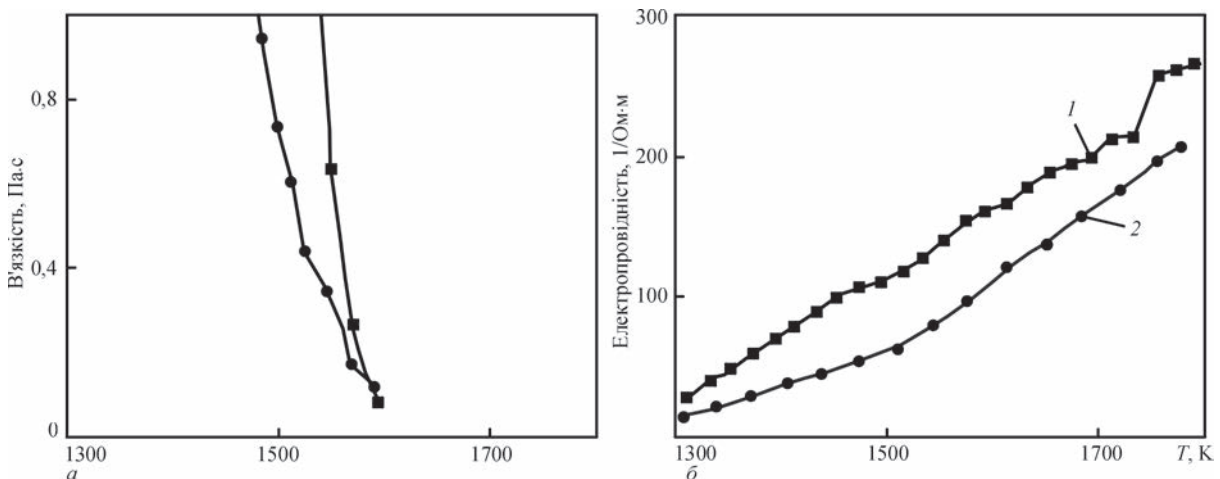


Рис. 2. Порівняльний аналіз температурної залежності в'язкості (а) та електропровідності (б) шлаків ESR 2015 (1) та АНФ-39 (2)

зменшення витрат електроенергії при переплаві, що було підтверджено промисловими випробуваннями. В умовах ПрАТ «Запоріжсклофлюс» було виготовлено дослідно-промислову партію шлаку марки АНФ-39, яку випробували в умовах ПрАТ «Дніпро-спецсталь» при одержанні 4,8 т зливків ЕШП сталі 15Х11МФ-Ш. Результати випробувань будуть опубліковані в наступних випусках журналу.

Висновки

1. Основною задачею при розробці нових складів шлаків є забезпечення рафінування та/або збереження вихідного складу металу і зниження затрат на виробництво зливків. Нові шлаки мають забезпечувати екологічність, економічність та технологічність процесу ЕШП.

2. Термодинамічні розрахунки перспективних складів шлаків системи (мас. %) $30 \text{ CaF}_2\text{--}30 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}30 \text{ CaO}$ з додаванням різної кількості SiO_2 (1; 2,5 та 4 мас. %) та MgO (3; 6 та 12 мас. %) показали (на прикладі сталі 15Х11МФ) їх потенційну придатність для ЕШП високолегованих сталей, оскільки вміст основних компонентів в металевій фазі за розрахунком є в межах вимог за стандартом на цю марку.

3. Дослідження фізичних характеристик шлаків в інтервалі температур 1423...1823 К системи (мас. %) $30 \text{ CaF}_2\text{--}30 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}30 \text{ CaO}$ показали, що підвищення вмісту SiO_2 з 1 до 4 мас. % призводить до зниження в'язкості та робить їх більш «довгими», що є більш технологічним при ЕШП у короткому кристалізаторі. Підвищення вмісту MgO робить шлак більш тугоплавким, в'язким та зменшує його електропровідність.

4. Запропоновано новий склад шлаку АНФ-39 (ТУ У 20.5-05416923-112:2015: 29...35 % CaF_2 , 30...36 % Al_2O_3 , 27...32 % CaO , 2...4 % MgO , 1...3 % SiO_2). Характер падіння кривої в'язкості шлаку АНФ-39 більш плавний у порівнянні з такою для розповсюдженого за рубежем шлаку ESR 2015 (при 1553 К в'язкість є нижчою приблизно на 50 %). Розроблений шлак АНФ-39 має й нижчі значення електропровідності (205 проти 250 $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$ при 1773 К для ESR 2015), що робить його більш енергоефективним.

Список літератури

1. Медовар Б.И., Цыкуленко А.К., Шевцов В.Л. и др. (1986) *Металлургия электрошлакового процесса*. Киев, Наукова думка.
2. Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.М. и др. (1988) *Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла*. Патон Б.Е. (ред.). Киев, Наукова думка.
3. Медовар Л.Б., Стовпченко А.П., Лисова Л.А., Джианг Дж. (2012) Современные требования к процессам и шлакам электрошлакового переплава. *Металлургическая и горно-рудная промышленность*, 7, 297–301.
4. *ГОСТ 30756–2001*. Флюсы для электрошлаковых технологий. Общие технические условия.

5. *Выбор оптимального флюса — залог успеха при электрошлаковом переплаве (ЭШП)*. Wacker Group, Electroflux: <https://www.wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf> (дата звернення 22.01.2020).
6. ТУ У 20.5-00186520-126:2018. Флюсы плавлені ПАТ «НЗФ». Технічні умови: <https://www.nzf.com.ua/files/production/%D0%A2%D0%A3%20%D0%A3%2020.5-00186520-126-2018.pdf>
7. Stovpchenko G., Medovar L., Lisova L. et al. (2012) Features of slag–metal interaction at electroslag remelting of heavy ingot. *MOLTEN12. Proceedings of the 9th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Beijing, China, May 27–30, 2012*, pp. 158–159.
8. Стовпченко А.П., Медовар Л.Б., Лисова Л.А. и др. (2012) Особенности физико-химических взаимодействий в системе металл–шлак–газ при электрошлаковом переплаве. *Современная электрометаллургия*, 3, 3–7.
9. Stovpchenko G., Medovar L., Gusiev Ia., Lisova L. (2015) Novel physicochemical model of the electroslag remelting process in protective gases in application to manufacturing of a large ingot of superalloys. *LMPC2015. Proceedings of the International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting, Leoben, Austria, Sept. 20–24, 2015*, pp. 219–224.
10. Gusiev Ia., Lisova L., Stovpchenko G. et al. (2016) Physico-chemical approaches for new slag evaluation for ESR of superalloys. *MMS100. Proceedings of Medovar Memorial Symposium, Kyiv, Ukraine, June 7–10, 2016*, pp. 128–131.
11. Лисова Л.О., Стовпченко Г.П., Медовар Л.Б., Петренко В.Л. (2017) Вплив витрат шлаку при ЕШП на склад металу та технологічні параметри процесу. *Современная электрометаллургия*, 2, 3–10.
12. Stovpchenko G., Lisova L., Medovar L. et al. (2018) Electroslag remelting for low oxygen metal manufacturing. *ICS2018. Proceedings of 7th International Congress on science and technology of steelmaking. The challenge of industry 4.0, Venice, Italy, June 13–15, 2018*, pp. 1–10.
13. Duckworth W.E., Hoyle G. (1969) *Electro-slag refining*. London, Chapman & Hall.
14. Лагаш Ю.В., Медовар Б.И. (1970) *Электрошлаковый переплав*. Москва, Металлургия.
15. *HSC Chemistry 9*. Outotec. <https://www.outotec.ru/products-and-services/technologies/digital-solutions/hsc-chemistry/> (дата звернення 20.01.2020).
16. (1982) *Устройство для измерения электропроводности расплавленного шлака*. А.с. 957081 СССР, М.Кл.3. G 01 N 27/02. №2961082/18-25.
17. (1979) *Ротационный вискозиметр*. А.с. 667867 СССР, М. Кл.2 G 01 N 11/14. № 2564858/18-25.

References

1. Mevovar, B.I., Tsykulenko, A.K., Shevtsov, V.L. et al. (1986) *Metallurgy of electroslag process*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
2. Medovar, B.I., Shevtsov, V.L., Martyn, V.M. et al. (1988) *Electroslag crucible melting and pouring of metal*. Ed. by B.E. Paton. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
3. Medovar, L.B., Stovpchenko, A.P., Lisova, L.A., Dgiang J. (2012) Modern requirements to processes and slags of electroslag remelting. *Metallurg. i Gornorudnaya Promyshlennost*, 7, 297–301 [in Russian].
4. *GOST 30756–2001: Fluxes for electroslag technologies. General specifications*.
5. *Selection of optimal flux — earnest of success in electroslag remelting (ESR)*. Wacker Group, Electroflux: <https://www.wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf>

- wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf (appl. date 22.01.2020) [in Russian].
6. TU U 20.5-00186520-126:2018: Fused fluxes PAT NZF. Specifications: <https://www.nzf.com.ua/files/production/%D0%A2%D0%A3%20%D0%A3%2020.5-00186520-126-2018.pdf>
 7. Stovpchenko, G., Medovar, L., Lisova, L. et al. (2012) Features of slag–metal interaction at electroslag remelting of heavy ingot. In: *Proc of the 9th Int. Conf. Molten Slags, Fluxes and Salts, MOLTEN12 (Beijing, China, May 27–30, 2012)*, 158–159.
 8. Stovpchenko, A.P., Medovar, L.B., Lisova, L.A. et al. (2012) Peculiarities of physical-chemical interactions in metal-slag-gas system in electroslag remelting. *Sovrem. Elektrometall.*, **3**, 3–7 [in Russian].
 9. Stovpchenko, G., Medovar, L., Gusiev, Ia., Lisova L. (2015) Novel physicochemical model of the electroslag remelting process in protective gases in application to manufacturing of a large ingot of superalloys. In: *Proc. of the 2015 Int. Symp. on Liquid Metal Processing & Casting, LMPC2015 (Leoben, Austria, Sept. 20–24, 2015)*, 219–224.
 10. Gusiev, Ia., Lisova, L., Stovpchenko, G. et al. (2016) Physico-chemical approaches for new slag evaluation for ESR of superalloys. In: *Proc. of Medovar Memorial Symp., MMS100 (Kyiv, Ukraine, June 7–10, 2016)*, 128–131.
 11. Lisova, L.O., Stovpchenko, G.P. Medovar, L.B., Petrenko, V.L. (2017) Effect of slag consumption in ESR on metal composition and process technological parameters. *Sovrem. Elektrometall.*, **2**, 3–10 [in Ukrainian].
 12. Stovpchenko G., Lisova L., Medovar L. et al. (2018) Electroslag remelting for low oxygen metal manufacturing. In: *Proc. of 7th Int. Congress on Science and Technology of Steelmaking, ICS2018. The Challenge of Industry 4.0 (Venice, Italy, 13–15 June, 2018)*, 1–10.
 13. Duckworth, W.E., Hoyle, G. (1969) *Electro-slag refining*. London, Chapman & Hall.
 14. Latash, Yu.V., Medovar, B.I. (1970) *Electroslag remelting*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 15. *HSC Chemistry 9. Outotec*. <https://www.outotec.ru/products-and-services/technologies/digital-solutions/hsc-chemistry/> (appl. date 20.01.2020).
 16. (1982) *Device for measurement of electroconductivity of melted slag*. USSR author's cert. 957081, Int. Cl. 3 G 01 N 27/02, No. 2961082/18-25 [in Russian].
 17. (1979) *Rotary viscosimeter*. USSR author's cert. 667867, Int. Cl. 2 G 01N 11/14, No. 2564858/18-25 [in Russian].

THERMODYNAMICS OF INTERACTIONS AND PHYSICAL PROPERTIES OF SLAGS OF 30CaF₂/30CaO/30Al₂O₃ (SiO₂, MgO) SYSTEM AT ELECTROSLAG REMELTING

L.O. Lisova¹, G.P. Stovpchenko^{1,2}, I.O. Goncharov¹, Ia.V. Gusiev¹, L.B. Medovar¹

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

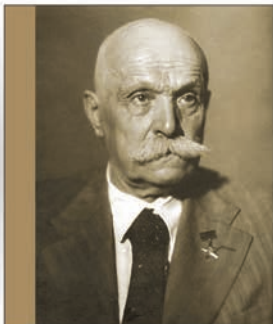
²PC «ELMET-ROLL». P.O. Box 259, 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Thermodynamic calculations of the equilibrium content of components in the gas–slag–metal system were performed for the conditions of electroslag remelting of 15Cr11MoV steel in inert gas atmosphere (argon) under 30CaF₂/30CaO/30Al₂O₃ slags with various SiO₂ (1; 2,5; 4 wt.%) and MgO (3; 6; 12 wt.%) content. Appearance of MnO (0.04...0.07 wt.%) and FeO (0.01...0.02 wt.%) oxides in the equilibrium composition of the system indicates a minor oxidizing effect caused by the slag on the metal. The element content in the metal still remains within the margins of standard requirements to 15Cr11MoV steel. According to the results of viscosity and electrical conductivity measurements, a new slag composition has been proposed (ANF-39: 29...35 % CaF₂, 30...36 % Al₂O₃, 27...32 % CaO, 2...4 % MgO, 1...3 % SiO₂, TC 20.5-05416923-112: 2015), which has a wider solidification range and lower conductivity than the foreign analogue ESR 2015. The latter is a prerequisite for the reduction electricity consumption during remelting. Ref. 17, Tabl. 2, Fig. 2.

Key words: electroslag remelting; thermodynamics of gas–slag–metal interaction; viscosity; electrical conductivity; energy-efficient slag

Надійшла до редакції 04.02.2020

НОВЕ ВИДАННЯ

 <p style="font-weight: bold; color: #c00000;">Є.О. ПАТОН</p>	<p>Патон Є. О. Фотоальбом. — Київ: Горобець, 2020 — 116 с., іл. Фотоальбом виданий до 150-річчя від дня народження академіка Євгена Оскаровича Патона. В альбомі представлено фотолітопис, що висвітлює діяльність Є.О. Патона в галузі мостобудування, зварювання. У фотоальбомі використано фотографії з архівів Президії НАН України, Інституту електрозварювання, Державного політехнічного музею при НТУУ КПІ імені Ігоря Сікорського.</p>
--	---

Замовлення на альбом надсилати до редакції журналу

ТЕРМІЧНА ОБРОБКА ОТРИМАНОВОГО СПОСОБОМ ЕПП ВИСОКОМІЦНОГО ПСЕВДО- β -ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ТА ЙОГО ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ

С.В. Ахонін, В.Ю. Білоус, Р.В. Селін, І.К. Петриченко

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проведені дослідження впливу декількох видів термічної обробки, таких як відпал, гартування в воду, регламентований відпал, уповільнене охолодження, на структуру і властивості основного металу та зварних з'єднань високоміцного псевдо- β -титанового сплаву, виконаних електронно-променевим та аргонодуговим зварюванням вольфрамовим електродом наскрізним проплавленням. Зливки круглого перетину діаметром 110 мм псевдо- β -титанового сплаву системи Ti-Al-Mo-V-Cr-Zr отримували за технологією електронно-променевого плавлення з проміжною ємністю та порційним подаванням рідкого металу в водоохолоджуваній кристалізатор. Встановлено, що найбільш дисперсна внутрішньозеренна структура в основному металі, металі шва і зоні термічного впливу формується в металі та з'єднаннях, підданих гартуванню в воду з подальшим старінням. Така термообробка та структура забезпечують найвищі значення тимчасового опору розриву основного металу на рівні 1300...1310 МПа, зварних з'єднань — 1270...1285 МПа. При цьому зберігаються високі показники ударної в'язкості (23 Дж/см²). Бібліогр. 15, табл. 3, рис. 12.

Ключові слова: псевдо- β -титанові сплави; зварювання; плавлення; термічна обробка; мікроструктура; механічні властивості

Конструкційні псевдо- β -титанові сплави є одними з найбільш перспективних металевих матеріалів на основі титану. Однією з переваг сучасних псевдо- β -сплавів титану є висока технологічність, що дозволяє проводити їх деформацію при більш низьких зусиллях і температурах, ніж традиційних жароміцних і високоміцних сплавів з псевдо- α - і (α + β)-структурами [1, 2]. Крім того, термічна обробка конструкцій з цих сплавів може виконуватися без перенесення в гартувальне середовище, що зменшує деформаційні та залишкові напруги, виключає окислення металу [3].

Титановими β -сплавами вважаються сплави, які при різкому охолодженні від температур β -області гартуються на β -фазу. Коефіцієнт β -стабілізації (K_{β}) таких сплавів більше або дорівнює 1 [4]. Серед цих сплавів виділяють β -сплави і сплави з невеликою кількістю α -фази — так звані псевдо- β -сплави. Псевдо- β -сплави мають $K_{\beta} = 1,4...2,4$, при цьому поліморфне перетворення протікає за схемою $\beta \rightarrow (\beta+\alpha)$. У стабільному стані вони мають ($\beta+\alpha$)-структуру. Титанові сплави зі стабільною β -фазою подібно α -сплавам містять велику кількість дорогих легуючих елементів, але при цьому не можуть бути піддані термічній обробці, у зв'язку з чим вони мають вузьку сферу застосування [5]. Особливістю псевдо- β -сплавів є їх висока пластичність, яка дозволяє піддавати їх інтенсивній холодній деформації. Псевдо- β - і β -титанові сплави при обробці на твердий β -розчин порівняно з α - або α + β -сплавами, що мають

рівну межу плинності, мають значно більш високу пластичність і в'язкість руйнування, а також більшу деформаційну здатність при різних видах навантаження. Водночас їх характеристики міцності можуть бути істотно підвищені за рахунок старіння, що приводить до розпаду β -твердого розчину і виділенню фаз, що зміцнюють [6]. У перспективі це дозволить отримати листові напівфабрикати зі сплавів на основі титану з високими експлуатаційними властивостями. Спроби створення високоміцного титанового сплаву для холодного листового штампування робляться вже давно. Отримання ($\beta+\alpha$)-структури в сплаві досягається введенням великої кількості β -стабілізаторів. Для перших розроблених псевдо- β -сплавів було характерно значний вміст 1...2-х легуючих елементів в значній кількості, еквівалентній 25...26 % Мо. Так сплав B120VCA (Ti-3Al-13V-11Cr, США) містить до 13 % ізоморфного β -титану ванадію та 11 % евтектоїдоутворюючого хрому [7]. Вітчизняний сплав BT15 (Ti-3Al-7,5Mo-11Cr) містить β -стабілізуючі молібден і хром. Трохи пізніше розроблено більш складнолегований сплав TC6 (Ti-3Al-6V-5Mo-11Cr), який містить 11 % хрому, а частина ванадію замінена на молібден [8]. Ці сплави не знайшли широкого застосування в зварних конструкціях через низьку пластичність зварних з'єднань в термічно зміцненому стані. Дослідження сплавів, що містять велику кількість β -евтектоїдного елемента Cr, виявили їх суттєві недоліки: високу схильність до ліквідації легуючих елементів, сильну залежність

С.В. Ахонін — <https://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, В.Ю. Білоус — <https://orcid.org/0000-0002-0082-8030>,

Р.В. Селін — <https://orcid.org/0000-0002-2990-1131>, І.К. Петриченко — <https://orcid.org/0000-0002-0476-3983>

Таблиця 1. Режими термічної обробки основного металу та зварних з'єднань псевдо-β-титанового сплаву ВТ19

Режим	Термічна обробка	Примітка
1	Нагрівання до 760 °С; витримка 1 год.; охолодження з піччю	Нагрівання та охолодження здійснювалися у вакуумній печі
2	Нагрівання до 760 °С; витримка 1 год.; гартування в воду; старіння при температурі 450 °С 4 год.	Нагрівання в печі без захисної атмосфери
3	Регламентований відпал в печі по режиму нагрівання та витримка при температурі 750 °С 1 год.; охолодження до 680 °С, витримка 1 год.; охолодження до 380 °С, витримка 8 год.; охолодження на повітрі; старіння при 450 °С, витримка 4 год.; охолодження на повітрі	—>—
4	Нагрівання до 760 °С; уповільнене охолодження з регламентованою швидкістю 1 °С/с	Нагрівання та охолодження здійснювалися у вакуумній печі

тривалості старіння від вмісту легуючих елементів і домішок, низьку термічну стабільність, яка обумовлена виділенням в структурі цих сплавів інтерметалідів $TiCr_2$. В металі зварного шва сплаву ВТ15 сполука $TiCr_2$ виявляється після гартування від температур 800...900 °С незалежно від способу зварювання [9, 10]. Нагрівання зварних з'єднань при загартуванні призводить до розвитку дифузійних процесів, які супроводжуються перерозподілом легуючих елементів, випаданню по межах зерен дисперсних виділень $TiCr_2$. При цьому термічна обробка за режимами, зазвичай рекомендованими для основного металу (ОМ), призводить до значної зміни литої крупнозернистої структури β-фази металу шва і катастрофічного зниження пластичності та ударної в'язкості, при тому, що загартований ОМ має максимальні пластичність і ударну в'язкість. Встановлено [11, 12] позитивний вплив на β-сплави ВТ15 та ТС6 цирконію (1 %), що підтвердило доцільність легування всіх β-сплавів цим елементом. На підставі результатів досліджень розроблено перспективний високоміцний псевдо-β-титановий сплав ВТ19 [4], що містить, % : основа — Ti; 2,5...3,5 Al; 5...6 Mo; 3...4 V; 4...5 Cr; 0,5...1,5 Zr та не більше 0,15 Si; 0,10 C; 0,15 O; 0,05 N; 0,015 H.

Вміст β-стабілізуючих елементів в сплаві ВТ19 еквівалентно 13,7...17,0 % Mo при середньому вмісті 15,3 % Mo. Міцність псевдо-β-сплаву ВТ19 в деформованому і зміцненому стані може перевищувати 1500 МПа [13, 14]. Тому доцільно оцінити можливість зміцнення як основного металу, так і металу зварних з'єднань, виконаних зварюванням плавленням.

Метою роботи є визначення впливу декількох видів термічної обробки, таких як відпал, гарту-

вання в воду, регламентований відпал, уповільнене охолодження на структуру та властивості основного металу і зварних з'єднань високоміцного псевдо-β-титанового сплаву ВТ19, виконаних зварюванням плавленням.

Для досягнення поставленої мети досліджено структуру та властивості основного металу та з'єднань, виконаних аргонодуговим зварюванням вольфрамовим електродом (АДЗ) наскрізним проплавленням без подачі присадного дроту та електронно-променевим зварюванням (ЕПЗ), які після зварювання були піддані термічній обробці за чотири режимами (табл. 1).

Для виплавки зливків титанового сплаву застосовано багатоцільову лабораторну електронно-променеву установку УЕ-208М [15]. Зливки круглого перетину діаметром 110 мм отримували за технологією електронно-променевого плавлення з проміжною ємністю (ЕПП) та порційним подаванням рідкого металу в водоохолоджуваній кристалізатор.

Дослідження хімічного складу отриманих зливків показали, що розподіл легуючих елементів по довжині зливків рівномірний і відповідає марочному складу (табл. 2).

Дослідження якості зливків методами ультразвукової дефектоскопії показали, що в виплавлених способом ЕПП зливках діаметром 110 мм титанового сплаву ВТ19 відсутні нещільності, неметалеві включення з розміром більше 1 мм, а також щільні скупчення більш дрібних включень.

Пластичну деформацію заготовок проводили на прокатному стані марки Skoda 355/500. Реверсивний ДУО стан призначено для експериментальної прокатки смуг сталі, кольорових металів, титанових сплавів мінімальним розміром 250 мм і максимальним — 400 мм ширини. Нагрівання заготовок

Таблиця 2. Розподіл легуючих елементів по довжині отриманого способом ЕПП зливка псевдо-β-титанового сплаву ВТ19, мас. %

Місце відбору проб	Al	Mo	V	Zr	Cr	O	N
Верх	3,2	5,3	3,8	0,8	4,0	0,08	0,005
Середина	3,4	5,2	3,6	0,9	4,2	—	—
Низ	3,5	5,2	3,3	0,9	4,4	—	—
	2,5...3,5	5,0...6,0	3,0...4,0	0,5...1,5	4,0...5,0	<0,15	<0,015

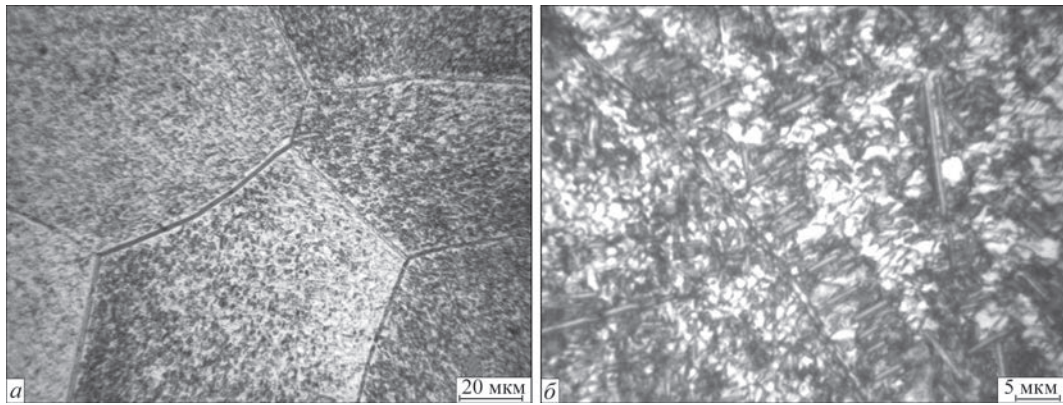


Рис. 1. Мікроструктура ОМ псевдо-β-титанового сплаву в стані після прокату та відпалу: а, б — див. в тексті

здійснювали в електропечі опору потужністю 70 кВт без застосування захисних атмосфери та покриттів. Температура початку деформації становила 1180 °С, кінця — 850 °С. Були отримані пластини шириною 350 мм, довжиною 700 мм, товщиною 6 та 8 мм.

Досліджували вплив термообробки на властивості і структуру ОМ та металу з'єднань псевдо-β-титанового сплаву, зокрема, на властивості з'єднань, виконаних ЕПЗ та зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням без присадного дроту. Частину з'єднань піддавали післязварювальній термічній обробці (відпал при температурі 760 °С протягом 1 год. і охолодження в печі, див. табл. 1, режим 1).

Електронно-променеве зварювання зразків розміром 200×100×8 мм здійснювали на модернізованій установці УЛ-144, яка оснащена енерго блоком ЕІА 60/60.

Аргонодугове зварювання ТІГ зразків розмірами 200×100×6 мм виконували наскрізним проплавленням без подачі присадного дроту.

Вплив пічного відпалу на структуру і властивості основного металу та зварних з'єднань псевдо-β-титанового сплаву. Механічні властивості псевдо-β-титанового сплаву та його зварних з'єднань після термічної обробки наведено в табл. 3.

Основний метал псевдо-β-титанового сплаву в стані після прокату та відпалу містить рівновісні по-

лідрічні зерна з рівномірно розподіленими по тілу зерна дисперсними виділеннями α-фази (рис. 1, а). Розмір α-частинок становить 1...2 мкм і менше. ОМ складається з рівновісних полідрічних первинних β-зерен, в яких в результаті термічної обробки при температурі 760 °С утворилася досить дрібна внутрішньозеренна (α+β)-структура (рис. 1, б). Уздовж границь зерен спостерігається утворення переривчастої α-оторочки товщиною близько 1 мкм. Усередині зерен присутні ділянки з глобулярною структурою, де розмір глобулярних частинок α-фази становить 0,5...2,0 мкм. Пластинчаста складова α-фази в основному зосереджена поблизу границь зерен, де часто пластини розташовуються паралельно один до одного. Виділення α-фази відбувається на границях зерен і слідах деформації (рис. 1, а), товщина її становить близько 1 мкм. Така структура забезпечує основному металу найменшу міцність та досить високу ударну в'язкість (табл. 3).

Метал шва зварного з'єднання складається переважно з нерівновісних, витягнутих у напрямку тепловідводу первинних β-зерен (рис. 2, а) з дуже дрібною внутрішньозеренною структурою, що утворилася після розпаду метастабільних фаз (в основному β-фази) в результаті відпалу цього зварного з'єднання при температурі 760 °С протягом 1-ої години (рис. 2, б). Після стабілізації

Таблиця 3. Механічні властивості псевдо-β-титанового сплаву та його зварних з'єднань

Термічна обробка	Тип зразка	Тимчасовий опір розриву (σ_b), МПа	Границя плинності (σ_r), МПа	Відносне подовження (δ), %	Відносне звуження (ψ), %	Ударна в'язкість (KCV), Дж/см ²
Нагрів до 760 °С; витримка 1 год.; охолодження з піччю	ОМ	958	887	12,0	47,0	27
	ЕПЗ	1027	986	12,0	31,5	26
	ТІГ	981	946	9,7	15,3	29
Гартування в воду і старіння при 450 °С	ОМ	1311	1246	4,9	21,1	22
	ЕПЗ	1285	1234	4,7	20,6	23
	ТІГ	1273	1221	4,1	15,1	11
Регламентований ступінчастий відпал при 750, 680, 380 °С; старіння при 450 °С	ОМ	1078	1004	5,8	24,7	26
	ЕПЗ	1047	985	6,0	25,4	28
	ТІГ	1074	1040	7,3	14,0	19
Уповільнене охолодження зі швидкістю 1 °С/с	ОМ	1086	1022	10,5	34,0	22
	ЕПЗ	1068	1012	11,3	36,0	23
	ТІГ	1033	1005	6,0	12,9	24

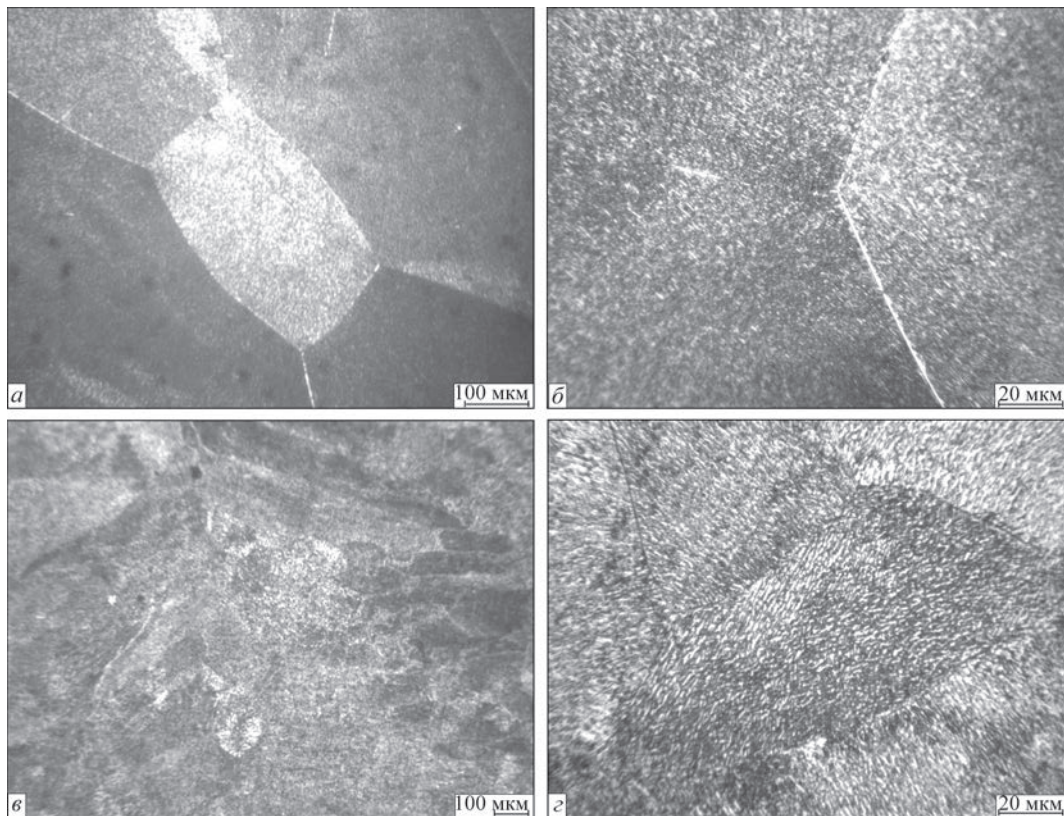


Рис. 2. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після відпалу при 760 °С, виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

структури металу шва сформувалася рівномірна, однорідна для всього шва дисперсна двофазна ($\alpha+\beta$)-структура. Пластини α -фази мають довжину 2...4 мкм і товщину близько 0,5 мкм, а розмір дисперсних глобулярних частинок становить 0,5...1,0 мкм і менше. Уздовж границь зерен спостерігається суцільна або переривчаста α -оторочка шириною 1,0...1,5 мкм. Дисперсна структура металу шва може забезпечувати високу міцність.

Мікроструктура металу шва зварного з'єднання псевдо- β -титанового сплаву, виконаного ЕПЗ, в стані після пічного відпалу при температурі 750 °С складається з рівновісних і витягнутих в напрямку тепловідводу первинних β -зерен (рис. 2, в), які при відпалі зазнали розпад β -фази з утворенням рівномірної однорідної ($\alpha+\beta$)-структури з пластинчастою α -фазою довжиною 1...5 мкм і товщиною 0,5...1,0 мкм (рис. 2, г).

Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання, виконаного аргонодуговим зварюванням ТІГ, показана на рис. 3. Метал ЗТВ пришовної зони складається з рівновісних поліедричних зерен (рис. 3, а) з рівномірною однорідною двофазною ($\alpha+\beta$)-структурою всередині зерна (рис. 3, б). Для ділянки ЗТВ, що межує з ОМ, де при зварюванні температура не перевищувала температури поліморфного перетворення ($T_{п.п.} = 780$ °С), в глибинній зоні спостерігалася спадкова від ОМ частково рекристалізована структура, детально охарактеризована вище. Мі-

кроструктура всередині зерен ідентична внутрішньозеренній структурі металу навколошовної зони. Внутрішньозеренна структура металу ЗТВ складається з пластинчастої α -фази довжиною 2...5 мкм і товщиною до 1 мкм, між якими розташовуються дисперсні частинки α - і β -фази, розмір яких становить менше 1 мкм (рис. 3, б). Границі зерен мають α -оторочку шириною 1...2 мкм.

В металі ЗТВ, виконаного ЕПЗ, в стані після пічного відпалу при температурі 750 °С формується рівномірна однорідна структура, яка аналогічна структурі металу шва з близькими параметрами структурних складових (рис. 3, г).

В результаті впливу відпалу при температурі 760 °С в металі з'єднань, виконаних зварюванням ТІГ титанового псевдо- β -сплаву, формується рівномірна, однорідна дисперсна двофазна ($\alpha+\beta$)-структура з пластинами α -фази довжиною 2...4 мкм і товщиною 0,5 мкм з показниками тимчасового опору розриву (σ_v) зварних з'єднань на рівні 980 МПа.

Вплив гартування в воду та старіння на структуру і властивості основного металу та зварних з'єднань псевдо- β -титанового сплаву. Структура ОМ в стані після гартування і подальшого старіння (режим 2, табл. 1) представлена на рис. 4. Вона характеризується наявністю смуг нерекристалізованих і рекристалізованих зерен, витягнутих у напрямку прокату (рис. 4, а). Деякі границі зерен мають α -оторочку, внутрішньозеренна струк-

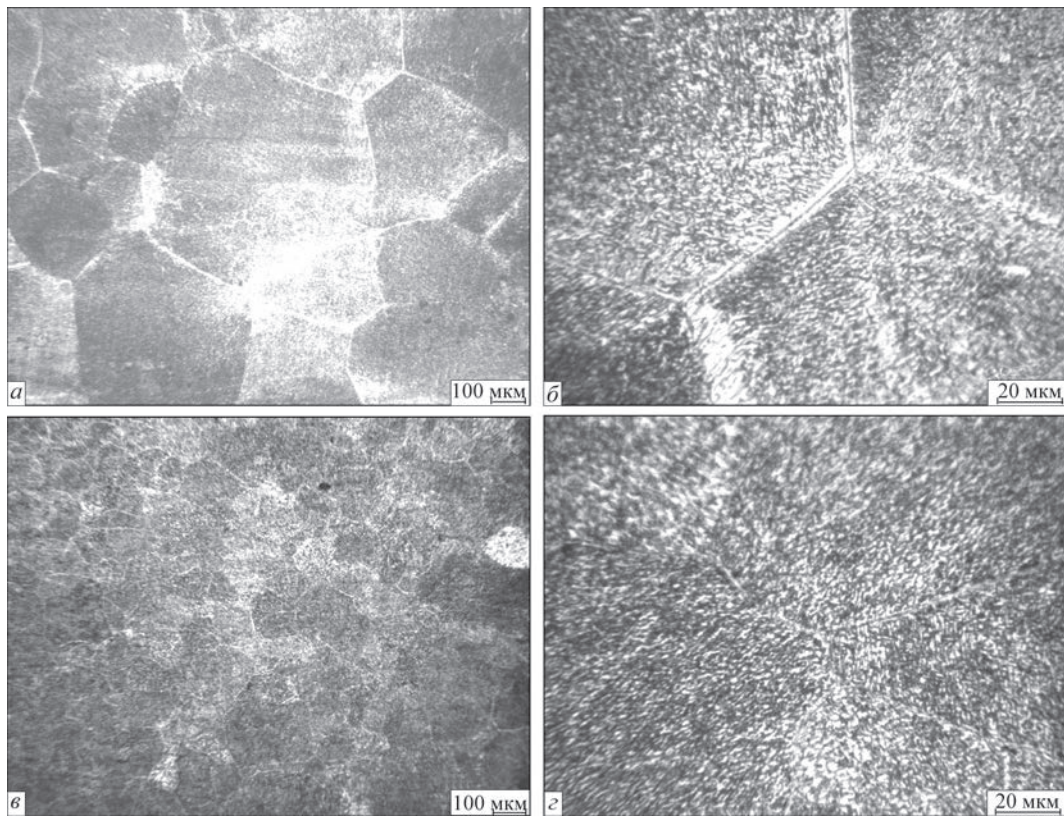


Рис. 3. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після відпалу 760 °С, виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

тура дисперсна, переважають частки розміром 1 мкм і менше, окремі α -пластини мають довжину 2...10 мкм при товщині близько 1 мкм (рис. 4, б).

В металі шва після гартування і старіння чітко проявляється дендритна структура (рис. 5, а). Тут можна спостерігати зв'язок характеру розпаду β -твердого розчину в металі шва з дендритною структурою, обумовленою ліквідацією легуючих елементів. На тлі дендритної структури спостерігаються витягнуті в напрямку тепловідводу великі первинні β -зерна і в меншій мірі — рівновісні зерна. Мікроструктура всередині зерен металу шва відрізняється високим ступенем дисперсності і рівномірністю (рис. 5, б). Частинки α - і β -фаз, в основному, мають розмір 1 мкм і менше.

Внутрішньозеренна структура металу шва, отриманого ЕПЗ, в стані після гартування і старіння дисперсна (рис. 5, в), розмір продуктів розпаду найчастіше не перевищує 1 мкм (рис. 5, г). В окремих зернах металу шва має місце субструктура.

Навколошовна зона ЗТВ з'єднання, виконаного ТІГ зварюванням, в стані після гартування і старіння складається з рівновісних полідричних зерен (рис. 6, а) з дисперсною внутрішньозеренною структурою. Розмір часток ($\alpha+\beta$)-структури становить не більше 1 мкм (рис. 6, б). Очевидно, що така дисперсна структура після загартування і старіння у всіх ділянках зварного з'єднання повинна забезпечувати високу міцність.

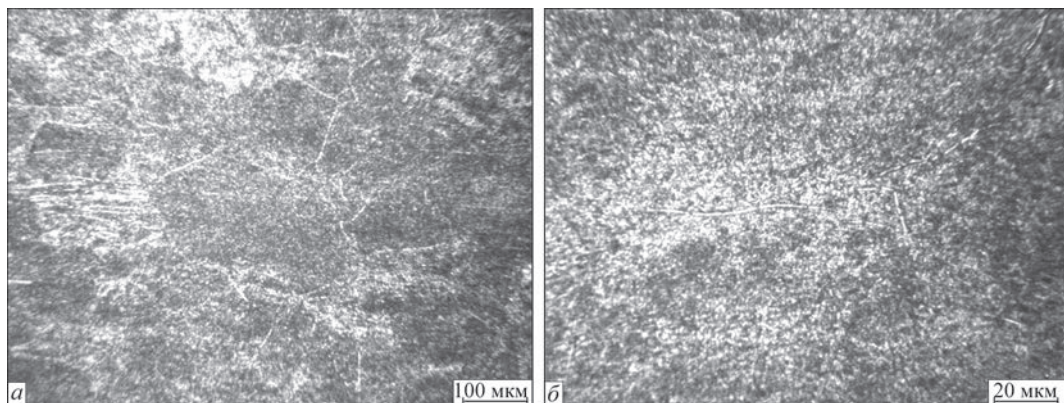


Рис. 4. Мікроструктура ОМ псевдо- β -титанового сплаву в стані після гартування і старіння (режим 2, табл. 1): а, б — див. в тексті

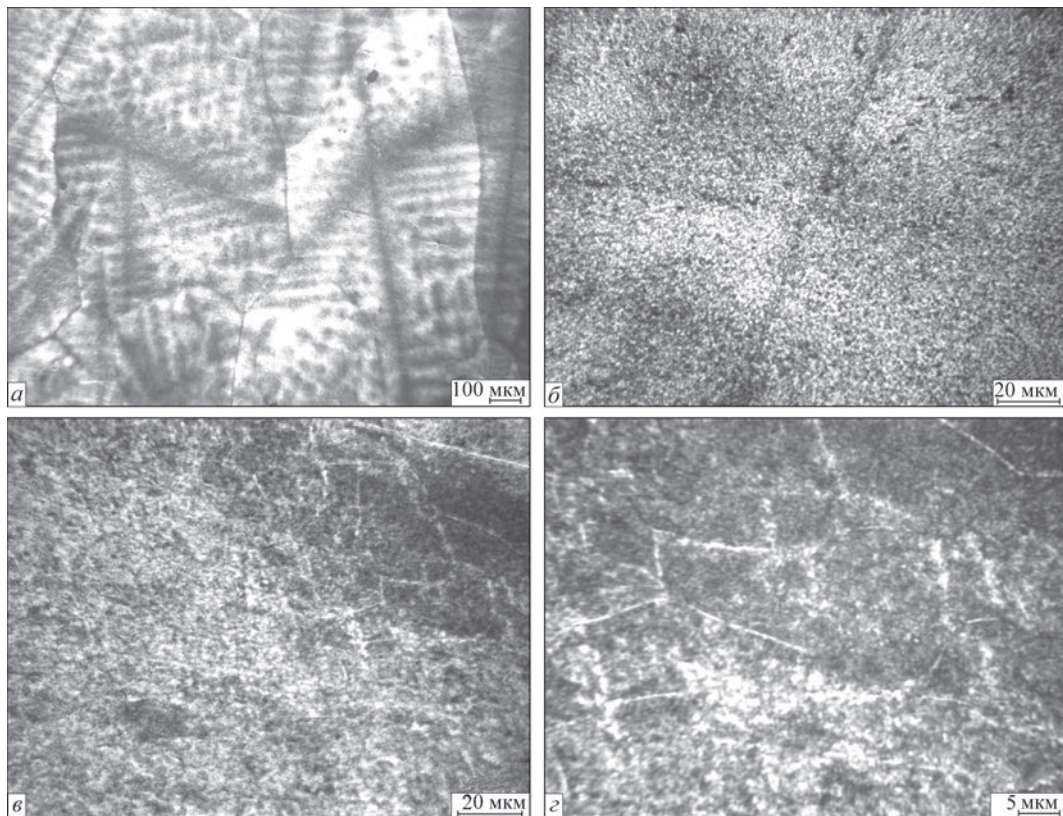


Рис. 5. Мікроструктура металу шва з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після гартування і старіння (режим 2, табл. 1), виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

Метал ЗТВ з'єднання, виконаного ЕПЗ, в стані після гартування і подальшого старіння в наволошовній зоні складається з рівновісних поліедричних зерен. В ЗТВ цього зварного з'єднання утворюються дисперсні продукти розпаду, розмір яких становить 1,0...1,5 мкм і менше (рис. 6, в), в деяких зернах окремі частинки досягають 2...3 мкм (рис. 6, г).

Отже, після гартування і подальшого старіння в зварному з'єднанні титанового псевдо- β -сплаву формується структура металу шва і ЗТВ з високим ступенем дисперсності і рівномірності. Частинки α - і β -фаз, в основному, мають розмір 1 мкм, що забезпечує найбільшу міцність з'єднань. Дисперсна структура у всіх зонах зварного з'єднання сплаву ВТ19 забезпечує йому високу міцність на рівні 1285 МПа при високих показниках ударної в'язкості (KCV) — 23 Дж/см².

Вплив ступеневого регламентованого відпалу на структуру і властивості основного металу та зварних з'єднань псевдо- β -титанового сплаву. В ОМ псевдо- β -титанового сплаву в стані після ступеневого відпалу по режиму 3 на границях первинних β -зерен спостерігається виділення дисперсних частинок β - і α -фаз (рис. 7, а). Розмір більшості дисперсних частинок становить 1 мкм і менше, деякі частинки α -фази досягають 3...5 мкм при товщині близько 1 мкм (рис. 7, б). Границі зерен потовщені, ширина α -оторочки становить 1...2 мкм.

Метал шва, виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням, в стані після ступене-

вого відпалу складається переважно з великих, витягнутих у напрямку тепловідводу, майже вертикальних зерен з дендритною структурою (рис. 8, а). Таким чином, видно зв'язок фазового складу металу шва після термічної обробки з його дендритною структурою. Це пов'язано з локалізацією α - і β -стабілізаторів в різних ділянках дендритної структури при охолодженні металу шва після зварювання. Так, по осях дендритів локалізуються β -стабілізуючі, а в міждендритних проміжках — α -стабілізуючі легуючі елементи, темні та світлі ділянки відповідно (рис. 8, а).

Після старіння в міждендритних проміжках відбувається виділення більшої кількості α -фази і її частки більше, ніж по осях дендритів. Після термічної обробки, що складається зі ступеневого відпалу і подальшого старіння, β -фаза, що фіксується після зварювання, розпадається з виділенням дисперсних α - і β -частинок. Уздовж границь зерен присутня α -оторочка товщиною до 2 мкм (рис. 8, б). Розпад β -твердого розчину відбувається нерівномірно і неоднорідно, що пов'язано з дифузією легуючих елементів при зварюванні і їх концентрацією в різних ділянках дендритної структури металу шва. Поряд з ділянками, де в результаті розпаду β -фази утворилася дуже дисперсна структура, що складається з частинок β - і α -фаз розміром в 1 мкм і менше, присутні ділянки, де розмір α -пластин досягає 2...7 мкм при товщині до 1,5 мкм.

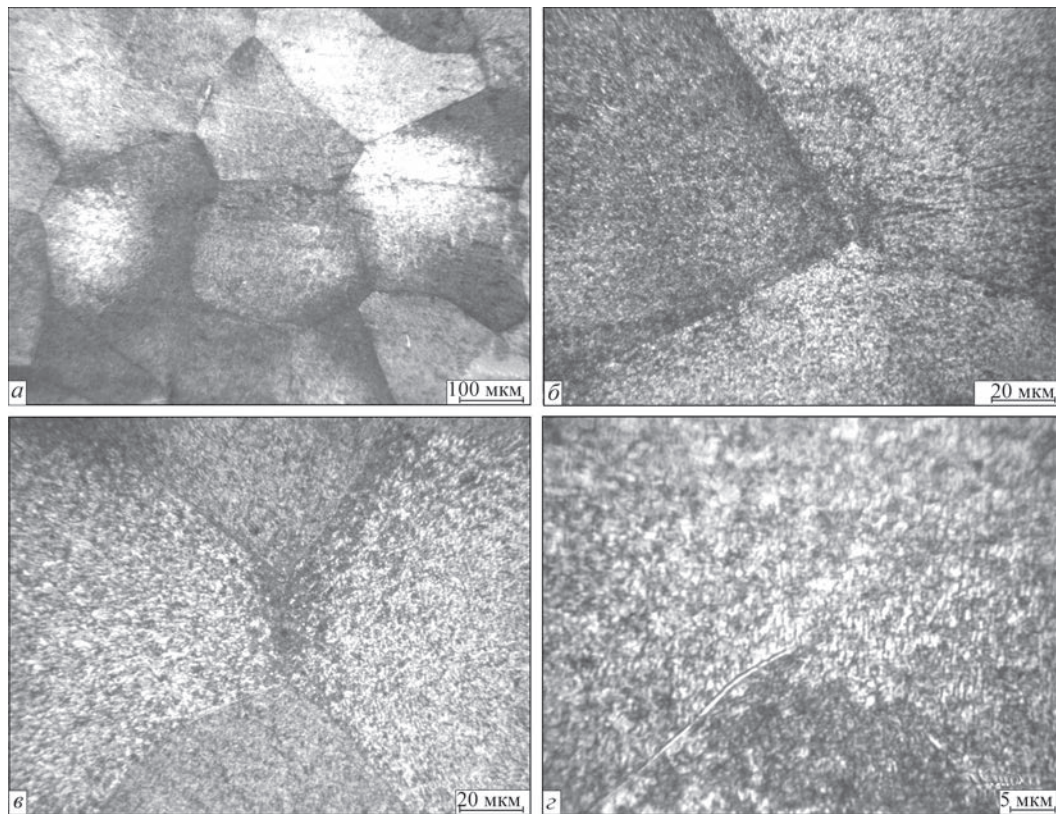


Рис. 6. Мікроструктура металу ЗТВ з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після гартування і старіння по режиму 2, виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, з)

Метал шва, виконаного ЕПЗ, в стані після ступеневого відпалу по режиму 3 складається з витягнутих в напрямку тепловідводу і рівновісних зерен, розташованих уздовж осі шва (рис. 8, в). Слід зауважити, що дендритна структура електронно-променевого шва після термічної обробки майже не виявляється, мабуть охолодження металу шва малого обсягу відбувалося так швидко, що дифузійні процеси не знайшли такого розвитку, як при зварюванні ТІГ.

Внутрішньозеренна структура металу шва, виконаного ЕПЗ (рис. 8, з), ідентична внутрішньозеренній структурі металу шва, виконаного ТІГ, у випадку термічної обробки при одному й тому ж режимі. Розмір α -пластин в металі шва, виконаного ЕПЗ, становить 1...6 мкм при товщині до 1 мкм, по границям зерен присутня α -оторочка.

Навколошовна частина металу ЗТВ, що піддавалася при зварюванні нагріванню до температур, вищих за $T_{п.п.}$, складається з рівновісних полідричних β -зерен (рис. 9, а), які зазнали після термічної обробки розпаду з утворенням дисперсної ($\alpha+\beta$)-структури. Розмір α -пластин становить 1...4 мкм (рис. 9, б). Деякі границі зерен мають α -оторочку шириною 1,0...1,5 мкм.

Слід зазначити, що ЗТВ зварного з'єднання псевдо- β -титанового сплаву, виконаного ЕПЗ, має меншу ширину, ніж після ТІГ. Ділянка ЗТВ, де нагрів відбувався до температур вище $T_{п.п.}$, складається з рівновісних полідричних зерен (рис. 9, в), по границях спостерігається α -оторочка шириною 1,0...1,5 мкм. Пластини α -фази всередині зерна мають довжину 1...4 мкм при товщині до 1,5 мкм (рис. 9, з).

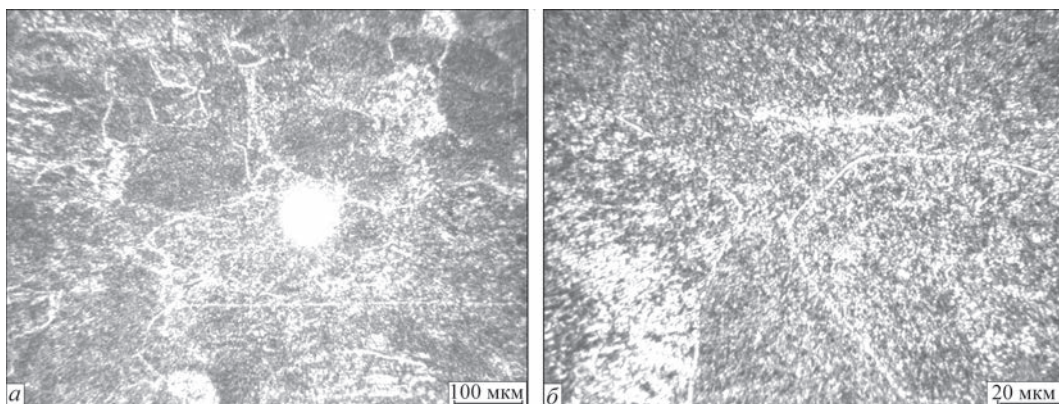


Рис. 7. Мікроструктура ОМ в стані після регламентованого відпалу (режим 3, табл. 1): а, б — див. в тексті

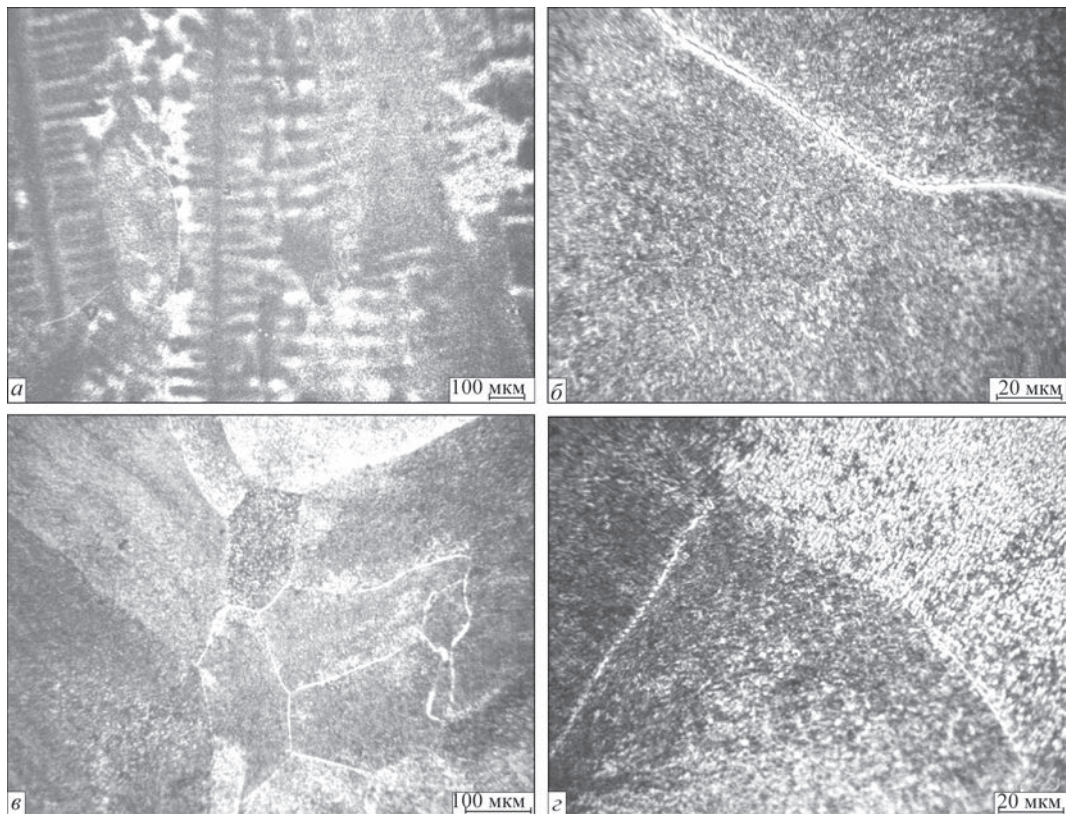


Рис. 8. Мікроструктура металу шва з'єднання псевдо-β-титанового сплаву в стані після регламентованого відпалу (режим 3, табл. 1), виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

Таким чином, ступінчатий відпал призводить до формування в структурі металу шва і ЗТВ зварного з'єднання більш крупних елементів. Розмір α-пласт-

тин в металі шва становить 1...6 мкм при товщині до 1 мкм, а в ЗТВ пластини α-фази всередині зерна мають довжину 1...4 мкм при товщині до 1,5 мкм.

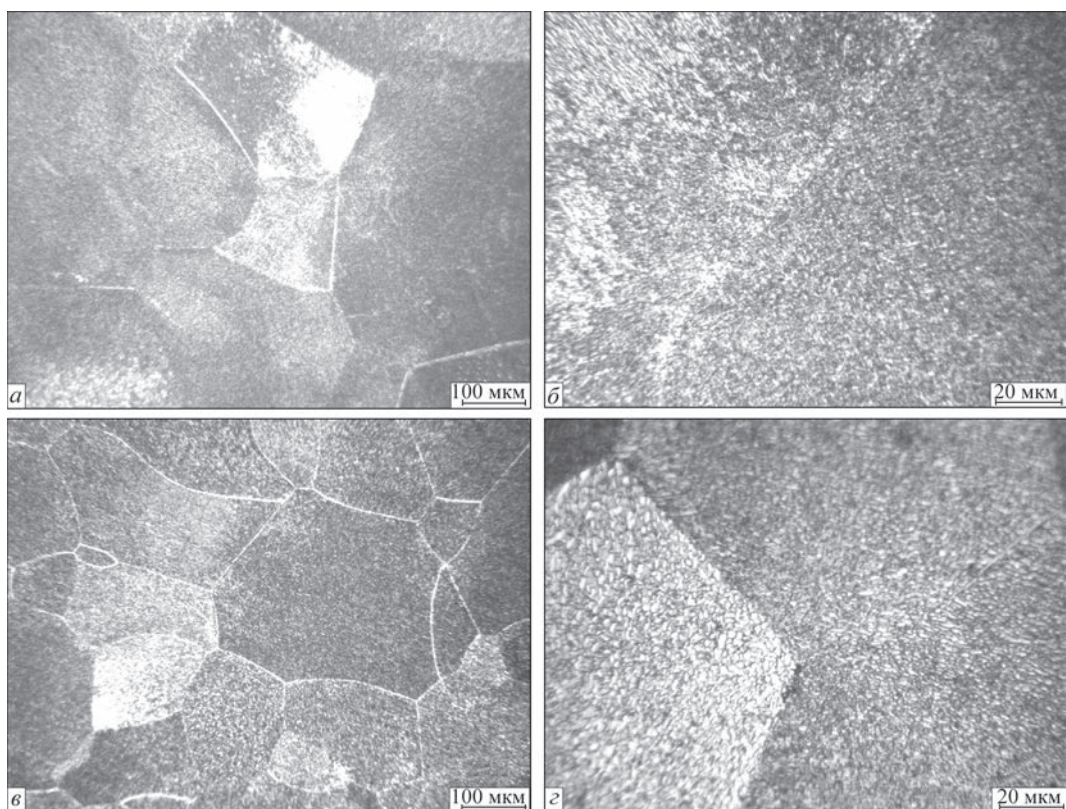


Рис. 9. Мікроструктура металу ЗТВ з'єднання псевдо-β-титанового сплаву в стані після регламентованого відпалу (режим 3, табл. 1), виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

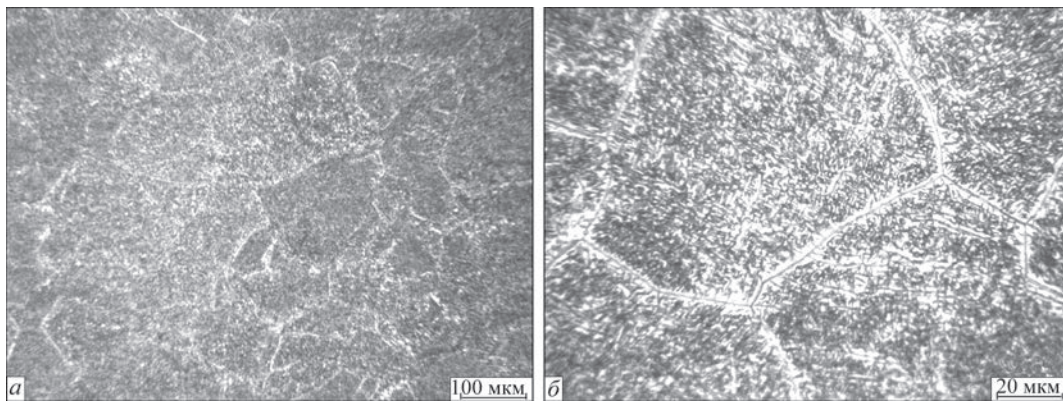


Рис. 10. Мікроструктура ОМ псевдо- β -титанового сплаву в стані після відпалу з уповільненим охолодженням (режим 4, табл. 1): *a, б* — див. в тексті

Вплив уповільненого охолодження з регламентованою швидкістю 1 °C/c на структуру і властивості основного металу та зварних з'єднань псевдо- β -титанового сплаву (режим 4, табл. 1). Мікроструктура ОМ після відпалу при 760 °C з витримкою 1 год. та уповільненим охолодженням з регламентованою швидкістю 1 °C/c представляє собою рекристалізовані зерна. Усередині зерна присутні дисперсні частинки ($\alpha+\beta$)-фази розміром до 1 мкм, а також пластинчаста α -фаза розміром 2...5 мкм, в проміжках якої знаходиться β -фаза. Поряд з дисперсними продуктами розпаду розміром 1 мкм і менше в структурі присутні α -пластини розміром 2...7 мкм та товщиною до 1 мкм (рис. 10, *a*). На границях деяких

зерен присутня α -оторочка шириною 1,0...1,5 мкм (рис. 10, *б*).

В металі шва зварного з'єднання, виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням, в стані після відпалу з подальшим уповільненим охолодженням спостерігається дендритна структура (рис. 11, *a*). Границі деяких зерен мають α -оторочку шириною до 1 мкм. Всередині зерна розпад β -фази після термічної обробки привів до утворення як дисперсних частинок розміром 1 мкм і менше, так і пластинчастої α -фази розміром 2...7 мкм та товщиною близько 1 мкм (рис. 11, *б*).

Уповільнене охолодження з регламентованою швидкістю 1 °C/c викликає в металі шва, виконаного ЕПЗ, розпад β -фази з виділенням α - і β -части-

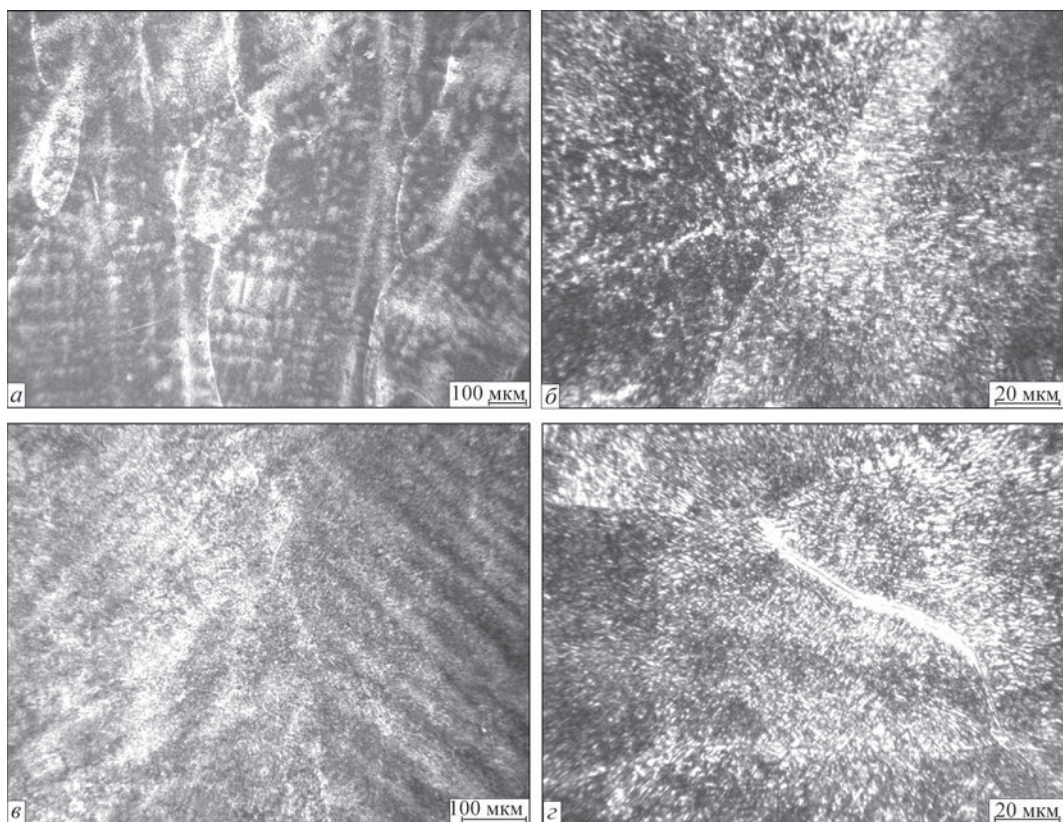


Рис. 11. Мікроструктура металу шва з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після відпалу з уповільненим охолодженням (режим 4, табл. 1), виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (*a, б*) та ЕПЗ (*в, г*)

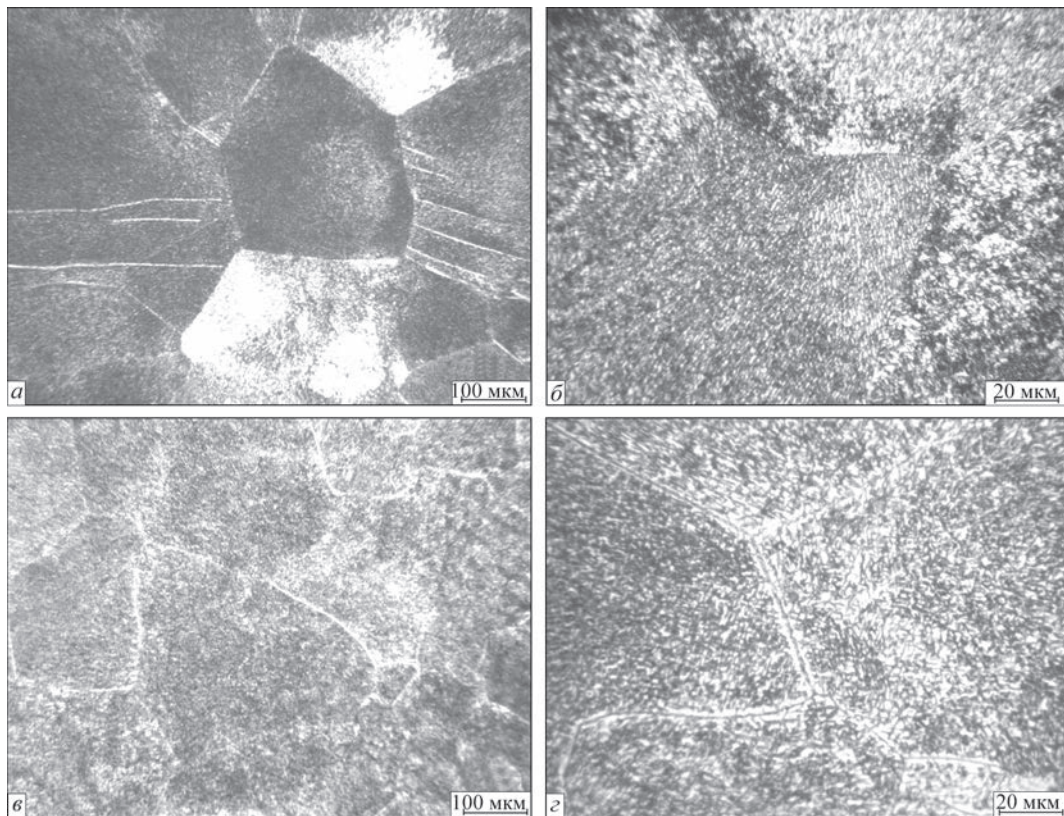


Рис. 12. Мікроструктура металу ЗТВ з'єднання псевдо- β -титанового сплаву в стані після відпалу з уповільненим охолодженням (режим 4, табл. 1), виконаного зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням (а, б) та ЕПЗ (в, г)

нок різних розмірів (рис. 11, в). Поряд з дисперсними продуктами розпаду розміром менше 1 мкм на тлі β -матриці спостерігаються α -пластини завдовжки 2...5 мкм (рис. 11, г).

Основний метал та зварні з'єднання, піддані регламентованому ступінчатому відпалу, мають найменші значення міцності і складають 1047 МПа для ЕПЗ (див. табл. 3). Ударна в'язкість знаходиться майже на рівні зразків, підданих відпалу.

Метал ділянки ЗТВ, виконаного зварюванням ТІГ, що нагрівається до температури вище $T_{п.п.}$, складається з рівновісних поліедричних β -зерен, що утворилися в результаті дії температур вище $T_{п.п.}$ при зварюванні і зазнали розпаду з виникненням ($\alpha+\beta$)-структури в результаті дії термічної обробки (рис. 12, а). Внутрішньозеренна структура характеризується присутністю як дисперсних виділень розміром до 1 мкм, так і пластинчастої α -фази розміром до 7 мкм, причому переважають пластини завдовжки 2...4 мкм і товщиною близько 1 мкм (рис. 12, б).

В ЗТВ з'єднання, виконаного ЕПЗ, також має місце розмаїтість структурних складових. Метал навколошовної зони складається з рівновісних поліедричних зерен, по границях яких спостерігається α -оторочка шириною близько 1 мкм (рис. 12, в). В ЗТВ на тлі β -матриці присутні дисперсні частинки розміром до 1 мкм, а також пластинчасті α -частинки довжиною 2...4 мкм і товщиною 1,0...1,5 мкм (рис. 12, г).

Дослідження показали, що в результаті уповільненого охолодження від температури відпалу псевдо- β -титанового сплаву в ОМ, металі шва та ЗТВ утворилися більш різноманітні за розмірами α -частинки, ніж в ОМ і з'єднаннях, підданих загартуванню зі старінням або регламентованому ступінчастому відпалу. В результаті в металі сформувалася нерівномірна структура, яка містить більш різні за розмірами елементи і складається як з частинок β - і α -фази розміром 1 мкм і менше, так і α -пластин довжиною 2...7 мкм. Але така структура не надає високих значень міцності основного металу та з'єднань. Показники тимчасового опору розриву знаходяться на рівні 1030...1070 МПа.

Таким чином, після гартування і подальшого старіння в високоміцному псевдо- β -титановому сплаві та його зварному з'єднанні формується структура з найбільшим ступенем дисперсності і рівномірності, при цьому частинки α - і β -фаз, в основному, мають розмір не більше 1 мкм, а в ЗТВ їх розмір становить 1,0...1,5 мкм. Така структура забезпечує найбільшу міцність металу та з'єднань.

Аналіз механічних властивостей ОМ та металу зварних з'єднань титанового псевдо- β -сплаву, виконаних ЕПЗ і аргонодуговим зварюванням ТІГ наскрізним проплавленням, які були піддані чотирьом видам термічної обробки (див. табл. 1), дозволив зробити висновок, що найвищі показники σ_B мають ОМ та зварні з'єднання після загартування

в воду з подальшим старінням і становлять для основного металу на рівні 1300...1310 МПа, а для з'єднань ЕПЗ — 1285 МПа при показниках ударної в'язкості на рівні 23 Дж/см² (див. табл. 3). Гартування в воду з наступним старінням дозволяє підняти міцність з'єднань, виконаних зварюванням ТІГ, з 981 до 1273 МПа в стані після відпалу.

Найменші значення міцності мають з'єднання, що були піддані відпалу з охолодженням в печі і становлять 960...1020 МПа.

Якщо розглядати зміцнюючу термічну обробку без перенесення в охолоджуюче середовище (воду), а лише охолодження в печі, то рівень міцності складатиме для ОМ 1070...1080 МПа, а для з'єднань — 1030...1060 МПа. В цьому разі можливо надати перевагу режиму 3 (див. табл. 1). В зв'язку з тим, що ударна в'язкість зразків з гострим надрізом (КСІ) дещо вища у зразків ОМ та з'єднань, виконаних регламентованим ступінчастим відпалом, та складає 26...28 проти 22...24 Дж/см² у зразків після відпалу з уповільненим охолодженням (режим 4, табл. 1). Це можливо пояснити тим, що в ОМ, металі шва та ЗТВ утворилися більш різноманітні за розмірами α -частинки, ніж в металі і з'єднаннях, підданих загартуванню зі старінням.

Таким чином, гартування з подальшим старінням для псевдо- β -титанового сплаву та його зварних з'єднань сприяє формуванню структури з найбільшими ступенем дисперсності і рівномірності, показниками тимчасового опору розриву та високими значеннями ударної в'язкості.

Висновки

1. Досліджено властивості високоміцного псевдо- β -титанового сплаву та його з'єднань, виконаних зварюванням ТІГ та ЕПЗ після трьох видів термічної обробки. Встановлено, що найвищі значення міцності на рівні 1270...1280 МПа мають ОМ та метал з'єднання після гартування в воду з подальшим старінням, при цьому в ОМ, металі шва та ЗТВ формується найбільш дисперсна внутрішньозеренна структура, в якій розмір α -фази не перевищує 1 мкм, а уповільнене та ступеневе охолодження дозволяє підняти міцність з'єднань до рівня 1030...1070 МПа.

2. В результаті впливу відпалу при температурі 760 °С з послідовним уповільненим охолодженням з регламентованою швидкістю 1 °С/с в металі високоміцного псевдо- β -титанового сплаву та в металі з'єднань, виконаних зварюванням ТІГ та ЕПЗ, формується двофазна ($\alpha+\beta$)-структура з найбільш різноманітними частинами пластинчастої α -фази розміром до 1...7 мкм.

3. В результаті впливу відпалу при температурі 760 °С в високоміцному псевдо- β -титановому сплаві та в металі з'єднань, виконаних зварюванням ТІГ та ЕПЗ, формується рівномірна, однорід-

на дисперсна двофазна ($\alpha+\beta$)-структура з пластинками α -фази довжиною 2...4 мкм і товщиною 0,5 мкм з показниками тимчасового опору розриву зварних з'єднань на рівні 980 МПа.

Список літератури

- Boyer R.R., Briggs R.D. (2005) The use of β -titanium alloys in the aerospace industry. *J. of Materials Eng. and Performance*, 14(6), 681–685.
- Cotton J.D., Briggs, R.D., Boyer, R.R. et al. (2015) State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. *JOM*, 67(6), 1281–1303.
- Liu H., Wang H., Zhang Z. et al. (2019) Enhancing the mechanical properties of electron beam welded TC17 titanium alloy joint by post-weld heat treatment. *J. of Alloys and Compounds*, 810, 151937.
- Хорев А.И. (2012) Сверхпрочный титановый сплав ВТ19. *Технология машиностроения*, 6, 2–5.
- Хорев А.И. (2010) Теория легирования и термической обработки конструкционных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов высокой и сверхвысокой прочности. *Вестник машиностроения*, 7, 32–39.
- Fan J.K., Kou H.C., Lai M.J. et al. (2013) Hot deformation mechanism and microstructure evolution of a new near β -titanium alloy. *Materials Sci. and Eng. A*, 584, 121–132.
- Khorev A.I. (2011) Thermal and thermomechanical treatment of titanium alloys. *Russian Eng. Research*, 31(12), 1227–1232.
- Li M., Xiong A., Huang W. et al. (2002) Microstructural evolution and modelling of the hot compression of a TC6 titanium alloy. *Materials Characterization*, 49(3), 203–209.
- Гуревич С.М., Замков В.Н., Кушниренко Н.А. (1971) Сварка титановых сплавов типа ВТ15. *Автоматическая сварка*, 10, 46–50.
- Santos D.S., Bououdina M., Fruchart D. (2002) Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr_2-xVx compounds with $0,0 \leq x \leq 1,2$. *J. of Alloys and Compounds*, 340(1–2), 101–107.
- Poryadchenko N.Y., Kuz'menko M.M., Oryshych I.V. et al. (2005) High-temperature strength of titanium alloys alloyed with silicon, aluminum and zirconium in air. *Mater Sci.* 41(2), 230–236. <https://doi.org/10.1007/s11003-005-0155-1>
- Datskevich O., Kulak L., Miracle D. et al. (2002) Study of the effect of thermal treatment on the structure and properties of Ti–Al–Si–Zr system alloys. *Proc. of the Intern. Conf. on Sci. for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges*, Kyiv, Nov., 2002, 2. Institute for Problems in Materials Sci., Kyiv.
- Хорев А.И. (2010) Повышение конструкционной прочности термически и термомеханически упрочняемых титановых сплавов. *Вестник машиностроения*, 5, 26–34.
- Ахонин С.В., Северин А.Ю., Белоус В.Ю. и др. (2017). Структура и свойства титанового сплава ВТ19, полученного способом электронно-лучевой плавки, после термомеханической обработки. *Современная электрометаллургия*, 3, 19–24.
- Ахонин С.В., Пикулин А.Н., Березос В.А. и др. (2019) Лабораторная электронно-лучевая установка УЭ-208М. *Там же*, 3, 15–22.

References

- Boyer, R.R., Briggs, R.D. (2005) The use of β -titanium alloys in the aerospace industry. *J. of Materials Eng. and Performance*, 14(6), 681–685.

2. Cotton, J.D., Briggs, R.D., Boyer, R.R. et al. (2015) State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. *JOM*, 67(6), 1281–1303.
3. Liu, H., Wang, H., Zhang, Z. et al. (2019) Enhancing the mechanical properties of electron beam welded TC17 titanium alloy joint by post-weld heat treatment. *J. of Alloys and Compounds*, 810, 151937.
4. Khorev, A.I. (2012) Titanium superalloy VT 19. *Tekhnologiya Mashinostroeniya*, 6, 2–5 [in Russian].
5. Khorev, A.I. (2010) Theory of alloying and heat treatment of structural ($\alpha+\beta$)-titanium alloys of high and super high strength. *Vestnik Mashinostroeniya*, 7, 32–39 [in Russian].
6. Fan, J.K., Kou, H.C., Lai, M.J. et al. (2013) Hot deformation mechanism and microstructure evolution of a new near β -titanium alloy. *Materials Sci. and Eng. A*, 584, 121–132.
7. Khorev, A.I. (2011) Thermal and thermomechanical treatment of titanium alloys. *Russian Eng. Research*, 31(12), 1227–1232.
8. Li, M., Xiong, A., Huang, W. et al. (2002) Microstructural evolution and modelling of the hot compression of a TC6 titanium alloy. *Materials Characterization*, 49(3), 203–209.
9. Gurevich, S.M., Zamkov, V.N., Kushnirenko, N.A. (1971) Welding of titanium alloys of VT15 type. *Avtomatich. Svarka*, 10, 46–50 [in Russian].
10. Santos, D.S., Bououdina, M., Fruchart, D. (2002) Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary $TiCr_2-xVx$ compounds with $0.0 \leq x \leq 1,2$. *J. of Alloys and Compounds*, 340(1–2), 101–107.
11. Poryadchenko, N.Y., Kuz'menko, M.M., Oryshych, I.V. et al. (2005) High-temperature strength of titanium alloys alloyed with silicon, aluminum and zirconium in air. *Mater. Sci.* 41(2), 230–236. <https://doi.org/10.1007/s11003-005-0155-1>
12. Datskevich, O., Kulak, L., Miracle, D. et al. (2002) Study of the effect of thermal treatment on the structure and properties of Ti–Al–Si–Zr system alloys. In: *Proc. of the Intern. Conf. on Sci. for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges*, Kyiv, Nov., 2002, 2. IPMS, Kyiv.
13. Khorev, A.I. (2010) Increase of structural strength of thermal-ly and thermomechanically-hardened titanium alloys. *Vestnik Mashinostroeniya*, 5, 26–34 [in Russian].
14. Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Belous, V.Yu. et al. (2017) Structure and properties of titanium alloy VT19, produced by the electron beam melting, after thermomechanical treatment. *Sovrem. Elektrometall.*, 3, 19–24 [in Russian].
15. Akhonin, S.V., Pikulin, A.N., Berezos, V.A. et al. (2019) Laboratory electron beam unit UE-208M. *Ibid.*, 3, 15–22 [in Russian].

HEAT TREATMENT OF HIGH-STRENGTH PSEUDO-B-TITANIUM ALLOY PRODUCED BY EBM PROCESS AND OF ITS WELDED JOINTS

S.V. Akhonin, V.Yu. Bilous, R.V. Selin, I.K. Petrichenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

The effect of several kinds of heat treatment, such as annealing, water quenching, controlled annealing, slow cooling, on the structure and properties of base metal and welded joints of high-strength pseudo- β -titanium alloy, produced by electron beam welding and tungsten electrode argon-arc welding with through penetration was studied. Ingots of a round cross-section of 110 mm diameter from pseudo- β -titanium alloy of Ti–Al–Mo–V–Cr–Zr system were produced by the technology of cold hearth electron beam melting and portioned feed of liquid metal into a water-cooled mould. It is found that the most finely-dispersed structure in the base metal, weld metal and HAZ forms in the metal and joints subjected to water quenching with further ageing. Such heat treatment and structure provide the highest values of ultimate strength of the base metal on the level of 1300...1310 MPa, and of welded joints on the level of 1270...1285 MPa. Here, high values of impact toughness are preserved (23 J/cm²). Ref. 15, Tabl. 3, Fig. 12.

Key words: pseudo- β -titanium alloys; welding; fusion; heat treatment; microstructure; mechanical features

Надійшла до редакції 05.12.2019

НОВА КНИГА



Кусков Ю.М., Рябцев И.А., Кузьменко О.Г., Лентягов И.П. **Электрошлаковые технологии наплавки и рециклинга металлических и металлосодержащих отходов.** (Под общей редакцией д.т.н., проф. И.А. Рябцева). К.: Интерсервис, 2020. – 288 с.

В книге обобщен опыт ученых ИЭС им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, других организаций стран СНГ и промышленно развитых стран в области разработки технологий, материалов и оборудования для ЭШН и электрошлаковых процессов рециклинга металлических и металлосодержащих отходов, т.е. возвращения отходов производства в круговорот «производство – потребление». Рассмотрены проблемы физико-химического взаимодействия электродного и присадочного металла и шлака и особенности этого взаимодействия в упомянутых электрошлаковых процессах. Описаны технологии и техника основных способов ЭШН и рециклинга, приведены примеры их промышленного применения. Рассмотрены дефекты, которые появляются при ЭШН в зоне сплавления и в наплавленном металле, рассмотрены причины их появления, описаны меры по их предупреждению.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников, занятых в области наплавочного и сварочного производства. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам технических университетов.
ISBN 978-617-696-939-6

Замовлення на книгу надсилати до редакції журналу

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ СУПЕРВЕЛИКИХ МОНОКРИСТАЛІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

В.О. Шаповалов, І.В. Шейко, В.В. Якуша, О.М. Гніздило, Ю.О. Никитенко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Розглянуто наукові і практичні аспекти вирощування монокристалів тугоплавких металів із застосуванням плазмового та індукційного джерел нагрівання. Показано технологічні переваги комбінованого плазмово-індукційного нагрівання при вирощуванні крупних монокристалів тугоплавких металів, зокрема вольфраму і молібдену. Наведено конструкцію дослідно-промислової установки УП-122М для вирощування монокристалів вольфраму і молібдену плоскої форми та її технічні характеристики. Розглянуто питання формування структури монокристалів вольфраму в умовах гібридного плазмово-індукційного нагріву та відмічені його переваги порівняно з іншими способами нагріву. Бібліогр. 11, рис. 7.

Ключові слова: монокристал; плазма; індукційний нагрів; локальна металева ванна; дислокації; поширене наплавлення; формування кристала; дуговий плазмотрон

Монокристали вольфраму і молібдену традиційно вирощують у вигляді стержнів діаметром 25...30 мм. Спроби виростити якісні кристали більшого діаметру не мали успіху. Причина — негативний вплив масштабного фактора, який неможливо перебороти традиційними технологіями.

Ураховуючи високу температуру плавлення молібдену (2890 К) та вольфраму (3690 К), для вирощування монокристалів з указаних металів застосовують висококонцентровані джерела електронагріву — електронний промінь або низькотемпературну плазмову дугу.

При збільшенні лінійних розмірів монокристалів виникають дві проблеми — утримання на поверхні грані, яка наплавляється, великої металеві ванни і високі термомеханічні напруження в тілі монокристала. Температурні градієнти створюють у кристалі термічні напруги, які в окремих випадках можуть бути причиною руйнування кристала. Крім того високі термомеханічні напруги сприяють розвитку додаткової кількості дислокацій (густина дислокацій може досягати $10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$) та значної дезорієнтації субзерен, що значно погіршує якість монокристалів.

Ідея одночасного (гібридного) застосування двох різних за природою та концентрацією енергій джерел електронагріву, що до вирощування монокристалів — плазмового та індукційного, вперше була запропонована спеціалістами Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в кінці 70-х років минулого століття [1–3]. Кожен з указаних джерел нагріву виконує свої функції:

плазмово-дугове джерело нагріву використовується для переплаву витратних прутків, які подаються в зону плавлення. Водночас воно створює на грані кристала, що наплавляється, локальну металеву ванну, яку переміщують під час плавки за відповідним алгоритмом, і таким чином здійснюють формування тіла монокристала заданої конфігурації;

індукційне джерело нагріву утримує локальну металеву ванну від проливів і створює задане температурне поле в тілі кристалу. Температура нагріву тіла кристала в зоні локальної металеві ванни, як показали розрахунки і безпосередні заміри, становить близько $(0,5 \dots 0,6)T_{пл}$, де $T_{пл}$ — температура плавлення матеріалу витратних прутків. Нагрів тіла кристала до вказаного температурного діапазону — один з ключових елементів створеної інноваційної технології.

Додатковий індукційний нагрів кристала значно знижує радіальний температурний градієнт та градієнт між металеві ванною і тілом кристала, що сприяє зниженню густини дислокацій (менше 10^6 см^{-2}) і формуванню більш досконалої структури. Взаємодія струму індуктора та струму, який виникає на периферії металеві ванни, створює електромагнітне поле, яке запобігає проливам рідкого металу з локальної ванни.

Вперше у світовій практиці було запропоновано використати локальну металеву ванну, яку під час плавки підживлюють шляхом переплаву витратних прутків та переміщують її по поверхні грані за відповідним алгоритмом в залежності від конфігурації монокристала, що вирощується. Розроблений метод дозволяє вирощувати моно-

В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.В. Якуша — <https://orcid.org/0000-0001-5962-9194>, Ю.О. Никитенко — <https://orcid.org/0000-0002-3609-2333>

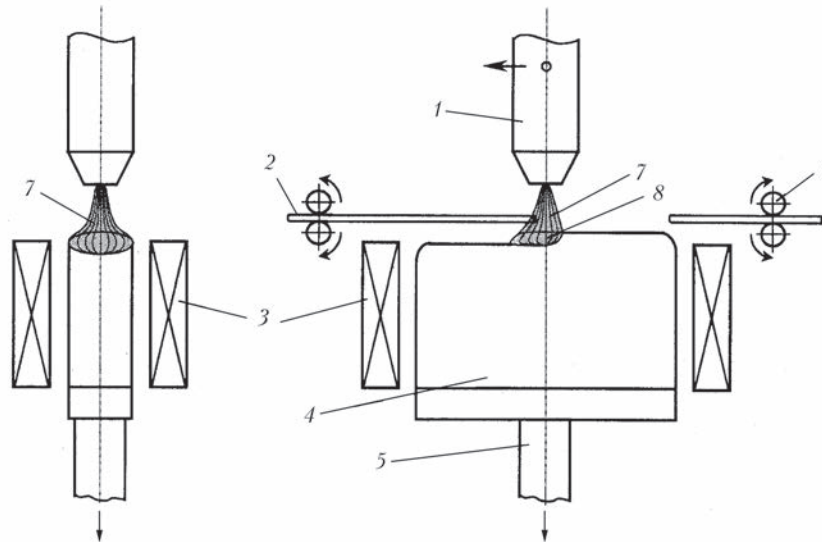


Рис. 1. Принципова схема плазмово-індукційного вирощування профільованих монокристалів тугоплавких металів: 1 — плазмотрон; 2 — витратний пруток; 3 — індуктор; 4 — кристал; 5 — шток механізму витягування монокристала; 6 — механізм подачі прутків; 7 — дугова плазма; 8 — металева ванна

кристали не тільки у вигляді тіл обертання, але і кристали плоскої форми та ін.

Тепер після багатьох років, що минули з того часу, можна впевнено сказати — це був прорив у технології і техніці вирощування супервеликих монокристалів тугоплавких металів. Це на практиці народжувалися паростки адитивних технологій. Процес вирощування монокристала, що має плоску форму, полягає у пошаровому наплавленні його повздовжньої грані в умовах контрольованого підігріву тіла кристала за допомогою високо-частотного джерела нагріву (рис. 1).

Формування кристалу відбувається шляхом переміщення локальної металевої ванни в результаті зворотно-поступального руху дугового плазмотрона. Під час переміщення локальної ванни відбувається її підживлення рідким металом, який у вигляді крапель поступає з витратного прутка, що оплавляється плазмовою дугою.

Аналогічний процес здійснюється при вирощуванні монокристалів тугоплавких металів у вигляді тіл обертання (рис. 2).

В Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України була створена унікальна дільниця, до складу якої увійшли дві дослідно-промислові установки для плазмово-індукційного вирощування монокристалів тугоплавких металів (УП-122М і УП-20). У створенні установок використано гібридний плазмовий та індукційний нагрів і секційна водоохолоджувана стінка, яку встановлюють в зазорі між індуктором та кристалом [4]. Установка УП-122М (рис. 3) призначена для вирощування плоских монокристалів, а УП-20 (рис. 4) розрахована на вирощування монокристалів у вигляді тіл обертання.

Технічні характеристики плазмово-індукційної установки УП-122М

Максимальні розміри монокристала, мм	250×25×300
Кількість плазмотронів, шт.	1
Номінальна потужність плазмотрона, кВт	40
Срум на плазмотроні	постійний
Діапазон регулювання струму на плазмотроні, А	150...450
Плазмоутворюючий газ	Ar; Ar + He
Номінальна потужність на індукторі, кВт	160
Частота струму на індукторі, кГц	66
Швидкість переміщення плазмотрона:	
робоча, (маршова), мм/хв.	2,0...8,0 (50)
Швидкість переміщення піддону:	
робоча, (маршова), мм/хв.	1,0...2,0 (до 40)
Кількість бункерів для витратних прутків, шт.	2
Розміри витратних прутків: довжина, (діаметр), мм	800 (4...8)

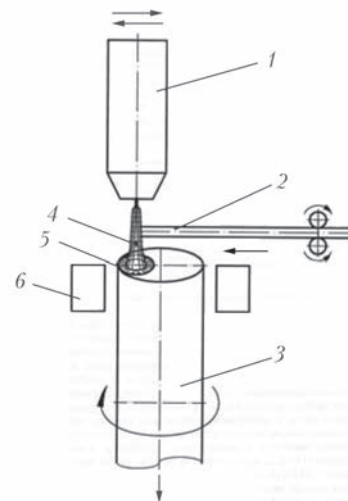
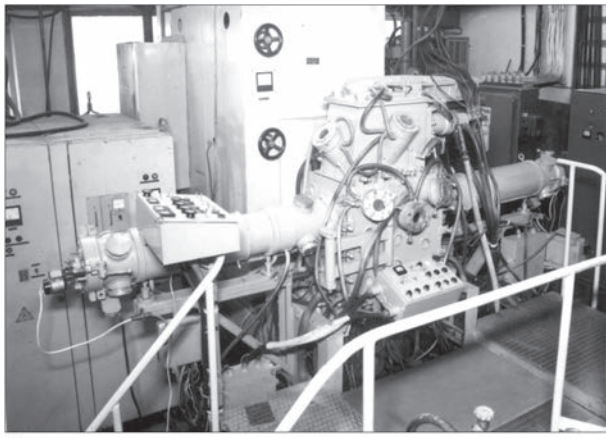
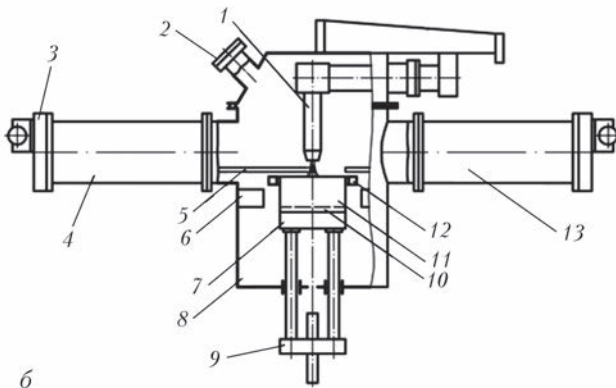


Рис. 2. Принципова схема плазмово-індукційного вирощування монокристалів тугоплавких металів у формі тіл обертання: 1 — дуговий плазмотрон; 2 — витратний пруток; 3 — кристал; 4 — крапля рідкого металу; 5 — металева ванна; 6 — індуктор



a



б

Рис. 3. Загальний вигляд установки УП-122М з площадкою для обслуговування (а) та принципова схема (б): 1 — дуговий плазмотрон; 2 — вікно; 3 — електропривод подачі витратних прутків; 4 — лівий бункер з прутками; 5 — витратний пруток; 6 — лоток для огарків; 7 — піддон; 8 — плавильна камера; 9 — механізм переміщення піддона; 10 — затравка; 11 — кристал; 12 — індуктор; 13 — лівий бункер з прутками

Кількість прутків у одному бункері, шт.	20
Максимальна маса монокристалу, кг	до 36
Швидкість подачі витратних прутків, мм/хв.	10...120
Витрати води на охолодження, м ³ /год	до 20

Дуговий плазмотрон під час вирощування плоского монокристалу здійснює зворотно-поступальне переміщення вздовж грані, яка наплавляється, і забезпечує переплавлення витратного прутка. Швидкість переміщення плазмотрона в робочому режимі регулюється в межах від 2,0 до 8,0 мм/хв. Маршова швидкість плазмотрона становить 50 мм/хв. Плазмотрон живиться від джерела постійного струму з діапазоном регулювання від 150 до 450 А. Одночасно з рухом плазмотрона відбувається переміщення локальної металевої ванни по горизонтальній поверхні монокристалу. Як тільки ванна досягає одного із кінців кристалу, рух плазмотрона зупиняють.

З протилежного боку підводять інший витратний пруток поки його кінець не торкнеться стовпа плазмової дуги. Після цього рух плазмотрона відновлюється у протилежному напрямку.

В результаті зворотно-поступального переміщення плазмотрона відбувається пошарова

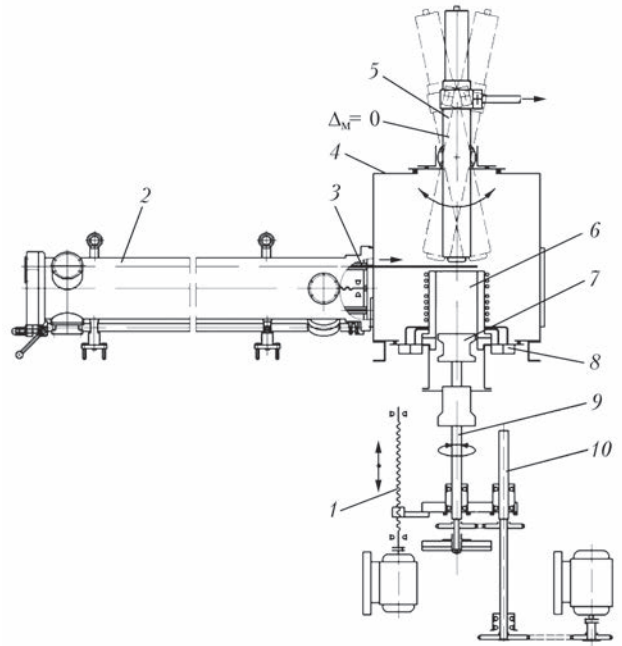


Рис. 4. Принципова схема плазмово-індукційної установки УП-20 для вирощування монокристалів тугоплавких металів у формі тіл обертання: 1 — механізм вертикального переміщення монокристалу; 2 — бункер-касета для витратних прутків; 3 — витратний пруток; 4 — плавильна камера; 5 — плазмотрон; 6 — монокристал; 7 — піддон; 8 — водяний колектор; 9 — шток механізму вертикального переміщення монокристалу; 10 — механізм обертання монокристалу

наплавка монокристалу, а отже змінюється і напрямком добудови його структури (рис. 5). По мірі збільшення висоти кристалу, його опускають вниз за допомогою механізму витягування.

Періодична зміна напрямку добудови нівелює можливі відхилення заданої кристалографічної осі росту кристалу, які зазвичай спостерігаються при вирощуванні осесиметричних кристалів [5–8]. Причиною відхилення при вирощуванні циліндричних кристалів є неповна симетрія теплового потоку від джерела нагріву і умов тепловіддачі з поверхні монокристалу.

Наслідки термоциклювання у кристалі згладжуються його підігрівом за допомогою індукційного нагріву.

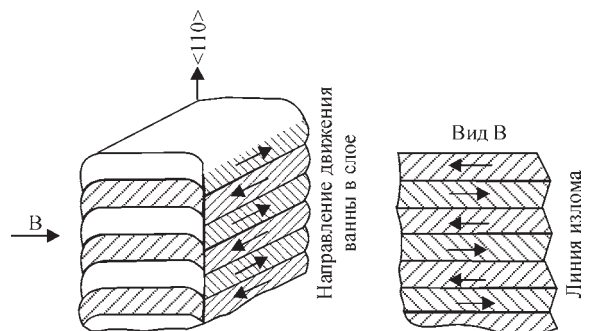


Рис. 5. Схема пошарового формування структури монокристалу

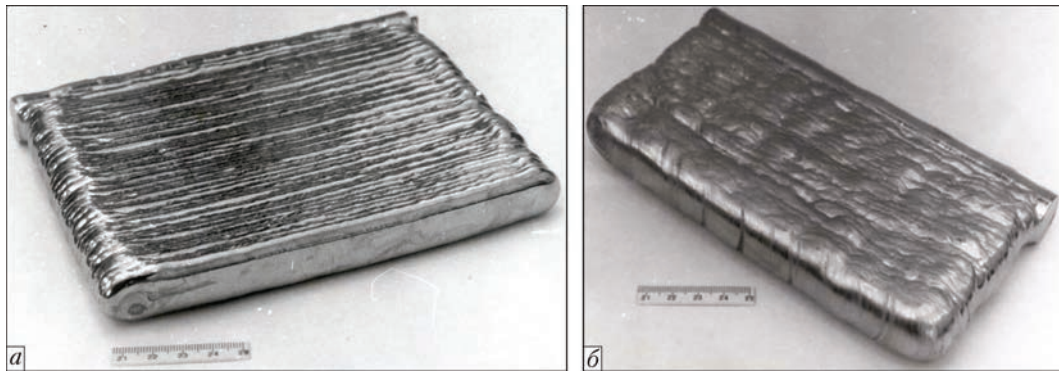


Рис. 6. Зовнішній вигляд монокристалів вольфраму (а) і молібдену (б)

Компоновка вузлів і агрегатів установки УП-20 така сама, як і установки УП-122М. Головна відмінність установки УП-20 полягає в конструкції механізму витягування монокристала, який дозволяє не тільки витягувати монокристал, але й крутити його відносно вертикальної осі з регульованою швидкістю у зворотньо-поступальному режимі.

Недоліком процесів вирощування монокристалів тугоплавких металів є їх невисока продуктивність, що обумовлено малою швидкістю плавлення витратних прутків та специфікою структуроутворення монокристалів. Так, для вольфраму швидкість плавлення витратних прутків не перевищує 15 г/хв., тому вирощування крупних монокристалів (вагою більше 10...12 кг) здійснюється на протязі 12...15 год.

За цей час витрачається величезна кількість електроенергії, плазмоутворюючих газів (аргон + гелій) та води на охолодження теплонавантажених елементів установки. В результаті вартість одного кілограму монокристалічного вольфраму досягає кількох сотен доларів США.

Тому для розширення ринку збуту монокристалічних матеріалів (вольфраму, молібдену та ін.) їх необхідно суттєво здешевити, що можна вирішити шляхом підвищення продуктивності плавильних установок.

Авторами розробки досліджено більше ніж 20 кристалів з вольфраму і молібдену, які були виплавлені на плазмово-індукційних установках.

Монокристали плоскої форми мають незначне відхилення від форми прямокутника. Їхні широкі грані мають максимальне відхилення від площини не більше 2 мм (рис. 6).

Для характеристики вирощених монокристалів застосували комплекс методів рентгеноструктурного аналізу та металографії [9–11]. Були досліджені кристали технічної чистоти. Головна вимога до кристалографічної якості полягає у тому, що відхилення заданих граней у вирощених кристалах не повинно перевищувати 5 кутових градусів.

Оцінку їх монокристалічності було виконано шляхом порівняння відбитків Лауе, отриманих у

15...20 дискретних областях (точках) на поверхнях кристалів. Симетрія дифракційної картини і достатньо чіткі рефлекси вказують на безумовну придатність терміна «монокристал» для досліджених зливків. Відхилення осі росту від заданого кристалографічного напрямку зазвичай знаходилось в межах 2...3 кутових градусів.

Для більш глибоких досліджень застосували методи рентгенівської топографії. Оцінку монокристалічності було виконано шляхом порівняння відбитків Лауе, отриманих у дискретних областях (точках) на поверхнях кристалів.

Ідентичність рентгенівських топограм (рис. 7) свідчать про те, що під час росту зміщення дифракційної картини не відбувається, тобто накопи-

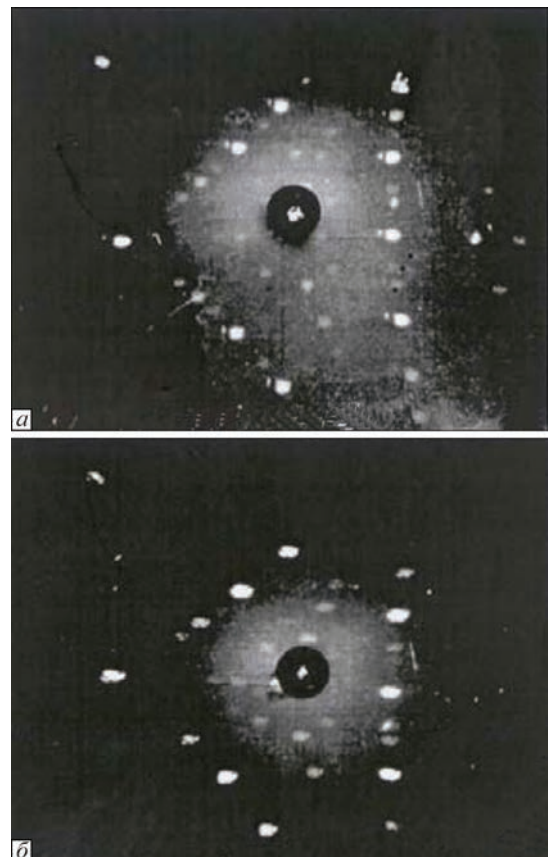


Рис. 7. Рентгенограми по Лауе монокристала вольфраму (113): а — затравочний кристал; б — вирощений кристал

чення великих дезорієнтацій вздовж утворюючої кристала не мають місця. Встановлено, що локальні орієнтації в областях зйомки майже ідентичні, а розкид орієнтацій відносно осів кристала знаходиться в межах кількох кутових градусів. На основі отриманих результатів було зроблено висновок — вирощені зливки являють собою суцільні монокристалічні тіла.

Створення і практична реалізація способу плазово-індукційного вирощування монокристалів тугоплавких металів — це дійсний прорив в галузі технології і техніки вирощування великих монокристалів тугоплавких металів, який дозволяє значно розширити асортимент виробів з них та підвищити їх якість. Сьогодні цей спосіб і технологія вирощування монокристалів не мають аналогів у світі і їх впевнено можна віднести до адитивних технологій високого рівня — High Tech.

Висновки

1. Співробітниками Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України на основі всебічного аналізу літературних джерел, теоретичних досліджень та експериментів створено і доведено до промислової реалізації принципово новий спосіб вирощування монокристалів тугоплавких металів, заснований на гібридному плазово-індукційному нагріві.

2. Автори розробки вперше у світовій практиці запропонували нарощувати тіло монокристала шляхом пошарової наплавки за допомогою локальної металеві ванни, яку під час плавки підживлюють шляхом переплаву витратних прутків та переміщують її по поверхні грані за відповідним алгоритмом в залежності від конфігурації монокристала.

3. Принципова відмінність запропонованого способу полягала у тому, що додатковий індукційний нагрів створює у тілі монокристала відповідне температурне поле та утримує металеву ванну від її проливу, особливо у крайових зонах монокристала.

4. Нагрів тіла монокристала до температури $(0,5...0,6)T_{пл}$ — це один з ключових чинників розробленої технології вирощування монокристалів тугоплавких металів. Визначений температурний інтервал нагріву сприяє зниженню температурного градієнта в тілі кристала майже у два рази, зменшенню густини дислокацій та формуванню більш досконалої структури.

5. Вперше вирощено монокристали вольфраму і молібдену плоскої форми розміром $210 \times 22 \times 180$ мм та досліджено їх температурне поле.

Отримані колективом авторів результати є новими та мають високе наукове, пізнавальне та практичне значення.

За розробку і впровадження інноваційних технологій та устаткування з даної тематики творчий колектив у складі Г.М. Григоренка, В.О. Шаповалова, І.В. Шейка, Ю.М. Помаріна (по-смертно), В.В. Жолудя, В.В. Якуші, О.М. Гніздила, Ю.О. Никитенка і В.Р. Бурнашева у 2019 році було відзначено Премією Кабінету Міністрів України.

Список літератури

1. Латаш Ю.В., Григоренко Г.М., Каниболоцкий С.А., Помарин Ю.М. (1981) *Способ выращивания плоских монокристаллов тугоплавких металлов*. А.с. СССР 816205.
2. Латаш Ю.В., Шейко И.В., Каниболоцкий С.А., Ивашук В.А. и др. (1985) *Способ получения плоских монокристаллов тугоплавких металлов*. А.с. СССР 1306171.
3. Шаповалов В.О., Торхов Г.Ф., Гніздило О.М., Якуша В.В. (2006) *Пристрій для вирощування монокристалів тугоплавких металів*. Україна, Пат. 81184, МПК С30В 35/00.
4. Латаш Ю.В., Шаповалов В.А., Шейко И.В. и др. (1993) *Применение холодной секционированной стенки при плазменно-индукционном нагреве*. *Проблемы спец. электротехнологии*, **1**, 92–94.
5. Бурханов Г.С., Лякишев И.П. (2002) *Металлические монокристаллы*. Москва, Издательство «ЭЛИЗ».
6. Драпела Я., Буйношкова К., Курса М. и др. (2007) *Получение чистых монокристаллов вольфрама методом электронно-лучевой плавки*. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, **2**, 213–226.
7. Горынин И.В., Бурханов Г.С., Фармаковский Б.В. (2012) *Перспективы разработок конструкционных материалов на основе тугоплавких металлов и соединений*. *Вопросы материаловедения*, **2**, 5–15.
8. Калита В.И., Комлев Д.И. (2008) *Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой*. Москва, Лидер.
9. Григорович К.В. (2016) *Новые возможности методов анализа функциональных наноматериалов и высококачественных веществ*. *Сб. тр. VI Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества»*. 3–7 октября 2016 г., г. Суздаль. Москва, ИМЕТ РАН, сс. 231–233.
10. Чувадьев В.Н. (2004) *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения*. Москва, Физматгиз.
11. Манохин А.И., Бурханов Г.С. (1997) *Современное состояние проблемы металлических монокристаллов*. *Высококачественные и монокристаллические металлические материалы*. Москва, Наука, сс. 5–13.

References

1. Latash, Yu.V., Grigorenko, G.M., Kanibolotsky, S.A., Pomarin, Yu.M. (1981) *Method of growing of flat single crystals of refractory metals*. USSR author's cert. 816205 [in Russian].
2. Latash, Yu.V., Shejko, I.V., Kanibolotsky, S.A., Ivashchuk, V.A. et al. (1985) *Method of producing of flat single crystals of refractory metals*. USSR author's cert. 1306171 [in Russian].
3. Shapovalov, V.O., Torkhov, G.F., Gnizdylo, O.M., Yakusha, V.V. (2006) *Device for growing of single crystals of re-*

- fractory metals*. Ukraine Pat. 81184, Int. Cl. C30B 35/00 [in Ukrainian].
4. Latash, Yu.V., Shapovalov, V.A., Shejko, I.V. et al. (1993) Application of cold sectional wall in plasma-induction heating. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **1**, 92–94 [in Russian].
 5. Burkhanov, G.S., Lyakishev, I.P. (2002) *Metallic single crystals*. Moscow, ELIZ [in Russian].
 6. Drapela, Ya., Bujnoshkova, K., Kursa, M., Burkhanov, G.S. et al. (2007) Producing of pure tungsten single crystals by electron beam melting. *Gorny Inform.-Analyt. Bulletin*, **2**, 213–226 [in Russian].
 7. Gorynin, I.V., Burkhanov, G.S., Farmakovskiy, B.V. (2012) Prospects of developments of structural materials based on refractory metals and compounds. *Voprosy Materialovedeniya*, **2**, 5–15. TsNIIKM Prometej [in Russian].
 8. Kalita, V.I., Komlev, D.I. (2008) Plasma coatings with nanocrystalline and amorphous structure. Moscow, Lider [in Russian].
 9. Grigorovich, K.V. (2016) New possibilities of methods for analysis of functional nanomaterials and high purity substances. In: Proc. of 6th Int. Conf. with Elements of Scientific School for Young People on Functional Nanomaterials and High Purity Substances (3–7 October 2016, Suzdal, RF). Moscow, IMET, 231–233 [in Russian].
 10. Chuvaldeev, V.N. (2004) Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. Moscow, Fizmatgiz [in Russian].
 11. Manokhin, A.I., Burkhanov, G.S. (1997) State-of-the-art of the problem of metallic single crystals. High purity and single crystals of metallic materials. Moscow, Nauka, 5–13 [in Russian].

INNOVATIVE TECHNOLOGY AND EQUIPMENT
FOR GROWING SUPER-LARGE SINGLE-CRYSTALS OF METALS
V.O. Shapovalov, I.V. Sheiko, V.V. Yakusha, O.M. Gnizdylo, Yu.O. Nikitenko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevyeh Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

The scientific and applied aspects of growing single crystals of refractory metals using plasma and induction heating sources are considered. The technological advantages of combined plasma-induction heating when growing large single crystals of refractory metals, in particular tungsten and molybdenum, are shown. The design of the UP-122M pilot plant for growing flat single crystals of tungsten and molybdenum and its technical characteristics are given. The problems of formation of the structure of tungsten single crystals under the conditions of hybrid plasma-induction heating are considered, and its advantages are compared with other heating methods. Ref. 11, Fig. 7.

Key words: single crystal; plasma; induction heating; local metal bath; dislocation; layer melting; crystal formation; arc plasmatron

Надійшла до редакції 16.01.2020

ВЕДУЩАЯ ВЫСТАВКА В МИРЕ
СВАРКА • РЕЗКА • ОБРАБОТКА

SCHWEISSEN & SCHNEIDEN
No. 1 IN THE WORLD

LET'S JOIN THE WORLD!
13.–17. сентября 2021

РЕГИСТРИРУЙТЕСЬ СЕЙЧАС!

www.schweissen-schneiden.com

DVS GERMAN WELDING SOCIETY

MESSE ESSEN

КОРОЗИЙНА ТА ЕРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ КОНДЕНСОВАНИХ З ПАРОВОЇ ФАЗИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МІДІ Й МОЛІБДЕНУ

І.М. Гречанюк¹, В.Г. Гречанюк²

¹НВП «ЕЛТЕХМАШ», 21011, м. Вінниця, вул. Ватутіна, 25. E-mail: vin25ebt@ukr.net

²Київський національний університет будівництва та архітектури,
03037, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31. E-mail: knuba@knuba.edu.ua

Розглянуто корозійну та ерозійну стійкість композиційних матеріалів на основі міді і молібдену, які використовуються в якості контактних матеріалів. Досліджено, що введення в систему Cu–Mo цирконію і ітрію (матеріал МДК-3: Cu–(10...12 %) Mo–(0,2 %) Zr, Y) сприяє підвищенню корозійної стійкості на 20 %, а глибинний показник корозії знижується до 0,02 г/(м²·р.). Показано, що залежність зміни температури контактів від контактної опору носить лінійний характер, чим вищий контактний опір, тим інтенсивніше зростає температура контактів. Встановлена залежність контактної опору контактів, виготовлених із матеріалів МДК-3 та Ag–CdO, від кількості комутаційних циклів. Проведена порівняльна характеристика контактів із срібловмісних матеріалів і контактних матеріалів з МДК-3 та показана перевага останніх. Бібліогр. 9, табл. 1, рис. 8.

Ключові слова: композиційні матеріали; корозійна стійкість; контактний опір; контактні матеріали; дисперсно-зміцнені матеріали

Конденсовані з парової фази композиційні матеріали (ККМ) Cu–Mo знайшли практичне застосування при виготовленні електричних контактів і електродів [1, 2]. Структура, фазовий склад та механічні властивості ККМ Cu–Mo описані в роботах [3, 4].

Однією з головних причин обмеженого застосування електроконтактних матеріалів, що не мають у своєму складі срібла чи інших благородних металів, є їх швидке корозійне й ерозійне руйнування при роботі в окисних середовищах в умовах високих температур.

Корозійна й ерозійна стійкість пов'язана з утворенням і руйнуванням плівок на робочій поверхні контакту та з переносом матеріалу. Утворенню плівок сприяють дугові розряди при комутації контактів, але плівки можуть виникати і на розімкнутих контактах.

У повітряних вимикачах електроерозійний знос контактів супроводжується взаємодією матеріалу поверхні контактів з високотемпературними іонізованими газовими потоками, особливо сильними при гасінні дуги стисненим повітрям. Потік стиснутого повітря створює різку зміну температур і викликає значні термічні напруження в робочому шарі контактів, що призводять до розтріскування, викиду і віднесення твердих відірваних часток поверхні з розплавлених і розм'якшених зон у міжконтактний проміжок. Крім фізичних процесів, що мають місце під впливом електричної дуги, в робочому шарі на поверхнях контактів і в міжконтактному зазорі протікають хімічні процеси, які викликають виникнен-

ня нових сполук — продуктів взаємодії матеріалу контакту і навколишнього середовища. Умови протікання хімічних реакцій у даному випадку особливі, тому що взаємодіють іонізовані гази, які знаходяться в складі плазми стовпа дуги та у навколишньому просторі, і матеріал контактів — у паровій і конденсованій фазах. Продукти цієї взаємодії (оксиди, нітриди й інші) накопичуються на поверхні контактів, сплавляються один з одним, утворюють більш-менш щільні плівки, що призводить до збільшення перекладного опору контактів. При відсутності електричних розрядів механізм утворення плівок простий. Молекули навколишніх газів і пари адсорбуються поверхнею контакту; іони металу звільняються з просторових решіток, вступають у взаємодію з адсорбованими іонами газу і утворюють плівки, що рівномірно покривають поверхню контакту.

При наявності електричних розрядів механізм утворення плівок ускладнюється. Під впливом високої температури розрядів виникають змішані оксиди і нітриди, що утворюють нерівномірні за товщиною плівки, локалізовані поблизу місць розрядів. Наступні розряди можуть викликати часткове розкладання плівок і очищення контактної поверхні, але в більшості випадків швидкість утворення плівок вища за швидкість очищення навіть на контактах із благородних металів.

Плівки оксидів за електричними властивостями близькі до ізоляторів. Так, електропровідність оксидів Cu₂O і CuO, які утворюються при роботі контактів на робочій поверхні, у 10¹¹ і 10⁶ разів нижча ніж у міді. Тому при замиканні контактів, покритих такими плівками, проходження струму можливо в результаті електричного пробоя, фітингу і механіч-

І.М. Гречанюк — <https://orcid.org/0000-0002-2609-6018>

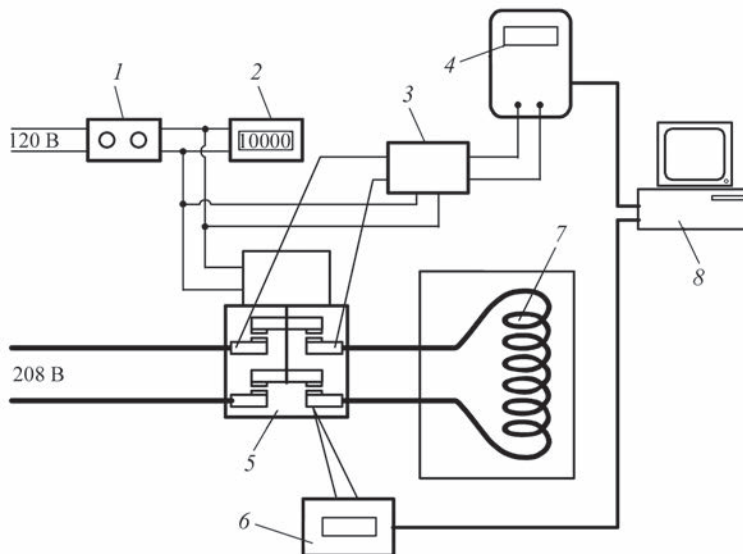


Рис. 1. Схема стенду для випробування контактів: 1 — реле включення/виключення циклів; 2 — лічильник кількості циклів; 3 — ізоляційне реле; 4 — показник; 5 — контактор; 6 — відліковий пристрій; 7 — навантаження при тестуванні; 8 — реєструючий пристрій

ного роздавлювання плівки. Роздавлювання і руйнування таких плівок можливо в присутності твердих металів, наприклад вольфраму або молібдену, які допускають більший контактний тиск.

Методи дослідження. Для встановлення можливості роботи контактів із композиційних матеріалів на основі міді і молібдену, одержаних способом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, в повітряному середовищі в режимі вимикання були проведені дослідження корозійної стійкості гравіметричним методом [5].

Оцінка комутаційної здатності контактів проводилась з використанням стендових і натурних випробувань. Стендові випробування зазвичай здійснюються в умовах, близьких до натурних. Випробування матеріалів Cu-(8...12 мас. %) Mo-(0,2 мас. %) Zr, Y (МДК-3) [2] проводили в американській компанії «Ashurst Technology Group» на спеціально сконструйованому для цієї мети стенді, схема якого наведена на рис. 1.

Результати досліджень та обговорення. Дослідження роботи композиційних матеріалів Cu-Mo у нейтральному повітряному середовищі в режимі включення/виключення (130000 циклів, $I = 20$ А, $U = 220$ В) у порівнянні з традиційними системами дали позитивні результати. На рис. 2 наведена топографія поверхні на зразках Ag-CdO і Cu-Mo після відповідних випробувань.

Як видно з рис. 2, характер руйнування поверхневого шару, що спостерігається у композиційних матеріалах Cu-Mo, отриманих за допомогою електронно-променевої технології, і у матеріалі Ag-CdO, одержаного методом порошкової металургії, подібний. Разом з тим пошкодження поверхневого шару матеріалу Ag-CdO значно більші. На фотографіях видно досить великі області викиду частинок срібла з поверхні контакту.

При експлуатації контактів Cu-Mo у повітряному середовищі при температурах вище 300 °С на робочій поверхні утворюються складні шпінелі CuO-MoO₃ і 3CuO·MoO₃. Сполука CuO·MoO₃ має полі-

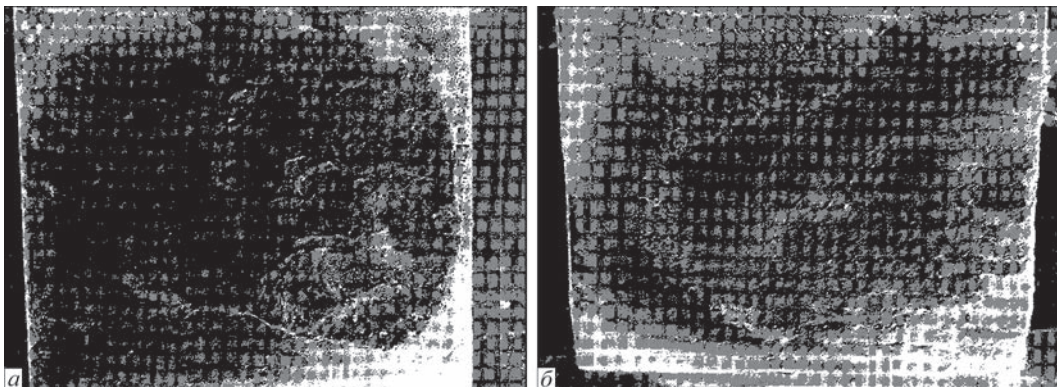


Рис. 2. Топографія поверхні після 130000 циклів включення/виключення: а — система Ag-CdO; б — композиційний матеріал Cu-Mo

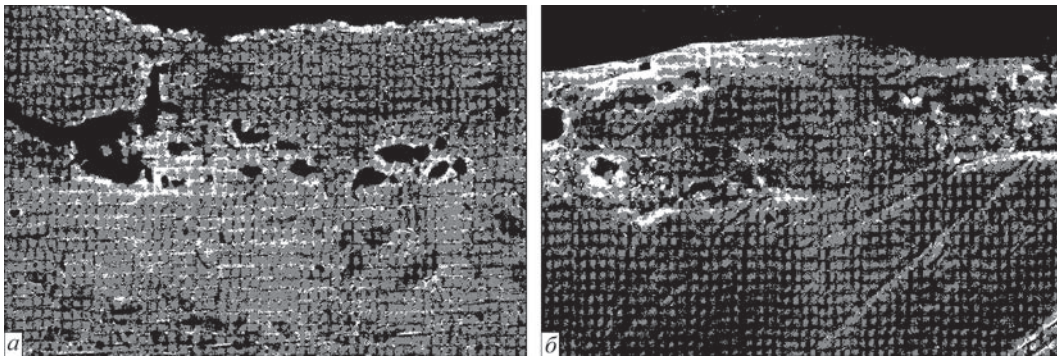


Рис. 3. Електроерозійні пошкодження при роботі електричних контактів: *а* — система Ag–CdO; *б* — композиційний матеріал Cu–Mo

морфне перетворення при 550 °С, яке відбувається зі зміною об'єму, що призводить до їх руйнування і сколювання з робочої поверхні контактів, оголення нових ділянок й інтенсифікації процесів окиснення.

Негативна дія плівок зменшується якщо подібні сполуки нестійкі, легко випаровуються, крихкі і легко віддаляються при контактному натисканні, при взаємному прокачуванні деталей чи під напором струменя повітря при дугогасінні.

На рис. 3 показано електроерозійний знос композиційного матеріалу Cu–Mo і традиційної системи Ag–CdO, що спостерігається при роботі електричних контактів, обумовлений дією високотемпературних іонізованих газових потоків, які виникають при гасінні дуги стисненим повітрям.

Темні ділянки поверхні в наведених електронно-графічних структурах композиційного матеріалу Cu–Mo і матеріалу Ag–CdO, одержаного методом порошкової металургії, відображають корозійні пошкодження, за рахунок яких підвищується питомий опір матеріалу в місті контакту, що у свою чергу також сприяє руйнуванню поверхні. Якщо порівняти пошкодження Cu–Mo із пошкодженнями контактів, до складу яких входить срібло, то видно, що для композиційного матеріалу системи Cu–Mo утворення областей корозійного руйнування істотно скорочується, а їхні розміри зменшуються. Виникнення великих дефектів обумовлено, насамперед, руйнуванням ділянок, що містять мідні включення, які утворилися в результаті краплинного переносу металу.

Про різний характер руйнування поверхневого шару свідчать також глибина і характер пошкоджень поверхневого шару зазначених матеріалів. Для зразків Ag–CdO характерне утворення крихкого шару, що легко відшаровується від поверхні матеріалу. Поверхневий шар конденсованих матеріалів Cu–Mo має більш щільну структуру і його відшаровування від непошкоджених ділянок відбувається не так інтенсивно, що, ймовірно, обумовлено розходженнями в структурі зазначених матеріалів.

Ступінь руйнування поверхні залежить від способу одержання матеріалів, із яких виготовляються контакти. При використанні методів порошкової металургії для виготовлення контактів із матеріалу Ag–CdO при циклах включення/виключення і виникненні електричної дуги спостерігається випаровування великих частинок легкоплавкої фази і виникнення дефектів пітінгової корозії. Конденсовані матеріали, на відміну від матеріалів, одержуваних традиційними методами порошкової металургії, мають шарувату структуру, що виключає можливість глибокого руйнування матеріалу.

Корозійна й ерозійна стійкість залежить від хімічного складу конденсованих матеріалів. Проведені гравіметричні дослідження конденсатів Cu–Mo показали, що введення молібдену до 5 мас. % у мідну матрицю практично не впливає на корозійну стійкість композиційного матеріалу Cu–Mo у порівнянні з чистою міддю. При більш високих концентраціях молібдену (до 12 %) спостерігається зниження корозійної стійкості приблизно до 20 %, що обмежує використання контактних матеріалів Cu–Mo в окисному середовищі [6].

Корозійні та ерозійні процеси в значній мірі гальмуються шляхом додаткового легування композиційних матеріалів Cu–Mo іншими елементами. З цього погляду дуже перспективним для електричних контактів є запропонований у даній роботі конденсований матеріал Cu–Mo–Zr–Y (МДК).

Гравіметричні дослідження показали, що додаткове легування мідної матриці цирконієм і ітрієм у кількості до 0,2 мас. % кожного із компонентів дозволило підвищити корозійну стійкість композиційних матеріалів на 20 %. Підвищення корозійної стійкості при додаванні до матеріалу ітрію і цирконію пов'язано з екрануючою дією частинок ітрію і цирконію, які розташовуються на границі кристалітів. При цьому площа контактів анодної й катодної зон зменшується і корозійні процеси, які під впливом навколишнього середовища протікають по електрохімічному механізму, гальмуються.

Склад оксидної плівки, яка утворюється на поверхні зразків при роботі композиційного матеріалу в окисному середовищі, змінюється. На відміну від композитів Мо–Cu у сконденсованих матеріалах, що містять цирконій і ітрій, плівки формуються на основі складних шпинелей типу: $\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$, $\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$. Подібні сполуки не мають поліморфних перетворень, відрізняються досить високою електропровідністю й адгезією з основним матеріалом.

Базуючись на результатах гравіметричних досліджень, були розраховані показники корозійної стійкості. Розрахунок глибинного показника корозії проводився за формулою:

$$H = (K_{\text{ваг}} \cdot 8,76) / \rho_{\text{мет}}, \text{ мм/рік},$$

де ρ — густина матеріалу; $K_{\text{ваг}}$ — ваговий показник корозії, який описується таким чином:

$$K_{\text{ваг}} = (m_0 - m_1) S_0 \tau,$$

де m_0 , m_1 — початкова й кінцева маса зразків; S_0 — площа поверхні зразків; τ — час корозійних випробувань в дистильованій воді, як більш агресивному середовищі в порівнянні з водопровідною.

При зростанні вмісту молібдену з 1,1 до 14 % глибинний показник корозії збільшується з 0,007 до 0,050 г/(м²·рік), причому в динамічному режимі ці зміни виражені більшою мірою (таблиця).

При введенні в систему Cu–Mo цирконію й ітрію в кількості до 0,2 % спостерігається значне підвищення корозійної стійкості у водному середовищі. Глибинний показник корозії для системи Cu–(10...12 %) Mo–(0,2 %) Zr, Y (МДК-3) знижується до 0,020 г/(м²·рік). Структура поверхневого шару практично не змінюється.

Випробування ККМ на основі міді і молібдену проводили в умовах: струм — 19 А, напруга — 208 В, тривалість циклу випробувань по 3 секунди включено та виключено. Кількість циклів 130000. Випробування проходили при кімнатній температурі й вологості, що не перевищує 65 %. При цьому визначили зміну контактної опору залежно від кількості циклів і зміну температури контактів — від контактної опору.

На рис. 4 наведена залежність зміни контактної опору контактів, виготовлених із матеріалу МДК-3 порівняно зі стандартними контактами Ag–CdO, виготовленими методами порошкової металургії.

Як видно з рис. 4, початковий контактний опір контактів, виготовлених з матеріалів МДК-3 і Ag–CdO, близький. Порівнянні значення контактної опору контактів спостерігаються тільки до 400 циклів випробувань. Потім має місце збільшення контактної опору зі значення $1,4 \cdot 10^{-3}$ Ом при 400 циклах випробувань до $8 \cdot 10^{-3}$ Ом при

Глибинні показники корозії ККМ в дистильованій воді, г/(м²·рік)

Склад конденсату	Статичний режим	Динамічний режим
100 % Cu	0,007	0,017
Cu–1,1 % Mo	0,077	0,021
Cu–2,3 % Mo	0,0080	0,023
Cu–5,4 % Mo	0,0095	0,025
Cu–10,5 % Mo	0,0310	0,040
Cu–14 % Mo	0,0210	0,050
Cu–5,4 % Mo–0,2 % Y–0,2 % Zr	0,0075	0,018
Cu–10,5 % Mo–0,2 % Y–0,2 % Zr	0,0080	0,020

3000 циклів випробувань контактів, виготовлених з матеріалу МДК-3.

Подальше збільшення кількості циклів випробувань до 200000 приводить до незначного підвищення контактної опору до $10 \dots 11 \cdot 10^{-3}$ Ом. В той же час контактний опір композицій Ag–CdO протягом усього періоду випробувань залишається практично незмінним і знаходиться на рівні $1,6 \dots 1,8 \cdot 10^{-3}$ Ом.

Залежність зміни температури контактів від контактної опору носить лінійний характер, чим вищий контактний опір, тим інтенсивніше зростає температура контактів. Тому при підготовці технічних рекомендацій по застосуванню матеріалів МДК необхідно враховувати максимально допустиму температуру контактів у комутаційних апаратах.

Якісно подібна залежність контактної опору й контактної температури отримана при випробуванні електромагнітних реле ПЕ-38У3. Номінальний робочий струм становить 4 А, напруга — 12 В. Випробування проводили в нормальних кліматичних умовах за ГОСТ 2933–83, ГОСТ 12434 і технічних умовах ЕВУН647612.002 ТУ, ІЕУВ. 647 У16.003 ТУ. Метою випробувань була оцінка можливості заміни контактних матеріалів на основі срібла на контактні матеріали на основі МДК.

На рис. 5 наведені криві залежності середніх значень опору розмикаючих контактів реле часу

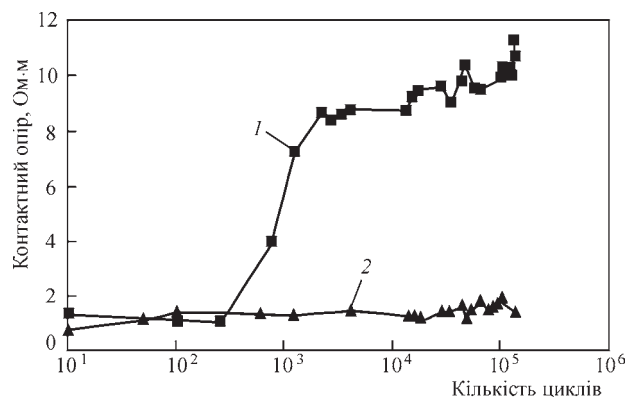


Рис. 4. Залежність контактної опору контактів, виготовлених із матеріалів МДК-3 (1) та Ag–CdO (2), від кількості комутаційних циклів

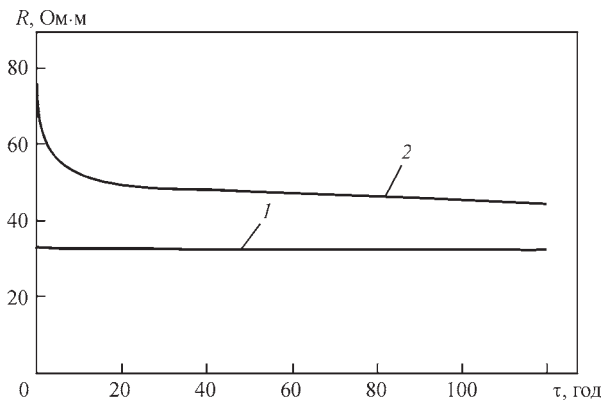


Рис. 5. Залежність середніх значень опору розмикаючих контактів реле часу ВС-43 від часу, який пройшов після включення реле при струмі 4 А: 1 — срібло Ср999; 2 — МДК-3

ВС-43 від часу, що пройшов після включення реле при струмі 4 А. Контакти з матеріалу Ср999 мають стабільне значення опору в часі (крива 1, $R = 33 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Середні значення опорів розмикаючих контактів з матеріалу МДК (крива 2) різко зменшуються в перші 10 год. випробувань з 76 до 45 Ом·м і в подальшому практично не змінюються протягом всього терміну випробування.

Якісно подібні залежності отримані при порівняльних випробуваннях контактів із срібла Ср999 і МДК-3 в електромагнітних реле ПЕ-38 (рис. 6).

На рисунку наведені криві залежності середніх значень опору розмикаючих контактів електромагнітних реле ПЕ-38 від часу, що пройшов після включення реле при струмі 4 А.

Середні значення опору контактної пари з матеріалів СрКдИн і Ср999 (крива 1) протягом 120 год. зменшилося з 20 до 15 Ом·м, а контактів із матеріалу МДК (крива 2) протягом 120 год. зменшилося з 25 до 7 Ом·м. Контактна пара МДК-3–МДК-3 має практично в два рази менший опір у порівнянні з парою СрКдИн–Ср999. Як показали рентгенографічні і електронно-мікроскопічні дослідження, на поверхні контактів із матеріалу МДК утворюється крихка та порувата плівка із оксидів молібдену та міді, яка легко відшаровується при включенні/виключенні контактної пари, тобто спостерігається самоочищення композитів Cu–Mo від оксидних плівок.

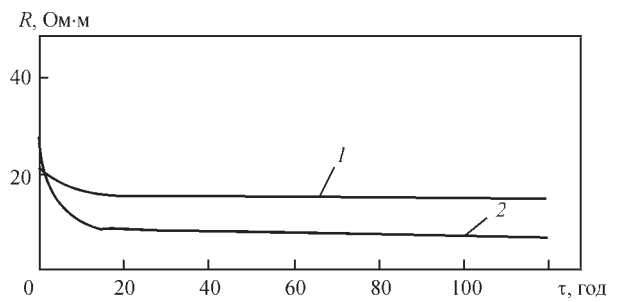


Рис. 6. Залежність середніх значень опору розмикаючих контактів реле ПЕ-38 від часу, який пройшов після включення реле при струмі 4 А: 1 — пара матеріалів СрКдИн и Ср999; 2 — МДК-3

Періодичне зволоження (імітація конденсації вологи на контактах протягом 120 год. при протіканні струму 4 А) показало, що опір контактних ланцюгів як із матеріалу Ср999, так і МДК не змінюється.

Вимірювання температури перегріву контактів при номінальному струмі контактів рівному 4 А показало, що температура перегріву не перевищувала у всіх випадках $29 \text{ }^\circ\text{C}$ і становила для матеріалу: Ср999 — $7 \text{ }^\circ\text{C}$, МДК — $13 \text{ }^\circ\text{C}$; СрКдИн–Ср999 — $29 \text{ }^\circ\text{C}$, МДК-3 — $29 \text{ }^\circ\text{C}$.

Досліджували контакти з ККМ МДК-3 після натурних випробувань в контакторі КНОА розробки і виробництва ВІЗ (Україна) і в силових кулачкових контакторах колекторів ЕКГ-8 електровозів.

Основні параметри серійного контактора КНОА: $I_n = 1250 \text{ А}$; $U_{ст} = 3000 \text{ В}$; $n = 60$ тисяч перемикачів (при механічному ресурсі 1 млн. перемикачів).

Технічні дані контролера ЕКГ-8: номінальна напруга між розімкненими контактами контактора з дугогасінням (V_n) становила 260 В; без дугогасіння — 100 В, номінальний струм кулачкових контакторів (I_n) — 1300 А.

Дія теплового потоку розряду й контактування з прослизанням призводять до руйнування початкової структури, формування в робочому шарі вторинної структури й сукупності нових шаруватих утворень з границями, що збагачені фазами на основі молібдену. Ця крихка шарувата структура відрізняється анізотропією шарів з великою віссю у напрямі прослизання контактів. В інших умовах

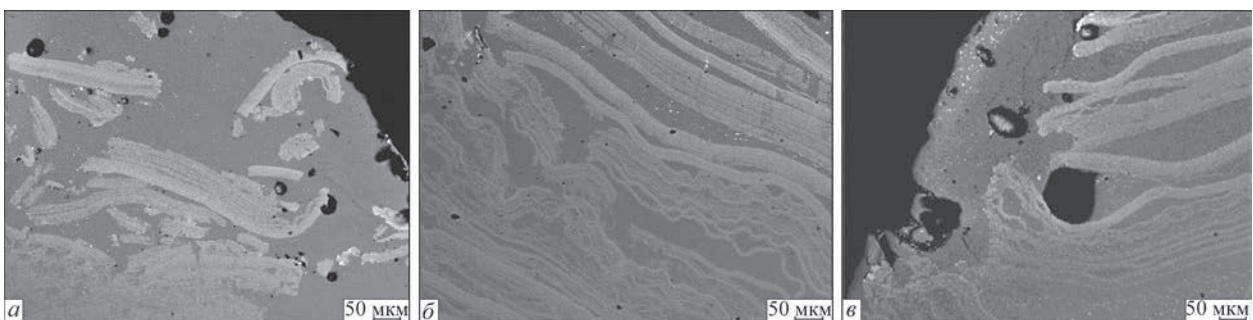


Рис. 7. Особливості руйнування шаруватої структури конденсату МДК-3 в робочому шарі контакту: а — розпад мікрошарів; б — деформація мікрошарів; в — утворення вторинної структури із мікрошарів

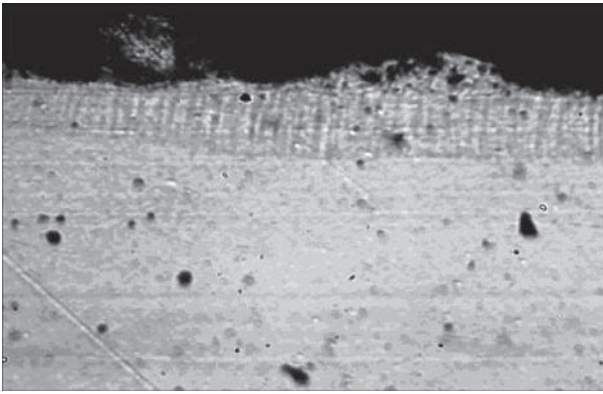


Рис. 8. Зона термічного впливу в робочому шарі одного з контактів контактної пари

контактування і теплової дії електричного розряду при збільшенні кількості циклів комутації струму відбувається повне руйнування шаруватої структури конденсату, яке супроводжується дробленням шарів, їх деформацією, консолідацією частинок у шарах, порушенням суцільності шарів вторинної структури в результаті пароутворення й вибухоподібного руйнування. Приклад такої структурної зміни в матеріалі конденсату в робочому шарі контакту наведений на рис. 7.

Слід зазначити різний характер структурних змін в робочому шарі контактів при комутації постійного струму: на поверхні одного — утворення кратера і шаруватого «сендвича» з порцій розплаву, іншого — практично рівномірний знос макрощару із зоною термічного впливу із стовпчастою структурою, обмеженою одним рівнем шару, що знаходиться нижче (рис. 8).

Таким чином, на основі аналізу особливостей зміни морфології структури можна припустити, що їх визначає полярність контактів і відмінність процесів, викликаних дією уніполярного розряду. Незначна, в межах одного макрощару до 100 мкм, зона термічного впливу розряду на робочий шар з ККМ Cu-Mo-Zr-Y свідчить про те, що цей матеріал може забезпечити необхідну електроерозійну стійкість контакту при комутації струму від 1 до 1000 А.

Виходячи із зазначеного і враховуючи особливості отримання ККМ по електронно-променевої технології, можна зробити висновок, що матеріали МДК [7, 8] мають ряд переваг: отримують за один технологічний цикл; дешевші в 1,5...1,7 рази за аналоги, які одержані методами порошкової металургії і суттєво дешевші (в 2,5...3,0 рази) за срібновмісні контакти; експлуатаційною надійністю не поступаються матеріалам на основі срібловмісних композицій; добре піддаються обробці (різанню, штамповці, шліфуванню, сверлінню); легко паяються відомими методами пайки з використанням стандартних срібловмісних припоїв і припоями, які

не мають в своєму складі срібла. На сьогодні виготовляється більш як 376 типорозмірів контактів [9].

Висновки

1. Досліджені корозійна та ерозійна стійкість конденсованих із парової фази композиційних матеріалів Cu-Mo з концентрацією молібдену до 14 мас. %.
2. Показано, що композити з вмістом молібдену до 12 мас. % характеризуються достатньо високою корозійною стійкістю (бал стійкості — 2).
3. По ерозійній стійкості псевдосплави Cu-Mo не поступаються порошковим композитам срібло-оксид олова, срібло-оксид кадмію.
4. Електричні контакти, виготовлені із псевдосплавів Cu-Mo стабільно працюють в діапазоні струмів від 1 до 1000 А і напругах до 20000 В.

Список літератури

1. Гречанюк В.Г. (2013) *Фізико-хімічні основи формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді*: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 40.
2. Гречанюк Н.И., Минакова Р.В., Василега О.П. и др. (2010) Современное состояние и перспективы применения технологии высокоскоростного электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме металлов и неметаллов для получения электрических контактов и электродов. *Труды ИПМ НАНУ. Электрические контакты и электроды*. Киев, 54–67.
3. Гречанюк Н.И., Гречанюк В.Г. (2018) Дисперсные и слоистые объёмные нанокристаллические материалы на основе меди и молибдена. Структура, свойства, технология, применение. Сообщение 1. Структура и фазовый состав. *Современная электрометаллургия*, 1, 42–53.
4. Гречанюк Н.И., Гречанюк В.Г. (2019) Механические свойства дисперсных и слоистых композиционных материалов на основе меди и молибдена. *Там же*, 2, 43–49.
5. (1980) *Унифицированные методики лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах*. Рига, Институт неорганической химии АН Литовской ССР.
6. Гречанюк И.Н., Гречанюк В.Г., Емельянов Б.М., Руденко И.Ф. (1998) Коррозия композиционных материалов на основе меди, используемых для электрических контактов. *Труды ИПМ НАНУ. Электрические контакты и электроды*. Киев, 140–144.
7. *ТУ У 20113410.001–98*. Материали дисперсно-упрочненні для електричних контактів.
8. *ТУ У 24.4–53966101.2014*. Матеріали дисперсно-зміцнені для електричних контактів.
9. *ТУ У 31.2–20113410–003–2002*. Контакти електрические на основе дисперсно-упрочненных материалов (МДК).

References

1. Grechanyuk, V.G. (2013) *Physical-chemical principles of formation of copper-based composite materials condensed from vapor phase*: Syn. of Thesis for Dr. Chem. Sci. Degree. Kyiv, 40 [in Ukrainian].
2. Grechanyuk, N.I., Minakova, R.V., Vasilega, O.P. et al. (2010) State-of-the art and prospects of application of high-velocity electron beam evaporation technology and subsequent vacuum condensation of metals and nonmetals for producing of

- electric contact and electrodes. In: *Collect. of IPS NASU: Electric contacts and electrodes*. Kiev, 54–57 [in Russian].
3. Grechanyuk, N.I., Grechanyuk, V.G. (2018) Dispersed and laminar volumetric nanocrystal materials on base of copper and molybdenum. Structure, properties, technology, application. Information 1. Structure and phase composition. *Sovrem. Elektrometall.*, 1, 42–53 [in Russian].
 4. Grechanyuk, N.I., Grechanyuk, V.G. (2019) Mechanical properties of dispersed and laminar composite materials on copper and molybdenum base. *Ibid.*, 2, 43–49 [in Russian].
 5. (1980) *Unified procedures of laboratory testing of effectiveness of corrosion inhibitors in aqueous systems*. Riga, Inst. of Inorganic Chemistry [in Russian].
 6. Grechanyuk, I.N., Grechanyuk, V.G., Emelyanov, B.M., Rudenko, I.F. (1998) Corrosion of composite materials on copper base applied for electric contacts. In: *Collect. of IPS NASU: Electric contacts and electrodes*. Kiev, 140–144 [in Russian].
 7. *TU U 20113410.001–98*: Dispersion-strengthened materials for electric contacts [in Russian].
 8. *TU U 24.4-53966101.2014*: Dispersion-strengthened materials for electric contacts [in Ukrainian].
 9. *TU U 31.2-20113410-003–2002*: Electric contacts based on dispersion-strengthened materials (MDK) [in Russian].

CORROSION AND EROSION RESISTANCE OF COPPER AND MOLYBDENUM COMPOSITE MATERIALS CONDENSED FROM THE VAPOUR PHASE

I.M. Grechanyuk¹, V.G. Grechanyuk²

¹SPC «ELTECHMASH». 25 Vatutina Str., 21011, Vynnitsa, Ukraine. E-Mail: vin25ebt@ukr.net

²Kyiv National University of Construction and Architecture.

31 Povitroflsky Ave., 03037, Kyiv, Ukraine. E-Mail: knuba@knuba.edu.ua

The corrosion and erosion resistance of copper and molybdenum-based composite materials used as contact materials are considered in the paper. It is found that zirconium and yttrium (material MDK-3: Cu–(10...12 %) Mo–(0.2 %) Zr, Y) when introduced into the Cu–Mo system, increase the corrosion resistance by 20 % and the deep corrosion index decreases to 0.02 g/(m²·year). It is shown that the dependence of contact temperature change on the contact resistance is linear, the higher the contact resistance, the more intensively the contact temperature increases. The dependence of contact resistance of contacts made of materials MDK-3 and Ag–CdO on the number of switching cycles is established. The characteristics of contacts made of silver-containing materials and contact materials from MDK-3 were compared, and the advantages of the latter were shown. Ref. 9, Tabl. 1, Fig. 8.

Keywords: composite materials; corrosion resistance; contact resistance; contact materials, dispersion-strengthened materials

Надійшла до редакції 14.12.2019

ДОСЛІДНЕ КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНЕ БЮРО ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА

У 1957 р. Рада Міністрів УРСР видала постанову, якою було передбачено організацію Дослідно-конструкторського бюро Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона на засадах господарського розрахунку. Це сприяло реалізації ідеї Є.О. Патона про структуру Інституту за схемою «лабораторії — конструкторське бюро — дослідне виробництво». В тісному співробітництві учених і спеціалістів ІЕЗ, колектива ДЗЗУ, провідних підприємств України ДКТБ протягом 60 років створювало обладнання для різних механізованих способів зварювання та впроваджувало у виробництво завершені науково-дослідницькі розробки.

Колектив ДКТБ продовжує творчу працю зі створення нових технологій і зразків зварювального обладнання, якому знаходиться застосування практично в усіх галузях промисловості, металургії, будівництві, при підводних роботах і навіть в медицині.

Сьогодні пріоритетними напрямками діяльності сучасного ДКТБ є розробка обладнання та технології для автоматичного і механізованого дугового MIG/MAG зварювання з імпульсними алгоритмами роботи. У цьому напрямку розроблено обладнання з дозованою подачею наплавного порошкового дроту для наплавлення біметалевих листів на підприємстві Стіл Ворк. Спільно з компанією Geniwel (Південна Корея) проводяться роботи з розробки технології дозованої подачі зварювального дроту для зварювання нікелевих сталей з вмістом нікелю 9 % при виробництві танкерів і терміналів на замовлення компанії Hyundai. В рамках програми HORISON 2020 за проектом i-Weld в складі міжнародного консорціуму «Великобританія, Туреччина, Польща, Швеція, Малайзія, Україна», ДКТБ проводяться роботи з оптимізації керування технологічними процесами при дуговому автоматичному та напівавтоматичному зварюванні при спорудженні сталевих конструкцій в монолітному будівництві, в містобудуванні, енергетиці.



ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ПРОКАЛКИ ТЕРМОАНТРАЦИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕПРЕРЫВНЫХ САМООБЖИГАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДОВ РУДОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

С.В. Кутузов¹, В.В. Деркач¹, М.И. Гасик², А.П. Горобец², М.М. Гасик³

¹ЧАО «Украинский графит». 69600, г. Запорожье, ул. Северное шоссе, 20. E-mail: tehnology@ukrgrafit.com.ua

²Национальная металлургическая академия Украины.

49000, г. Днепр, просп. Гагарина, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

³Аалто университет. Финляндия, Эспо, PO BOX 11000 FI-00076. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

Рассмотрен процесс графитации антрацита как углеродного компонента самообжигающихся электродов. Проведены экспериментальные исследования физических свойств термоантрацита методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии в температурном интервале 400...1400 °С. Созданы регрессионные модели взаимосвязи строения термоантрацита, показателя прочности, теплопроводности и удельного сопротивления с температурным режимом прокалки антрацита. Библиогр. 9, табл. 4, рис. 7.

Ключевые слова: термоантрацит; самообжигающиеся электроды; теплофизические характеристики; динамическая термогравиметрия; ИК-спектроскопия; кристаллиты; плотность; электропроводность; фазовый состав

Непрерывные самообжигающиеся электроды являются неотъемлемым компонентом энерготехнологического оборудования рудотермических печей, эксплуатируемых на предприятиях ферросплавной, фосфорной, абразивной, карбидкальциевой отраслей промышленности [1]. При производстве электродных масс для самообжигающихся электродов используется термоантрацит, кокс (каменноугольный, пековый, нефтяной), возвраты электродного производства, а в качестве связующего каменноугольный пек.

Основным материалом электродных масс для самообжигающихся электродов является термоантрацит, получаемый прокалкой электродного антрацита — одного из метаморфизированных разновидностей угля при температуре 1200...1800 °С. Согласно современным представлениям [2] о процессе метаморфизма каменных углей антрацит представляет собой углеродистый материал на завершающей стадии диагенеза твердых горючих ископаемых. Запасы антрацитов составляют всего лишь 3 % от мировых залежей угля [3]. Содержание углерода в антрацитах составляет 91...97 %, выход летучих веществ — 2...8 %. Антрациты, используемые в составе электродной массы, должны иметь минимальное количество золы, серы, влаги и высокое содержание углерода. С целью разработки рациональной технологии получения термоантрацита со стабильно низкими показателями по удельному электросопротивлению (УЭС) выполнены экспериментальные исследования по

изучению процессов превращений донецкого антрацита электродного сортамента при его нагревании (кальцинации).

Методика исследований. Образцы антрацита массой 70 мг фракции 3...5 мм помещали в калориметр и нагревали до температуры 1400 °С со скоростью 5 °С/мин в атмосфере воздуха или аргона. Термокинетические эксперименты по изучению процессов выделения и пиролиза летучих, окисления летучих и твердого углерода проведены с использованием дифференциального сканирующего калориметра марки СТА 449С фирмы «NETZSCH» [4]. Анализ состава газов производили на интегрированном с калориметром Фурье-ИК-спектрометре «ТЕНЗОР 27» (фирма «BRUKER OPTICS»). Поскольку прямое спектральное измерение химического состава газов в зоне реакции в этом приборе невозможно, пробы газа для анализа отбирали из реакционной зоны по термостатированному при 300 °С капилляру непосредственно в измерительную камеру спектрометра.

Характеристикой термокинетических процессов, происходящих в антраците при нагревании служат данные об изменении веса исходного образца антрацита, скорости изменения веса образца, величины теплового потока, суммарного газовойделения в относительных единицах при расчетах с применением интеграла Грамма–Шмидта (Г–Ш), позволяющего в интегральной форме представить табличные данные.

С.В. Кутузов — Scopus Author ID: 12039619800, М.И. Гасик — Scopus Author ID: 55832331700,

М.М. Гасик — <https://orcid.org/0000-0002-5782-7987>, А.П. Горобец — <https://orcid.org/0000-0003-1113-0954>

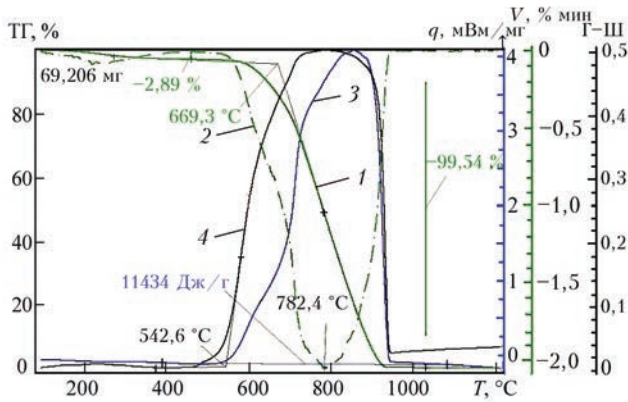


Рис. 1. Кинетические кривые прокалики антрацита в интервале температур 100...1200 °С на воздухе: 1 — изменение веса (ТГ), % к исходному; 2 — скорость изменения веса (V); 3 — тепловой поток (Q) (верхнее направление — экзотермический процесс); 4 — суммарное газовыделение (Г-Ш)

Результаты исследований. Превращения в антраците при нагреве на воздухе и в аргоне. Анализ результатов исследования термокинетических кривых нагрева образца антрацита до 1200 °С, представленных на рис. 1, позволяет количественно оценить изменения изучаемых параметров. Проецируемое начало реакции окисления антрацита по величине потерь веса образца происходит при температуре 669,3 °С, а по показателю газовыделения при 542,6 °С [4].

Кинетический анализ экспериментальных данных по измерению веса пробы дает регрессионную кривую окисления антрацита, описываемую уравнением Аврами-Ерофеева 3-го порядка:

$$d\alpha / dt = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{3}{2} (-\ln \alpha)^{2/3}, \quad (1)$$

где E (24 кДж/моль) — энергия активации; A ($5 \cdot 10^{-3}$) — множитель; α — степень превращения антрацита (от 0 до 1). Наиболее высокая скорость окисления (горения) антрацита на воздухе наблюдалась при температуре 780...785 °С [4].

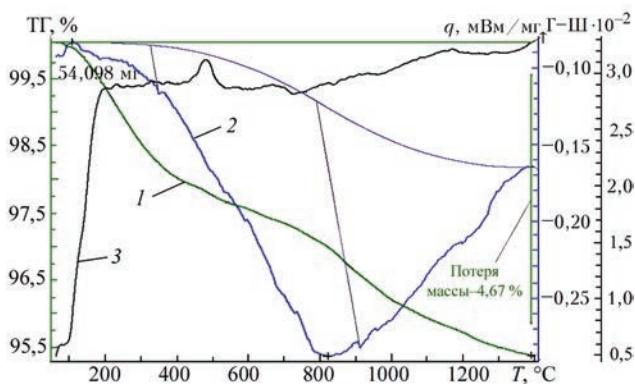
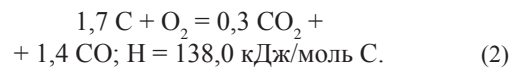


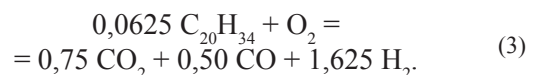
Рис. 2. Кинетические кривые прокалики антрацита в интервале температур 100...1400 °С в аргоне: 1 — изменение веса (ТГ), % к исходному; 2 — тепловой поток (Q); 3 — суммарное газовыделение (Г-Ш)

Образец антрацита практически полностью окислялся при нагревании до температуры 900 °С. Суммарное изменение веса образца составило 99,54 %, т. е. содержание золы в данном образце около 0,5 %. Окисление навески антрацита в условиях экспериментов на воздухе сопровождалось суммарным тепловым эффектом 11,5 кДж/г или 138,0 кДж/моль С, что почти в три раза меньше теоретической теплотворной способности углеродных материалов — 33,9 кДж/г или 406,8 кДж/моль С соответственно. Разница в тепловых эффектах объясняется тем, что на начальной стадии окисления углерода протекает по экзотермической реакции с образованием CO_2 , а затем по эндотермической реакции Белла-Будуара $CO_2 + C \rightarrow 2CO$. Полученному по данным калориметрии тепловому эффекту 138,0 кДж/моль С соответствует балансовая реакция:



Превращения в антраците при нагреве в аргоне. В опытах при прокалике навески антрацита в аргоне установлено, что выделение летучих начинается при 80...100 °С и продолжается в течение подъема температур во всем интервале до 1400 °С (рис. 2). Общее изменение веса образца антрацита составило 4,67 %, что согласуется с литературными данными о содержании летучих веществ в антраците около 5 %. Выявить температурный интервал какого-либо значительного изменения процесса выделения летучих по кривой убыли веса образца не было предпосылок.

Экспериментальная термическая кривая теплового потока имеет пик при 822,1 °С. Общий процесс выделения и разложения (пиролиза) летучих характеризуется эндотермическим эффектом 1,15 кДж/г антрацита (13,80 кДж/моль), что составляет 10 % экзотермического теплового эффекта при окислении навески антрацита на воздухе. Выделяющиеся из антрацита летучие вещества имеют сложный состав. Исходя из полученного теплового эффекта и материального баланса их можно представить совокупной формулой $C_{20}H_{34}$, а окисление летучих — следующей суммарной реакцией [4]:



Анализ газов методом Фурье — преобразование результатов ИК-спектроскопии, как отмечено выше, основан на абсорбции ИК-поглощения газами в характеристических областях спектра. Спектр ИК-поглощения может состоять из отдельных линий, полос или быть непрерывным в

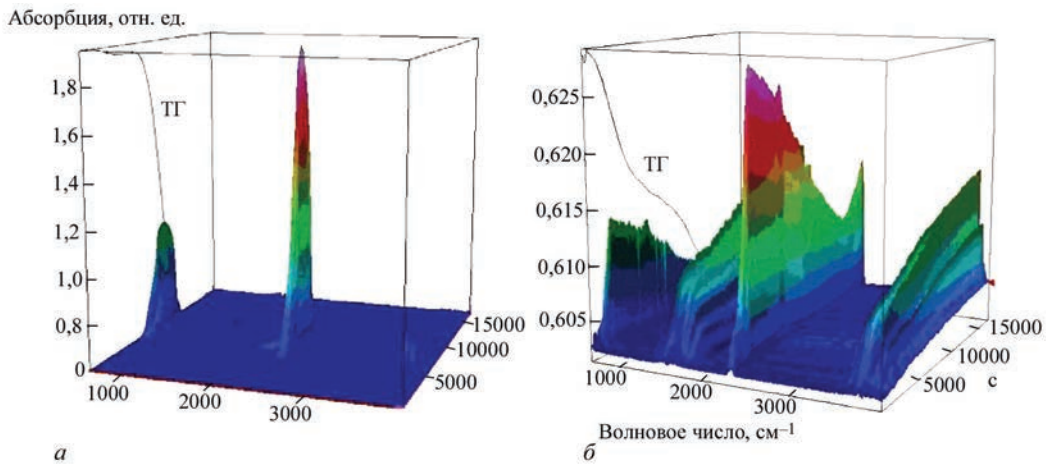


Рис. 3. ИК-спектры газов, образующихся при прокалке антрацита на воздухе (а) и в аргоне (б)

зависимости от природы источника. Основные характеристики спектра ИК-поглощения — число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое длиной волны (или частотой), ширина и форма полос, величина поглощения, которые определяются природой (структурой и химсоставом) поглощенного вещества. Следует особо отметить, что идентификация ИК-спектров вообще и газовой фазы, образующейся при нагревании образцов антрацита в аргоне, представляет наиболее сложную аналитическую задачу. Для расшифровки ИК-спектрограммы использовали банк данных ИК-спектров Национального института стандартов США. ИК-спектры газов, выделяющихся при нагревании навесок антрацита на воздухе и в аргоне, приведены на рис. 3, а, б.

ИК-спектры представлены в трехмерных координатах: волновое число (см^{-1}); время нагревания (с); абсорбция (отн. ед.).

Для сравнения приведены следы изменения веса (ТГ) слева по временной шкале. В ИК-спектре газов из антрацита при нагревании на воздухе (рис. 3, а) имеется два пика, а в ИК-спектре нагревания антрацита в аргоне их свыше 5. Следует иметь ввиду, что этим методом нельзя идентифицировать наличие водорода и некоторых других газов, поскольку они не имеют колебательных частот в ИК-диапазоне. Вместе с тем разделение органических молекул (включая изомеры) является одним из преимуществ ИК-спектроскопии.

ИК-спектрограммы и составы газов при пиролизе летучих, выделяющихся из антрацита при нагреве его на воздухе и в аргоне, представлены на рис. 4.

Как следует из экспериментальных данных, в составе газов не было обнаружено сколько-нибудь значительного количества СО или метана, даже при нагревании в аргоне (рис. 4, б), хотя спектры СО и CH_4 существенно отличаются от спектров

CO_2 , H_2O и других газов. В составе газов не обнаружено следов органических соединений, а также соединений азота, серы, других газов, кроме CO_2 и H_2O . При нагревании антрацита на воздухе интенсивность поглощения CO_2 доминирует над интенсивностью поглощения H_2O , тогда как при нагревании в аргоне их интенсивности близки.

Следует отметить, что спектрограммы CO_2 и H_2O (верхняя часть на рис. 4) получены по данным банка ИК-спектров, а внизу рисунков — экс-

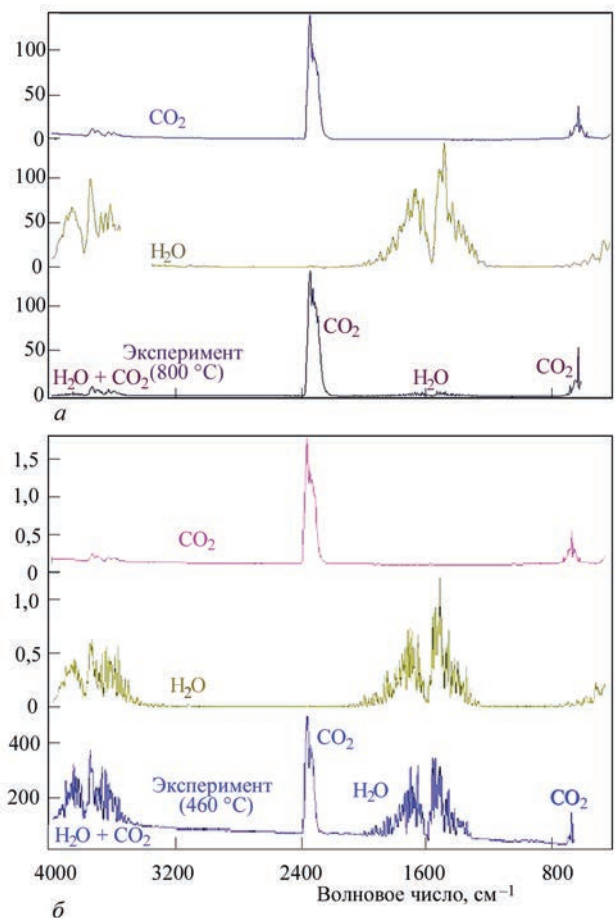


Рис. 4. ИК-спектрограммы газов, образующиеся при прокалке антрацита на воздухе (а) и в аргоне (б)

периментально для 800 °С (рис. 4, а) и 460 °С (рис. 4, б). Поскольку ИК-метод характеризуется высокой чувствительностью к органическим соединениям, полное отсутствие летучих в спектрах этих соединений можно пояснить только полным превращением их в CO₂ и H₂O. Выделение летучих веществ в условиях прибора сопровождалось быстрым их пиролизом или конверсией с образованием водорода (который не регистрируется в спектре), а также CO₂ и H₂O, но не CO.

Постоянное присутствие в газовой фазе CO₂ и H₂O при нагревании антрацита в аргоне продолжалось вплоть до 1400 °С. Результаты исследований использованы для уточнения теплофизической модели прокали антрацита в электрокальцинаторе [5].

Зависимость размеров кристаллитов от температуры. Задача получения корреляционных зависимостей основных физических свойств термоантрацита (размера кристаллитов, плотности, электропроводности, теплопроводности и теплоемкости) от температуры и времени для разработки адекватной модели электрических и температурно-временных режимов электрокальцинации антрацита является актуальной. В исследованиях авторов работы [6] размеры кристаллитов аппроксимированы уравнением объемной диффузии, которое применяется при анализе процессов роста зерен при спекании, горячем прессовании, горячем изостатическом прессовании. Применяв этот подход, получена следующая зависимость среднего размера кристаллитов L_0 (нм) термоантрацита в зависимости от температуры T (К) и продолжительности изотермической выдержки τ (с):

$$L = \sqrt[3]{(L_0)^3 + \int_0^\tau C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{T(\tau)} d\tau\right)}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 — константы.

Статистической обработкой данных по уравнению (4) получены значения констант $C_1 = 3928464$ и $C_2 = -45985,4$ при $L_0 = 5$ нм. Значениям этих коэффициентов соответствует кажущаяся энергия активации роста кристаллитов равная 382 кДж/моль. Исходя из физической сущности процессов роста кристаллитов, энергия активации этих процессов с увеличением температуры должна увеличиваться. В исследованиях авторов работы [7], изучавших кинетику прокали антрацита, установлено, что с ростом температуры от 1400 до 1600 °С повышаются энергии активации движения границ кристаллов $E_{д.г.}$ и удаления летучих веществ $E_{д.в.}$.

При температурах 1400, 1500 и 1600 °С $E_{д.г.}$ (кДж/моль) составляет 395,0, 418,8 и 438,0, а $E_{д.в.}$ (кДж/моль) — 307,6, 323,9 и 340,6 соответствен-

но. Следует отметить, что отношение $E_{д.г.}/E_{д.в.}$ остается практически постоянным и равным 1,284, 1,292 и 1,285 соответственно приведенным температурам.

Анализ данных [6] свидетельствует, что при термообработке антрацита до температур 1600...1700 °С степень его графитации изменяется незначительно, в основном удаляются летучие вещества и повышается его плотность. Зависимость плотности термоантрацита, прокаленного в широком температурном интервале (400...2400 °С), аппроксимирована полиномом 8-й степени как наиболее достоверно дающим реальные значения плотности и описывается выражением:

$$d = \sum_{i=0}^8 b_i T_i, \quad (5)$$

где d — плотность, г/см³; b_i — коэффициент регрессии; T — температура, °С.

Ниже 400 °С плотность предполагается практически постоянной — 1,38...1,40 г/см³.

Авторы работы [3] измеряли плотность термоантрацита при комнатной температуре, хотя для моделирования процесса электрокальцинации антрацита необходимы знания его плотности при температурах термообработки. В настоящей работе скорректирована плотность термоантрацита с учетом величины термического расширения и получено следующее выражение:

$$\bar{d} = \frac{d(T)}{T} \frac{1 + 3 \int_{T_0}^T \alpha(T) dT}{T}, \quad (6)$$

где α — средний коэффициент термического расширения, 1/К.

Приведенные в табл. 1 скорректированные значения коэффициентов в уравнении (5) для плотности \bar{d} справедливы в интервале температур 400...2400 °С.

Зависимость электропроводности термоантрацита от температуры. Электропроводность антрацита, термически обработанного при различных температурах, является одной из важнейших его характеристик и, в основном, определяет качество термоантрацита [8].

Графическая взаимосвязь плотности термоантрацита от температуры представлена на рис. 5.

На электропроводность антрацита существенное влияние оказывают много факторов: размер кристаллитов, плотность, температура, продолжительность изотермической выдержки при термической обработке антрацита, давление, содержание золы и др. В настоящем исследовании

Таблица 1. Численные значения коэффициентов полиномов согласно уравнениям (5) и (6)

Коэффициент b_i	Значение d	Значение (\bar{d}) , скорректированное
b_0	0	0
b_1	$1,8552 \cdot 10^{-2}$	$1,8450 \cdot 10^{-2}$
b_2	$-8,7383 \cdot 10^{-5}$	$-8,6803 \cdot 10^{-5}$
b_3	$2,0133 \cdot 10^{-7}$	$1,9969 \cdot 10^{-7}$
b_4	$-2,5351 \cdot 10^{-10}$	$-2,5114 \cdot 10^{-10}$
b_5	$1,8451 \cdot 10^{-13}$	$1,8256 \cdot 10^{-13}$
b_6	$-7,7582 \cdot 10^{-17}$	$-7,6647 \cdot 10^{-17}$
b_7	$1,75036 \cdot 10^{-20}$	$1,7263 \cdot 10^{-20}$
b_8	$-1,6403 \cdot 10^{-24}$	$-1,6147 \cdot 10^{-24}$

Таблица 2. Сравнение корреляционных параметров для электропроводности термоантрацита по данным [6] и настоящего исследования

Параметр в уравнении (7)	Данные источника	Данные настоящего исследования
b	76 мин ⁻¹	55,7025 с ⁻¹
n	0,087	0,08855
E , кДж/моль	340	336,9267

определена функциональная зависимость электропроводности термоантрацита от температуры и времени обработки для проверки гипотезы авторов [6] о величине и постоянстве энергии активации процесса. Экспериментальные данные удельной электропроводности (УЭП) термоантрацита аппроксимируются уравнением:

$$\sigma = b\tau^n \exp\left[-\frac{nE}{RT}\right], \quad (7)$$

где b , n — постоянные; τ — время изотермической выдержки; E — энергия активации; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

Проведенный многофакторный анализ показал, что результаты коррелируются с данными авторов работы [6], приведенными в табл. 2 и на рис. 6.

Таким образом, именно кинетика роста кристаллитов и, как следствие их размеры, является определяющим фактором увеличения/снижения удельной электропроводности термоантрацита.

Зависимость теплопроводности термоантрацита от температуры. Теплопроводность графита, антрацита и других углеродных материалов существенно зависит от ряда факторов: размера кристаллов, плотности, зольности, анизотропии и др. Наилучшая корреляция получена в виде зависимости теплопроводности, как функции температуры и плотности, и представлена выражением:

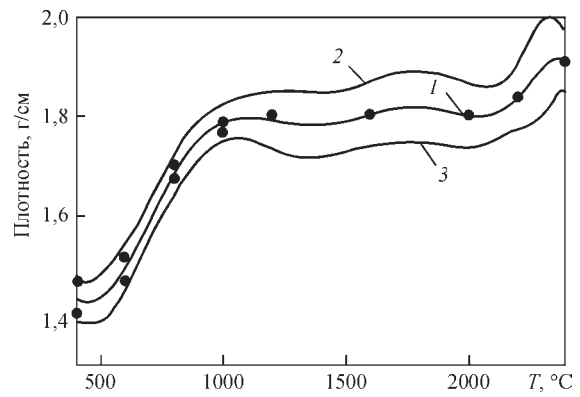


Рис. 5. Влияние температуры кальцинации на плотность термоантрацита: 1 — эксперимент; 2 — регрессия; 3 — доверительный интервал

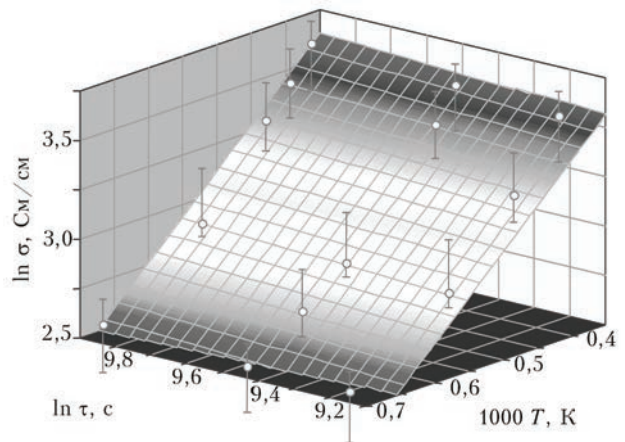


Рис. 6. Корреляция между электропроводностью, временем изотермической выдержки и температурой прокаливания антрацита

$$\ln(\lambda) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T^2 + \alpha_4 \ln d}{1 + \alpha_5 T + \alpha_7 \ln d}, \quad (8)$$

где T — температура, °С; d — плотность, г/см³; α_i — коэффициенты регрессии (табл. 3, рис. 7).

Учитывая, что теплопроводность существенно зависит от размеров кристаллитов, при обработ-

Таблица 3. Параметры регрессии (8) для зависимости теплопроводности термоантрацита от температуры и плотности графита

Коэффициент регрессии, α_i	Значение коэффициента регрессии
α_1	3,8187289
α_2	$2,6100352 \cdot 10^{-4}$
α_3	$-5,2057233 \cdot 10^{-7}$
α_4	3,0053159
α_5	$4,3240608 \cdot 10^{-4}$
α_6	$-2,130885 \cdot 10^{-7}$
α_7	0,17214518

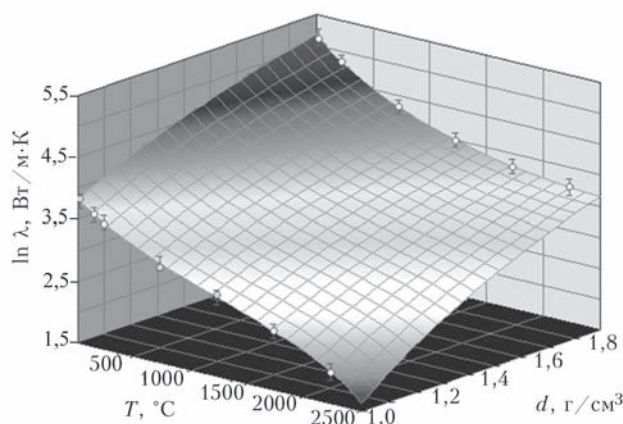


Рис. 7. Корреляция между теплопроводностью, плотностью и температурой прокаливания антрацита

ке дополнительных экспериментальных данных получена корреляционная зависимость теплопроводности от размеров кристаллитов в температурном интервале 20...100 °С:

$$\ln(\lambda) = m_1 + m_2 \exp(-T) + m_3 \sqrt{\ln(L)} \ln[\ln(L)] + \frac{m_4}{\sqrt{\ln(L)}} + m_5 / (L), \quad (9)$$

где L — размер кристаллитов, нм (по уравнению 4); T — температура измерения теплопроводности (интервал 20...100 °С); m_i — коэффициенты регрессии (табл. 4).

Поскольку в данном случае теплопроводность и плотность при высоких температурах требует уточнения, экстраполяция уравнения (9) на условия электрокальцинации, по-видимому, неправомерна. Поэтому в дальнейшем при моделировании процесса электрокальцинации антрацита было использовано уравнение (8). С целью упрощения расчетов теплопроводности значения плотности в уравнении (8) могут быть определены как функция температуры согласно уравнению (5) и тогда эффективную теплопроводность можно аппроксимировать выражением:

$$\lambda(T) = -7,7615 \cdot 10^{-9} T^3 + 3,8103 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,8126 \cdot 10^{-2} T + 86,908. \quad (10)$$

Полученные корреляционные зависимости физических свойств термоантрацита использованы для разработки математической модели технологических режимов высокотемпературной прокалики антрацита в электрокальцинаторе [9].

Выводы

1. Выполнены исследования процесса высокотемпературной прокалики антрацита как базового углеродсодержащего компонента в технологии

Таблица 4. Параметры регрессии для зависимости теплопроводности от температуры и размера кристаллитов

Коэффициент регрессии, m_i	Значение
m_1	-33,256255
m_2	-1,2372886 · 10 ⁸
m_3	3,5660152
m_4	60,149114
m_5	-67,462952

формирования непрерывных самообжигающихся электродов.

2. С применением методов динамической гравиметрии и анализа летучих компонентов в газовой фазе ИК-спектроскопией определены энергии активации диффузионных процессов окисления антрацита, формирования и роста кристаллитов. На основании экспериментальных данных получены регрессионные уравнения, отражающие влияние температурного режима на прочность, теплопроводность и электропроводность термоантрацита.

3. Результаты исследований применяются для моделирования теплофизических процессов прокалики антрацита с целью обоснования рациональной технологии производства термоантрацита.

Список литературы

1. Гасик М.И. (1984) *Электроды рудовосстановительных печей*. Москва, Металлургия.
2. Штах Э., Маковски М.-Т., Тейхмюллер М. и др. (1978) *Петрология углей*. Еремин И.В. и Гречишников Н.П. (ред.). Москва, Мир.
3. Дроздник И.Д., Кафтан Ю.С., Должанская Ю.Б. и др. (2002) Антрациты: Запасы. Добыча. Свойства. Использование. *Кокс и химия*, 12, 2–8.
4. Гасик М.М., Гасик М.И., Уразлина О.Ю., Кутузов С.В. (2006) Прецизионные термокинетические исследования превращений в донецком антраците при прокалике его на воздухе и аргоне в интервале 100...1400 °С. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 1, 26–30.
5. Гасик М.М., Гасик М.И., Петров Б.Ф. и др. (2006) Компьютерное моделирование и опытно-промышленное освоение технологии одностадийной прокалики антрацита в электрокальцинаторе. *Там же*, 3, 27–30.
6. Brandtzag S.R., Linda H., Oye H.A. (1983) Structural changes in graphite by heat treatment. *Light metals. Proc. Techn. Ses. 112 AIME Annu. Meet., Atlanta, March 6–10, 1983*, pp. 711–725.
7. Pusz S., Kwiecinska B.K., Duber S. (2003) Textural transformation of thermally treated anthracites. *Int. J. Coal Geol.*, 1–2, 115–123.
8. Лакомский В.И., Кутузов С.В. (2006) О температурной зависимости электросопротивления термоантрацита. *Современная электрометаллургия*, 1, 41–44.
9. Гасик М.М., Гасик М.И., Уразлина О.Ю. (2004) Моделирование термического и электрического режимов работы электрокальцинатора при термической обработке термо-

антрацита. *Металургическая и горнорудная промышленность*, **5**, 18–23.

References

1. Gasik, M.I. (1984) *Electrodes of ore reduction furnaces*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M. et al. (1978) *Coal petrology*. Ed. I.V. Eremin, N.P. Grechishnikov. Moscow, Mir [in Russian].
3. Drozdnik, I.D., Kaftan, Yu.S., Dolzhanskaya, Yu.B. et al. (2002) Anthracite: Reserves. Production. Properties. Application. *Koks i Khimiya*, **12**, 2–8 [in Russian].
4. Gasik, M.M., Gasik, M.I., Urazlina, O.Yu., Kutuzov, S.V. (2006) Precision thermokinetic studies of transformations in Donetsk anthracite when it is calcined in air and argon in the range of 100–1400 °C. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost*, **1**, 26–30 [in Russian].
5. Gasik, M.M., Gasik, M.I., Petrov, B.F. et al. (2006) Computer modeling and pilot development of the technology of one-stage calcination of anthracite in an electrocalciner. *Ibid.*, **3**, 27–30 [in Russian].
6. Brandtzag, S.R., Linda, H., Oye, H.A. (1983) Structural changes in graphite by heat treatment. Light Metals. In: *Proc. Techn. Ses. 112 AIME Annu. Meet. (March 6–10, 1983, Atlanta)*, 711–725.
7. Pusz, S., Kwiecinska, B.K., Duber, S. (2003) Textural transformation of thermally treated anthracites. *Int. J. Coal Geol.* **1–2**, 115–123.
8. Lakomsky, V.I., Kutuzov, S.V. (2006) On temperature dependence of thermoanthracite electrical resistance. *Advances in Electrometallurgy*, **1**, 35–37.
9. Gasik, M.M., Gasik, M.I., Urazlina, O.Yu. (2004) Modeling of the thermal and electric modes of operation of the electrocalciner during the thermal treatment of thermoanthracite. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost*, **5**, 18–23 [in Russian].

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЖИМІВ ПРОКАЛКИ ТЕРМОАНТРАЦИТУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БЕЗПЕРЕРВНИХ САМОВИПАЛЮВАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДІВ РУДОВІДНОВНИХ ПЕЧЕЙ

С.В. Кутузов¹, В.В. Деркач¹, М.І. Гасик², А.П. Горобець², М.М. Гасик³

¹ПАТ «Український графіт». 69600, м. Запоріжжя, вул. Північне шосе, 20. E-mail: tehnology@ukrgrafit.com.ua

²Національна металургійна академія України. 49000, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

³Аалто університет. Фінляндія, Еспо, РО BOX 11000 FI-00076. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

Розглянуто процес графітації антрациту як вуглецевого компоненту самовипалювальних електродів. Проведено експериментальні дослідження фізичних властивостей термоантрациту методами термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії в температурному інтервалі 400...1400 °С. Створено регресивні моделі взаємозв'язку будови термоантрациту, показника міцності, теплопровідності і питомого опору з температурним режимом прокалки антрациту. Бібліогр. 9, табл. 4, рис. 7.

Ключові слова: термоантрацит; самовипалювальні електроди; теплофізичні характеристики; динамічна термогравіметрія; ІЧ-спектроскопія; кристаліти; щільність; електропровідність; фазовий склад

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THERMOANTHRACITE CALCINATION MODES FOR THE PRODUCTION OF CONTINUOUS SELF-BAKING ELECTRODES FOR ORE REDUCING FURNACES

S.V. Kutuzov¹, V.V. Derkach¹, M.I. Gasik², A.P. Gorobets², M.M. Gasik³

¹Private Joint Stock Company Ukrainian Graphite.

20 Northern Highway, 69600, Zaporozhye, Ukraine. E-mail: tehnology@ukrgrafit.com.ua

²National Metallurgical Academy of Ukraine.

4 Gagarina Ave., 49000, Dnipro, Ukraine. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

³Aalto University. Finland, Espoo, PO BOX 11000 FI-00076. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

The process of graphitization of anthracite as a carbon component of self-baking electrodes is considered. Experimental studies of the physical properties of thermoanthracite by thermogravimetry and IR spectroscopy in the temperature range 400...1400 °C were performed. Regression models of the relationship between the structure of thermoanthracite, strength, thermal conductivity and resistivity and the temperature regime of anthracite calcination were created. Ref. 9, Tabl. 4, Fig. 7.

Key words: thermoanthracite; self-baking electrodes; thermophysical characteristics; dynamic thermogravimetry; IR spectroscopy; crystallites; density; electrical conductivity; phase composition

Поступила в редакцію 11.02.2020



**ЖУРНАЛИ
для професіоналів**

(380-44) 200-8277

journal@paton.kiev.ua

www.patonpublishinghouse.com

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Ti–TiB

Д.О. Ремізов, Ю.І. Богомол, П.І. Лобода

НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37. E-mail: decan@iff.kpi.ua

Досліджено кінетику процесу спрямованої кристалізації евтектичного сплаву системи Ti–TiB в умовах безтигельної зонної плавки порошкових пресовок. Доведено, що збільшення швидкості кристалізації сплаву від 1 до 4 мм/хв призводить до збільшення кількості витягнутих переважно в напрямку кристалізації включень із TiB в 2,0...2,5 рази, що задовільно узгоджується з впливом дефузійного перенесення маси в розплаві перед фронтом кристалізації. Збільшення температурного градієнту в кристалі евтектичного сплаву приблизно в два рази впливає на зменшення розмірів та збільшення кількості включень в 40 і більше разів. Інтегральною характеристикою властивостей спрямовано закристалізованого сплаву може виступати величина твердості, виміряна методом Вікерса при навантаженнях на індентер більше 3 Н. Бібліогр. 6, табл. 2, рис. 9.

Ключові слова: кристал; безтигельна зонна плавка; титан; сплав; структура; диборид; сплав титану

Під час кристалізації зливка діаметром 100 мм із сплаву Ti–TiB в умовах електронно-променевого нагрівання показано [1], що теплові умови і, перш за все, температура розплаву переважно впливають на розмір і кількість включень та однорідність їх розподілу по об'єму кристала. Значна кількість включень в прошарках зливка, що прилягають до кристалізатора, обумовлена як більшими швидкістю, так і температурним градієнтом як в кристалі, так і в розплаві. Зонна плавка дозволяє досить просто регулювати швидкість кристалізації шляхом пересування індуктора або іншого джерела нагрівання зони розплаву вздовж вихідної заготовки [2–6]. Тому для з'ясування впливу швидкості кристалізації розплаву евтектичного квазібінарного сплаву на кількість, морфологію та однорідність розподілу включень бориду титану досліджували кінетику процесу кристалізації розплаву в умовах зонної плавки порошкових матеріалів.

Матеріали та методика досліджень. В якості вихідних матеріалів використовували порошки титану з середнім розміром частинок 1 мкм та дибориду титану — 5 мкм. Вихідні матеріали, взяті у кількостях, які відповідають евтектичному складу сплаву Ti–TiB діаграми стану Ti–B (94,7 % Ti і 5,3 % TiB₂), замішували шляхом протирання через сито і пресували у довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 144 мм на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі. Пресуванням до упору виготовляли заготовки з середньою пористістю 40...45 %.

Сушку використовували для видалення вологи з заготовок, а також підвищення їх міцності за рахунок полімеризації пластифікатора. Сушку стержнів проводили у вакуумній сушильній шафі

марки СНВС-80/350 при температурі 100 °С та вакуумі 10⁻³ Па протягом 10-ти годин.

Безтигельна зонна плавка (БЗП). Вирощування кристалів проводили в індукційній високо-частотній установці «Кристал 206» у кільцевому індукторі. Циліндричні пресовки закріплюються в робочій камері пічного блоку установки в затискач нижнього рухомого штоку, а в аналогічний затискач верхнього рухомого штоку — затравку.

Після закріплення стержня камеру герметизували і вакуумували до 10⁻³ Па. Плавлення проводили в атмосфері інертного газу з надлишковим тиском 10⁵ Па.

Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може привести до спалахування розрядів у камері. Для перешкодження цього камера заповнюється He.

Після появи розплавленої зони пресовку з затравкою переміщали відносно індуктора зі швидкістю 1...4 мм/хв. (рис. 1). Температуру розплаву та кристалу контролювали за допомогою пірометра «Промінь».

Після БЗП спрямовано закристалізований композит Ti–TiB₂ розрізали на електроерозійному станку вздовж та впоперек і готували шліфи площин поперечного та повздовжнього перетинів.

Результати досліджень. Хімічний склад кристала сплаву Ti–TiB контролювали рентгенофлюорисцентним методом на приладі «EXPERT 3L» (табл. 1). Вміст основної маси домішок в кристалі евтектичного сплаву суттєво не змінюється в залежності від швидкості кристалізації. Найбільші зміни спостерігаються тільки у вмісті заліза, що обумовлено достатньо великим його вмістом у вихідній титановій губці, що застосову-

Ю.І. Богомол — <https://orcid.org/0000-0001-6633-0078>, П.І. Лобода — <https://orcid.org/0000-0003-2012-108>

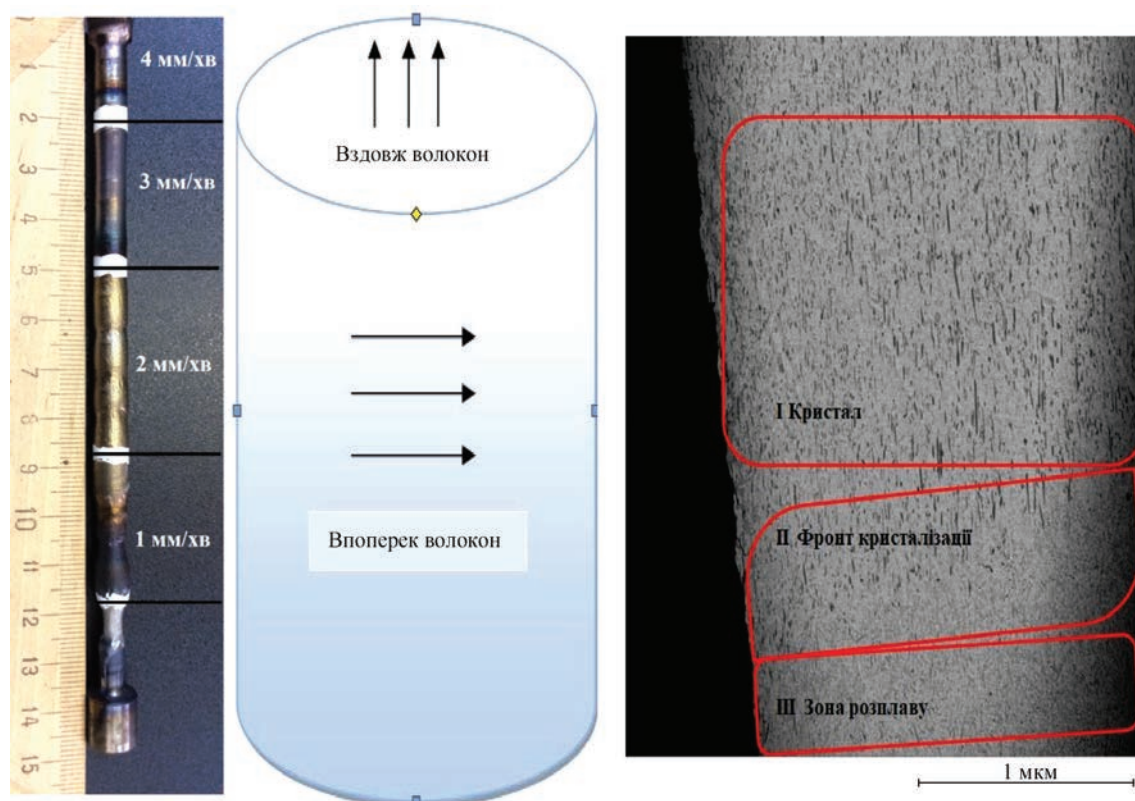


Рис. 1. Вплив швидкості кристалізації в умовах зонної плавки порошкової заготовки на форму і розміри кристала сплаву Ті–ТіВ (а) та мікроструктуру зони розплаву, що рухалась зі швидкістю 4 мм /хв (б)

валась для виготовлення сплаву, а також сегрегаційними ефектами на фронті росту евтектичного сплаву. Домішки заліза відтісняються в розплав і накопичуються в зоні розплаву та переходять в кристал в більших кількостях по мірі збільшення швидкості кристалізації та збільшення доли перекристалізованої заготовки. Аналогічно дещо збільшується і вміст кремнію, нікелю та хрому.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2) титанова матриця композиційного матеріалу складається переважно з фази α -титану, причому по мірі збільшення швидкості кристалізації області когерентного розсіювання як α -титану, так і фази бориду титану зменшуються, що добре узгоджується з даними кількісної металографії.

Як показано на рис. 1, а, розмір кристала евтектичного сплаву Ті–ТіВ практично не змінюється по мірі збільшення швидкості кристалізації.

Оскільки фронт кристалізації (рис. 1, б) практично зберігається плоским, то можна стверджувати, що відведення теплоти кристалізації і формування температурного градієнту в кристалі відбувається переважно за рахунок теплопровідності кристалу. Незначне викривлення площини фронту кристалізації в бік розплаву на поверхні кристалу свідчить про збільшення тепловідведення через бокову поверхню, що призводить до формування прошарку з більш дрібними включеннями темної за кольором фази, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу відповідає складу монобориду титану [1].

Боридні включення як в поверхневому прошарку кристала, так і в центральній його частині переважно витягнуті вздовж напрямку росту кристала. Але в мікрооб'ємах спостерігається дещо більша розорієнтація. Причому в центральній області розорієнтація в мікрооб'ємах більша ніж в прошарку на поверхні.

Таблиця 1. Вплив швидкості кристалізації на вміст домішок в кристалі евтектичного сплаву Ті–ТіВ, мас. %

Швидкість кристалізації, мм/хв	Mo	Zr	Si	Fe	Cr	S	Ni	Cu	Zn	Nb	Pb	Ti
1	0,010	0,008	0,066	0,093	–	0,020	0,02	0,020	0,009	0,030	0,016	99,708
2	0,010	0,009	0,067	0,302	–	0,043	0,10	0,007	0,007	0,037	0,029	99,389
3	0,014	0,008	0,079	0,219	0,076	–	0,059	0,009	0,008	0,035	0,021	99,473
4	0,010	0,008	0,097	0,230	0,085	0,03	0,073	–	–	0,038	0,083	99,348
ТГ-90	–	0,004	0,008	0,05	–	–	0,035	–	–	0,003	–	99,9
ТіВ ₂	0,155	0,496	0,124	0,324	0,181	–	–	–	–	0,03	–	99,486

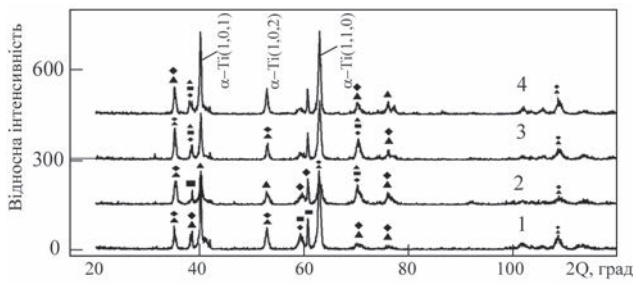


Рис. 2. Рентгенограма сплаву Ti–TiB після БЗП при швидкості кристалізації, мм/хв: 1; 2; 3; 4; (▲ — α-Ti; ■ — β-Ti; ◆ — TiB)

Це може бути пов’язано з тим, що фронт матричної фази із титану під час кристалізації має виступи і впадини (рис. 1, б, II), які призводять до зародження боридних включень на поверхнях, розташованих під кутом до напрямку кристалізації і повздовжньої вісі кристалу, а також зі зміною концентрації атомів бору в розплаві поблизу впадин і виступів на фронті кристалізації. При цьому розмір включень в кристалі (рис. 1, б, I) значно більший ніж в закристалізованій під час швидкого охолодження зоні розплаву (рис. 1, б, III), що може бути свідченням того, що включення із бориду титану виступають над поверхнею фронту кристалізації і збільшують свій поперечний розмір внаслідок перенесення атомів бору вздовж фронту кристалізації як внаслідок дифузії, так і конвективного перемішування розплаву.

Аналіз мікроструктури кристала сплаву в поперечному до напрямку вирощування перетинів свідчить про те, що по мірі зростання швидкості кристалізації в поверхневому прошарку формуються більш дрібні включення із бориду титану ніж в центральній частині кристала (рис. 3). При цьому по мірі збільшення швидкості кристалізації збільшується витягнутість включень бориду титану по всьому об’єму кристала (рис. 4). Кількість включень більша в області поверхневого прошарку в порівнянні з центральною частиною кристала (рис. 5).

Оскільки включення розорієнтовані як відносно одне одного, так і відносно напрямку росту кристала, то виявлення їх геометричних розмірів досить складна задача. Тому в подальшому підраховували кількість включень боридної фази в повздовжньому та поперечному напрямках. Встановлено, що в площині повздовжнього перетину кристала по мірі збільшення швидкості кристалізації кількість диборидних волокон зменшується, а їх розмір збільшується (рис. 3–8). В центральній же частині розмір включень закономірно зменшується, а їх кількість збільшується (рис. 6), що може бути пов’язано із більш інтенсивним перемішуванням розплаву в тонкому прошарку за рахунок індукційного нагрівання. Відповідно доставка атомів бору до поверхні кристалізації боридних

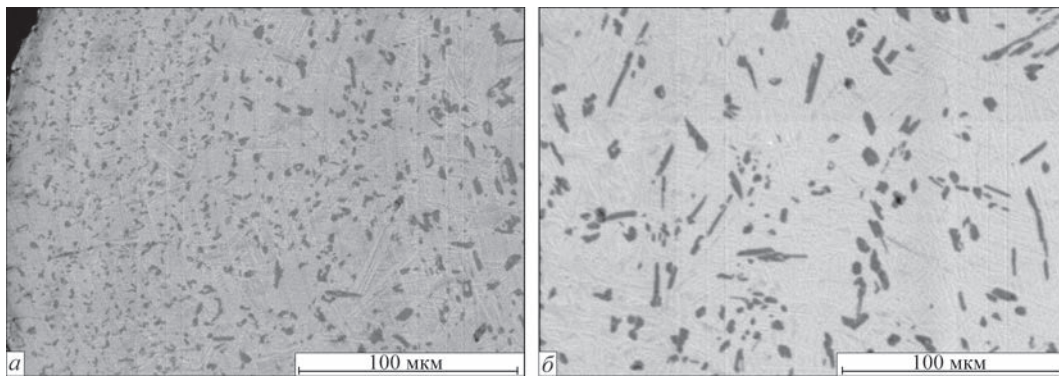


Рис. 3. Мікроструктура поверхневого прошарку в площині поперечного перетину кристала Ti–TiB, закристалізованого в умовах зонної плавки зі швидкістю, мм/хв: а — 1; б — 4

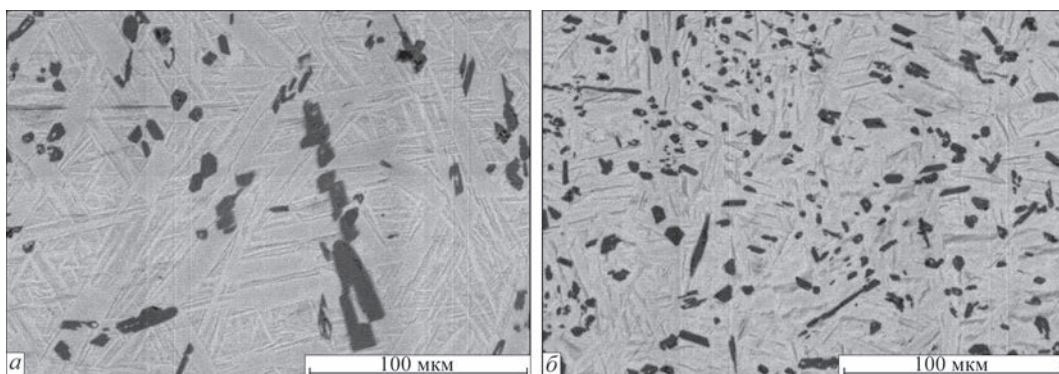


Рис. 4. Мікроструктура повздовжнього перетину центральної частини кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП із швидкістю пересування зони, мм/хв: а — 1; б — 4

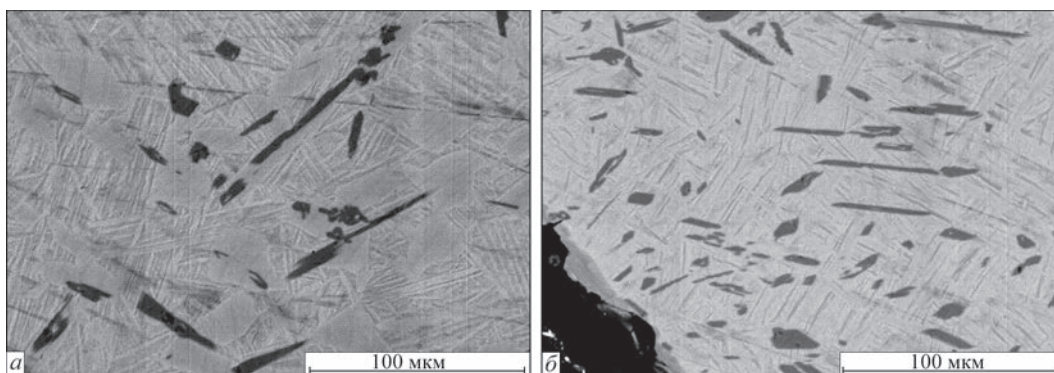


Рис. 5. Мікроструктура поперечного перетину поверхнього прошарку кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву, мм/хв: а — 1; б — 4

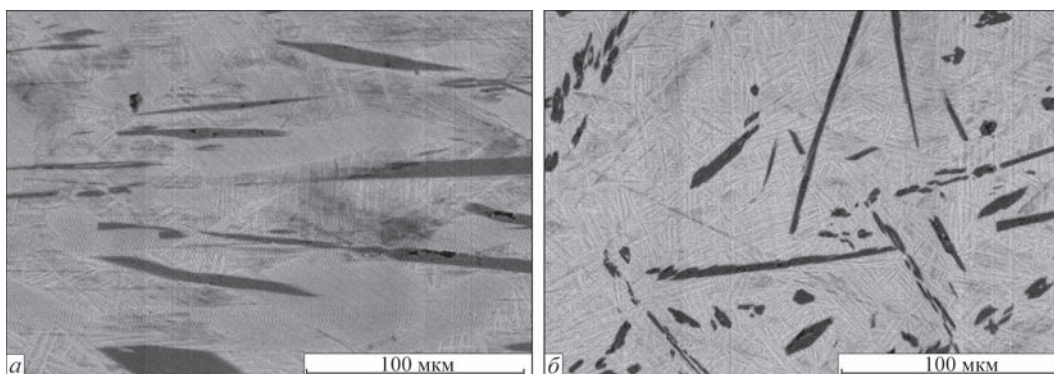


Рис. 6. Мікроструктура в площині поперечного перетину центральної частини кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву, мм/хв: а — 1; б — 4

включень інтенсифікується примусовим перемішуванням, тоді як в центральній частині зона розплаву перемішується менш інтенсивно, і формування включень дибориду відбувається внаслідок дифузійного перенесення атомів. З підвищенням швидкості руху зони розплаву збільшується швидкість пересування фронту кристалізації в напрямку розплаву на фронті кристалізації, що скорочує час дифузійного перенесення атомів бору вздовж фронту плавлення і призводить до збільшення кількості і витягнутості та зменшення розмірів включень боридної фази (рис. 6).

Для підтвердження впливу температурного градієнту в кристалі на кількість та розмір вклю-

чень проводили обробку попередньо закристалізованого евтектичного сплаву Ti–TiB в умовах електронно-променевого оплавлення. Для значного збільшення температурного градієнту на фронті кристалізації плавці піддавали пластину товщиною 2 мм із спрямовано закристалізованого розплаву та прокатаного кристала евтектичного сплаву. Пластили розміщали на масивній мідній підкладці, що забезпечувало прогрівання основи її не більше ніж на 100 °С. Нагрівання проводили пучком 200 мкм в діаметрі. Потужність пучка електронів змінювалась (табл. 2) від 4 до 10 мА, що дозволяло формувати прошарок розплаву на поверхні пластини із евтектичного сплаву.

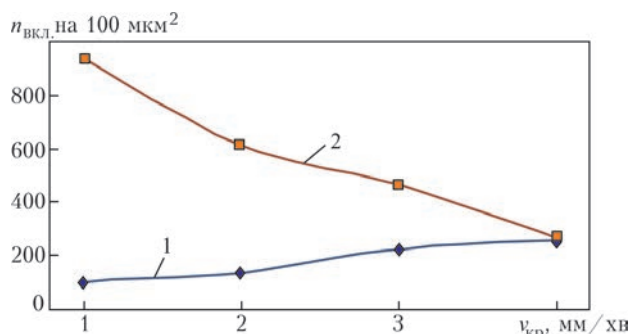


Рис. 7. Вплив швидкості кристалізації ($v_{кр}$) сплаву Ti–TiB на кількість включень ($n_{вкл.}$) бориду титану в площині поздовжнього перетину центральної (1) та близької до бокової (2) поверхні частини кристала

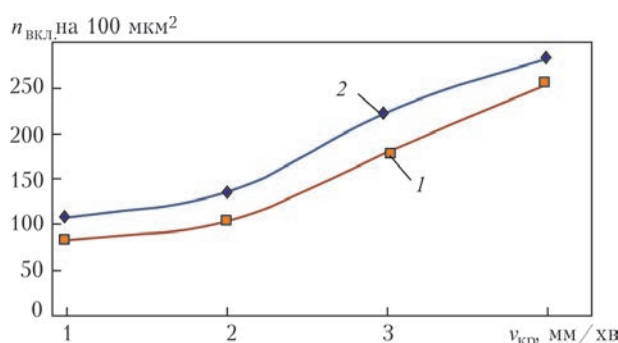


Рис. 8. Вплив швидкості кристалізації ($v_{кр}$) на кількість включень ($n_{вкл.}$) бориду титану в площині поперечного перетину в кристалі сплаву Ti–TiB: 1 — центр; 2 — край

Таблиця 2. Вплив потужності електронно-променевого оплавлення на кількість і розмір волокон

Включення, мкм	Струм, мА			
	4	6	8	10
Довжина	менше 2	3...20	2...22	2...16
Діаметр	–	0,38...1,58	0,66...1,51	0,37...1,067
Кількість на 100 мкм ² /шт.	–	1600	1200	2100

Пластину разом з підкладкою із міді переміщували зі швидкістю 4 мм/хв, що призводило до розплавлення матеріалу пластини із сплаву Ti–TiB в вузькій зоні та наступної кристалізації в умовах інтенсивного тепловідведення. Таке переплавлення дозволило збільшити температурний градієнт приблизно в 2 рази в порівнянні з зонною індукційною плавкою.

За даними металографії (табл. 2) кількість включень збільшилась в 40 разів, при цьому розмір включень склав менше 1 мкм в діаметрі, що майже на порядок менше за розміри боридних включень в сплавах спрямовано закристалізованих в умовах індукційної зонної плавки.

Однією із фізичних величин, яка може характеризувати мікроструктуру сплавів є мікротвердість. Вимірювання мікротвердості для композитів потребує визначення об'єму, що знаходиться під індентором і характеризує матеріал, а не окрему фазу. Для визначення такого об'єму проводили вимірювання мікротвердості кристалів евтектичних сплавів в залежності від навантаження як вздовж, так і впоперек до напрямку розташування включень боридної фази (рис. 9).

Встановлено, що інтегральна мікротвердість композиту Ti–TiB практично не залежить від розміру боридних включень, а переважно визначається їх об'ємною долею в кристалі композиту та навантаженням на індентор. Величина твердості набуває сталих значень, що характеризують композиційний матеріал при навантаженнях на індентор 300 г, що забезпечують глибину проникнення в об'єм матеріалу композиту.

Висновки

1. В результаті дослідження кінетики процесу спрямованої кристалізації розплаву евтектичного сплаву Ti–TiB встановлено вплив швидкості кристалізації на розмір, морфологію та кількість включень із надтвердого бориду титану.

2. Доведено, що збільшення температурного градієнту в кристалі та на фронті кристалізації в два рази призводить до зменшення діаметру та кількості включень із бориду титану на порядок.

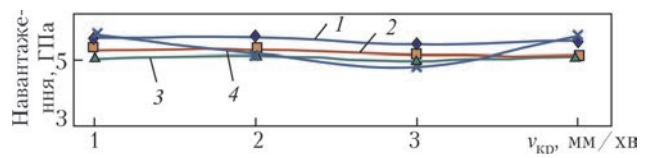


Рис. 9. Зміна мікротвердості в площині поперечної та повздовжньої перетину кристала спрямовано закристалізованого сплаву Ti–TiB в залежності від швидкості кристалізації: 1 — край вздовж; 2 — центр вздовж; 3 — край впоперек; 4 — центр впоперек

3. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що найбільші швидкості охолодження та температурні градієнти в кристалічній фазі та на фронті кристалізації можуть реалізуватися під час отримання евтектичного сплаву у вигляді порошку шляхом диспергування розплаву. Тому порошкова технологія є найбільш ефективною для виготовлення армованих металокерамічних матеріалів і, перш за все, сплавів титану, армованих боридом титану.

Список літератури

1. Лобода П.І., Ремізов Д.О., Григоренко С.Г. та ін. (2019) Однорідність мікроструктури сплаву Ti–TiB, отриманого в умовах електронно-променевого переплаву. *Современная электрометаллургия*, **3**, 55–61.
2. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I. et al. (2015) Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB₆–TiB₂ system. *Journal of Superhard Materials*, **37**(6), 394–401.
3. Мочалов В.И. (2012) *Выращивание оптических кристаллов*. Санкт-Петербург.
4. Бурханов Г.С. (1993) *Высокочистые монокристаллы металлов. Высокочистые вещества*, **3**, 7–14.
5. Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskunetal N.V. (2015) Microstructure and mechanical properties control of γTiAl(Nb, Cr, Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing. *J. Alloys Compd*, **643**, 182–186.
6. Kim J.H., Kim S.W., Leeetal H.N. (2005) Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl–Nb alloys. *Intermetallics*, **13**, 1038–1047.

References

1. Loboda P.I., Remisov D.A., Grigorenko S.G. et al. (2019) Uniformity of microstructure of Ti–TiB alloy produced under the conditions of electron beam remelting. *Sovrem. Elektrometall.*, **3**, 55–61 [in Ukrainian].
2. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I. et al. (2015) Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB₆–TiB₂ system. *J. of Superhard Materials*, **37**(6), 394–401.
3. Mochalov V.I. (2012) Growing optical crystals. St.Petersburg [in Russian].
4. Burkhanov G.S. (1993) High-purity metal single-crystals. *High-purity substances*, **3**, 7–14 [in Russian].
5. Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V. (2015) Microstructure and mechanical properties control of γTiAl(Nb, Cr, Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing. *J. Alloys Compd*, **643**, 182–186.
6. Kim J.H., Kim S.W., Leeetal H.N. (2005) Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl–Nb alloys. *Intermetallics*, **13**, 1038–1047.

INFLUENCE OF CRYSTALLIZATION RATE ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Ti-TiB ALLOY

D.O. Remisov, Yu.I. Bogomol, P.I. Loboda

NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». 37 Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: decan@iff.kpi.ua

Kinetics of the process of directional crystallization of a eutectic alloy of Ti-TiB system under the conditions of crucibleless zone melting of powder compacts was studied. It is proved that increase of the alloy crystallization rate from 1 up to 4 mm/min leads to 2.0...2.5 times increase of the number of TiB inclusions, elongated predominantly in the direction of crystallization, that agrees well with the impact of diffusion mass transfer in the melt ahead of the crystallization front. Increase of temperature gradient in the eutectic alloy crystal leads to approximately two times reduction of the dimensions and increase of the number of inclusions by 40 and more times. Hardness value, measured by Vickers method at more than 3 N loads on the indenter, can be an integral characteristic of the properties of directionally crystallized alloy. Ref. 6, Tabl. 2, Fig. 9.

Key words: crystal; crucibleless zone melting; titanium; alloy; structure; diboride; titanium alloy

Надійшла до редакції 18.02.2020

ДОСЛІДНИЙ ЗАВОД СПЕЦЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА

За ініціативи академіка Б.Є. Патона в ІЕЗ ім. Є.О. Патона були проведені дослідження та експериментальні розробки з виявлення можливості використання зварювальних джерел нагрівання для одержання металів і сплавів особливо високої якості і надійності, на основі яких сформувався новий науковий напрям у діяльності Інституту — спеціальна електрометалургія. У 1984 р. почало свою роботу Державне підприємство «Дослідний завод спецелектрометалургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України».

Сьогодні завод є сучасним підприємством з виробництва відповідальних відливок, що працюють в агресивних середовищах, відрізняються високою експлуатаційною надійністю. Завод також займається впровадженням на підприємствах України прогресивних технологій литва деталей з високими експлуатаційними якостями, а також є лідером по виробництву корпусів вакуумного устаткування для електронно-променевих технологій зварювання або покриття різноманітних матеріалів та поверхонь.

Основними напрямками діяльності заводу стали виробництво литва по газифікованим моделям, а також повний цикл механічної обробки деталей і збірки вакуумних камер.

Лиття точних деталей за газифікованими моделями з пінополістиролу на виробничих площах і устаткуванні ДП «Дослідний завод спецелектрометалургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України» дає можливість виготовляти якісні відливки вагою до 250 кг. При цьому матеріал відливок може бути найрізноманітніший: сталь, високоміцні марки чавуну, різні марки бронзи та інші сплави кольорових і чорних металів. Точність виконання відливок забезпечується застосуванням нероз'ємної форми з мінімального числа частин, а також мінімізації кількості стрижнів.

Продукція, що виготовляється заводом, дозволяє забезпечити високу якість виконання технологічного процесу зварювання та електронного наплення при роботі з тугоплавкими і хімічно активними різноманітними речовинами і якісними сплавами.

Наявне на заводі обладнання, накопичений науково-технічний потенціал і оригінальні власні розробки дають можливість на вимогу замовника розробити і виготовити необхідне оснащення, що дозволяє виробляти з високою точністю і конструкційною надійністю зварювання та електронно-променеве покриття деталей з різними механічними і фізико-хімічними властивостями.

Підприємство також має у своєму розпорядженні спеціальне обладнання і необхідний досвід, що дозволяє проектувати і виготовляти алюмінієві прес-форми для литва точних деталей по моделях, що газифікуються. Використання сучасних технологій та високопродуктивного обладнання з ЧПУ, власних напрацювань і оригінального програмного забезпечення дозволяє виконувати замовлення на виготовлення прес-форм практично будь-якої складності в найкоротші терміни, з належною якістю і високою експлуатаційною надійністю.

dzse.com.ua

Ф.К. БІКТАГІРОВУ — 70!



22 лютого 2020 р. виповнилося 70 років провідному науковому співробітнику відділу плазмово-шлакової металургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, фахівцю в галузі спеціальної електрометалургії, зокрема електрошлакових технологій, доктору технічних наук Фаріту Каміловичу Біктагірову.

Народився Фаріт Камілович в Магнітогорську — місті металургів, що і визначило його професійну направленість. У 1972 р. він успішно закінчив Магнітогорський гірничо-металургійний інститут за спеціальністю «Металознавство, устаткування та технологія термічної обробки металів» і був направлений на роботу в Волгоградський науково-дослідний інститут технології машинобудування (ВНДІТМаш), де займався розробкою та впровадженням у виробництво новітніх технологій термічної та хіміко-термічної обробки металів, а саме — цементації та нітроцементації з газової фази, що значно підвищувало якість металевих виробів та продуктивність у порівнянні з діючими на той час твердофазними процесами поверхневого зміцнення.

Отримавши початковий досвід наукової діяльності, Ф.К. Біктагіров у 1975 р. вступив до аспірантури при ІЕЗ ім. Є.О. Патона, після закінчення якої працює в інституті дотепер. Він спеціалізується в дослідженнях фізико-хімічних процесів у системі газ–шлак–метал та власти-

востей окисно-фторидних шлаків і їх здатності щодо рафінування, вивчає особливості електрошлакового очищення металів і закономірності формування кристалічної структури та хімічного складу зливків і виливок, розробляє технології та устаткування для електрошлакової обробки металів і сплавів з метою підвищення їх якості, вивчає процеси рідкофазного відновлення та термодинамічні умови їх протікання. У 1982 р. Фаріт Камілович захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата, а в 2008 р. — доктора технічних наук у галузі металургії. Результати його наукової діяльності опубліковані більш ніж у 130-ти наукових працях і винаходах.

На основі виконаних Ф.К. Біктагіровим теоретичних і експериментальних досліджень розроблено та удосконалено різні технології та процеси, в тому числі: електрошлакового та порційного електрошлакового відливання великотоннажних зливків масою до 200 т; електрошлакового рафінування електролітичного марганцю; електрошлакової плавки і переробки некомпактної металеві та неметалевої шихти з отриманням різноманітних металів, феросплавів і лігатур.

В останні роки Ф.К. Біктагіровим проводяться дослідження енергетичних та фізико-хімічних закономірностей при електрошлаковому процесі з невитратними електродами з метою удосконалення відомих і розробки нових методів нагрівання, плавки та обробки металів і металовмісних матеріалів та підвищення якості великотоннажних ковальських і листових зливків. Його знання та досвід дуже важливі при підготовці нових науковців і Фаріт Камілович щиро ділиться ними. Він є членом спеціалізованих учених рад ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ФТІМС НАН України щодо захисту кандидатських та докторських дисертацій в металургійному напрямку.

Щиро вітаємо Вас, Фаріте Каміловичу, з ювілеєм, бажаємо міцного здоров'я, щастя, успіхів, натхнення та нових творчих досягнень.



ІНЖЕНЕРНИЙ ЦЕНТР ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ЗВАРЮВАННЯ ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА

Відділ № 57 «Фізичних процесів, техніки і устаткування для електронно-променевого і лазерного зварювання» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України та Інженерний центр електронно-променевого зварювання протягом багатьох десятиліть спеціалізуються на розробці технологій електронно-променевого зварювання (ЕПЗ) багатьох сучасних конструкційних сплавів, а також на розробці обладнання для ЕПЗ і споріднених технологічних процесів для авіакосмічної промисловості, енергетичного та хімічного машинобудування, приладобудування та медицини.

Основні напрямки діяльності:

- розробка технології та технологічних прийомів ЕПЗ матеріалів і виробів з товщиною зварювальних кромок від 0,5 до 250 мм;
- дослідження фізичних процесів у зварювальній ванні при з'єднанні різних металів та сплавів товщиною до 250 мм;
- розробка ремонтних технологій вузлів авіаційних двигунів та газових турбін;
- розробка адитивних технологій виготовлення виробів заданої форми методами пошарового електронно-променевого наплавлення у вакуумі із застосуванням порошкових матеріалів (EBM – Electron Beam Melting) та присадного дроту (DM – Direct Manufacturing), що виготовляються в Україні;
- розробка та виготовлення обладнання для реалізації адитивних технологій в промисловості;

– вдосконалення зварювальних гармат і джерел живлення для ЕПЗ;

– розробка програмного забезпечення з управління установками для ЕПЗ;

– розробка, виготовлення, введення в експлуатацію, гарантійне та післягарантійне технічне обслуговування електронно-променевого обладнання відповідно до специфікацій замовника та цільовим призначенням продукції на території України, Європи, Америки та Азії;

– використання власних виробничих потужностей для виготовлення дослідних партій деталей і вузлів, для яких застосування ЕПЗ є оптимальним рішенням.

Нове покоління електронно-променевих установок, розроблених в ІЕЗ ім. Є.О. Патона на основі модельно-орієнтованого управління, освоєно в останні роки на двадцяти підприємствах авіакосмічної та енергетичної промисловості, а також підприємств машинобудування США, Китаю, Південної Кореї та Індії.

Всі розроблені та поставлені відділом установки можна розділити на декілька типів за об'ємом зварювальної камери: «малі», «середні», «великі» та «надвеликі». При цьому характерною рисою установок, розроблених для ЕПЗ великогабаритних деталей, є внутрішньокамерна мобільна електронно-променева гармата, що має від 3 до 5 ступенів свободи та точність позиціонування не гірше 0,08 мм. Це, безумовно, дозволяє макси-



Загальний вигляд виробничого майданчика



Малогобаритна електронно-променева установка

мально підвищити коефіцієнт використання внутрішнього об'єму вакуумної камери.

Наявність виробничого приміщення площею 2000 м², оснащеного порталним краном вантажопідйомністю 5/30 т дозволяє здійснювати складання та налагодження установок для ЕПЗ з об'ємом вакуумних камер до 100 м³. Якщо габарити або маса вакуумної камери виходять за допустимі для транспортування межі, то вона розділяється на секції з відповідними з'єднувальними фланцями. Застосування коробчатої конструкції стінок і дверей, замість звичайної таврової, забезпечує за тієї ж товщини у два рази більший момент інерції і, як наслідок, менший прогин стінки при відкачуванні камери. Це, в свою чергу, підвищує точність механізму переміщення зварювальної гармати.

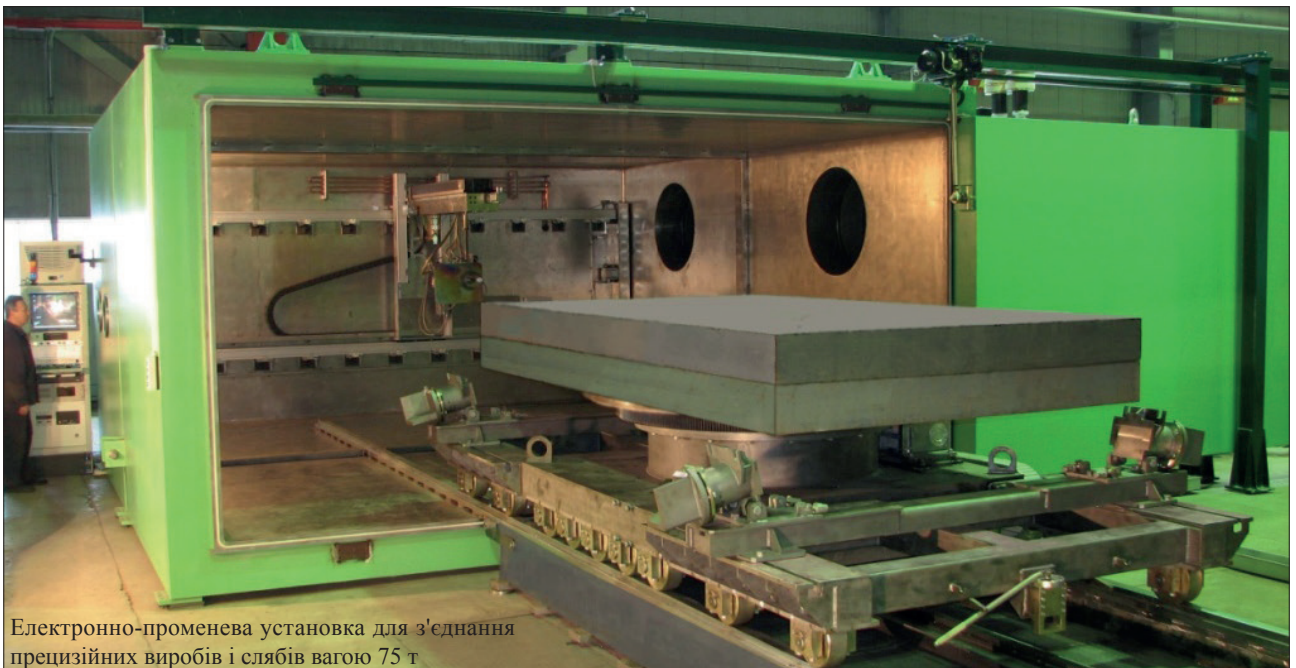
Для управління електронно-променевими установками розроблені та успішно застосовуються розподілені комп'ютерні системи, для зв'язку елементів яких використовуються промислові інтерфейсні шини. Для спостереження та стеження за стиком, що зварюється у реальному режимі часу в установках успішно застосовуються вторинно-

емісійні електронні системи RASTR. Енергетичні комплекси електронно-променевих установок мають високовольтні джерела живлення та зварювальні гармати потужністю до 120 кВт при прискореній напрузі 60...120 кВ.

Поряд з типовою номенклатурою установок під конкретні завдання Замовника, а саме, розміри та форма вузлів, що зварюються, тип і розміщення зварних з'єднань у вузлі, ІЕЗ розробляє та виготовляє безліч варіацій розмірів зварювальних камер, конфігурацій вакуумної системи, механізму переміщення електронно-променевої гармати та деталі, що зварюється. Більш того, крім самого обладнання, розробляється і технологія зварювання конструкцій, тобто Замовник придбає обладнання разом із технологією ЕПЗ конкретних деталей.

До 2020 р. вже розроблено та поставлено понад 150 комплектів електронно-променевого обладнання в різні країни світу. Нашими замовниками та партнерами є: Airbus Industry (France), Boeing (USA), British Aerospace (United Kingdom), Hitachi Works (Japan), MHI (Japan), GKN (USA), Halla Industrial Co. (South Korea), BIAM (China), The Harbin Institute of Technology (China), Doosan Heavy Industries & Constructions Co. (South Korea), Harbin Boiler Plant (China), ДП НВКГ «Зоря» – «Машпроект», ДП ЛРЗ «Мотор», ДК «Укроборонпром», АТ «Мотор Січ», ПАТ «Полтавський машинобудівний завод», ДП «ВО ПМЗ ім. О.М. Макарова», ДП завод «Генератор» та інші.

Використовуючи науковий потенціал вчених Національної академії наук України, ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України постійно вдосконалює устаткування та електронно-променеві технології відповідно до реальних замовлень промисловості.



Електронно-променева установка для з'єднання прецизійних виробів і слябів вагою 75 т



НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР «ТИТАН» ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА НАН УКРАЇНИ

Державне підприємство «Науково-виробничий центр «Титан» Інституту електроварування ім. Є.О. Патона НАН України» було створено у 1996 р. згідно з рішенням директора ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України академіка Бориса Євгеновича Патона для дослідно-промислового відпрацювання технологій та обладнання в області електронно-променевої плавки металів і сплавів та їх подальшого впровадження на підприємствах України, а також з метою інтенсифікації науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт в галузі металургії титану на умовах самофінансування.

На виробничих потужностях ДП «НВЦ «Титан» знаходяться в експлуатації шість електронно-променевих установок, в тому числі: три електронно-променеві установки продуктивністю 500 т на рік кожна; спеціалізована електронно-променева установка продуктивністю 1500 т на рік; електронно-променева установка для оплавлення поверхні злитків як круглого, так і прямокутного перетинів; лабораторна електронно-променева установка для створення нових сплавів на основі заліза, нікелю, титану та інших металів, а також відпрацювання технологій їх отримання.

Установки оснащені аксіальними електронно-променевими гарматами «Патон-300» номінальною потужністю 300 кВт, які мають диференціальне відкачування, що дозволяє вести процес плавки в стійкому безперебійному режимі.

Для отримання злитків сплавів титану, в якості вихідної шихти можуть бути використані: титанова губка (брикетована, розсипна, нероздроблені блоки), титановий лом, легуючі компоненти у вигляді лігатур.

На ДП «НВЦ «Титан» впроваджено технологію електронно-променевої плавки високоякісних злитків титанових сплавів, які містять включення низької та високої щільності, з гарантованим хімічним складом.

Для скорочення втрат металу замість механічної обробки на ДП «НВЦ «Титан» застосовується технологія оплавлення бічної поверхні злитків як круглого, так і прямокутного перетинів. Застосування технології електронно-променевого оплавлення бічної поверхні злитків дозволяє видаляти поверхневі дефекти без механічної обробки поверхні злитків, що збільшує вихід придатного металу до 15 % в залежності від маси зливка.

Кожен зливкок піддається візуальному та ультразвуковому контролю якості.



Електронно-променева установка UE5812



Універсальна електронно-променева установка UE5810



Електронно-променева установка UE121



Електронно-променеві гармати «Патон-300»



Переплав брикетів губчастого титану в зливков діаметром 400 мм Grade 2



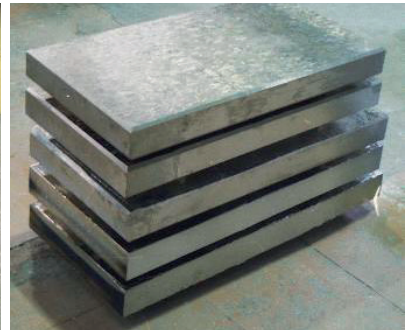
Виправка зливка-сляба 165×950×2500 мм титанового сплаву ПТ-3В



Зливки титану діаметром 100...600 мм



Зливков титану діаметром 1100 мм



Зливки-сляби 165×950×1500 мм з титану



Електронно-променева установка UE185 для оплавлення поверхні зливків



Процес оплавлення зливку титану діаметром 1100 мм



Поверхня зливків титану: оплавлена; механічно оброблена; літа

Сортамент продукції, що виробляється ДП «НВЦ «Титан»

Сортамент	Марки сплавів
165×950×4000 мм; 150×530×4000 мм; діаметром 80, 110, 150, 195, 300, 400, 500, 600, 830, 1100 мм, довжиною до 4000 мм	BT1-0, BT1-00, BT3-1, BT5, BT6, BT8, BT14, BT20, BT22, ПТЗВ, ПТ7М, ПТ1М, 3М, ET3, Grade 1, Grade 2, Grade 5

Хімічний склад зливків відповідає вимогам вітчизняних і зарубіжних стандартів (ДСТУ, ASTM, AMS та ін.).

За погодженням із Замовником можуть виплавлятися інші марки сплавів.

Контактна інформація: 03028, Україна, м. Київ, вул. Ракетна, 26
тел.: (044) 524-95-43, факс: (044) 524-10-96; e-mail: titan.paton@gmail.com





МІЖНАРОДНИЙ ЦЕНТР ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА

Технологія електронно-променевого випарування (атомізації) та подальшого фізичного осадження парової фази у вакуумі (ЕВ-РVD) для отримання товстих плівок та масивних конденсатів із заданими структурою та властивостями почала розроблятися в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона під керівництвом Бориса Олексійовича Мовчана на початку 1960-х років. Створені протягом 1975–1991 рр. в ІЕЗ ім. Є.О. Патона електронно-променеві технології та обладнання (15 промислових багатокамерних установок) були впроваджені на багатьох підприємствах Міністерств авіаційної, суднобудівної та газової промисловостей для нанесення жаростійких, корозійностійких та термобар'єрних покриттів із зовнішнім керамічним шаром на лопатки газових турбін різноманітного призначення.

Державне госпрозрахункове підприємство «Міжнародний центр електронно-променевих технологій Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України» (МЦ ЕПТ) засноване у 1994 р., продовжує систематичні наукові дослідження для створення нових матеріалів та захисних покриттів, які отримуються шляхом використання електронно-променевих технологій. Розроблено наукові основи електронно-променевих технологій отримання аморфних, нанокристалічних, дисперснозміцнених, мікрошарових, пористих та градієнтних матеріалів та покриттів; конкретні технології та нові зразки електронно-променевого обладнання, які отримали міжнародне визнання, захищені численними патентами (США, Європа, КНР), в тому числі спільними патентами із замовниками.

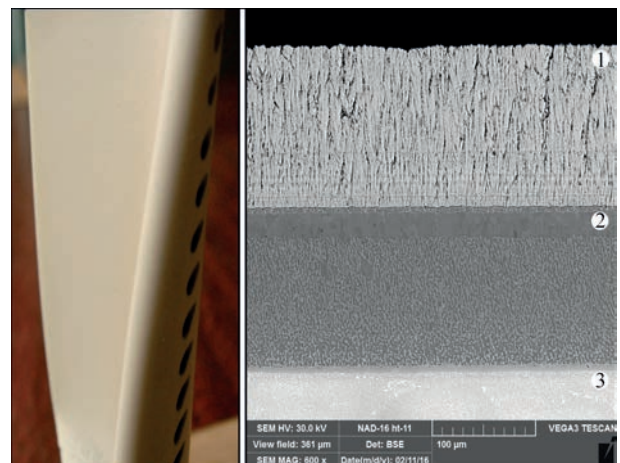
Розроблені у МЦ ЕПТ технології для нанесення градієнтних захисних покриттів забезпечують вищий ступінь повторюваності складу, структури та довговічності порівняно із покриттями, які отримуються за традиційною багаступінчатою технологією. Наприклад, градієнтні термобар'єрні покриття типу $\text{NiCoCrAlY(AlCr)/YSZ}$ для захисту лопаток газотурбінних двигунів (див. рисунок), з товщиною керамічного шару близько 160 мкм мають низький рівень теплопровідності (близько 1,2 Вт/(м·К), а їхня термоциклічна довговічність у 2...3 рази вища, ніж у традиційних термобар'єрних покриттів.

Створено технологію нанесення багатошарового демпфуючого/ерозійностійкого наноструктурного покриття для захисту деталей із сплавів на основі титану та алюмінію.

Основними замовниками МЦ ЕПТ на виконання науково-дослідних контрактів є закордонні компанії та наукові центри США («General Electric», «Pratt&Whitney», «Honeywell», Пенсільванський університет), Канади, Японії та Індії.

Активне співробітництво встановлено із підприємствами та організаціями Китайської Народної Республіки, при цьому усім замовникам пропонується як обладнання, так і новітні технології. За останні роки в КНР разом із 6 електронно-променевими установками продано 4 ліцензії на право промислового використання патентів для осадження термобар'єрних покриттів, було проведено навчання та підвищення кваліфікації китайських інженерів та техніків.

Слід відмітити, що перша електронно-променева установка, спроектована та виготовлена в кінці 1990-х років в МЦ ЕПТ, була поставлена в Пекін (Beijing University of Aeronautics and Astronautics). Всього в МЦ ЕПТ було спроектовано, виготовлено та поставлено китайським замовникам 13 електронно-променевих установок, які експлуатуються як в науково-дослідних організаціях (Beijing University of Aeronautics and Astronautics,



Зовнішній вигляд та мікроструктура градієнтного термобар'єрного покриття $\text{NiCoCrAlY(AlCr)/ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ на лопатці газотурбінного двигуна:

- 1 – зовнішній керамічний шар $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$;
- 2 – жаростійкий шар NiCoCrAlY з градієнтною зоною AlCr;
- 3 – жароміцний сплав



Електронно-променеві установки, розроблені та виготовлені в МЦ ЕПТ, працюють в КНР, США, Канаді та Індії

Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing Institute of Aeronautical Materials), так і на промислових підприємствах в містах Сіань, Гуїчжоу, Шеньян, Харбін, Ченгду.

У 2019 р. ліцензію на використання технології високошвидкісного електронно-променевого випаровування корозійностійких сплавів для нанесення захисних покриттів придбало ДП «НВКГ «Зоря»–«Машпроект» (м. Миколаїв), продовжуються спільні дослідження щодо вдосконалення композиційних покриттів типу метал/кераміка, які використовуються на цьому підприємстві.

В МЦ ЕПТ проводяться розробки варіантів гібридних електронно-променевих технологій, які об'єднують фізичні та хімічні процеси осадження неорганічних речовин у вакуумі. Електронно-променева гібридна нанотехнологія та відповідне обладнання є реальною основою для подальшого науково-технічного та економічного прогресу для отримання захисних покриттів в різноманітних галузях сучасного машинобудування.

Останнім часом, одночасно із відміченими вище традиційними технологічними напрямка-

ми, в МЦ ЕПТ отримав розвиток новий напрямок: електронно-променева технологія нанесення наноструктурних покриттів («острівкових» та суцільних) на порошки та гранули різноманітних матеріалів.

Всього за 25 років існування МЦ ЕПТ для закордонних замовників (КНР, США, Канада, Індія) було виготовлено та поставлено 17 електронно-променевих установок різноманітного призначення та продано 6 ліцензій на право промислового використання патентів для нанесення захисних покриттів. Запропоновані замовникам установки нового покоління оснащені сучасними вакуумними комплектуючими західного виробництва, вдосконаленими електронно-променевими прожекторами зі збільшеною до 100 год. довговічністю катоду, стабілізованим високовольтним джерелом живлення, що відповідає європейському стандарту CEI 61000-3-4, сучасними промисловими комп'ютерами для системи управління.

<http://www.paton-icebt.kiev.ua/>



*A potential ad actum
Від мрії до реальності*

ТОВ «ПАТОН ТУРБАЙН ТЕКНОЛОДЖІЗ»

Товариство з обмеженою відповідальністю «Paton Turbine Technologies» (РТТ), будучи правонаступником «Pratt & Whitney-Paton» (PWP), у 2018-му році відзначило своє двадцятип'ятиріччя.

На початку 1990-х років одна з найбільших фінансово-промислових груп США United Technologies Corporation (UTC) звернулася з ініціативою до Бориса Євгеновича Патона про створення науково-дослідного центру для подальшого розвитку наукових розробок в області електронно-променевої технології, започаткованих раніше Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона під керівництвом відомих учених — Б.Є. Патона, Б.О. Мовчана, І.С. Малашенка, В.О. Тимашова та ін.

Основна спеціалізація створеного спільного підприємства полягала в удосконаленні та адаптації виробництва теплозахисних покриттів — ТЗП (Thermal Barrier Coating) для світового ринку (рис. 1). Застосування ТЗП є одним зі шляхів поліпшення експлуатаційної довговічності теплонавантажених виробів гарячого тракту турбін і більш ефективної роботи газотурбінних установок (ГТУ). У поєднанні з внутрішнім охолодженням ТЗП забезпечують зниження температури на поверхні базового сплаву, а отже, дозволяють підвищити температуру газу на вході в турбіну, збільшивши при цьому її коефіцієнт корисної дії (ККД), а також сприяють захисту від зовнішнього ерозійного впливу і запобігають деградації металу під впливом зовнішнього газового середовища,

термічних і залишкових напружень. Міжнародний досвід останніх десятиліть, особливо в галузі авіації, підтвердив доцільність застосування електронно-променевого осадження у вакуумі (electron beam-physical vapor deposition - EB-PVD) для отримання теплозахисних керамічних покриттів зі стовпчастою досить щільною структурою сформованих кристалітів. Саме така особливість структури забезпечує запас довговічності керамічних покриттів при змінних термоциклічних навантаженнях в процесі експлуатації (рис. 2).

Процес формування електронно-променевих теплозахисних покриттів на жаростійкому зв'язуючому прошарку опанували в ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Подальший успішний розвиток технології позначився на формуванні регулярного термічно вирошеного оксидного шару (TGO) на межі з металевим прошарком у процесі осадження кераміки — це було розроблено, впроваджено та сертифіковано завдяки зусиллям українських та американських фахівців «Pratt & Whitney-Paton».

Спільне українсько-американське підприємство «Pratt & Whitney-Paton» на початку своєї діяльності увійшло у виробничу та інтелектуальну кооперацію з компанією «Pratt & Whitney», яка разом з британською компанією «Rolls-Royce» і американською «General Electric» належить до «великої трійки» виробників авіадвигунів.

Вже через рік після заснування компанії в Києві почалося виробництво високотехнологічного електронно-променевого устаткування для амери-



Рис. 1. Загальний вигляд виробничих площин компанії: а – цех нанесення покриттів; б – цех ремонту компонентів газотурбінних двигунів

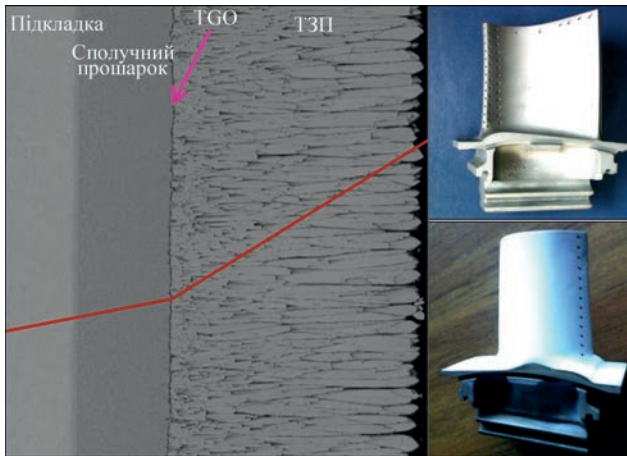


Рис. 2. Теплозахисне покриття та вид робочих лопаток із металевим та керамічними покриттями

канських партнерів, яке поетапно розміщувалося і модернізувалося в США та Сінгапурі.

У 1998 р. на лопатки першого ступеня авіаційного двигуна PW 4000, окремі серії яких призначені для Airbus A300-600, Airbus A310-300, Boeing 747-400, вперше нанесли керамічне електронно-променево покриття в ДЦ «Pratt & Whitney-Paton» у Києві. Зараз в активі підприємства — формування покриттів на компоненти авіаційних двигунів CF-6 виробництва «GE Aviation» для Airbus A300 / 310/330, Boeing747, Boeing 767; CFM-56 виробництва CFM International (спільне підприємство компанії Safran і американської «General Electric») для Airbus A319 / 320/321 і Boeing 737. За останні тринадцять років покриття було успішно нанесено на більш ніж 280 тис. лопаток і 18 тис. кілець допоміжних силових установок APU 131-9 Honeywell.

Ще одна важлива сторінка в історії розвитку РТТ — тривале співробітництво з підрозділом «Siemens Industrial Turbomachinery AB» (філія Швеції) щодо нанесення теплозахисного покриття на робочі лопатки турбіни SGT 800 (номінальною потужністю 47/53 МВт). За рівнем викидів забруднюючих речовин в атмосферу, при навантаженні 50...100 % вона відзначена експертами як найкраща серед електрогенеруючих турбін середньої потужності. Активна фаза співпраці стартувала в першому кварталі 2006 р., і за цей час електронно-променево металеві і керамічні покриття були нанесені більш ніж на 60 тис. лопаток турбіни SGT 800 чотирьох різних поколінь. При цьому ефективність виробництва перевищила 99,8 %. І нині на «Paton Turbine Technologies», як лідера в галузі теплозахисних покриттів, розробляються та випробовуються оригінальні покриття на нове покоління монокристалічних робочих лопаток 1-го ступеня модифікованої турбіни SGT 800, яка виходить на ринок цього року.

Нині в РТТ методом електронно-променевого осадження у вакуумі отримують теплоза-

хисні керамічні покриття на різних типах базових сплавів і металевих прошарках. Сьогодні ТЗП наносять на велику номенклатуру робочих і соплових лопаток, виготовлених із жароміцних нікелевих сплавів рівновісної, спрямованої кристалізації і монокристалічних сплавів різних генерацій, наприклад, MAR M-247, CMSX-4, PWA-1484, Rene-5, CM-186LC, IN- 939, ЖС-32 ЖС-36 та ін. Як сполучні застосовуються металеві шари систем MeCrAlY (+ Hf, Si), сформовані методами EB-PVD, високошвидкісним газополумєним напиленням в кисневмісному середовищі (HVOF), плазмового напилення в низькому вакуумі (LPPS), алюмінідні NiAl і платиноалюмінідні (Pt, Ni) Al покриття (рис. 3).

Крім того, більшість з них отримують зараз у Києві. У стратегії розвитку «Paton Turbine Technologies» відображена цілеспрямована диверсифікація для створення виробничого комплексу, який допомагає отримувати покриття різного виду або їхніх систем — вони використовуються для компонентів гарячого тракту турбін газотурбінних двигунів. Склад та спосіб отримання металевих покриттів обираються залежно від їхніх функціональних особливостей і типу базового сплаву компоненту, на який воно наноситься. Важливо відзначити, що випробування на термоциклічну довговічність зразків з покриттями показали, що деякі системи теплозахисних покриттів забезпечують довговічність понад 3700 термоциклів при максимальній температурі 1100 °С.

Наше підприємство переживало періоди піднесення та спаду, і досить серйозним випробуванням був 2014 р., коли американські партнери залишили дослідницький центр «Pratt & Whitney-Paton» і на його базі був організований правонаступник — ТОВ «Paton Turbine Technologies». Завдяки підтримці ІЕЗ ім. Є.О. Патона та особисто керівництва інституту, а також максимальній зацікавленості у розвитку «Paton Turbine Technologies» нового учасника РТТ, підприємство отримало імпульс для подальшого розвитку, виходу на нові горизонти — як промислового виробництва, так і опанування передових технологій.

Нині завдяки знанням, творчому підходу та належній організації виробництва електронно-променево установки, виготовлені на Paton Turbine Technologies/ Pratt&Whitney-Paton, продовжують успішно працювати над замовленнями авіаційної промисловості в США та Сінгапурі. Продовжує розвиватися міжнародна співпраця з компаніями «Siemens Industrial Turbomachinery AB», «Honeywell», «Meyer Tool, Inc.», «Kawasaki Heavy Industries, Ltd.» Для міжнародного позиціонування компанії важливо відзначити, що РТТ включений у базу даних компанії Siemens Industrial

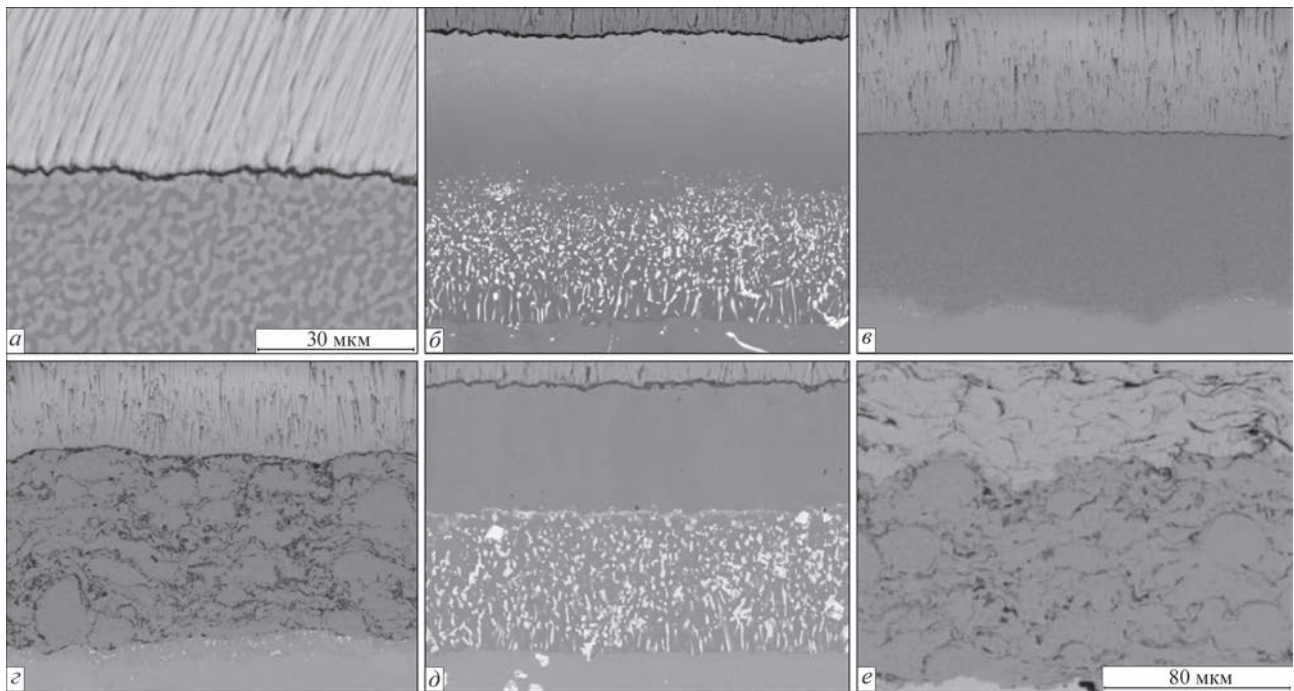


Рис. 3. Різні типи сполучних прошарків у теплозахисних системах покриттів, отриманих електронно-променевим осадженням у вакуумі (EB-PVD) (a – d) та плазмовим напыленням на повітрі (APS). a – EB-PVD; б – PtAl; в – LPPS; г, e – HVOF; д – NiAl

Turbomachinery AB як такий, що пройшов кваліфікацію та погоджений для співпраці постачальник (SIT Approval Supplier Data Base (ASD) SQ).

Високий рівень підприємства підтверджено сертифікатами ISO 9001, AS 9100, ISO 14001, FAA (Federal Aviation Administration), NADCAP (National Aerospace and Defence Contractors Accreditation Program), повторне підтвердження яких здійснюється на регулярній основі.

У компанії цілеспрямовано зберігається високий рівень організації виробництва, який був закладений американськими партнерами. У 2009 р. «Pratt & Whitney-Paton» досяг Срібного рівня в системі ACE (Achievement Competitive Excellence) — Досягнення конкурентних переваг в межах United Technologies Corporation, а «Paton Turbine Technologies» продовжує підтримувати роботу усіх ключових елементів системи донині.

Стабільний та впевнений розвиток «Paton Turbine Technologies» позначається і на кадровій політиці компанії. За останні три роки додатково було створено 67 робочих місць (зростання чисельності компанії більш, ніж на 50 % у порівнянні з 2014 р.). При цьому кількість робітників, які мають вищу освіту, складає понад 2/3 від загальної чисельності компанії. Відбулося помітне омолодження трудового колективу.

У процесі розробки технологій електронно-променевих покриттів за двадцятип'ятирічну історію отримано понад 25 різних патентів. При цьому запатентовані технології використовувались та використовуються у реальному виробництві. В «Paton Turbine Technologies» / «Pratt &

Whitney-Paton» була розроблена та зареєстрована власна специфікація як для металевих — PWP-400 (18 типів покриттів), так і для керамічних покриттів — PWP-100.

Разом із розвитком «традиційних» напрямків Науково-технічні підрозділи «Paton Turbine Technologies» продовжують дослідження у галузі розробки принципово нових типів захисних покриттів. В активі — нові види «advanced MCrAlY», отримані шляхом електронно-променевого випарування сплаву покриттів з додаванням додаткових легуючих елементів. Розвиток керамічних покриттів отримав продовження у застосуванні нових матеріалів на базі сумішей оксидів рідкоземельних металів. Такі матеріали мають теплопровідність нижче стандартної кераміки $ZrO_2-Y_2O_3$. Застосування електронно-променевого випарування таких матеріалів дозволяє отримувати керамічні покриття нового покоління, що і реалізується в РТТ.

Орієнтуючись на реалії ринку захисних покриттів для авіаційних двигунів та індустріальних газових турбін разом з електронно-променевими зразка MCrAlY у компанії почали активно розробляти та застосовувати інші методи нанесення захисних покриттів. Як металевий зв'язувальний прошарок для робочих лопаток першого ступеня ГТД широко використовують платиноалюмінідні покриття, які є окремою групою алюмінідних покриттів, модифікованих платиною.

В активі нашої компанії уже є теплозахисні покриття, нанесені на платиноалюмінідні покриття замовників для робочих лопаток авіаційних двигунів, довговічність яких перевищила 1000 термо-

циклів. З 2018 р. в компанії створена і функціонує ділянка електролітичного осадження платини, яка укомплектована конкурентоспроможним українським обладнанням. Цього року завершиться створення лабораторної та введення в експлуатацію виробничої ділянки газозварного алітування на базі модернізованого у Нідерландах наявного обладнання. Це розширить виробничу лінійку РТТ щодо отримання алюмінідних та платиноалюмінідних покриттів для закордонних та українських партнерів. Важливо, що результатом тривалого вивчення властивостей та особливостей формування платиноалюмінідів став розроблений в «Paton Turbine Technologies» оптимальний склад покриття, що як зв'язувальний шар забезпечує формування надійних теплозахисних систем з достатнім сервісним ресурсом як на сплавах рівновісної кристалізації, так і на монокристалічних сплавах різноманітних генерацій (рис.4).

Як альтернативні і більш дешеві методи нанесення покриттів у промисловому комплексі «Paton Turbine Technologies» були розроблені та впроваджені покриття, отримані методами HVOF та APS (air plasma spray) — плазмового розпилення у повітрі. Процеси газотермічного напилення широко застосовуються для нанесення теплозахисних покриттів та зв'язувальних шарів для компонентів двигунів та наземних газових турбін. Ці технології осадження популярні з економічної точки зору, а також завдяки простоті й повторюваності процесу. HVOF-процес дозволяє формувати досить щільні покриття системи NiCoCrAlY (+Hf, Si) (з пористістю менше 2 об.%), які завдяки особливостям ламельної будови та легуючого комплексу демонструють хороший супротив високотемпературному окисленню і термічну стабільність, що дозволяє застосовувати ці покриття як самостійні захисні покриття, а також як зв'язуючі прошарки для теплозахисних покриттів, нанесених методом APS (рис. 5). APS-покриття, які отримують у повітряній або захисній атмосфері, з економічної

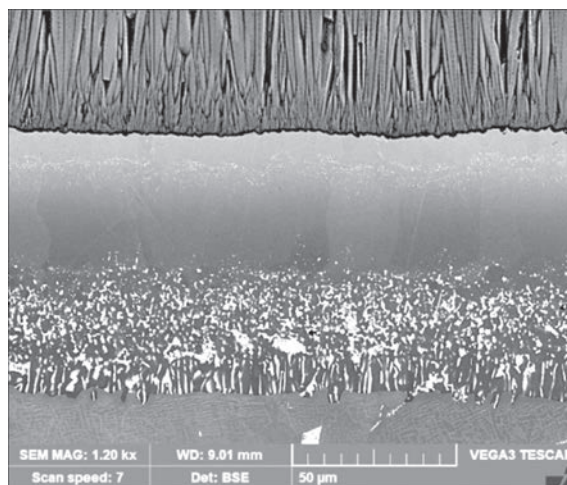


Рис. 4. Структура платино-алюмінідного покриття, сформованого як сполучний прошарок у системі теплозахисного покриття, нанесеного методом EB-PVD

точки зору вигідніші в комерційному застосуванні для компонентів індустриальних та енергетичних турбін і забезпечують довговічність понад 1000 термоциклів. Нанесені цим методом ТЗП мають низьку теплопровідність.

Із застосуванням установки APS також був розроблений метод отримання керамічних покриттів, що притираються, системи ReSZ: вони використовуються в проточній частині турбіни для мінімізації радіального проміжку над робочими лопатками для зменшення втрат газу та підвищення ефективності турбіни. Ці покриття мають достатню ерозійну й корозійну стійкість, жаростійкість, належну пористість (> 20 %) тощо. У випадку взаємодії лопатки з кожухом покриття захищає лопатку і корпус від серйозних пошкоджень та підвищує ефективність турбіни і зменшує споживання палива.

Варто зауважити, що «Paton Turbine Technologies» здійснює нові розробки, спрямовані на подальший розвиток сучасних технологій, їхню адаптацію у виробництві не лише для аерокосмічної галузі, але й для інших галузей, зокрема транспортного машинобудування, металургії, хімічної промисловості.

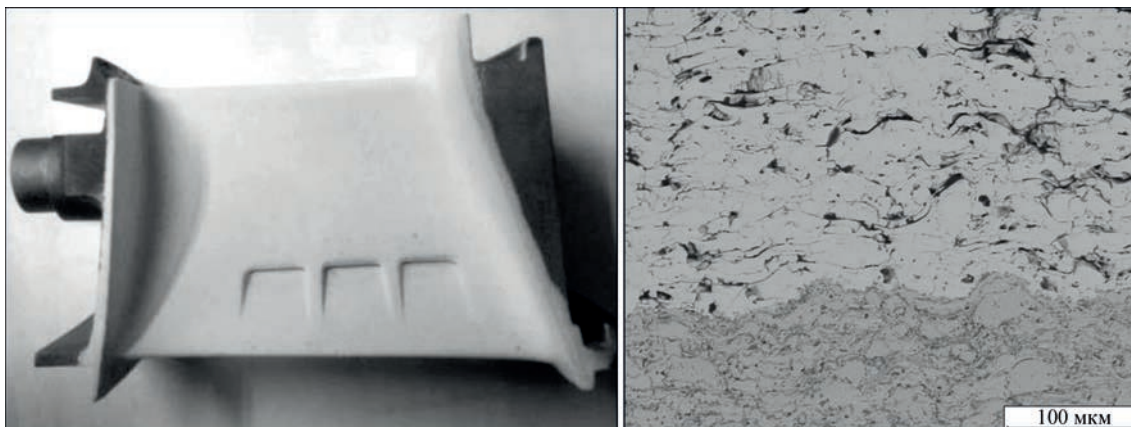


Рис. 5. Лопатка с теплозахисним покриттям, отриманим методами HVOF/APS та структура міжфазної межі металевого (HVOF) та керамічного (APS) прошарків системи ТЗП

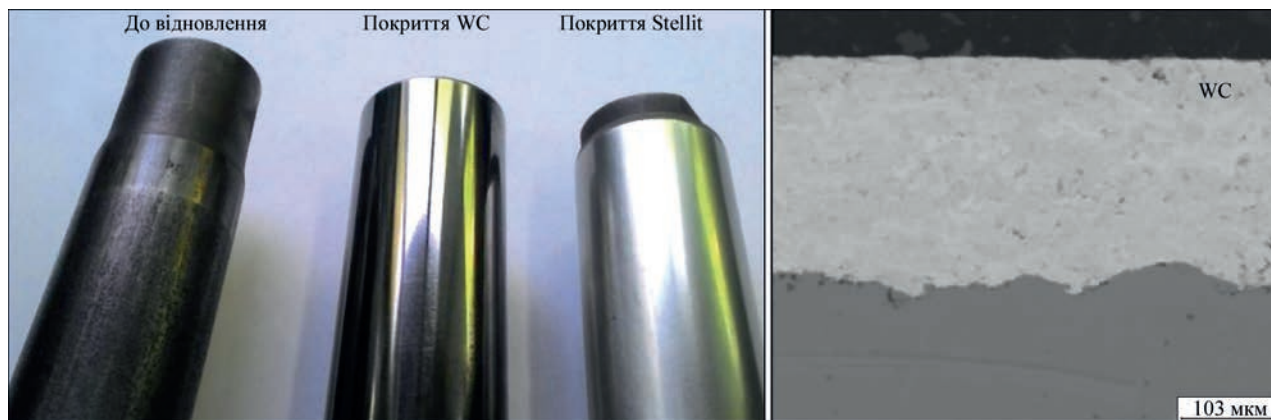


Рис. 6. Загальний вигляд валу після відпрацювання, відновлення з нанесенням зносостійких покриттів типу WC та Stellite та мікроструктура покриття WC

Нині потреба в отриманні зносостійких покриттів на ринку має великий попит у різних заводників. З використанням установки HVOF на РТТ реального застосування набув спосіб газотермічного високошвидкісного отримання зносостійких корозійно стійких та антифрикційних покриттів на зразок WC, Cr₃C₂, Mo, ПГ-10Н-01 та ін. для виробів обертання і на плоскі поверхні, що стираються (рис. 6).

У 2006 році в «Pratt & Whitney-Paton» почався розвиток нового напрямку, а саме ремонту компонентів газотурбінних двигунів. Нині у виробничому комплексі функціонує окремий цех ремонту, який здійснює комплексний ремонт як серійних партій авіаційних виробів, так і індивідуальних компонентів. Прогресивні способи ремонту лопаток включають зварювання та пайку для продовження робочого ресурсу лопаток турбін та газотурбінних установок загалом. Найбільша увага при відновленні виробів після сервісної експлуатації приділяється високотемпературному паянню у вакуумі. Дифузійне паяння нікелевих жароміцних сплавів зі своїми технологічними можливостями еквівалентне аргонодуговому зварюванню і забезпечує необхідні фізико-механічні властивості з'єднань.

Увесь цикл ремонту включає операції з очищення виробів, зняття відпрацьованих покриттів, механічні й термічні обробки, операції наплавки, паяння, відновлення розмірів та профілю, нанесення покриттів, зміцнення та ін. Основна увага приділяється поєднанню підвищеної міцності та низькотемпературної пластичності ремонтних зон та забезпечення жароміцності базовим сплавам відновлюваних виробів. «Paton Turbine Technologies» здійснює відновлення компонентів авіаційних двигунів РД-33, АЛ-31, Д 30КП, Д 36, ТВ3-117, ДСУ ГТДЕ-117 та індустриальних

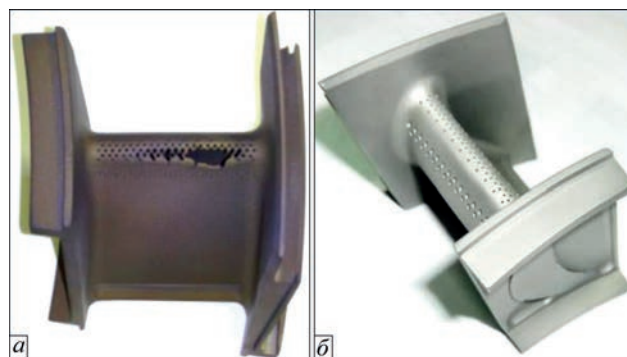


Рис. 7. Загальний вигляд соплової лопатки після напрацювання з розгаром на вхідній кромці (а) та після відновлення для подальшої експлуатації (б)

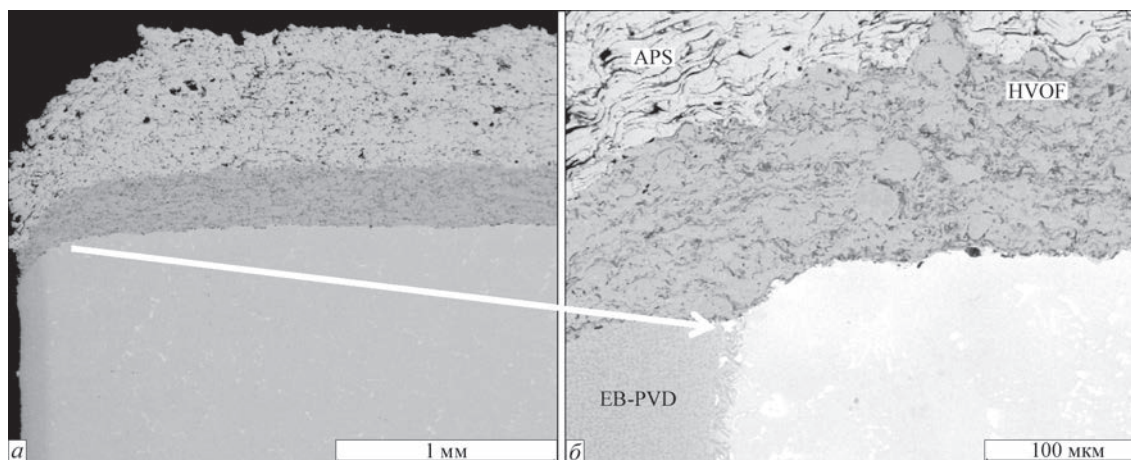


Рис. 8. Поєднання різних типів покриттів на торці пера робочої лопатки енергетичної турбіни; а – фрагмент пера лопатки; б – межа поєднання двох типів захисних та теплозахисного покриттів

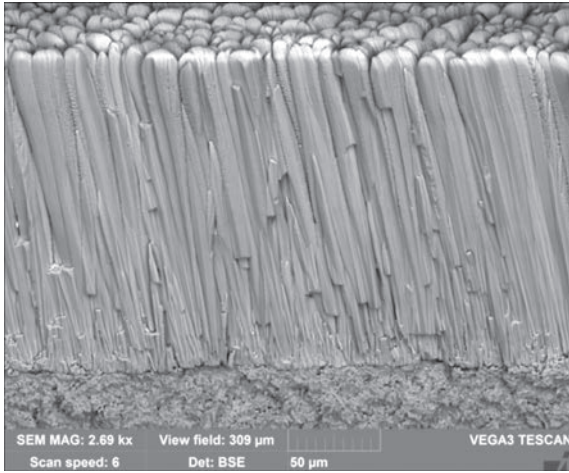


Рис. 9. Класична стовпчаста структура теплозахисного покриття, отриманого електронно-променевим осадженням у вакуумі

газотурбінних установок ГТК 10-4, ГТК 10И, MS 3002, ДР-59 та ін.

Для відновлення прогарів, механічних та корозійно-ерозійних ушкоджень, «лікування» тріщин та відновлення розмірів лопаток, сегментів та інших компонентів газотурбінних двигунів нині застосовують багатшарові преформи або композиційні припої, які забезпечують оптимізацію процесів

формування якісних міцних швів з достатніми фізико-механічними характеристиками. Нові опановані технології наплавлення та паяння дозволяють у процесі ремонту відновлювати ливарні та експлуатаційні протяжні розвинені дефекти (тріщини, прогари, оплавлення, деградацію та ін.) компонентів гарячого тракту ГТД (рис. 7).

Маючи знання, навички, досвід та виробничі можливості, нині РТТ здійснює комплексне відновлення компонентів газотурбінних двигунів, які були в експлуатації, та проведення повного циклу ремонту і нанесення різного типу покриттів, які необхідні для цього типу виробів (рис. 8, 9). Цей метод включає експертну оцінку, дефектацію, комплекс термомеханічних операцій, випробування. Таким чином, вимоги замовника задовольняються у форматі «all inclusive», тобто весь процес відновлення в одному місці.

ТОВ «Paton Turbine Technologies» — це приклад вдалої адаптації та запровадження досягнень фундаментальної науки у виробництво, розвитку сучасних технологій, руху до майбутнього з урахуванням актуальних потреб суспільства.

