

# № 2 (127) 2017

Издается с 1985 года Выходит 4 раза в год

# РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор академик Б. Е. Патон

Ученые ИЭС им. Е. О. Патона д.т.н. Г. М. Григоренко (зам. гл. ред.), д.т.н. С. В. Ахонин, Д. М. Дяченко (отв. секр.), д.т.н. И. В. Кривцун, д.т.н. Л. Б. Медовар, д.т.н. Б. А. Мовчан, д.т.н. А. С. Письменный, д.т.н. А. И. Устинов, д.т.н. В. А. Шаповалов

Ученые университетов Украины д.т.н. В. С. Волошин, ПГТУ, Мариуполь д.т.н. М. И. Гасик, НМетАУ, Днепр д.т.н. О. М. Ивасишин, Ин-т металлофизики, Киев д.т.н. П. И. Лобода, НТУУ «КПИ им. И. Сикорского», Киев д.т.н. А. В. Овчинников, ЗНТУ, Запорожье

> Зарубежные ученые д.т.н. К. В. Григорович МИСиС, Москва, РФ д.х.н. М. Зиниград Ун-т Ариэля, Израиль д.т.н. А. А. Ильин МАТИ-РГТУ, Москва, РФ д.ф.-м.н. Г. Младенов Ин-т электроники, София, Болгария д.т.н. А. Митчелл Ун-т Британской Колумбии, Канада д.т.н. Г. Ф. Тавадзе Ин-т металлург. и материаловед. им. Ф. Тавадзе, Тбилиси, Грузия д.т.н. Цохуа Джанг Северо-Восточный ун-т, Шеньян, Китай

Учредители Национальная академия наук Украины Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ Международная Ассоциация «Сварка» (издатель)

Адрес редакции журнала «Современная электрометаллургия» Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины Украина, 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11 Тел./факс: (38044) 200 82 77, 200 54 84 Тел.: (38044) 205 22 07 E-mail: journal@paton.kiev.ua www.patonpublishinghouse.com

Редакторы К. Г. Григоренко, Т. В. Юштина Электронная верстка Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева

Свидетельство о государственной регистрации КВ 6185 от 31.05.2002 ISSN 2415-8445

Рекомендовано к печати Ученым советом ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины

> Журнал входит в перечень утвержденных МОН Украины изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна. За содержание рекламных материалов редакция журнала ответственности не несет

# СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Лисова Л. А., Стовпченко А. П., Медовар Л. Б., Петренко В. Л.	
Влияние расхода шлака при ЭШП на состав металла и	
технологические параметры процесса	3

# ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

# ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Григоренко Г. М., Костин В. А., Жуков В. В. Моделирование	
металлургического аддитивного процесса создания конструкций из	
стали 09Г2С	35

# НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Костин В. А., Григоренко Г. М., Григоренко С. Г. Построение
расчетных термокинетических диаграмм анизотермических
превращений титановых сплавов на основе алюминидов 45
Курапов Ю. А., Крушинская Л. А., Борецкий В. В. Морфология
поверхности и тонкая структура толстых углеродных пленок,
полученных электронно-лучевым испарением углерода 53
ИНФОРМАЦИЯ
Сессия Научного совета по новым материалам 59
РАЗРАБОТКИ ИЭС им. Е. О. ПАТОНА
Создание нових биметаллических материалов и изделий из них
с использованием высокоэнергетического плазменно-дугового
термомеханического влияния на локальные поверхности
Разработка технологии получения гомогенных слитков никелидов
титана с применением магнитоуправляемой электрошлаковой
плавки
Диссертации на соискание ученой степени
НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

International Scientific-Theoretical and Production Journal

# Nº 2 (127) 2017

Видається з 1985 Published since 1985 Виходить 4 рази на рік 4 times a vear



Головний редактор Б. Є. Патон

РОМЕТАЛУРГІЯ

# **3MICT** ΕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

СУЧАСНА

Лісова Л. О., Стовпченко Г. П., Медовар Л. Б., Петренко В. Л. Вплив витрат шлаку при ЕШП на склад металу та технологічні параметри процесу ..... 3

# ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ

Ахонін С. В., Бєлоус В. Ю., Северин А. Ю.,	
Березос В. О., Пікулін О. Н., Єрохін О. Г. Структура та	
властивості нового високоміцного титанового сплаву Т120,	
отриманого способом ЕЛП після деформаційної	
та термічної обробки 11	
Гречанюк М. І., Кулак Л. Д., Кузьменко М. М.,	
Смашнюк Ю. О., Демчишин А. В., Фіск О. Є. Виплавка	
зливків титанових сплавів системи Ti–Nb–Si–Zr	
способом електронно-променевої плавки 17	
Устінов А. І., Демченков С. О., Фесюн О. В. Отримання	
способом електронно-променевого осадження	
високоміцних термочутливих біметалевих фольг	
інвар/мідь 21	

# ПЛАЗМОВО-ДУГОВА ТЕХНОЛОГІЯ

Кожемякін В. Г., Бурнашев В. Р., Шаповалов В. О.,	
Грищенко Т. І., Калашник Д. О., Веретільник О. В.	
Легування поверхневого шару мідних плит	
кристалізаторів способом плазмово-дугового	
переплаву	29

# ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ МЕТАЛУРГІЇ

Григоренко Г. М., Костін В. А., Жуков В. В. Моделювання металургійного адитивного процесу створення конструкцій із сталі 09Г2С ...... 35

### НОВІ МАТЕРІАЛИ

Костін В. А., Григоренко Г. М., Григоренко С. Г. Побудова розрахункових термокінетичних діаграм анізотермічних перетворень титанових сплавів на основі алюмінідів .... 45

Курапов Ю. А., Крушинська Л. А., Борецький В. В. Морфологія поверхні та тонка структура товстих вуглецевих плівок, що отримані електронно-променевим 

### ΙΗΦΟΡΜΑЦΙЯ

Сесія Наукової ради по новим матеріалам ..... 59

### РОЗРОБКИ ІЕЗ ім. Є. О. ПАТОНА

Створення нових біметалевих матеріалів та виробів з них з використанням високоенергетичного плазмово-дугового Розробка технології отримання гомогенних зливків нікелідів титану із застосуванням магнітокерованої електрошлакової плавки ..... 65 Дисертація на здобуття вченого ступеню ...... 66 НАШІ ПОЗДОРОВЛЕННЯ ...... 34, 52 Editor-in-Chief B. E. Paton

# CONTENTS ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Lisova L.A., Stovpchenko A.P., Medovar L.B., Petrenko V.L. Effect of slag consumption in ESR on metal composition and process technological parameters ...... 3

# ELECTRON BEAM PROCESSES

Akhonin S.V., Belous V.Yu., Severin A.Yu., Berezos V.A.,	
<i>Pikulin A.N., Erokhin A.G.</i> Structure and properties of new	
high-strength titanium alloy T120, produced by the method	
of EBR after deformational and heat treatment	11
Grechanyuk N.I., Kulak L.D., Kuzmenko N.N.,	
Smashnyuk Yu.O., Demchishin A.V., Fisk A.E. Melting of	
ingots of Ti–Nb–Si–Zr system titanium alloys by the	
method of electron beam melting	17
Ustinov A.I., Demchenkov S.A., Fecsyun E.V. Producing of	
high-strength thermosensitive bimetal invar/copper foils	
by the method of electron beam deposition	21
· ·	

# PLASMA-ARC TECHNOLOGY

Kozhemyakin V.G., Burnashev V.R., Shapovalov V.A.,	
Grishchenko T.I., Kalashnik D.A., Veretilnik A.V. Alloying of	
surface layer of mould copper plates by the method of	
plasma-arc remelting 2	9

# GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Grigorenko G.M., Kostin V.A., Zhukov V.V. Modeling of	
metallurgical additive process of manufacture of 09G2S	
steel structures	35

# **NEW MATERIALS**

Kostin V.A., Grigorenko G.M., Grigorenko S.G. Plotting of calculation thermokinetic diagrams of anizothermal transformations of titanium alloys on aluminides base ...... 45

Kurapov Yu.A., Krushinskaya L.A., Boretsky V.V. Morphology of surface and fine structure of thick carbon films, produced by electron beam evaporation of carbon .... 53

# INFORMATION

Session of Scientific Council on new materials 59
DEVELOPMENTS OF THE E.O. PATON ELECTRIC WELDING INSTITUTE
Development of new bimetal materials and products of them
by using the high-energy plasma-arc thermomechanical
effect on local surfaces
Development of technology of producing homogeneous
ingots of titanium nickelides by using the magnetically-
controlled electroslag melting 65
Theses for scientific degree
OUR CONGRATULATIONS

Адреса редакції журналу	Editorial Address
«Сучасна електрометаллургія»	of Journal «Electrometallurgy Today»
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України	The E. O. Paton Electric Welding Institute, NASU
Україна, 03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11	11, Kazimir Malevich Str., 03680, Kyiv, Ukraine
Тел./факс: (38044) 200 82 77, 200 54 84; тел.: 205 22 07	Tel./Fax: (38044) 200 82 77, 200 54 84; Tel.: 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com	E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ 6185 от 31.05.2002	State Registration Certificate KV 6185 of 31.05.2002
ISSN 2415-8445	ISSN 2415-8445

© НАН України, IE3 ім. Є. О. Патона НАН України, MA «Зварювання», 2017 🛛 © NAS of Ukraine, The E. O. Paton Electric Welding Institute, IA «Welding», 2017

https://doi.org/10.15407/sem2017.02.01

# ВПЛИВ ВИТРАТ ШЛАКУ ПРИ ЕШП НА СКЛАД МЕТАЛУ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСУ

Л. О. Лісова<sup>1</sup>, Г. П. Стовпченко<sup>1,2</sup>, Л. Б. Медовар<sup>1,2</sup>, В. Л. Петренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. 03068, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua <sup>2</sup>Інжинирінгова компанія «Елмет-Рол». A. c. 259, 03150, м. Київ. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Описані можливі витрати шлаку при электрошлаковому переплаві. Оцінено кількість витрат на утворення гарнісажу різної товщини (1, 3, 5, 10 мм) при переплаві великовагового злитка з використанням шлаків АНФ-39 і АНФ-28. Розглянуті зміни компонентного складу системи газ–шлак–метал, що зумовлені зменшенням маси шлаку на утворення гарнісажу та у випадку компенсації цих витрат. Досліджено вплив зміни кількості шлаку на технологічні параметри плавки ЕШП. Бібліогр. 17, табл. 5, іл. 5.

**Ключові слова:** електрошлаковий переплав; шлаковий гарнісаж; витрати шлаку; властивості шлаку; система газ-шлак-метал

Вступ. Завдяки широким можливостям керування процесом кристалізації злитка електрошлаковий переплав (ЕШП) забезпечує високий рівень рафінування складу та структури і, в результаті, одержання металу найкращої якості. Для реалізації всіх переваг ЕШП необхідно забезпечити строге регулювання електричних режимів плавки, які суттєвим чином можуть змінюватися при зміні висоти та властивостей шлакової ванни. Це зумовлено кількома факторами, серед яких утворення шлакової кірки (гарнісажу) на поверхні злитку, випаровування летких компонентів з його складу та/або продуктів реакцій між компонентами системи газ-шлак-метал, вибіркова кристалізація компонентів шлаку. Зміна складу шлаку впливає на його температуру плавлення, електропровідність, в'язкість та інші фізичні властивості, що змінює хід процесу і може відображатися на металургійній якості злитку. Тож, для стабільного і прогнозованого ходу процесу необхідно враховувати та/або компенсувати витрати шлаку та зміни його складу, що є особливо відчутними при довготривалій виплавці злитків.

Особливості витрат шлаку при електрошлаковому переплаві. Історично склалося, що основою шлаків електрошлакового переплаву є фторид кальцію (CaF<sub>2</sub>) [1]. Чистий CaF<sub>2</sub> як флюс був вперше застосований при електрошлаковому зварюванні аустенітних хромонікелевих сталей. Цей шлак/флюс отримав назву АНФ-1П. Основною перевагою фторидного шлаку є мінімальний окислювальний потенціал і в даний час його використовують при переплаві сплавів, що містять © л. о. ЛІСОВА, Г. П. СТОВПЧЕНКО, Л. Б. МЕДОВАР, В. Л. ПЕТРЕНКО, 2017

легкоокисні елементи, такі як титан та алюміній. Недоліками фторидного шлаку при ЕШП є його підвищена електропровідність, екологічна шкідливість і вузький інтервал кристалізації (у чистого компонента він зовсім відсутній). Останній зумовлює незадовільне формування поверхні злитка при плавці під фторидом кальцію.

Відомо, що при температурах процесу ЕШП фтористий кальцій випаровується сам, а в контакті з іншими компонентами шлаку та вологою може утворювати леткі фториди (SiF<sub>4</sub> та HF) [2, 3]. За даними [4], при використанні традиційних фторовмісних флюсів типу АНФ в процесі електрошлакового переплаву виділяється 10...22 % мг/м<sup>3</sup> фтору.

В роботі [2] показано, що витрати фтору зі шлаків системи (84,76 %  $CaF_2-15,24$  % CaO), що не містять кремнію, відбуваються за тими ж самими реакціями, що і зі шлаку, який містить кремній (80 %  $CaF_2-15$  % CaO-5 %  $SiO_2$ ). Тобто, утворення  $SiF_4$  не відіграє значної ролі в процесі випаровування фторидів. Втрата фтору в основному відбувається при випаровуванні безпосередньо  $CaF_2$  та за рахунок утворення НF. Таким чином, для зменшення випаровування фторидів із фторовмісних шлаків необхідно забезпечити мінімальний вміст вологи в них.

Швидкість витрати маси шлаку в системі  $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ , прототипом якої був відомий шлак АНФ-6, з різним вмістом вихідних компонентів досліджували в роботі [5]. Експериментальні результати показали, що витрата маси шлаку збільшується приблизно на 6 % при збільшенні вмісту  $CaF_2$  з 50 до 65 %. Витрата маси

© Л. О. ЛІСОВА, І. П. СТОВІІЧЕНКО, Л. В. МЕДОВАР, В. Л. ПЕТРЕНКО, 2017

зростає з додаванням оксидів  $SiO_2$ ,  $A1_2O_3$  і MgO та зменшується зі збільшенням вмісту CaO, що, вочевидь, зумовлено реакціями між оксидами та фторидами в шлаковій ванні при температурі плавлення і викликає зміну складу шлаку ЕШП.

Введення різних добавок до основного складу шлаку може впливати на випаровування фторидів. В роботі [6] показано, що додавання 8,1 % оксиду титану до системи CaF2-CaO-Al2O3 запобігає випаровуванню фторидів та сприяє кристалізації шлаку. Аналіз гарнісажу по висоті злитку при переплаві нікелевого сплаву Alloy 825 [7] з використанням шлаків, що містять оксид титану, показав, що частка CaF, зменшується при зростанні кількості сполук з титаном (TiCaO<sub>3</sub>, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub>). Проведені експерименти по визначенню характеру кристалізації шлаків ЕШП складу 33 % СаГ, 33 % CaO, 33 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 50 % CaF<sub>2</sub>, 20 % CaO, 22 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 % MgO, 3 % TiO<sub>2</sub> показали, що зміни в фазовому складі шлаків під час твердіння не були суттєвими.

Випаровування фторидів є причиною того, що сьогодні існує тенденція до використання малофторидних або безфторидних шлаків в промисловості, що, природньо, викликає розробку та всебічне дослідження таких складів [8–11]. Зокрема, автори роботи [8] дослідили чотири шлаки чотирикомпонентної системи CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 3 вмістом CaF<sub>2</sub>, %: 59, 55, 50, 45 (позначені як S1, S2, S3 і S4 відповідно). Електропровідність шлаків при температурі 1550...1650 °С знижується зі зменшенням вмісту CaF<sub>2</sub>. Найнижча електропровідність у зразка S4, яка при 1550...1650 °С становила 1,741...2,131 Ом<sup>-1.</sup>см<sup>-1</sup>. Беручи до уваги фізичні властивості нового чотирикомпонентного шлаку S4 і низький вміст CaF, автори вважають, що він є найбільш підходящим для процесу ЕШП, щоб зменшити споживання енергії і викиди, що забруднюють.

В обзорі [11] відповідно до тенденції зменшення вмісту  $CaF_2$  в шлаках були проведені дослідження шлаку ESR2015 (Wacker Cheime) з 30 %  $CaF_2$ . Результати показали, що випробувані шлаки з 4,7 %  $CaF_2$  можуть бути застосовані в процесі ЕШП UTOP MO6 сталі.

Окрім випаровування компонентів певна кількість шлаку витрачається на утворення гарнісажу. Його наявність впливає на процес формування кірки та внутрішньої структури за причини змінення характеру охолодження злитку. В роботі [12] автори вказують, що для ефективного охолодження злитку товщина гарнісажу при ЕШП не повинна перевищувати 1 мм. Особливе значення це має при виплавці великогабаритних злитків, оскільки навіть при максимальному тепловідведенні від поверхні середня його частина кристалізується в умовах, що є близькими до умов в злитку, відлитому у виливницю. Також вказується, що при виплавці великовагових злитків значного діаметру в багатоелектродних печах утворення тонкого та рівномірного гарнісажу ускладнюється. У місцях, де відстань між електродом і стінкою кристалізатора менша, утворюється тонкий гарнісаж, а у проміжках між електродами, де відстань є більшою — товстіший.

Гарнісаж чинить суттєвий вплив на теплопередачу до мідної форми. В роботі [13] визначено, що товщина шару гарнісажу більше залежить від складу шлаку, ніж від параметрів процесу. Тонкий гарнісаж утворюють шлаки з низькою температурою ліквідус і в'язкістю та «коротким» шляхом затвердіння (визначається відстанню до евтектичної або перитектичної точок у трикомпонентній фазовій діаграмі). Показано, що на границі розділу шлак-кристалізатор насамперед тверднуть компоненти з високою температурою плавлення (CaO,  $Al_{2}O_{3}$ ) і навпаки, гарнісаж з боку злитка має склад дуже близький до вихідного. Тому можна сказати, що відбувається розшарування гарнісажу на три структурні зони, які мають різний компонентний склад. Зважаючи на те, що в першу чергу тверднуть тугоплавкі компоненти, відбувається збіднення шлаку, що може призвести до дестабілізації процесу.

Таким чином, утворення гарнісажу призводить до покращення якості поверхні злитка, але при великій товщині може погіршувати умови його тверднення.

Наявність шлакового гарнісажу є однією із переваг процесу ЕШП. Проте він повинен легко відділятися від поверхні злитку, що затвердів. Це стає можливим при реалізації силікатного розпаду шлаку [14].

Вважають [15], що зчеплення шлаку з металом в основному відбувається хімічним шляхом з утворенням з'єднань типу шпінелі, що представляють собою складні оксиди дво- та тривалентних металів Al, Mg, Fe та ін. Причиною утворення таких з'єднань є наявність на поверхні металу окисненого шару. В процесі твердіння злитка на межі шлак-метал відбуваються окисно-відновні реакції, в результаті яких на поверхні злитка утворюється окиснений шар металу, що складається із вюститу (FeO) та магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Оскільки метал при ЕШП покрито шаром рідкого шлаку, джерелом кисню на поверхні злитку є сам шлак. Визначено, що навіть при низькому вмісті кисню в електроді ЕШП відбувається окиснення металу злитка [16]. Це пов'язано із компонентним складом шлакової системи, що використовувалась при переплаві. Вказується, що вміст кисню в злитку визначається активністю Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в шлаку при постійному вмісті алюмінію в металі. Автори роботи [17] наголошують про необхідність контролю вмісту глинозему в шлаку, оскільки при ЕШП котельної високомарганцевої сталі 20К та 22К під флюсом АНФ-6 відбулося зменшення кількості оксиду алюмінію в шлаковій ванні. Це автори пов'язують із утворенням гарнісажу. В процесі переплаву також відмічено насичення шлаку такими елементами як кремнезем, оксиди заліза та марганцю, а також зменшення вмісту глинозему. Підвищення вмісту оксидів пов'язують із окисленням поверхні витратних електродів в зоні високих температур та легуючих елементів у шлаку. Також був досліджений вплив електричних параметрів на утворення гарнісажу. Зазначається, що при переплаві на великій потужності злитки мали хорошу поверхню, а при використанні невисокої потужності їх поверхня мала гофри, а товщина гарнісажу сягала 5...20 мм.

Товщина гарнісажу залежить також від швидкості плавлення, що є функцією діаметру злитка і електроду, та їх співвідношення. Для одержання плоского фронту кристалізації і щільної структури злитка при ЕШП швидкість переплаву намагаються знизити. Проте при надто низькій швидкості плавлення тепловиділення може бути недостатнім і тоді утворюється товста та нерівна шлакова кірка, яка уповільнює процес кристалізації злитка і робить поверхню непридатною для необхідної деформації. Тому змінення швидкості плавлення має відбуватися в певному інтервалі та максимально плавно, щоб не викликати утворення гофрів.

До шлакової кірки пред'являють ряд вимог, які повинні бути забезпечені відповідним складом шлаку та параметрами плавки. Проте при утворенні гарнісажу, а також завдяки іншим змінам в системі газ-шлак-метал, відбувається зменшення маси шлаку і відповідні зміни електричних параметрів переплаву.

В даній роботі зроблена спроба оцінити вплив зміни кількості та складу шлаку на технологічні параметри плавки і їх вплив на якість злитків.

Вплив витрати шлаку на гарнісаж та зміни складу системи газ-шлак-метал. Утворення гарнісажу на поверхні злитку ЕШП є найбільшою статтею витрат, яка може бути компенсована додаванням порцій свіжого шлаку в процесі плавки.

Для того, щоб кількісно оцінити вплив витрат шлаку на параметри процесу і хімічний склад злитка розрахували кількість шлаку, що витрачається на утворення гарнісажу за умови, що він є рівномірним по всій висоті злитка, а його товщина може становити 1, 3 та 5 мм (рис. 1). Розрахунки були виконані стосовно до злитку діаметром 1550 мм, довжиною 3000 мм (маса 44500 кг). Початкову масу шлаку прийняли 1128 кг виходячи з висоти шлакової ванни 230 мм.

Збільшення товщини гарнісажу призводить до більших витрат маси шлакової ванни, які для випадку утворення гарнісажу товщиною 1 мм складають близько 40 кг, 3 — до 115, 5 — до 190, а 10 — 380. Відповідно до зменшення кількості шлаку відбувається і зменшення висоти шлакової ванни, що сягає майже 80 мм при найтовщому гарнісажі.

Така втрата висоти шлакової ванни безумовно буде відчутною і призведе до зміни електричного режиму процесу. Проте для початку оцінимо зміни, які відбудуться в системі взаємодії шлак-метал в атмосфері інертного газу.

Зміни в системі газ-шлак-метал. Були проведені фізико-хімічні розрахунки системи із викори-



Рис. 1. Витрати шлаку на утворення гарнісажу різної товщини, мм: I - 1; 2 - 3; 3 - 5; 4 - 10 та кількість переплавленого металу (5) в залежності від часу плавки (*a*), а також відповідне зменшення висоти шлакової ванни ( $\Delta h_{\text{шл.в.}}$ ), мм: I - 1; 2 - 3; 3 - 5; 4 - 10 ( $\delta$ )

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017

Таблиця 1. Хімічний склад сталі AISI 316L за стандартом ASTMA 240, мас. %								
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо	Fe
≤0,03	≤0,75	≤2,0	≤0,045	≤0,030	1618	1014	23	≥64

Таблиця 2. Хімічний склад шлаків, мас. %								
Шлак	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO			
АНФ-39	2935	3036	2732	13	24			
АНФ-28	4149	≤5	2632	2024	$\leq 6$			

станням сталі 316L (табл. 1) та шлаків АНФ-39, АНФ-28 (табл. 2). Спрогнозовано характер зміни компонентного складу системи з врахуванням витрат на гарнісаж товщиною 1, 3, 5 мм та у випадку з компенсацією шлаку. Витрати шлаку на гарнісаж 10 мм не розраховували, оскільки така товщина призводить до значних змін умов тепловідводу та уповільнює затверднення злитку і, як правило, не реалізується при ЕШП.

Проведено аналіз рівноважного складу компонентів шлакової ванни (рис. 2, 3), ванни металу та газової фази при температурі 1600 °С із компенсацією витрат шлаку на гарнісаж. Результати розрахунків показали, що відбувається певна зміна компонентного складу обох шлаків АНФ-39 та АНФ-28. У випадку із шлаком АНФ-39 відбувається зменшення вмісту  $Al_2O_3$  на 2 %, в результаті чого спостерігається накопичення в металі алюмінію до 0,01 % та його випаровування у вигляді AlF до 0,04 % і відповідне зменшення вмісту CaF<sub>2</sub> на 0,5 %. В результаті процесу десульфурації зменшується вміст CaO на 2,2 % і відбувається накопичення в шлаку сполуки CaS у кількості 2,24 % до кінця плавки. Також відбувається підвищення вмісту SiO<sub>2</sub> на 1,4 % вище вихідного значення і відповідне зменшення і відповідне зменшення кремнію в металі на 0,02 %.



Рис. 2. Рівноважний вміст основних компонентів шлакової ванни:  $I - \text{SiO}_2$ ; 2 - CaO;  $3 - \text{CaF}_2(a)$ ; 1 - CaS; 2 - MgO;  $3 - \text{SiO}_2(\delta)$  при температурі 1600 °C при переплаві сталі 316L із використанням шлаку АНФ-39 та із компенсацією шлаку витрат на гарнісаж



Рис. 3. Рівноважний вміст основних компонентів шлакової ванни: 1 - CaO;  $2 - \text{CaF}_2$ ;  $3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (*a*); 1 - CaS;  $2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $3 - \text{MgO}(\delta)$  при температурі 1600 °C при переплаві сталі 316L із використанням шлаку АНФ-28 та із компенсацією шлаку витрат на гарнісаж

Таблиця З. Рівно плавки (1800 хв.), ма	оважний ас. %	вміст к	омпонен	тів ванн	и металу	у із комп	енсацієн	о витрат	тна утвој	рення га	рнісажу	в кінці
Компоненти	С	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	Мо	Fe <sub>3</sub> P	Fe <sub>3</sub> C	Cr <sub>4</sub> C	Р	S
Початковий вміст	0,03	17,0	65,7	2,0	12,0	0,7	2,5	-	-	-	0,04	0,03
Після використання:												
АНФ-39	0,01	16,7	65,5	1,99	12,0	0,68	2,5	0,26	0,05	0,34	0	0
АНФ-28	0,01	16,7	65,5	1,98	12,0	0,69	2,5	0,26	0,05	0,34	0	0

Таблиця 4. Рівноважний вміст компонентів газової фази із компенсацією витрат на утворення гарнісажу в кінці плавки (1800 хв.), мас. %

Компоненти	Ar(g)	CO(g)	Fe(g)	Mn(g)	Mg(g)	Cr(g)	AlF(g)
Після використання:							
АНФ-39	99,7	0,02	0,01	0,14	0,05	0,01	0,03
АНФ-28	99,8	0,05	0,01	0,14	0,02	0,01	0,01

Для того, щоб запобігти відновленню алюмінію в металі, в склад шлаку вводять оксид кремнію у кількості більше 5 %, бо при менших кількостях відбувається перехід алюмінію в метал, як показано в розрахунках із шлаком АНФ-39. У випадку із використанням шлаку АНФ-28, що містить 20...24 % SiO<sub>2</sub> та до 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не відбулося накопичення алюмінію в металі (табл. 3). Рівноважний вміст SiO<sub>2</sub> збільшився на 0,3 %, а у ванні металу відбулося зменшення на 0,01 % від заданого. Десульфуруюча здатність шлаку АНФ-28 дещо нижча, ніж АНФ-39. Рівноважний вміст сульфіду сірки склав 1,9 %, відповідно відбулося зниження вмісту CaO з 27 до 25 %.

Розрахунки рівноважного складу ванни металу показали можливість утворення і таких сполук як  $Fe_3P - 0.26$  %,  $Fe_3C - 0.05$  %,  $Cr_4C - 0.34$  %, MoC - 0.01 %, вміст яких був однаковий в обох розрахунках. В таблиці 3 наведений рівноважний склад металевої ванни в кінці переплаву (1800 хв.) при використанні шлаків АНФ-39 та АНФ-28.

В табл. 4 показаний рівноважний вміст газової фази, що утворилася під шлаками АНФ-39 та АНФ-28 в кінці переплаву (1800 хв.), при компенсації витрат на гарнісаж. Відбулося випаровування Mg до 0,05 % (АНФ-39), 0,02 % (АНФ-28), відповідне зниження вмісту MgO в шлаковій фазі склало близько 0,05 % в обох випадках (рис. 3, 4). Виявлено випаровування CO: 0,02 % у випадку шлаку АНФ-39, 0,05 % — АНФ-28. Вміст в газовій фазі AIF при використанні шлаку АНФ-39 менший (до 0,01 %) ніж при АНФ-28, що пов'язано із нижчим вмістом глинозему в складі першого. Також відбулося незначне випаровування хрому до 0,01 % у випадку обох шлаків.

Фізико-хімічні розрахунки системи газ-шлакметал не показали суттєвої відмінності при компенсації витрат на гарнісаж товщиною 1, 3, 5 мм в ході переплаву у порівнянні із розрахунками без додавання шлаку (табл. 5).

Отримані результати показують, що зменшення маси шлаку на утворення гарнісажу навіть до 17 % не спричиняє суттєвих змін компонентно-

Таблиця 5. Рівноважний вміст компонентів шлакової ванни з врахуванням витрат на утворення гарнісажу товщиною 1, 3, 5 мм в кінці плавки (1800 хв.), мас. %

Компон	енти	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaS	FeO	MnO
Початковий вм	іст АНФ-39	32,0	31,0	30,0	3,0	4,0	-	_	-
Після викор	истання:								
	1 мм	31,5	29,8	27,8	4,44	3,94	2,30	0,01	0,20
АНФ-39	3 мм	31,5	29,8	27,6	4,53	3,94	2,44	0,01	0,20
	5 мм	31,5	29,7	27,5	4,63	3,93	2,60	0,01	0,20
Початковий вм	іст АНФ-28	3,0	45,0	27,0	22,0	3,0	-	-	_
Після викор	истання:								
	1 мм	2,89	44,3	25,1	22,3	2,95	1,96	0,03	0,45
АНФ-28	3 мм	2,88	44,3	25,0	22,4	2,95	2,06	0,03	0,45
	5 мм	2,87	44,3	24,9	22,4	2,95	2,17	0,03	0,45

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017



Рис. 4. Зміна струму *I* (суцільні лінії) та потужності *P* (пунктирна лінія) для гарнісажу 1, 3, 5 мм протягом плавки із шлаком АНФ-39 (*a*) та АНФ-28 (*б*)



Рис. 5. Зміна струму I (пунктирні лінії) та напруги V (суцільні лінії) для гарнісажу 1, 3, 5 мм протягом плавки із шлаком АНФ-39 при постійній потужності 1550 кВА

го складу шлаку, що пов'язано з використанням інертної атмосфери, що захищає. Зміни компонентного складу металу відбуваються в рамках вимог щодо складу сталі 316L.

Встановлено, що лише додавання свіжого шлаку замість витраченого на утворення гарнісажу не достатньо, щоб компенсувати зміну компонентного складу системи, а зміна кількості та якості шлаку в ході переплаву залежить не лише від витрат на утворення гарнісажу.

Оцінка електричних параметрів плавки. При електрошлаковому переплаві шлак має певні значення опору та є провідником електричного струму, в результаті чого відбувається утворення тепла, що плавить електрод. Очевидно, що зі зменшенням висоти шлакової ванни, буде зменшуватися відстань між електродом та металевою ванною (при постійній глибині занурення електроду), що призведе до зменшення опору у ланцюзі і до зміни електричних параметрів переплаву.

Відповідно до витрат шлаку на гарнісаж товщиною 1, 3 та 5 мм і зменшення висоти шару шлакової ванни (рис. 1) проведено розрахунки електричних параметрів плавки за умови незмінної напруги джерела живлення. На рис. 5 показана зміна струму та потужності на шлаковій ванні в залежності від часу виплавки та витрат шлаку на утворення гарнісажу. При розрахунках для шлаку АНФ-39 напруга на шлаковій ванні становила 36 В, а при АНФ-28 — 28 В. Ці значення забезпечують початкову потужність у шлаковій ванні на рівні 1550 кВт (електропровідність шлаку АНФ-39 — 205 1/Ом<sup>•</sup>м, АНФ-28 — 350 1/Ом<sup>•</sup>м).

Бачимо, що при зменшенні висоти шлакової ванни відбувається збільшення струму та потужності у шлаковій ванні. При витратах на гарнісаж товщиною 1 мм, значення I та P підвищується до завершення плавки на 3,5 %, 3 мм — 11 %, а 5 мм — більше ніж на 20 %.

Таким чином витрати шлаку на гарнісаж і відповідне зменшення висоти шлакової ванни призводять до підвищення витрат електроенергії.

На рис. 5 показана зміна струму та напруги на шлаковій ванні для висоти шлакової ванни, що відповідає витратам на утворення гарнісажу 1, 3 та 5 мм.

При стабільній потужності на шлаковій ванні і зменшенні висоти шлакової ванни відбувається перерозподіл співвідношення напруга/струм в бік підвищення струму і зниження напруги. При стабільній потужності на шлаковій ванні і зменшенні її висоти підвищується питома потужність на одиницю об'єму шлаку, а отже і продуктивність процесу і тому збільшення витрат електроенергії не відбувається (якщо розглядати систему без врахування реального опору ланцюга від джерела струму до електроду та піддону). Якщо розглядати реальну систему то втрати електроенергії в елементах струмовідводу збільшаться, а отже підвищаться сумарні витрати електроенергії.

Також варто зазначити, що при зменшенні глибини шлакової ванни відбувається збільшення глибини ванни металу. Це пов'язано із підвищенням питомої потужності на одиницю об'єму шлаку. В результаті збільшується швидкість плавки, що робить металеву ванну глибшою. Це призводить до порушень умов кристалізації злитку і виникає ймовірність отримання його із незадовільною структурою.

### Висновки

Отримані результати показують, що зменшення маси шлаку на утворення гарнісажу, навіть до 17 % не спричиняють суттєвих змін компонентного складу шлаку, зважаючи на інертну атмосферу газу. Зміни компонентного складу металу відбуваються в рамках вимог щодо складу сталі 316L.

Додавання шлаку, витраченого на утворення гарнісажу, не достатнє для компенсації зміни компонентного складу шлакової ванни і системи в цілому, оскільки зміни викликані ще й реакціями взаємодії елементів та їх випаровуванням.

Зі зменшенням висоти шлакової ванни відбувається перерозподіл між напругою та струмом, щоб зберегти потужність на шлаковій ванні. Тож, підвищується питома потужність на одиницю об'єму шлаку, а отже і продуктивність. Сумарні витрати електроенергії в реальній печі ЕШП збільшуються за рахунок втрати електроенергії в елементах токопідводу.

#### Список літератури

- 1. Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Шевцов В. Л. (1986) *Металлургия электрошлакового процесса*. Киев, Наукова думка.
- Швердтфегер К., Кляйнн К. (1975) Скорость улетучивания фтора из фторсодержащих жидких шлаков. Электрошлаковый переплав. Б. И. Медовар (ред.). Киев, Наукова думка, 3, 101–110.
- Roshin V. E., Malkov N. V., Gainullin A. A. et al. (1984) The kinetic of evaporation CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> melts with rare-earth metals additions. *Proceedings of RAS. Metals.*, 3, 56–61.
- Клещенак Г. И. (2016) Новые экологически чистые материалы для электрошлаковой переработки металлоотходов на основе меди. http://www.znk.by/arhiv/04\_05/27.html.
- 5. Jhao J.-X., Chen Y.-M., LI X.-M. et al. (2011) Electroslag Remelting Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*, **18**, 10, 53–28.
- Shi C., Cho J., Zheng D. et al. (2016) Fluoride evaporation and crystallization behavior of CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub>) slag for electroslag remelting of Ti-containing steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy ang Materials*, 23, 6, 627–636.
- 7. http://www.science.gov (United States) Busch J. D. (2017) Flux entrapment and Titanium Nitride defects during electroslag remelting.
- Wang X., LI Y., Yan C. et al. (2012) The physical properties of CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag system for ESR of 12Cr. *Special Issue, Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, CD.
- 9. Zhao J., Ling H., Zhan Zh et al. (2012) Mechanism of slag chemical composition change in ESR process. *Ibid*.
- Guo M. (2013) Mechanisms of calcium oxide dissolution in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-based slags. *Proceedings of the*

International Symposiun on Liquid Metal Processing & Casting (LMPC13), pp. 101–107.

- Arh B., Podgornik B., Burja J. (2016) Electroslag remelting: a process overview. *Materials and technology*, 971–978.
- Мадоно О. (1975) О производстве сверхкрупных слитков методом ЭШП. Электрошлаковый переплав. Б. И. Медовар (ред.). Киев, Наукова думка, 3, сс. 303–308.
- http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/ pages/publikationen/raedwitz\_emc201\_id\_3459.pdf. Radwitz S., Morscheiser J., Friedrich B. (2013) Parameters Determining Solidification Structure and Process Efficiency of ESR Superalloys. *Proceedings of European Metallurgical Conference (EMC 2013)*, pp. 1–6.
- Стовпченко Г. П., Лісова Л. О., Медовар Л. Б. та ін. (2016) Розробка шлаку електрошлакового переплаву, схильного до саморозпаду. Современная электрометаллургия, 3, 3–8.
- Медовар Б. И., Шевцов В. Л., Мартын В. М. и др. (1988) Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла.
   Б. Е. Патон (ред.). Киев, Наукова думка.
- Chang L. Z. 3 et al. (2014) Study on mechanism of oxygen increase and countermeasure to control oxygen content during electroslag remelting process. *Ironmaking and Steelmaking*, 41, 3, 182–186.
- Жеребцов С. Н., Радченко В. Г. (2003) Электрошлаковый переплав стали марок 20К и 22К. Ползуновский альманах, 4, 176–177.

### References

- Medovar B. I., Tsykulenko A. K., Shevtsov V. L. (1986) Metallurgiya elektroshlakovogo protsessa. Kiev, Naukova dumka. [in Russian].
- Shverdtfeger K., Klyaynn K. (1975) Skorost uletuchivaniya ftora iz ftorsoderzhashchikh zhidkikh shlakov. *Elektroshlakovy pereplav*. B. I. Medovar (red.). Kiev, Naukova dumka, 3, 101– 110. [in Russian].
- 3. Roshin V. E., Malkov N. V., Gainullin A. A. et al. (1984) The kinetic of evaporation CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> melts with rare-earth metals additions. *Proceedings of RAS. Metals.*, **3**, 56–61.
- Kleshchenak G. I. (2016) Novye ekologicheski chistye materialy dlya elektroshlakovoy pererabotki metallootkhodov na osnove medi. http://www.znk.by/arhiv/04\_05/27.html. [in Russian].
- 5. Jhao J.-X., Chen Y.-M., LI X.-M. et al. (2011) Electroslag Remelting Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*, **18**, 10, 53–28.
- Shi C., Cho J., Zheng D. et al. (2016) Fluoride evaporation and crystallization behavior of CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub>) slag for electroslag remelting of Ti-containing steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy ang Materials*, 23, 6, 627–636.
- 7. http://www.science.gov (United States) Busch J. D. (2017) *Flux entrapment and Titanium Nitride defects during electroslag remelting.*
- 8. Wang X., LI Y., Yan C. et al. (2012) The physical properties of CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag system for ESR of 12Cr. *Special Issue Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, CD.
- 9. Zhao J., Ling H., Zhan Zh et al. (2012) Mechanism of slag chemical composition change in ESR process. *Ibid*.
- Guo M. (2013) Mechanisms of calcium oxide dissolution in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-based slags. *Proceidings of the International Symposiun on Liquid Metal Processing & Casting (LMPC13)*, pp. 101–107.
- Arh B., Podgornik B., Burja J. (2016) Electroslag remelting: a process overview. *Materials and technology*, 971–978.

- Madono O. (1975) O proizvodstve sverkhkrupnykh slitkov metodom ESR. *Elektroshlakovy pereplav*. B. I. Medovar (red.). Kiev, Naukova dumka, 3, ss. 303–308. [in Russian].
- http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/ pages/publikationen/raedwitz\_emc201\_id\_3459.pdf. Radwitz S., Morscheiser J., Friedrich B. (2013) Parameters determining Solidification Structure and Process Efficiency of ESR Superalloys. *Proceedings of European Metallurgical Conference (EMC 2013)*, pp. 1–6.
- Stovpchenko G. P., Lisova L. O., Medovar L. B. et al. (2016) Development of electroslag remelting slag, tended to

autodecomposition. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **3**, 3–8. [in Ukrainian].

- Medovar B. I., Shevtsov V. L., Martyn V. M. i dr. (1988) Elektroshlakovaya tigelnaya plavka i razlivka metalla. B. E. Paton (red.). Kiev, Naukova dumka. [in Russian].
- Chang L. Z. 3 et al. (2014) Study on mechanism of oxygen increase and countermeasure to control oxygen content during electroslag remelting process. *Ironmaking and Steelmaking*, 41, 3, 182–186.
- Zherebtsov S. N., Radchenko V. G. (2003) Elektroshlakovy pereplav stali marok 20K i 22K. *Polzunovsky almanakh*, 4, 176–177. [in Russian].

# ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ШЛАКА ПРИ ЭШП НА СОСТАВ МЕТАЛЛА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Л. А. Лисова<sup>1</sup>, А. П. Стовпченко<sup>1,2</sup>, Л. Б.Медовар<sup>1,2</sup>, В. Л. Петренко<sup>1,2</sup>

<sup>1,2</sup>Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03068, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Инжиниринговая компания «Элмет-Ролл».

A. c. 259, 03150, г. Киев. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Описаны возможные пути расхода шлака при электрошлаковом переплаве. Оценено количество потерь на образование гарнисажа разной толщины (1, 3, 5, 10 мм) при переплаве крупногабаритного слитка с использованием шлаков АНФ-39 и АНФ-28. Рассмотрены изменения компонентного состава системы газ-шлак-металл, которые вызваны уменьшением массы шлака на образование гарнисажа и в случае компенсации этих потерь. Исследовано влияние изменения количества шлака на технологические параметры плавки ЭШП. Библиогр. 17, табл. 5, ил. 5.

**Ключевые слова:** электрошлаковый переплав; шлаковый гарнісаж; потери шлака; свойства шлака; система газ-шлак-металл

EFFECT OF SLAG CONSUMPTION IN ESR ON METAL COMPOSITION AND PROCESS TECHNOLOGICAL PARAMETERS L.A. Lisova<sup>1</sup>, A.P. Stovpchenko<sup>1,2</sup>, L.B. Medovar<sup>1,2</sup>, V.L. Petrenko<sup>1,2</sup> <sup>1,2</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU. 11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua <sup>2</sup>Engineering Company «ELMET-Roll» A. C. 259, 03150, Kiev. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

The paper describes the possible slag losses in electroslag remelting. The amount of losses for skull formation of different thickness (1, 3, 5, 10 mm) was evaluated in remelting of large-sized ingot using slags ANF-39 and ANF-28. Changes in component composition of gas-slag-metal system, which were caused by decrease in slag mass for skull formation and in case of compensation of these losses, are considered. The effect of changes in slag amount on technological parameters of melting was investigated. Ref. 17, Tables 5, Figures 5.

**Key words:** electroslag remelting; slag skull; slag losses, slag properties; gas-slag-metal system

### Надійшла 16.05.2017

# ММК им. ИЛЬИЧА РАСШИРЯЕТ СОРТАМЕНТ ПРОДУКЦИИ



Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича (ММК им. Ильича, Украина) освоил производство оцинкованного рулонного проката толщиной 2 мм.

Новинку выпустил цех холодной прокатки. Опытная партия в 50 т уже отправлена украинскому заказчику.

Раныше комбинат не мог выпускать холоднокатаные оцинкованные рулоны толщиной 2 мм, поскольку этого не позволяли технические характеристики сварочного оборудования АГНЦ 2-У, однако специалисты предприятия все же смогли найти оптимальное техническое решение.

ММК им. Ильича готов к промышленному производству этого вида проката и ждет от заказчиков отзывов по поводу качества отправленной им продукции. После получения положительного ответа комбинат сможет предлагать оцинкованный прокат толщиной 2 мм не только украинским, но и зарубежным партнерам.

http://korrespondent.net/business

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА Т120, ПОЛУЧЕННОГО СПОСОБОМ ЭЛП ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

# С. В. Ахонин<sup>1</sup>, В. Ю. Белоус<sup>1</sup>, А. Ю. Северин<sup>1</sup>, В. А. Березос<sup>1</sup>, А. Н. Пикулин<sup>1</sup>, А. Г. Ерохин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua <sup>2</sup>ГП «НПЦ «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины». 03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: titan.paton@gmail.com

Определены технологические режимы проведения термодеформационной обработки слитков электронно-лучевой плавки нового сплава T120. Проведены работы по получению экспериментальной серии деформированных заготовок из слитков диаметром 150 мм нового высокопрочного сплава. После проведенной деформационной обработки исследована микроструктура сплава T120. Определено, что структура титанового сплава T120, полученного способом ЭЛП, после прокатки состоит из равноосных полиэдрических первичных β-зерен, а внутризеренная структура представлена  $\alpha$ - и β-фазами, причем  $\alpha$ -фаза имеет пластинчатую морфологию. Установлено, что при проведении деформационной обработки на поверхности листов образуется окисный, а под ним приповерхностный альфированный слой толщиной до 0,5 мм. Исследовано влияние термической обработки деформированных полуфабрикатов на структуру и свойства металла и установлены режимы, которые обеспечивают оптимальное сочетание прочности и пластичности для сплава T120. Для достижения максимальной пластичности заготовки сплава T120 целесообразно подвергать отжигу при температуре 900 °C, в результате чего в металле формируется внутризеренная ( $\alpha + \beta$ )-структура с толщиной  $\alpha$ -пластин 1,0...1,5 мкм. При этом значение ударной вязкости составляет *KCV* = 12...14 Дж/см<sup>2</sup> при относительном удлинении  $\delta_{z}$  = 12 %. Библиогр. 9, табл. 2, ил. 5.

**Ключевые слова:** электронно-лучевая плавка; титановый сплав; деформационная обработка; термическая обработка; структура; свойства

Необходимость применения в различных областях техники высокопрочных материалов, которые обеспечивают полный комплекс механических и эксплуатационных свойств и при этом хорошо свариваются [1–3], привела к тому, что в Институте электросварки им. Е. О. Патона разработан новый высокопрочный сложнолегированный (α+β)-титановый сплав T120 на основе 8-ми компонентной системы легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr [4, 5].

Для измельчения исходной литой структуры за счет процессов рекристаллизации, улучшения химической однородности материала, а также для устранения дефектов, возникающих при металлургическом производстве литых слитков, используют традиционные методы обработки давлением — ковку, прокатку, экструзию [6]. Применение прокатки позволяет получать листы, которые можно сваривать в различные элементы конструкций.

В качестве исходных заготовок использовали полученные способом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) слитки сплава T120 диаметром 150 мм (рис. 1) [7]. Химический состав полученных слитков приведен в табл. 1.

Механически обработанные слитки подвергали горячей деформационной обработке на реверсивном прокатном ДУО-стане Skoda 355/500, основные технические характеристики которого следующие:

размеры валков:	
диаметр (*нижний), мкм	355(*330)
длина, мм	500
максимальное межвалковое расстояние $h_{_{\text{макс}}}$ , мм	150

Таблица 1. Химический состав сплава Т120, мас. %										
Сплав	Al	V	Мо	Nb	Cr	Fe	Zr	Ti		
Т120 (патент)	4,55,5	1,52,5	2,53,5	3,54,5	0,71,5	0,71,2	2,33,0	Основа		
T120 (слиток)	5,4	1,9	2,8	3,9	0,8	0,85	2,5	Основа		

© С. В. АХОНИН, В. Ю. БЕЛОУС, А. Ю. СЕВЕРИН, В. А. БЕРЕЗОС, А. Н. ПИКУЛИН, А. Г. ЕРОХИН, 2017

#### ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017 -



Рис. 1. Исходные заготовки диаметром 145 мм сплава Т120 (*a*), процесс их деформации в поперечном (*б*) и продольном (*в*) направлениях

минимальное межвалковое расстояние $h_{_{\rm MHH}}$ , мм	5
скорость прокатки V, м/с0,7	5
давление при прокатке <i>Р</i> <sub>макс</sub> , т 12	0
мощность главного двигателя N, кВт 16	0
максимальное число реверсирования, раз в час 24	0

Стан предназначен для экспериментальной прокатки полос шириной до 400 мм, при этом минимальная толщина прокатанной заготовки может составлять 5 мм. Нагрев заготовок осуществляли в электропечах мощностью от 50 до 70 кВт.

Деформационную обработку заготовок из сплава Т120 проводили по следующему технологическому режиму:

нагрев заготовок в печи до температуры 1050 °C без применения защитной атмосферы и защитных покрытий, выдержка 1 ч;

прокатка заготовок поперек оси слитков размерами со 145 до 200 мм (рис. 1, *a*). Деформация заготовок за один проход — 4...5 мм. Температура прокатки не менее 850 °С. При достижении размера примерно 200 мм заготовки поворачивали на 90° (рис. 1,  $\delta$ ) и производили докатку с промежуточными подогревами до достижения степени деформации около 60 %;

нагрев заготовок в печи до температуры 960 °С, выдержка 0,5 ч;

«чистовая» докатка заготовок до толщин 8, 10, 13, 15 мм. Деформация заготовок за один проход — 2...3 мм;

рихтовка на гидравлическом прессе с целью устранения прогибов.

Остывание заготовок осуществляли на воздухе до температуры окружающей среды.

В ходе работы получена партия пластин из сплава титана T120 (рис. 2, *a*). Порезку в готовый размер производили на строгальном станке. Выход готовых пластин после проведенной деформационной обработки составил около 70 % (рис. 2,  $\sigma$ , *в*).

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа NEOPHOT-30, оснащенного цифровой фотокамерой, на поперечных и продольных микрошлифах, вырезанных из деформированных заготовок. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-840 определяли размер и состав структурных составляющих. Микротвердость измеряли на приборе М-400 фирмы «LECO» при нагрузке 100 г.

Проведенные исследования микроструктур титанового сплава Т120 показали, что после прокатки при температурах соответствующих обла-



Рис. 2. Экспериментальная партия пластин из сплава T120 (*a*), готовые пластины размерами, мм: 250×300×15 (б), 150×250×8 и 150×300×10 (*в*)



Рис. 3. Микроструктура сплава Т120 после горячей деформационной обработки: а-в (см. в тексте)

сти существования  $\beta$ -фазы структура состоит из равноосных полиэдрических первичных  $\beta$ -зерен размером 200...360 мкм (рис. 3, *a*). Внутризеренная структура представлена  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, причем  $\alpha$ -фаза имеет пластинчатую морфологию с толщиной пластин около 0,5 мкм (рис. 3,  $\delta$ ). Микроструктура деформированных заготовок титанового сплава T120 имеет удовлетворительную однородность по сечению, однако в структуре встречаются участки с нераспавшейся  $\beta$ -фазой т. н. « $\beta$ -пятна» (рис. 3, *в*). Твердость по сечению образца составляет от 4750 до 5170 МПа.

Проведенные исследования приповерхностной зоны деформированного материала показали, что на поверхности металла образовывается окисный слой толщиной до 50 мкм. Этот слой появляется при нагреве до высоких температур металла в печи без применения защитной атмосферы. Окисный слой достаточно «рыхлый», в нем наблюдаются трещины (рис. 4, а) и сколы (рис. 4, б). Он не препятствует насыщению приповерхностных слоев металла кислородом, вплоть до образования альфированного слоя в виде крупных пластин αфазы, растущих от поверхности вглубь металла. Приповерхностный слой толщиной до 500 мкм состоит из вытянутых в направлении проката β-зерен, между которыми расположены мелкие равноосные зерна размером около 300 мкм (рис. 4, в, г). Преобладание а-фазы в металле приповерхностной области, очевидно, связано с повышенным содержанием кислорода, являющегося стабилизатором α-фазы. О существовании газонасыщенного слоя свидетельствует и повышенная твердость металла приповерхностной области.

Таким образом, проведенные исследования структуры прокатанного металла сложнолеги-



Рис. 4. Микроструктура приповерхностных слоев титанового сплава T120 после прокатки: *а*-*г* (см. в тексте) **ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017** 



Рис. 5. Микроструктура сплава T120 после отжига при температурах, °C: 800 (a), 850 (б, в) и 900 (c) в течение 1 ч

рованного титанового сплава T120, полученного методом ЭЛП, показывают, что величина зерна в средних слоях прокатанной заготовки составляет 200...350 мкм. Установлено, что для уменьшения толщины окисленного слоя деформированных заготовок титанового сплава T120 необходимо минимизировать время нахождения их в печи при промежуточных подогревах и по возможности использовать специальные защитные обмазки, а при подготовке деформированных полуфабрикатов для последующих технологических операций, например под сварку, удалять поверхностный слой на глубину не менее 0,5 мм.

Для стабилизации структуры и снятия остаточных напряжений после прокатки образцы подвергали отжигу при различных температурах, °C: 800, 850 и 900.

Микроструктура деформированного сплава T120 после вакуумного отжига при температуре 800 °С в течение 1 ч показана на рис. 5, *а*. После такого отжига большинство границ первичных  $\beta$ -зерен имеют  $\alpha$ -оторочку и структура является неоднородной в пределах одного зерна из-за наличия « $\beta$ -пятен». Структура при такой температуре отжига остается достаточно дисперсной. После отжига при температуре 850 °С пластины  $\alpha$ -фазы имеют толщину 0,5...0,6 мкм (рис. 5,  $\delta$ ). На некоторых границах зерен наблюдается  $\alpha$ -оторочка, структура также неоднородна из-за неодинаковой

степени распада β-фазы в разных зернах (рис. 5, *в*). Микроструктура сплава Т120 после отжига при температуре 900 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе показана на рис. 5, г. После применения такого отжига размер первичных β-зерен остается таким же, как и до отжига (около 200 мкм). На границах образуется утолщенная α-оторочка шириной 2...4 мкм, «β-пятна» не обнаружены. Отличием структуры сплава Т120 после отжига при температуре 900 °С от структуры сплава после отжига при более низкой температуре является существенное увеличение размера внутризеренной структуры. Так, в результате коагуляции толщина пластин α-фазы достигла величины 1,0...1,5 мкм. Такие структурные изменения оказывают положительное влияние на некоторые механические свойства сплава [8, 9].

Основными показателями механических свойств, которые характеризуют титановые сплавы являются: предел прочности ( $\sigma_{\rm B}$ , МПа), предел текучести ( $\sigma_{\rm p}$ , МПа), относительное удлинение ( $\delta$ , %), относительное сужение ( $\psi$ , %) и ударная вязкость (*KCV*, Дж/см<sup>2</sup>). Механические свойства определяли при комнактной температуре на образцах, которые вырезали из металла как после деформационной обработки, так и после соответствующей термической обработки. Механические свойства сложнолегированного титанового сплава T120 после проведенных обработок приведены в табл. 2.

пластичности и ударной вязкости. Для увеличе-
ния ударной вязкости и повышения пластических

Таблица 2. Механические свойства деформирован-

σ\_,

МΠа

1198

1262

1089

1124

заданный уровень прочности (σ ≥ 1200 MПа) пла-

стин деформированного титанового сплава Т120

обеспечивает отжиг при температуре 850 °С в те-

чение 1 ч при удовлетворительных показателях

Анализ полученных данных показывает, что

δ,%

1,7

2,7

10,0

13.3

ψ, %

11.8

12,9

18,5

19.0

KCV.

Дж/см<sup>2</sup>

5,0

6,7

9,0

13.5

ного титанового сплава Т120

σ,

МΠа

1285

1318

1215

1186

Вил

термообработки

Прокатка

Отжиг

800 °С, 1 ч

850 °С, 1 ч

900 °С, 1 ч

свойств деформированных пластин сплава T120 можно рекомендовать их отжиг при температуре 900 °C.

# Выводы

 Установлено, что при проведении деформационной обработки слитков высокопрочного сложнолегированного (α + β)-титанового сплава T120 на поверхности листов образуется окисный слой толщиной до 50 мкм, а под ним — приповерхностный альфированный слой толщиной до 500 мкм. Для уменьшения толщины этих слоев рекомендуется применение специальных обмазок и снижение времени нахождения заготовки в печи при промежуточных нагревах.

2. Определено, что структура ( $\alpha + \beta$ )-титанового сплава T120, полученного способом ЭЛП, после прокатки состоит из равноосных полиэдрических первичных β-зерен размером 200...350 мкм, а внутризеренная структура представлена  $\alpha$ и β-фазами, причем  $\alpha$ -фаза имеет пластинчатую морфологию с толщиной пластин около 0,5 мкм.

3. Установлено, что лучшее сочетание свойств для деформированного сплава T120 обеспечивает последующий отжиг при температуре 900 °С в течение 1 ч. Применение этого режима обеспечивает равномерную структуру с толщиной пластин α-фазы в структуре металла в пределах 1,0...1,5 мкм и оптимальное соотношение значений прочности, пластичности и ударной вязкости.

# Список литературы

1. Хорев А. И. (2014) Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития. *Технология машиностроения*, **11**, 5–10.

- ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ
- 2. Колачев Б. А., Елисеев Ю. С., Братухин А. Г. и др. (2001) Титановые сплавы в сварных конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике. Москва, Издательство МАИ.
- 3. Liu B., Liu Y. B., Yang X., Liu Y. (2008) TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications. *Mater. Sci. Eng. Pow. Metall.*, 14(2), p.p. 67–73.
- 4. Ахонин С. В., Селин Р. В., Березос В. А. и др. (2016) Разработка нового высокопрочного титанового сплава. Современная электрометаллургия, 4, 22–27.
- 5. Ахонін С. В., Березос В. О., Білоус В. Ю. та ін. (2014) Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАНУ, *Високоміцний титановий сплав*, Україна, Пат. 111002, МПК С22С 14/00 С22В 34/12, № 201406878.
- 6. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. (2009) *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства.* Москва, ВИЛС, МАТИ.
- Ахонин С. В., Пикулин А. Н., Березос В. А. и др. (2017) Электронно-лучевая плавка нового высокопрочного титанового сплава T120. Современная электрометаллургия, 1, 15–21.
- Хорев А. И. (2010) Основные научные и практические направления повышения стабильности механических свойств (α + β)-титановых сплавов высокой и сверхвысокой прочности. Сб. тр. Междунар. конф. «Ті-2010 в СНГ», Екатеринбург. сс. 227–235.
- 9. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.

#### References

- Khorev A. I. (2014) Fundamentalnye i prikladnye raboty po konstruktsionnym titanovym splavam i perspektivnye napravleniya ikh razvitiya. *Tekhnologiya mashinostroyeniya*, 11, 5–10. [in Russian].
- Kolachev B. A., Yeliseyev Yu. S., Bratukhin A. G. i dr. (2001) *Titanovye splavy v svarnykh konstruktsiyakh i proizvodstve aviadvigateley i aviatsionno-kosmicheskoy tekhnike*. Moskva, Izdatelstvo MAI. [in Russian].
- Liu B., Liu Y. B., Yang X., Liu Y. (2008) TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications. *Mater. Sci. Eng. Pow. Metall.*, 14(2), p.p. 67–73.
- 4. Akhonin S. V., Selin R. V., Berezos V. A. et al. (2016) Development of new high-strength titanium alloy. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **4**, 22–27. [in Russian].
- 5. Akhonin S. V., Berezos V. O., Bilous V. Yu. ta in. (2014) Instytut elektrozvariuvannia im. E. O. Patona NANU, *Vysokomitsnyi tytanovyi splav*, Ukraina, Pat. 111002, MPK S22S 14/00 S22V 34/12, № 201406878. [in Ukrainian].
- Ilyin A. A., Kolachev B. A., Polkin I. S. (2009) *Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva*. Moskva, VILS, MATI. [in Russian].
- Akhonin S. V., Pikulin A. N. Berezos V. A. et al. (2017) Electron beam melting of new high-strength titanium alloy T120. Sovremennaya elektrometallurgiya, 1, 15–21. [in Russian].
- 8. Khorev A. I. (2010) Osnovnye nauchnye i prakticheskiye napravleniya povysheniya stabilnosti mekhanicheskikh svoystv ( $\alpha + \beta$ )-titanovykh splavov vysokoy i sverkhvysokoy prochnosti. *Sb. tr. Mezhdunar. konf. «Ti-2010 v SNG»*, Yekaterinburg. ss. 227–235. [in Russian].
- 9. GOST 1497–84. *Metally. Metody ispytany na rastyazheniye.* [in Russian].

### СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВОГО ВИСОКОМІЦНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Т120, ОТРИМАНОГО СПОСОБОМ ЕЛП ПІСЛЯ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ С. В. Ахонін<sup>1</sup>, В. Ю. Бєлоус<sup>1</sup>, А. Ю. Северин<sup>1</sup>, В. О. Березос<sup>1</sup>, О. Н. Пікулін<sup>1</sup>, О. Г. Єрохін<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. 03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua <sup>2</sup>ДП «НПЦ «Титан» ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України». 03028, м. Київ, вул. Ракетна, 26. Е-mail: titan.paton@gmail.com

Визначено технологічні режими проведення термодеформаційної обробки злитків електронно-променевої плавки нового сплаву T120. Проведено роботи по отриманню експериментальної серії деформованих заготовок із злитків діаметром 150 мм нового високоміцного сплаву. Після проведеної деформаційної обробки досліджена мікроструктура сплаву T120. Визначено, що структура титанового сплаву T120, отриманого способом ЕЛП, після прокатки складається з рівноосних поліедріческіх первинних  $\beta$ -зерен, а внутрішньозеренна структура представлена  $\alpha$ - і  $\beta$ -фазами, причому  $\alpha$ -фаза має пластинчасту морфологію. Встановлено, що при проведенні деформаційної обробки на поверхні листів утворюється окисний, а під ним приповерхневий альфований шар товщиною до 0,5 мм. Досліджено вплив термічної обробки деформованих напівфабрикатів на структуру і властивості металу і встановлено режими, які забезпечують оптимальне поєднання міцності і пластичності для сплаву T120. Для досягнення максимальної пластичності заготовки сплаву T120 доцільно піддавати відпалу при температурі 900 ° C, в результаті чого в металі формується внутрішньозеренна ( $\alpha + \beta$ )-структура з товщиною  $\alpha$ -пластин 1,0...1,5 мкм. При цьому значення ударної в'язкості становить *KCV* = 12...14 Дж / см<sup>2</sup> при відносному подовженні  $\delta_{\alpha} = 12 \%$ . Бібліогр. 9, табл. 2, іл. 5.

**Ключові слова:** електронно-променева плавка; титановий сплав; деформаційна обробка; термічна обробка; структура; властивості

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NEW HIGH-STRENGTH TITANIUM ALLOY T120, PRODUCED BY THE METHOD OF EBM AFTER DEFORMATIONAL AND HEAT TREATMENT S.V. Akhonin<sup>1</sup>, V.Yu. Belous<sup>1</sup>, A.Yu. Severin<sup>1</sup>, V.A. Berezos<sup>1</sup>, A.N. Pikulin<sup>1</sup>, A.G. Erokhin<sup>2</sup> <sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua <sup>2</sup>SE «RPC «Titan» of the E.O.Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine». 26, Raketnaya str., Kiev, 03028. E-mail: titan.paton@gmail.com

Technological conditions of thermodeformational treatment of ingots of electron beam melting of the new alloy T120 were determined. The works were carried out for producing experimental series of deformed billets of 150 mm diameter ingots of the new high-strength alloy. After deformational treatment the microstructure of T120 alloy was examined. It was determined that the structure of titanium alloy T120, produced by the EBM, consists of equiaxial polyhedral primary  $\beta$ -grains after rolling, and the intergranular structure is presented by  $\alpha$  and  $\beta$ -phases, moreover, the  $\alpha$ -phase has a laminar morphology. It was found that during deformational treatment an oxide and near-surface alphized layer of up to 0.5 mm thickness under it are formed on the surface of sheets. The effect of heat treatment of deformed semi-products on structure and properties of metal was investigated and conditions, which provide optimum combination of strength and ductility for alloy T120 were established. To attain the maximum ductility, it is rational to subject the T120 alloy billets to annealing at 900 °C, as a result of which the intergranular ( $\alpha + \beta$ )-structure with thickness of  $\alpha$ -lamella of 1.0...1.5 µm is formed. In this case the value of impact strength is *KCV* = 12...14 J/cm<sup>2</sup> at elongation  $\delta_s = 12$  %. Ref. 9, Tables 2, Figures 5.

Key words: electron beam melting; titanium alloy; deformational treatment; heat treatment; structure; properties

Поступила 28.03.2017



https://doi.org/10.15407/sem2017.02.03

# ВЫПЛАВКА СЛИТКОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ті–Nb–Si–Zr СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

# Н. И. Гречанюк<sup>1</sup>, Л. Д. Кулак<sup>1</sup>, Н. Н. Кузьменко<sup>1</sup>, Ю. А. Смашнюк<sup>2</sup>, А. В. Демчишин<sup>1</sup>, А. Э. Фиск<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. 03680, г. Киев-142, ул. Кржижановского, З. E-mail: dir.@ipms.kiev.ua <sup>2</sup>Научно-производственное предприятие «Элтехмаш». 21011, г. Винница, ул. Ватутина, 25. E-mail: vin25ebt@ukr.net

Рассмотрены технологические особенности получения сложнолегированных сплавов системы Ti–Nb–Si–Zr медицинского назначения. Показана возможность формирования слитков сплавов на основе титана в относительно узких диапазонах концентраций легирующих компонентов, мас. %: 11...13 Nb; 0,9...1,1 Si; 1,9...2,2 Zr. Изучены структура, фазовый состав и механические свойства указанных материалов в литом состоянии. Би-блиогр. 4, табл. 2, ил. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевая плавка; медицина; титановый сплав; ниобий; цирконий; кремний

В настоящее время в мире ведутся работы по созданию новых титановых сплавов, пригодных для использования в медицине [1, 2]. Новые титановые славы могут применяться взамен существующих, например, сплава Ti6Al4V, где в качестве легирующих элементов используются ванадий и алюминий. Находясь в человеческом организме в виде различных имплантатов, ионы этих вредных для человека элементов приводят к медленному токсичному отравлению. Одним из перспективных является титановый сплав системы Ti–Nb– Si–Zr, который полностью биосовместимый с человеческим организмом и не содержит вредных элементов [3, 4].

Целью данной работы является отработка технологии получения слитков сплавов системы Ti– Nb–Si–Zr способом электронно-лучевой плавки.

Таблица 1. Химический состав сплавов на основе

титана, мас. %									
Номер сплава	Ti	Nb	Si	Zr					
1	Основа	1113	0,91,1	1,92,2					
2	->>-	1113	0,91,1	3,94,2					
3	->>-	1113	0,91,1	5,96,2					
4	->>-	1113	0,91,1	9,910,2					
5	->>-	1113	0,91,1	14,85,2					
6	->>-	1820	0,91,1	1,92,2					
7	->>-	1820	0,91,1	3,94,2					
8	->>-	1820	0,91,1	5,96,2					
9	->>-	1820	0,91,1	9,910,2					
10	->>-	1820	0,91,1	14,815,2					

Слитки сложнолегированных сплавов на основе титана, химический состав которых приведен в табл. 1, выплавляли в Научно-производственном предприятии «Элтехмаш» на промышленной электронно-лучевой установке УЭ-174, оснащенной четырьмя плоско-лучевыми пушками мощностью 60 кВт каждая.

Схема рабочей камеры установки с камерой пушек, где осуществляли плавку исходных компо-



Рис. 1. Схема рабочей камеры установки УЭ-174: *1* — рабочая камера; *2* — камера пушек; *3* — электронные пушки; *4* — смотровая система; *5* — шихтовая заготовка; *6* — промежуточная емкость; *7* — медный водоохлаждаемый тигель (кристаллизатор); *8* — получаемый слиток; *9* — медный водоохлаждаемый поддон; *10* — теплорассеивающие экраны

© Н. И. ГРЕЧАНЮК, Л. Д. КУЛАК, Н. Н. КУЗЬМЕНКО, Ю. А. СМАШНЮК, А. В. ДЕМЧИШИН, А. Э. ФИСК, 2017



Рис. 2. Схема мест определения химического состава (1-5 – точки измерений)

нентов и формирование слитков диаметром 60 мм и длиной 670...680 мм, приведена на рис. 1.

В качестве исходных материалов использовали листовой титан марки ВТ1-0, штабики ниобия НБШ-1, прутки циркония КТЦ-110, кусковой кремний КР-00. Для обеспечения качественного сплавления компонентов сплавов и однородности химического состава изготавливаемых слитков использовали мелкие (не более 40×40 мм и толщиной 2...7 мм) куски шихтовых материалов. Процентное соотношение шихтовых материалов рассчитывали соответственно необходимого состава сплавов с учетом среднего угара титана около 5 мас. %.

На первом этапе равномерно перемешанную шихту помещали в промежуточную емкость 6, камеру 1 закрывали. После откачки воздуха и достижения необходимого вакуума в камере на уровне 10<sup>-2</sup> Па осуществляли электронно-лучевую плавку исходной шихты в промежуточной емкости. Рабочий ток лучей составлял 2,4 А, ускоряющее напряжение — 18 кВ. При этом для ускорения процесса использовали сразу две пушки. Две прямоугольные развертки обеспечивали проплавление шихтовой заготовки на глубину 40...60 мм. После завершения плавки и разгерметизации камеры полученную прямоугольную заготовку 5 извлекали из промежуточной емкости, переворачивали на 180° и помещали в лоток механизма боковой подачи заготовок под плавку. Заготовку повторно сплавляли в промежуточную емкость. Одной из пушек осуществляли оплавление торца заготовки (ток

Таблица 2. Химический состав по длине типичного слитка, мас. %									
Сплав	Точка измерения	Ti	Nb	Si	Zr				
	1	Основа	12,67	1,02	2,19				
	2	->>-	12,45	1,00	2,04				
1	3	->>-	11,94	0,98	2,24				
	4	->>-	12,11	1,09	2,14				
	5	->>-	12,44	1,08	2,02				
	1	->>-	20,30	1,06	1,82				
	2	->>-	20,04	1,00	1,98				
2	3	->>-	19,65	0,90	1,92				
	4	->>-	19,34	0,92	2,00				
	5	->>-	18,88	0,96	2,05				

луча 1,2 А), другой поддерживали прямоугольную развертку луча по периметру промежуточной емкости (ток луча 2,8 А), куда поступал жидкий металл. Глубина жидкой ванны при кристаллизации металла в промежуточной емкости не превышала 5...7 мм с целью минимизации ликвации элементов сплава по массе (деление по плотности). Полученное необходимое количество заготовок-слябов 5 после двойного электронно-лучевого переплава помещали в лоток механизма подачи заготовок. Заготовки сплавляли по технологической схеме, применяемой при втором электронно-лучевом переплаве с тем лишь отличием, что жидкий металл с поверхности полностью сформированного сляба сливали в медный водоохлаждаемый тигель 7. Получаемый слиток 8 формировали на медном водоохлаждаемом поддоне 9 и вытягивали вниз с помощью механизма формирования и вытягивания слитка. Поверхность слитка постоянно поддерживали в жидком состоянии (ток луча 0,9...1,1 А) с целью качественного сплавления порций жидкого металла, поступаемого с промежуточной емкости 6. Средняя скорость вытягивания слитка составляла 5 мм/мин.

Для повышения процента выхода годного при изготовлении слитков с одинаковым содержанием ниобия использовали одну и ту же промежуточную емкость, в которую дошихтовывали необходимые компоненты сплава.

Таким образом, были выплавлены 10 слитков длиной 640...650 мм и диаметром 60 мм по одному для каждого химического состава. Слитки обтачивали до получения диаметра 50...53 мм и разрезали на две заготовки длиной 300...310 мм.

Химический анализ по длине и диаметру заготовок (не менее 5 измерений) проводили на мультиэлементном экспресс-анализаторе состава сплавов «EXPERT 3L» (энергодисперсионно-рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА) согласно схеме (рис. 2).

Результаты анализа по двум сплавам приведены в табл. 2. Абсолютная погрешность при определении содержания (мас. %) компонентов в данном типе сплавов по титану, цирконию, кремнию и ниобию составляла соответственно:  $\pm 0,1$ ;  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,07$ ;  $\pm 0,05$ .

Полученные слитки не имели усадочных раковин, трещин, пор, других дефектов поверхности и соответствовали требованиям технического задания заказчика. Структура слитка Ti–(18...20)Nb– (0,9...1,1)Si–(1,9...2,2)Zr представлена на рис. 3, *а* и состоит из первичных β-зерен, по границам которых расположена силицидная фаза Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Внутри первичных β-зерен находится мелкодис-

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017

Г



Рис. 3. Микроструктура слитка сплава Ті-(18...20)Nb- (0,9...1,1)Si-(1,9...2,2)Zr

персная  $\alpha$ -фаза с выделившимися по ее границам мелкодисперсными силицидами. На рис. 3,  $\delta$  показано распределение кремния в характеристическом излучении Si $K_{\alpha}$ .

Предложенная схема выплавки сплавов системы Ti–Nb–Si–Zr с использованием на первом этапе мелких кусков шихтового материала (не более 40×40 мм и толщиной 2...7 мм), формирование на поверхности заготовок-слябов жидкой ванны небольшой глубины (5...7 мм) с целью минимизации ликвации элементов по объему и применение прямоугольной развертки луча по периметру промежуточной емкости позволили получить слитки сплавов этой системы однородные по структуре и химическому составу по длине слитка.

Исследованы также механические свойства образцов из слитка сплава системы Ti–Nb–Si–Zr в литом состоянии. Вырезку образцов производили вдоль слитка с его средней части. Механические свойства сплавов следующие: предел прочности — 900...950 МПа; предел текучести — 840...890 МПа; удлинение — 0,3...2,5 %; модуль Юнга — 70...100 ГПа.

### Выводы

1. Определены оптимальные режимы получения сложнолегированных сплавов системы Ti–Nb– Si–Zr способом электронно-лучевой плавки в широких интервалах изменения концентраций ниобия и циркония, равных 11...20; 1,9...15,2 мас. % соответственно и содержания кремния в них 0,9...1,1 мас. %.

2. Изучены структура и фазовый состав указанных сплавов.

3. Определены их механические характеристики в литом состоянии.

#### Список литературы

- 1. Fisk Andrewe et al. (2014) *Titanium based ceramic reinforced alloy for use in medical implants.* Pat. US 20140 105781 A1.
- Ладохин С. В., Левицкий Н. И., Лапшук Т. В. и др. (2015) Применение электронно-лучевой плавки для получения изделий медицинского назначения. *Металл и литье Украины*, 4, 7–11.
- 3. Niinomi M. (2008) Mechanical biocompatibility of titanium alloys for biomedical application. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **1**, 30–42.
- Anselme K., Noël B., Hardouin P. (1999) Human osteoblast adhesion on titanium alloy, stainless steel, glass and plastic substrates with same surface topography. J. Mater. Sci. Mater. Med., 10, № 12, 815–819.

### References

- Fisk Andrewe et al. (2014) Titanium based ceramic reinforced alloy for use in medical implants. Pat. US 20140 105781 A1.
- 2. Ladokhin S. V., Levitsky N. I., Lapshuk T. V. i dr. (2015) Primeneniye elektronno-luchevoy plavki dlya polucheniya izdely meditsinskogo naznacheniya. *Metall i litye Ukrainy*, 4, 7–11. [in Russian].
- Niinomi M. (2008) Mechanical biocompatibility of titanium alloys for biomedical application. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 1, 30–42.
- Anselme K., Noël B., Hardouin P. (1999) Human osteoblast adhesion on titanium alloy, stainless steel, glass and plastic substrates with same surface topography. J. Mater. Sci. Mater. Med., 10, № 12, 815–819.

### ВИПЛАВКА ЗЛИВКІВ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti–Nb–Si–Zr СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ПЛАВКИ

М. І. Гречанюк<sup>1</sup>, Л. Д. Кулак<sup>1</sup>, М. М. Кузьменко<sup>1</sup>, Ю. О. Смашнюк<sup>2</sup>, А. В. Демчишин<sup>1</sup>, О. €. Фіск<sup>1</sup> <sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, З. Е-mail: dir.@ipms.kiev.ua

<sup>2</sup>Науково-промислове підприємство «Елтехмаш».

21011, м. Вінниця, вул. Ватутіна, 25. E-mail: vin25ebt@ukr.net

Розглянуті технологічні особливості отримання складнолегованих сплавів системи Ti–Nb–Si–Zr медичного призначення. Показана можливість формування зливків сплавів на основі титану у відносно вузьких діапазонах

концентрацій легуючих компонентів, мас. %: 11...13 Nb; 0,9...1,1 Si; 1,9...2,2 Zr. Вивчені структура, фазовий склад і механічні властивості вказаних матеріалів у литому стані. Бібліогр. 4, табл. 2, іл. 3.

Ключові слова: електронно-променева плавка; медицина; сплав титану; ніобій; цирконій; кремній

# MELTING OF INGOTS OF Ti-Nb-Si-Zr SYSTEM TITANIUM ALLOYS BY THE METHOD OF ELECTRON BEAM MELTING N.I. Grechanyuk<sup>1</sup>, L.D. Kulak<sup>1</sup>, N.N. Kuzmenko<sup>1</sup>, Yu.O. Smashnyuk<sup>2</sup>, A.V. Demchishin<sup>1</sup>, A.E. Fisk<sup>1</sup> <sup>1</sup>I.M. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine. 3, Krzhizhanovsky str., Kiev-142, 03680. E-mail:dir.@ipms.kiev.ua <sup>2</sup>R&P enterprise «Eltehmash». 25 Vatutin str., Vinnitsa, 21011. E-mail:vin25ebt@ukr.net

Technological peculiarities of producing complexly-alloyed alloys of Ti-Nb-Si-Z system of medical purposes are considered. The feasibility of formation of ingots of titanium-based alloys within the relatively narrow ranges of concentrations of alloying components, wt.%: 11...13 Nb; 0.9...1.1 Si; 1.9...2.2 Zr is shown. Structure, phase composition and mechanical properties of mentioned materials in cast state were studied. Ref. 4, Tables 2, Figures 3.

Key words: electron beam melting; medicine; titanium alloy; niobium; zirconium; silicon

Поступила 06.03.2017



УДК 621.793.14:546.56-121+546.72+546.74:539.371:620.178.152.341.4

https://doi.org/10.15407/sem2017.02.04

# ПОЛУЧЕНИЕ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОЛЬГ ИНВАР/МЕДЬ

# А. И. Устинов, С. А. Демченков, Е. В. Фесюн

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Термочувствительные биметаллические фольги, состоящие из слоев материалов с разными коэффициентами термического расширения, изготовляют путем прокатки этих материалов и их соединения. Термочувствительность фольги определяется материалами, которые входят в ее состав, и ее общей толщиной. Традиционный подход к изготовлению биметаллической фольги накладывает ограничения на возможности получения ее малой толщины с повышенной термочувствительностью. Важным, с точки зрения практического использования, является повышение прочности таких фольг. В работе рассмотрена возможность изготовления электронно-лучевым осаждением в вакууме биметаллических фольг на основе инварного сплава Fe–Ni–Co и меди за один технологический цикл. Для повышения прочности материалов, которые входят в состав биметаллической фольги, их осаждение проводили при условии получения слоя инварного сплава Fe–Ni–Co в нанострутурном состоянии и слоя меди с нанодвойниковой субструктурой. Показано, что путем вариации времени осаждения материалов можно получить высокопрочные наноструктурные биметаллические фольги толщиной от 20 до 110 мкм. Библиогр. 11, табл. 1, ил. 8.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое осаждение; вакуумные конденсаты; биметаллы; наноструктурные материалы; медь; инварный сплав

Введение. Материалы с двухслойной структурой нашли широкое практическое применение благодаря объединению таких свойств как прочность, низкая теплопроводность и т. п., которые не присущие материалу с однородной структурой. Такая структура позволяет решать сложные задачи по обеспечению необходимого комплекса функциональных свойств как в виде массивного материала, так и в виде тонких покрытий. Тем не менее, особое внимание привлекают двухслойные структуры, функциональные свойства которых обусловлены появлением в них новых свойств, отсутствующих в их составляющих с однородной структурой. Наиболее ярким примером таких структур можно считать термочувствительные биметаллические ленты, которые широко используются в системах терморегулирования.

Известно, что разные материалы при их нагревании по-разному изменяют свои линейные размеры, которые определяются величинами линейных коэффициентов термического расширения. Важным является то, что при охлаждении размер изделий из этих материалов возвращается к своему исходному значению. Если соединить разные материалы в одну систему, создав двухслойную структуру на их основе, то такой биметалличе-

© А. И. УСТИНОВ, С. А. ДЕМЧЕНКОВ, Е. В. ФЕСЮН, 2017

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017

ский материал при нагревании будет выгибаться в соответствии с тем, как показано на рис. 1.

Радиус изгиба *R* такой фольги можно определить исходя из характеристик биметалла, температуры его нагревания и свойств составляющих металлов в соответствии с формулой [1]:

$$R = \frac{t \left[ 3(1+m)^2 + (1+mn)\left(m^2 + \frac{1}{mn}\right) \right]}{6(\alpha_2 - \alpha_1)\left(T_h - T_c\right)(1+m)^2},$$
(1)

где *t* — общая толщина биметаллической фольги; *m* — соотношение толщины металлических прослоек; *n* — соотношение их модулей упругости; *T<sub>h</sub>* и *T<sub>c</sub>* — температуры биметаллической фольги в разогретом состоянии и при комнатной температуре



Рис. 1. Форма биметаллической фольги при изменении температуры: *I* — комнатная температура; *2* — после нагревания до температуры *T<sub>h</sub>*; α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> — коэффициент термического расширения материала 1-й и 2-й компоненты; *R* — радиус изгиба биметаллической фольги после нагрева до температуры *T<sub>h</sub>* 

соответственно;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — линейные коэффициенты термического расширения 1-го и 2-го металлов соответственно.

Из выражения (1) видно, что при увеличении разности линейных коэффициентов термического расширения металлов радиус изгиба уменьшается. На этом основании для повышения чувствительности биметаллической пластины к изменению температуры в качестве составляющих биметаллических пластин необходимо использовать металлы с большим и малым линейными коэффициентами термического расширения. Учитывая свойства металлов, в качестве составляющих биметаллической пластины широко используют инварные сплавы и сплавы на основе меди (компоненты с малым и большим линейным коэффициентом термического расширения соответственно). Для получения такой биметаллической фольги заготовки указанных металлов деформируют прокаткой до состояния тонкой ленты, а потом сваривают [2].

Если состав биметаллической пластины определен, то для повышения ее чувствительности, которая определяется величиной изменения радиуса изгиба при отличии температуры на один градус, толщину биметаллической пластины, согласно выражению (1), необходимо уменьшать. Учитывая, что толщина ее составляющих определяется совокупностью возможностей традиционных технологий таких, как прокатка, термическая обработка тонколистовых материалов и их соединение, то это накладывает существенные ограничения на возможности получения тонких биметаллических пластин и, как следствие этого, возникают ограничения для повышения их чувствительности.

Вместе с тем, современные технологии позволяют значительно уменьшить размеры электронных устройств, которые в объединении с термочувствительными элементами могут обеспечить изготовление приборов нового поколения. Для реализации этого подхода ключевым становится создание научных основ изготовления тонкой фольги с биметаллической структурой.

Известно, что тонкие фольги со слоистой структурой можно получить в процессе конденсации паровой фазы. В связи с этим в работе были исследованы закономерности получения способом электронно-лучевого осаждения биметаллической фольги, в состав которой входят металлы с отличными характеристиками термического расширения такие, как инварный сплав Fe–Ni–Co и медь. При этом исходили из того, что уменьшение толщины металлических прослоек в такой слоистой структуре не должно ослаблять их прочностные характеристики.

Фольги с наномасштабным размером зерна характеризуются высокой прочностью. Ранее было показано, что способ электронно-лучевого осаждения в вакууме позволяет получать фольги инварного сплава Fe-Ni с повышенным уровнем прочности за счет уменьшения размера зерна до наноразмерного масштаба [3, 4]. Установлено, что максимальные значения микротвердости вакуумных конденсатов на основе инварного сплава достигаются при температуре его осаждения порядка 300 °С и составляют около 5 ГПа [4]. С другой стороны, в конденсатах меди, осажденных из паровой фазы при температурах подложки ниже 350 °C, происходит формирование нанодвойниковой субструктуры, которая способствует существенному повышению прочности [5]. В частности вакуумные конденсаты меди, осажденные при температуре подложки ниже 250 °C, имеют значения микротвердости на уровне 1,5...2,0 ГПа [6]. В то же время термическая стабильность наноструктурного состояния материала напрямую определяет границы его потенциальных применений. Для случаев наноструктурного инварного сплава и меди с нанодвойниковой субструктурой, полученных способом электронно-лучевого осаждения, выявлена высокая термическая стабильность их структуры после отжигов при температурах до 400 °С включительно [3, 5].

В связи с этим в работе представлены результаты исследований условий получения способом электронно-лучевого осаждения высокопрочных тонких термочувствительных двухслойных фольг на основе наноструктурного инварного сплава и нанодвойниковой меди.

Методика получения и исследований биметалличелических фольг. Для получения биметаллических вакуумных конденсатов в работе использовали слитки инварного сплава  $Fe_{64}Ni_{31}Co_5$  (мас. %) и меди марки M0 диаметром 50 мм и длиной 200 мм. Слитки инварного сплава получали способом электронно-лучевого переплава в вакууме шихты с армко-железа и электролитического никеля марки H0 с добавлением кобальта марки K0. Для определения химического состава слитков и его однородности по длине были взяты пробы в виде кольцевой стружки в трех точках слитка (верхней, нижней и средней частях), которые анализировали с помощью рентгенофлюорисцентного метода на установке X-Unique II.

Схема формирования биметаллической фольги за один технологический процесс приведена на рис. 2. На первом этапе после откачивания камеры до давления остаточных газов порядка 10<sup>-3</sup> Па подложку подогревали до температуры 250 °С и производили осаждение слоя меди необходимой толщины в диапазоне от 10 до 55 мкм (рис. 2, a). На втором этапе непрерывного технологическо-го процесса температуру подложки повышали до 300 °С и начинали испарять инварный сплав (рис. 2,  $\delta$ ). При этом величину тока электронно-лучевой пушки для испарения меди плавно уменьшали, а инварного сплава — увеличивали. Плавное изменение интенсивности паровых потоков испарителей, в которых размещены слитки меди и инварного сплава, обеспечивало непрерывный переход от прослойки меди к прослойке инварного сплава, что оказывало содействие в получении высокой прочности соединения между ними.

Скорость конденсации паровой фазы в среднем составляла 1...2 мкм/мин. Толщину каждого слоя конденсата контролировали продолжительностью процесса осаждения. Вакуумные конденсаты получали в виде отделенных от подложки фольг. Для отделения конденсатов от подложки на ее поверхность предварительно осаживали соль (NaCl). В работе получены вакуумные конденсаты с соотношением толщин компонент 1:1 и общей толщиной от 20 до 110 мкм.

Из полученных вакуумных конденсатов приготовлены шлифы поперечных сечений по стандартной методике с использованием оборудования фирмы Struers. Полученные шлифы использовали для исследований микроструктуры и распределения химических элементов по толщине конденсатов с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan 4, оснащенного энергодисперсионной системой локального химического анализа ENERGY 200.

Микротвердость образцов измеряли при комнатной температуре (нагрузка P = 0,3 H) методом микроиндентирования [7] с использованием универсального нанотестера «Микрон-гамма» [8], который позволяет в автоматическом режиме записывать кривые нагрузка–глубина внедрения индентора (индентор — алмазная пирамидка Берковича,  $\alpha = 65^{\circ}$ ). Эти кривые нагрузки и разгрузки использовали для определения значений микротвердости, характеристики пластичности (отношение работы пластической деформации к общей работе деформации) [9], а также модуля упругости.

Электронно-микроскопические исследования конденсатов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа HITACHI 800 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили по стандартной методике утонения по-



ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Рис. 2. Схема формирования биметаллической фольги за один технологический процесс: нанесение слоя меди (*a*); нанесение слоя инварного сплава (*б*): 1 — электронно-лучевая пушка нагревателя № 1; 2 — электронно-лучевая пушка испарителя № 1; 3 — рабочая камера; 4 — слиток № 1 (Cu); 5 — водоохлаждаемые тигли; 6 — слиток № 2 (FeNiCo); 7 — паровой поток слитка № 1; 8 — паровой поток слитка № 2; 9 — электронно-лучевая пушка испарителя № 2; 10 — электронно-лучевая пушка испарителя № 2; 11 — вращающаяся подложка; 12 — держатель подложки

перечного сечения фольги с помощью ионного травления.

Работоспособность биметаллических фольг проверяли путем измерения прогиба середины образца при изменении температуры от –196 до 400 °С на установке, схема которой приведена на рис. 3, а принцип действия детально описан в работе [10].

Нагрузку поджатия образцов к опорам выбирали таким образом, чтобы максимальные напряжения ( $\sigma_{max}$ ), возникающие в образце в точке приложения нагрузки, не превышали предел текучести для менее прочного материала при максимальной температуре нагрева.

**Результаты экспериментов и обсуждение.** На рис. 4, *а* представлен общий вид фольги, отделенной от подложки диаметром 450 мм, которую получили за один технологический цикл осаждения в течение 20...30 мин (время осаждения зависит от необходимой толщины фольги), а на рис. 4, *б* —



Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения прогиба биметаллической пластины: *1* — измеряемый образец биметаллической пластины; *2* — подвижная тяга (кварцевый шток с отверстием для образца); *3* — печь; *4* — неподвижная тонкостенная кварцевая трубка диаметром 20 мм (опора для образца); *5* — груз, прикрепленный к тяге капроновой нитью; *6* — система блоков; *7* — индукционный датчик перемещений; *8* — двухкоординатный самописец; *9* — термопара, приваренная к образцу

фрагмент микроструктуры поперечного сечения биметаллической фольги, полученной последовательным осаждением прослоек меди и инварного сплава на одну подложку. Отмечается отсутствие пор, трещин и дефектов роста в структуре конденсата. Отклонение концентрации элементов от номинального состава по всей толщине конденсата не превышало 5 %. Колебание химического состава по толщине конденсата может быть вызвано как нестационарностью процесса испарения, так и химической неоднородностью по длине исходного слитка инварного сплава.

Видно, что на границе между слоями отсутствуют ют дефекты в виде пор, трещин или отслоений. Такая структура границы обеспечивает высокую прочность их соединения. О высокой прочности соединения свидетельствует то, что даже в случае пластической деформации фольги на изгиб и в процессе ее разрезания ножницами расслоений биметаллической фольги не наблюдается.

Электронно-микроскопические исследования показали, что такой технологический процесс формирования биметаллического вакуумного конденсата обеспечивает измельчение зерна инварного сплава до наномасштабного уровня со средним размером столбчатых кристаллитов в поперечном сечении менее 100 нм (рис. 5, а). В случае меди наблюдается формирование зерен с размером субмикронного масштаба, которые разбиваются на домены прямолинейными границами, пересекающими все зерно (рис. 5, б). Такая доменная структура зерен характерна для двойниковой субструктуры и наблюдалась раньше в случае вакуумных конденсатов меди, осажденных электронно-лучевым способом [5].

Результаты измерения механических характеристик полученных биметаллических конденсатов представлены в таблице. Видно, что сформированные прослойки характеризуются повышенным уровнем прочности при незначительном снижении характеристик упругости и пластичности. Снижение значений модуля упругости и коэффициента пластичности может быть связано с формированием по границам наноразмерных зерен конденсата в процессе осаждения при низких температурах подложки таких дефектов, как микропоры или микротрещины [4]. Формирование таких дефектов при низких температурах осаждения может возникать вследствие угнетения процессов диффузии в твердой фазе, агломерации вакансий и низкой пластичности зерна.





ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017

Для оценки работоспособности полученных биметаллических фольг исследованы образцы толщиной 30 и 110 мкм (рис. 6) путем определения величины их прогиба в диапазоне температур от –196 до 400 °C на установке, представленной на рис. 3.

На рис. 7 приведены графики зависимости величины прогиба середины образцов биметаллических фольг толщиной 30 и 110 мкм при изменении температуры от –196 до 400 °С. Видно, что с изменением температуры двухслойная фольга начинает выгибаться в соответствии с соотношением (1). Причем для обоих образцов фольги практически во всей области отрицательных температур, вплоть до криогенных, наблюдается монотонная

Механические характеристики биметаллических										
вакуумных к	онденсатов									
10	Микротвер-	Модуль Юнга	Коэффициент							
конденсят	-		плястициості							

Конденсат	дость ( <i>H</i> <sub>µ</sub> ), ГПа	(Е), ГПа	пластичности (К <sub>пл</sub> )
Cu	1,8	101	0,907
FeNiCo	4,6	130	0,818
Зона стыка	2,7	130	0,887

зависимость изменения величины прогиба с наличием линейного участка в достаточно широкой области температур. В то же время при нагреве выше комнатной температуры такой квазилинейный участок зависимости можно выделить в области температур до 200 °C. Видно, что фольга



Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения компонент биметаллической фольги: а — инварный сплав; б — медь

	Спектр	<sup>*</sup> Спектр 2 <sup>-</sup>		Спектр 1	Спек	тр 2 ектр 3 С	пектр 4
1.0	Fe	<u>20</u>	мкм	Fe			) мкм

0	Fe	Co	Ni	Cu		Fe	Со	Ni	Cu
Спектр		Ма	nc. %		Спектр		ма	c. %	
1	60,65	6,1	33,25	0	1	0	0	0	100
2	0	0	0	100	2	60,32	4,99	34,69	0
	ck s	A		5	3	62,83	4,90	32,27	0
					4	60,81	4,92	34,27	0
					6	00,01	4,02	01,27	v

Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения биметаллических фольг толщиной 30 мкм (*a*); 110 мкм (*б*) и их химический состав



Рис. 7. Зависимость величины прогиба биметаллических фольг толщиной 30 мкм (*a*) и 110 мкм (*б*) от температуры: 1, 4 — охлаждение; 2, 3 — нагрев

толщиной 110 мкм (рис. 7,  $\delta$ ) деформируется при изменении температуры в одинаковых диапазонах значительно меньше, чем аналогичная фольга толщиной 30 мкм (рис. 7, *a*). Кроме того, при нагреве выше комнатной температуры в обоих случаях величина прогиба ниже, чем в области отрицательных температур, что обусловлено температурной зависимостью границы текучести материалов. С увеличением температуры предел текучести снижается, в частности для меди значение предела текучести при комнатной температуре и при температуре 400 °C отличается в 5 раз.

Наличие гистерезиса в области отрицательных температур, скорее всего, связано с недостаточной равномерностью процесса охлаждения образца в парах жидкого азота. В то же время, некоторое увеличение величины прогиба при охлаждении фольги толщиной 30 мкм после нагрева до температуры 400 °C (рис. 7, *a*, кривая 4) может быть связано с упорядочением магнитной и кристал-



Рис. 8. Изменение радиуса кривизны прогиба биметаллических фольг при разных температурах в зависимости от их толщины: 1 и 2 — фольги, полученные методом электронно-лучевого осаждения толщиной 30 и 110 мкм соответственно; 3 — промышленная биметаллическая фольга SBC206-1 толщиной 400 мкм [11]

лической структуры инварного сплава при повышенных температурах. Отсутствие остаточного прогиба при комнатной температуре после термоциклирования свидетельствует о том, что образец принимает исходную форму.

Оценку влияния толщины фольги на ее чувствительность к изменению температуры проводили путем расчета радиуса кривизны по величинам прогибов для фольг с толщинами 30 и 110 мкм в диапазоне температур 20...220 °С — области практически линейной зависимости величины прогиба от температуры согласно уравнению:

$$R = \frac{h}{2} - \frac{L^2}{8h},\tag{2}$$

где R — радиус кривизны, м; h — величина прогиба, м; L — расстояние между опорами образца, м (L = 20 мм).

На рис. 8 представлены зависимости радиуса кривизны биметаллических фольг, полученных способом электронно-лучевого осаждения толщиной 30 (кривая 1) и 110 мкм (кривая 2), а также приведенные в работе [11] значения радиуса кривизны прогиба для биметаллической фольги SBC206-1 системы инвар/медь толщиной 400 мкм, полученной традиционным путем (кривая 3). Видно, что полученные в данной работе биметаллические фольги отличаются значительно большей чувствительностью к изменению температуры по сравнению с промышленной биметаллической фольгой того же состава. Кроме того, в случае биметаллических фольг, полученных электронно-лучевым осаждением, радиус кривизны фольги толщиной 30 мкм намного меньше, чем в случае фольги толщиной 110 мкм. Оценка соотношения их радиусов кривизны при нагревании до температуры 220 °С дала величину равную примерно 4. Согласно формуле (1) это значение определяется соотношением толщин биметаллических фольг как  $R_1/R_2 = t_1/t_2$ . В нашем случае радиус тонкой фольги должен быть приблизительно в 3,7 раз меньше, чем в случае толстой. Сравнивая рассчитанные значения с экспериментальными, можно отметить их достаточно хорошую согласованность.

Таким образом, предложенный способ электронно-лучевого осаждения фольг с двухслойной структурой позволяет получать материалы с высокой термочувствительностью и прочностью, превышающей прочность термочувствительных материалов, изготовленных традиционными методами.

# Вывод

Показано, что способом электронно-лучевого последовательного осаждения инварного сплава Fe–Ni–Co и меди можно получить тонкие фольги с двухслойной структурой с высокой границей текучести, которые характеризуются повышенной чувствительностью своей формы (радиусом изгиба) к изменениям температуры.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины к. ф.-м. н. В. В. Односуму за проведение измерений изгиба биметаллических фольг.

#### Список литературы

- 1. Timoshenko S. (1925) Analysis of Bi-metal thermostats. *Journal of the Optical Society of America*, **11**, 3, 233–255.
- 2. (2008) *Kanthal thermostatic bimetal handbook*, [Catalog 3-A-1-3 05-08-3000], Sweden, Hallstahammar, Kanthal AB.
- Ustinov A. I., Demchenkov S. A., Polishchuk S. S., Telychko V. A. (2014) Effect of deposition conditions of Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> (30 < x < 40) condensates on their structure. *Surface & Coating Technology*, **251**, 247–253.
- 4. Ustinov A. I., Polishchuk S. S., Demchenkov S. A., Petrushinets L. V. (2015) Effect of microstructure of vacuum-deposited  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x(30 < x < 39)$  foils with FCC structure on their mechanical properties. *Journal of Alloy and Compounds*, **622**, 54–61.
- Устинов А. И., Фесюн Е. В., Мельниченко Т. В. (2007) Влияние температуры подложки на микро- и субструктуру конденсатов меди, осажденных из паровой фазы. Современная электрометаллургия, 4, 19–26.
- Ustinov A. I., Skorodzievski V. S., Fesiun O. V. (2008) Damping capacity of nanotwinned copper. *Acta Materialia*, 56, 3770–3776.
- Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. (2007) Уравнение индентирования. Доповіді Національної академії наук України, 12, 100–106.

- 8. Ignatovich S. R., Zakiev I. M., Borisov D. I. (2006) Material surface layer damage estimation for cyclic loading conditions using the nanoindenting and nanoscratching techniques. *Strength of Materials*, **38**, 4, 428–434.
- 9. Milman Yu. V., Dub S., Golubenko A. (2008) Plasticity characteristics obtained through instrumental indentation. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1049**, 123–128.
- Мартынов В. В., Хандрос Л. Г. (1975) Влияние напряжений на эффект памяти формы в сплаве медь–алюминий–никель. Физика металлов и металловедение, 39, 5, 1037–1042.
- 11. Angel G. D., Haritos G. (2013) An immediate formula for the radius of curvature of a bimetallic strip. *International Journal of Engineering Research & Technology*, **2**, 12, 1312–1319.

#### References

- 1. Timoshenko S. (1925) Analysis of Bi-metal thermostats. *Journal of the Optical Society of America*, **11**, 3, 233–255.
- 2. (2008) *Kanthal thermostatic bimetal handbook*, [Catalog 3-A-1-3 05-08-3000], Sweden, Hallstahammar, Kanthal AB.
- Ustinov A. I., Demchenkov S. A., Polishchuk S. S., Telychko V. A. (2014) Effect of deposition conditions of Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> (30 < x < 40) condensates on their structure. *Surface & Coating Technology*, **251**, 247–253.
- 4. Ustinov A. I., Polishchuk S. S., Demchenkov S. A., Petrushinets L. V. (2015) Effect of microstructure of vacuum-deposited  $\text{Fe}_{100x}\text{Ni}_x$  (30 < x < 39) foils with FCC structure on their mechanical properties. *Journal of Alloy and Compounds*, **622**, 54–61.
- Ustinov A. I., Fesyun E. V., Melnichenko T. V. (2007) Effect of substrate temperature on micro- and substructure of copper condensates deposited from a vapor phase. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 18–24.
- Ustinov A. I., Skorodzievski V. S., Fesiun O. V. (2008) Damping capacity of nanotwinned copper. *Acta Materialia*, 56, 3770–3776.
- Firstov S. A., Gorban V. F., Pechkovsky E. P., Mameka N. A. (2007) Uravneniye indentirovaniya. *Dopovidi Natsionalnoi* akademii nauk Ukrainy, **12**, 100–106. [in Russian].
- Ignatovich S. R., Zakiev I. M., Borisov D. I. (2006) Material surface layer damage estimation for cyclic loading conditions using the nanoindenting and nanoscratching techniques. *Strength of Materials*, **38**, 4, 428–434.
- 9. Milman Yu. V., Dub S., Golubenko A. (2008) Plasticity characteristics obtained through instrumental indentation. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1049**, 123–128.
- Martynov V. V., Khandros L. G. (1975) Vliyaniye napryazheny na effekt pamyati formy v splave med–alyuminy–nikel. *Fizika metallov i metallovedeniye*, **39**, 5, 1037–1042. [in Russian].
- 11. Angel G. D., Haritos G. (2013) An immediate formula for the radius of curvature of a bimetallic strip. *International Journal of Engineering Research & Technology*, **2**, 12, 1312–1319.

#### ОТРИМАННЯ СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ ВИСОКОМІЦНИХ ТЕРМОЧУТЛИВИХ БІМЕТАЛЕВИХ ФОЛЬГ ІНВАР/МІДЬ А. І. Устінов, С. О. Демченков, О. В. Фесюн

А. 1. устинов, С. О. демченков, О. Б. Фесно

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua

Термочутливі біметалеві фольги, що складаються з шарів матеріалів з різним коефіцієнтом термічного розширення, виготовляють шляхом прокатки цих матеріалів та їх з'єднання. Термочутливість фольги визначається матеріалами, що входять до її складу, і її загальною товщиною. Традиційний підхід до виготовлення біметале-

# ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

вих фольг накладає деякі обмеження на можливість отримання її малої товщини з підвищеною термочутливістю. Важливим, з точки зору потенційного практичного застосування, є підвищення міцності таких фольг. В роботі розглянута можливість виготовлення за один технологічний цикл електронно-променевого осадження у вакуумі біметалевих фольг на основі інварного сплаву Fe–Ni–Co і міді. Для підвищення міцності матеріалів, які входять до складу біметалевої фольги, їх осадження проводили в умовах отримання шару інварного сплаву Fe–Ni–Co в наноструктурному стані і шару міді з нанодвійниковою субструктурою. Показано, що шляхом варіації часу осадження матеріалів можна отримати високоміцні біметалеві фольги товщиною від 20 до 110 мкм. Бібліогр. 11, табл. 1, іл. 8.

**Ключові слова:** електронно-променеве осадження; вакуумні конденсати; біметали; наноструктурні матеріали; мідь; інварний сплав

### PRODUCING OF HIGH-STRENGTH THERMO-SENSITIVE BIMETAL INVAR/COPPER FOILS BY THE METHOD OF ELECTRON BEAM DEPOSITION A.I. Ustinov, S.A. Demchenkov, E.V. Fesyun

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Thermosensitive bimetal foils, consisting of layers of materials with different coefficients of thermal expansion, are manufactured by rolling of these materials and their joining. The thermal sensitivity of foils is determined by materials, which are included in its composition and its total thickness. The traditional approach to the manufacture of bimetal foil implies limitations for its producing of a small thickness with a higher thermal sensitivity. The increase in strength of these foils is important from the point of view of a practical application. The work considers the possibility of manufacture of bimetal foils on the base on invar alloy Fe–Ni–Co and copper by electron beam deposition in vacuum per one technological cycle. To increase the strength of materials, included into bimetal foil composition, their deposition was performed at the condition of producing the layer of invar alloy Fe-Ni-Co in a nanostructured state and a copper layer with a nanotwinned substructure. It is shown that by varying the time of deposition of materials it is possible to produce the high-strength nanostructured bimetal foils of thickness from 20 up to 100 µm. Ref. 11, Table 1, Figures 8.

**Key words:** electron beam deposition; vacuum condensates; bimetals; nanostructured materials; copper; invaralloy

Поступила 23.03.2017



# ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

http://www.patonpublishinghouse.com/rus/compilations.

«Титан. Технологии. Оборудование. Производство». — Киев: Международная Ассоциация «Сварка», 2017. — 254 с. Выпуск четвертый.

Сборник включает более сорока статей, опубликованных в основном в журналах «Современная электрометаллургия» и «Автоматическая сварка» за период 2014–2016 гг. по электрометаллургии и сварке титана и его сплавов. Тематика статей посвящена созданию новых технологических процессов, оборудования и материалов при производстве и сварке титана и его сплавов.

Представлены обзоры по аддитивному производству и сварке трением металлических материалов. Приведены направления деятельности НТЦ «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины по промышленному производству слитков титановых сплавов и созданию новых сплавов на основе титана.

Сборник предназначен для инженеров, технологов, конструкторов, занятых в машиностроении, энергетике, строительстве, судостроении, металлургии и других отраслях промышленного производства, связанных с обработкой и потреблением титана. Полезен также преподавателям и студентам высших учебных заведений.

Предыдущие три выпуска сборника «Титан. Технологии. Оборудование. Производство», включающие статьи из журналов «Современная электрометаллургия» и «Автоматическая сварка» за периоды 2001–2004, 2005–2010, 2011–2013 гг. находятся в открытом доступе на сайте Издательского Дома «Патон».

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала

# ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕДНЫХ ПЛИТ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ СПОСОБОМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

# В. Г. Кожемякин, В. Р. Бурнашев, В. А. Шаповалов, Т. И. Грищенко, Д. А. Калашник, А. В. Веретильник Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua

В работе предложена и опробована схема легирования поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора с введением лигатуры, состав которой меняется в зависимости от зоны плиты, что позволяет в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора увеличивать концентрацию легирующих элементов для повышения износостойкости. Приведены результаты физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов Сr и Zr с медью в условиях плазменно-дугового легирования. Даны технологические режимы легирования медных плит на плазменно-дуговой установке OБ-1957. Определен химический состав и степень усвоения элементов в поверхностном слое. Установлены зависимости влияния содержания легирующих элементов в поверхностном слое. Установлены зависимости влияния содержания легирующих элементов в поверхностном слое. Истановлены зависимости влияния содержания легирующих элементов в поверхностном слое. Маканические свойства медной плиты. Впервые методом плазменно-дугового переплава легирован поверхностный слой опытно-промышленных медных плит кристаллизатора МНЛЗ размером 460×135×70 и 360×135×70 мм элементами Cr и Zr. Библиогр. 6, табл. 1, ил. 6.

**Ключевые слова:** медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; легирование; поверхностный слой; медные сплавы; плазменно-дуговой переплав; дисперсионное упрочнение

При непрерывной разливке стали формирование слитков происходит в кристаллизаторах МНЛЗ, изготовленных из медных панелей (плит), которые эксплуатируются в напряженных температурных условиях и подвергаются механическому износу. Плазменная дуга с учетом накопленного опыта по плазменно-дуговому переплаву (ПДП) поверхностного слоя, по нашему мнению, является наиболее приемлемой для повышения износостойкости медных плит с незначительным снижением теплопроводности [1].

Совмещение ПДП с легированием поверхностного слоя позволит не только удалять поверхностные дефекты медных панелей кристаллизаторов, но и повышать их износостойкость при незначительном снижении теплопроводности [2].

Переплав поверхностного слоя медных плит проводили на плазменно-дуговой установке ОБ-1957 в контролируемой инертной атмосфере. Внутри камеры установки, в горизонтальной плоскости перемещается медная плита под одним вертикально расположенным плазмотроном. Плазмотрону сообщалось колебательное движение в плоскости, перпендикулярной направлению перемещения медной плиты. В результате этих двух перемещений формируется синусоидальная траектория движения поверхностного источника теплоты. В отличие от наплавки, где стараются избежать проплавления основы и перемешивания наплавляемого металла, данный металлургический процесс сопровождается значительным проплавлением основы металла для его модернизации. В процессе ПДП медной плиты на ее поверхности наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления поверхностного слоя основы с добавлением лигатуры. Данный процесс заключается в переплаве и насыщении поверхностного слоя компонентами лигатуры, сопровождающийся смешиванием обоих материалов, которые после кристаллизации образуют слой с новой структурой, свойствами и химическим составом [3].

Технологическая последовательность легирования медных плит кристаллизаторов состояла из следующих этапов: выплавка лигатур с заданным процентным содержанием легирующих элементов с учетом потерь элементов на испарение (угар); распределение лигатуры заданной концентрации в каждой зоне плиты; проведение процесса переплава и легирования поверхностного слоя.

Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора авторами была разработана схема введения модифицирующих добавок с изменяющейся концентрацией по площади плиты при ПДП поверхностного слоя [4]. Схема легирования разрабатывалась, исходя из условий работы кристаллизатора МНЛЗ, где максимальная тепловая

© В. Г. КОЖЕМЯКИН, В. Р. БУРНАШЕВ, В. А. ШАПОВАЛОВ, Т. И. ГРИЩЕНКО, Д. А. КАЛАШНИК, А. В. ВЕРЕТИЛЬНИК, 2017



Рис. 1. Схема легирования поверхностного слоя медной плиты с использованием плазменно-дуговой технологии: *а* — процесс легирования: *I* — плазмотрон, *2* — плазменная дуга, *3* — медная плита, *4* — лигатура, *5* — ванна жидкого металла, *6* — путь плазменной дуги; *б* — схема расположения лигатуры: I–III — зоны легирования медной плиты кристаллизатора

нагрузка находится в зоне зеркала жидкого металла, а максимальное истирающее воздействие в нижней ее части и у краев плиты кристаллизатора [4]. Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора предполагается вводить большее количество добавок в те места, где наблюдается повышенный износ. Для повышения износостойкости внизу и незначительном снижении теплопроводности вверху на поверхность медной плиты, в частности, в нижней ее части и у краев, следует вводить лигатуру с повышенным содержанием легирующих добавок (рис. 1).

Для надежного воспроизведения заданного состава сплава в поверхностном слое при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ, к которой предъявляются строгие требования к ее физическим и механическим свойствам, таким как теплопроводность и износостойкость, были изготовлены медные лигатуры [4].

Медные лигатуры определенного химического состава выплавляли в плазменно-дуговой печи УПП-3 в графитовом тигле, с последующей механической обработкой под различные участки плиты. Для получения лигатур использовались легирующие элементы Cr и Zr [4–6].

В данной работе были проведены серии экспериментов по легированию поверхностного слоя лигатурами CuCrZr с использованием плазменно-дуговой технологии. В процессе легирования медных плит методом ПДП на их поверхности наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления на заданную глубину. Используя технологию ПДП, возможно легировать металл и изменять содержание легирующих элементов на различных участках поверхностного слоя и как следствие изменять износостойкость в необходимых местах рабочей поверхности медной плиты кристаллизатора.

Эксперименты проводили на лабораторной установке ОБ-1957 на изготовленных опытно-промышленных плитах кристаллизатора МНЛЗ размером 360×135×70 и 460×135×70 из меди марки М1 по режимам, приведенным ниже.

Основные технологические характеристики процесса ПДП поверхностного слоя медной плиты с применением медной лигатуры:

Ток плазменной дуги, А
Напряжение на плазмотронах, В 30
Скорость перемещения заготовки, мм/мин 510
Частота колебаний плазмотронов, 1/мин
Амплитуда колебаний плазмотронов, мм 65
Длина плазменных дуг, мм 1020
Мощность дуги, кВт 1822
Расход плазмообразующего газа (контролировали
по ротаметрам РС-3 и РС-3А), л/мин 57
Давление газа в рабочей камере, Па 1,21,4 $\cdot 10^5$

На рис. 2 показан внешний вид медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя.

Для определения качества легированного поверхностного слоя необходимо дать оценку его химическому составу, механическим и физическим свойствам.

Из легированной плиты кристаллизатора были вырезаны продольные и поперечные темплеты. Глубина проплавления основного металла в обоих случаях составила от 10 до 15 мм (рис. 3).

Макроструктура легированного слоя плотная, поры, раковины, трещины не обнаружены. От поверхности легированного слоя на глубину расположена зона столбчатых кристаллов, что связано с характером теплоотвода от жидкой ванны при ПДП поверхностного слоя.



Рис. 2. Внешний вид медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя

Химический состав легированного поверхностного слоя определяли спектральным методом на предварительно механически обработанной поверхности образца с шероховатостью не более Ra 2,5 (ГОСТ 2789–73). Результаты химического анализа приведены в таблице. Степень усвоения учитывает вводимое количество легирующих элементов в лигатуру и конечное содержание элементов в легированном поверхностном слое, рассчитывается по формуле:

$$C_{\rm y} = \frac{C_{\rm \phi}}{C_{\rm p}} 100 \%,$$

где  $C_{\phi}$  — фактический состав;  $C_{p}$  — расчетный.

Для повышения прочности и твердости полученного легированного слоя проводили термическую обработку (ТО). Образцы были подвергнуты закалке при температуре 900 °С в воду с последующим старением при температуре 550 °С и времени выдержки 4 ч.

Металлографические исследования проводили на световом микроскопе «Неофот-32», анализ микроструктуры — на Оже-микрозонде JAMP 9500F фирмы «JEOL» (Япония) в лаборатории металлографических исследований. Анализ структуры легированного слоя показал, что после старения



Рис. 3. Продольный макрошлиф медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя



Рис. 4. Микроструктура легированного поверхностного слоя медной плиты (CuCrZr)

обнаружены частицы сферической и эллипсоидной формы со средним размером 140 нм (рис. 4). Химический анализ показывает, что выделившиеся в процессе старения дисперсоиды являются частицами хрома. Исследование влияния циркония на фазовый состав показало, что введение от 0,05...0,15 % Zr не приводит к выделению новых упрочняющих фаз при старении.

Высокая дисперсность частиц упрочняющей фазы и наличие циркония в твердом растворе благоприятно влияет на прочностные свойства. Результаты исследований механических свойств поверхностного слоя плиты, легированного элементами Сг и Zr, показали, что предел прочности на разрыв повысился в 1,3...1,5 раза ( $\sigma_{\rm B} = 220...250$  МПа), твердость повысилась в 1,3...1,4 раза (*HB* 65...70) относительно основы. ТО позволила существенно повысить механические свойства легированного поверхностного слоя. После проведения TO (закалка + старение) предел прочности повысился в 2,0...2,2 раза ( $\sigma_{\rm B} = 340...370$  МПа), твердость повысилась в 2,0...2,2 раза (*HB* 100...110) относительно основного материала плиты. Согласно схеме леги-

Химически	й состав пере	плавленного і	юверхностно	ого слоя медно	й плиты			
Зона	Вводимое количество леги- рующих элементов, %		Содержание в лигатуре, %		Содержание в поверхност- ном слое, %		Степень усвоения, %	
	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
Ι	1,41	0,33	1,4	0,31	0,6	0,05	98	37
II	2,18	0,54	2,09	0,5	0,9	0,08	87	32
III	4,32	1,43	3,97	1,32	1,35	0,15	74	25

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017



Рис. 5. Зависимость прочности (*a*) и твердости (*б*) от содержания легирующих элементов в рабочих зонах поверхностного слоя: I — зона с химическим составом 0,6 % Cr; 0,05 % Zr; II — зона с 0,9 % Cr; 0,08 % Zr; III — зона с 1,35 % Cr; 0,15 % Zr для *a*:  $I - \sigma_{\rm B}$ ,  $2 - \sigma_{\rm R}$  (TO); для *б*: I - HB, 2 - HB (TO). Механические свойства основы  $\sigma_{\rm R} = 170$  МПа и твердость HB 50



Рис. 6. Электропроводность легированного поверхностного слоя в зонах I, II, III без и с ТО. Электропроводность основы 52 МСм/м: 1 — без ТО; 2 — ТО (описание зон I– III см. рис. 5) рования была выявлена зависимость прочности и твердости от содержания легирующих элементов в поверхностном слое в зависимости от рабочих зон (рис. 5).

Оценку изменения теплопроводности проводили согласно закону Видемана–Франца–Лоренца с учетом того факта, что отношение коэффициента теплопроводности к коэффициенту электропроводности для всех металлов приблизительно одинаково и изменяется пропорционально абсолютной температуре. Поэтому теплопроводность оценивали путем измерения электропроводности медных образцов, вырезанных из поверхностного легированного слоя. Измерения электропроводности проводили четырехконтактным потенциальным методом, основанном на законе Ома, с помощью микроомметра Ф4104-М1.

На рис. 6 показана электропроводность легированного поверхностного слоя в различных зонах медной плиты. Установлена зависимость электропроводности от содержания легирующих элементов в поверхностном слое. С повышением содержания легирующих элементов в поверхностном слое от зоны I (0,6 % Cr; 0,05 % Zr) к зоне III (1,35 % Cr; 0,15 % Zr) электропроводность снижается от 62 до 60 % электропроводности основы.

Как видно из графика, электропроводность термообработанных образцов выше, чем образцов, которые не были подвержены ТО. Находясь в твердом растворе, хром значительно снижает электропроводность меди. Это связано с тем, что в матрицу меди попадают элементы другого металла и эти элементы препятствуют движению свободных электронов, которые являются основным источником для переноса тепла в металлах и сплавах, действуя как рассеяние пространства и уменьшая длину свободного пробега электронов. Однако после проведения ТО (закалка + старение) и выделения дисперсных частиц хрома электропроводность повышается, матрица сплава представлена практически чистой медью с высокой электропроводностью и второй фазой с меньшей электропроводностью. Электропроводность в I зоне составила 89, во второй — 86 и в III — 83 % электропроводности основы.

Таким образом, совмещение ПДП с легированием поверхностного слоя позволило получить в I зоне повышение предела прочности  $\sigma_{\rm B} = 340$  МПа и снижение электропроводности всего на 11 %, во II зоне  $\sigma_{\rm B} = 360$  МПа и снижение электропроводности 14 %, в III зоне  $\sigma_{\rm B} = 370$  МПа и снижение электропроводности 17 % относительно основы.

# Выводы

1. На основе разработанных технологических режимов плазменно-дугового переплава был впервые легирован поверхностный слой опытно-промышленных медных плит кристаллизатора МНЛЗ размером 460×135×70 и 360×135×70 мм с сохранением их исходной геометрии. После механической обработки поверхности легированного слоя медной плиты глубина упрочненного слоя составила 8...10 мм. 2. Анализ структуры легированного слоя позволил определить, что после старения обнаружены частицы хрома сферической и эллипсоидной формы со средним размером 140 нм. Показано, что введение от 0,05...0,15 % Zr не приводит к выделению новых упрочняющих фаз при старении.

3. Определено, что введение в поверхностный слой медной плиты элементов с содержанием 0,6...1,35 % Сг и 0,05...0,15 % Zr повышает прочностные характеристики. Предел прочности на разрыв повысился в 1,3...1,5 раза ( $\sigma_{\rm B}$  = 220...250 МПа), твердость повысилась в 1,3...1,4 раза (*HB* 65...70) относительно основы.

4. Установлено, что после проведения ТО (закалки + старения) предел прочности легированного поверхностного слоя повысился в 2,0...2,2 раза ( $\sigma_{\rm B} = 340...370$  МПа), твердость повысилась в 2,0...2,2 раза (*HB* 100...110) относительно основы: в I зоне  $\sigma_{\rm B} = 340$  МПа, твердость *HB* 100, во II зоне  $\sigma_{\rm B} = 360$  МПа, твердость *HB* 105, в III зоне  $\sigma_{\rm B} =$ = 370 МПа, твердость *HB* 110, что поспособствует в дальнейшем более равномерному износу медной плиты во время непрерывной разливки.

5. Показано, что с введением легирующих элементов (от 0,6 % Cr; 0,05 % Zr до 1,35 % Cr; 0,15 % Zr) в поверхностный слой медной плиты электропроводность составит 62...60 % электропроводности чистой меди (основы). Однако после проведения TO электропроводность повышается и составит 89...83 % электропроводности чистой меди. Установлено, что с повышением содержания легирующих элементов в поверхностном слое от зоны I к зоне III электропроводность снижается: в I зоне составила 89 %, во II — 86 и в III — 83 % электропроводности основы.

Список литературы

- Кожемякин В. Г., Шаповалов В. А., Бурнашев В. Р. и др. (2015) Исследование качества восстановленного и легированного поверхностных слоев медных плит при ПДРП. Современная электрометаллургия, 4, 25–30.
- 2. Латаш Ю. В., Торхов Г. Ф., Костенко Ю. И., Колычев В. П. (1988) Плазменно-дуговой переплав поверхностного слоя заготовок меди и никеля. *Специальная электрометаллур*гия, **57**, 60–65.
- 3. Dudek A., Nitkiewicz Z. (2007) The influence of alloying method on the surface microstructure of the 40Cr4 steel. *Metal, Hradec nad Moravici*, **5**, 22–24.
- Кожемякин В. Г., Шаповалов В. А., Бурнашев В. Р. и др. (2016) Выплавка медных лигатур с высокореакционными металлами в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. Современная электрометаллургия, 4, 45–50.
- 5. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. (2004) Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. Москва, Машиностроение.
- Николаев А. К., Костин С. А. (2012) Медь и жаропрочные медные сплавы: энцикл. терминолог. слов.: фундаментальный справ. Москва, ДПК Пресс.

#### References

- 1. Kozhemyakin V. G., Shapovalov V. A., Burnashev V. R. et al. (2015) Investigation of quality of restored and alloyed surface layers of copper plates in PARS. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **4**, 25–30. [in Russian].
- Latash Yu. V., Torkhov G. F., Kostenko Yu. I., Kolychev V. P. (1988) Plazmenno-dugovoy pereplav poverkhnostnogo sloya zagotovok medi i nikelya. *Spetsialnaya elektrometallurgiya*, 57, 60–65. [in Russian].
- 3. Dudek A., Nitkiewicz Z. (2007) The influence of alloying method on the surface microstructure of the 40Cr4 steel. *Metal, Hradec nad Moravici*, **5**, 22–24.
- Kozhemyakin V. G., Shapovalov V. A., Burnashev V. R. et al. (2016) Melting of copper master alloys with highlyreactive metals under conditions of plasma-arc skull melting. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 4, 45–50. [in Russian].
- Osintsev O. Ye., Fedorov V. N. (2004) Med i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki: spravochnik. Moskva, Mashinostroyeniye. [in Russian].
- Nikolayev A. K., Kostin S. A. (2012) Med i zharoprochnye mednye splavy: entsikl. terminolog. slov.: fundamentalny sprav. Moskva, DPK Press. [in Russian].

### ЛЕГУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ МІДНИХ ПЛИТ КРИСТАЛІЗАТОРІВ СПОСОБОМ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВУ

В. Г. Кожемякін, В. Р. Бурнашев, В. О. Шаповалов, Т. І. Грищенко, Д. О. Калашник, О. В. Веретільник Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

У роботі запропонована і випробувана схема легування поверхневого шару мідної плити кристалізатора з введенням лігатури, склад якої змінюється в залежності від зони плити, що дозволяє в нижній частині і біля країв робочої поверхні кристалізатора збільшувати концентрацію легуючих елементів для підвищення зносостійкості. Наведені результати фізико-хімічних досліджень по взаємодії легуючих елементів Cr i Zr з міддю в умовах плазмово-дугового легування. Дано технологічні режими легування мідних плит на плазмово-дуговій установці ОБ-1957. Визначено хімічний склад і ступінь засвоєння елементів в поверхневому шарі. Встановлено залежності впливу змісту легуючих елементів в поверхневому шарі на фізико-механічні властивості мідної плити. Вперше способом плазмово-дугового переплаву леговано поверхневий шар дослідно-промислової мідної плити кристалізатора МБЛЗ розміром 460×135×70 мм елементами Cr i Zr. Бібліогр. 6, табл. 1, іл. 6.

**Ключові слова:** мідна плита; кристалізатор МБЛЗ; легування; поверхневий шар; мідні сплави; плазмово-дуговий переплав; дисперсійне зміцнення

# ALLOYING OF SURFACE LAYER OF MOULD COPPER PLATES BY THE METHOD OF PLASMA-ARC REMELTING V.G. Kozhemyakin, V.R. Burnashev, V.A. Shapovalov, T.I. Grishchenko, D.A. Kalashnik, A.V. Veretilnik E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

In the work the scheme of alloying the surface layer of mould copper plate is suggested and tested with applying a master alloy, the composition of which is changed depending on plate zone, which allows increasing the concentration of alloying elements for the wear resistance increase in the bottom part and near the edges of the mould working surface. Results of physical and chemical investigations on interaction of alloying elements Cr and Zr with copper under conditions of plasma-arc alloying are given. Technological conditions of alloying of copper plates in the plasma-arc installation OB-1957 are presented. Chemical composition and degree of elements assimilation in a surface layer is determined. Dependencies of content of alloying elements in a surface layer on physical and the copper plate mechanical properties were established. For the first time the surface layer of experimental-industrial copper plates of  $460 \times 135 \times 70$  and  $360 \times 135 \times 70$  sizes for moulds of machines of continuous casting of billets (MCCB) was alloyed with Cr and Zr elements by using the plasma-arc remelting method. Ref. 6, Table 1, Figures 6.

**Key words:** copper plate; mould of MCCB; alloying; surface layer; copper alloys; plasma-arc remelting; dispersion strengthening

Поступила 23.05.2017

# ПОЗДРАВЛЯЕМ лауреатов премии им. Е. О. Патона НАН Украины

Президиум Национальной академии наук Украины на заседании 8 февраля 2017 года присудил премию имени Е. О. Патона академику НАН Украины Григоренко Георгию Михайловичу, доктору технических наук Шейко Ивану Васильевичу и доктору технических наук Шаповалову Виктору Александровичу за цикл работ «Плазменные технологии и оборудование в металлургии».



Слева направо: В. А. Шаповалов, Г. М. Григоренко, И. В. Шейко

Сердечно поздравляем лауреатов с заслуженной наградой!

https://doi.org/10.15407/sem2017.02.06

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО АДДИТИВНОГО ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТАЛИ 09Г2С

# Г. М. Григоренко, В. А. Костин, В. В. Жуков

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены результаты моделирования термических полей, напряжений, деформаций и перемещений при формировании аддитивной конструкции из стали 09Г2С на подложке. Для проведения компьютерного моделирования использовали расчетный пакет междисциплинарных исследований COMSOL Multiphysics. В работе учитывалось влияние температуры на физико-химические параметры стали. Результаты для моделирования получены с использованием комплекса имитации термодеформационного состояния термического цикла сварки металла под действием растяжения Gleeble 3800 (коэффициент линейного расширения) и установки высокотемпературного термического анализа ВДТА-8М (теплоемкость, теплопроводность). Выполненные исследования показали, что при аддитивном нанесении слоев стали 09Г2С на подложку наибольший уровень остаточных напряжений и деформаций достигается на границе первого слоя и подложки и составляют 280...320 МПа. Напряжения между слоями наплавленного металла существенно ниже (до 50 МПа). Установлено, что с увеличением количества наносимых слоев уровень напряжений на границе аддитивный слой/подложка возрастает нелинейно и со временем не зависит от количества наносимых слоев. При аддитивном процессе для предотвращения заметной деформации подложки следует использовать предварительный подогрев до температур не ниже 300...320 °С. Разработанное программное обеспечение может быть использовано для математического моделирования аддитивного процесса формирования конструкций из сталей, титановых и алюминиевых сплавов. Библиогр. 13, табл. 1, ил. 7.

**Ключевые слова:** аддитивное производство; моделирование; сталь; наплавление; напряжение; микроструктура

Введение. Аддитивные технологии — новый высокоэффективный металлургический метод создания конструкций в современном промышленном производстве [1–3]. Аддитивные технологии (additive manufacturing) или технологии послойного нанесения материала путем наплавления, напыления или синтеза сегодня являются наиболее динамично развивающимся направлением «цифрового» производства. Они позволяют значительно ускорить научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки и обеспечить быстрое создание новой готовой продукции.

Существует множество технологий, которые условно можно назвать аддитивными. Все эти технологии объединяет процесс формирования детали путем добавления нового материала (от англ. «add» — добавлять) в отличие от традиционных технологий, где создание детали происходит путем удаления «лишнего» материала.

Термином аддитивное производство (АП) принято называть группу технологических методов быстрого проектирования и создания изделий, которые позволяют создавать цельные, объемные изделия из различных материалов по трехмерной компьютерной модели [4]. Стандарт ASTM F2792-© Г. М. ГРИГОРЕНКО, В. А. КОСТИН, В. В. ЖУКОВ, 2017 12А дает определение термину АП как «метод соединения материалов, при котором происходит послойное создание объекта по заданной цифровой трехмерной модели». Первые методы аддитивного производства появились в начале 80-х годов прошлого века. В основном они были ориентированы на производство изделий из полимерных материалов, пластиков и резин. В настоящее время эти методы нашли успешное коммерческое применение в металлургии, машиностроении, архитектуре, космическом и аэрокосмическом производстве, медицине, военной промышленности [5]. Помимо традиционных методов аддитивного производства развивались новые подходы, использующие для создания изделий металлические материалы и сплавы.

По сравнению с классическими методами производства методы АП имеют ряд преимуществ:

возможность полной автоматизации процесса получения изделия (включая этап создания цифровой трехмерной модели), что снижает количество времени необходимого на его изготовление в целом;

высокая конкурентоспособность методов АП для изготовления изделий из дорогостоящих титановых, никелевых сплавов и сплавов из туго-

Классификация методов АП
--------------------------

Принцип формирования изделий	Название метода / оригинальное название (англ.)	Расходуемый материал
Сплавление порошковой подложки	Выборочное лазерное спекание /	Металлический порошок
	Selective laser sintering (SLS)	
	Выборочное лазерное оплавление /	»
	Selective laser melting (SLM)	
	Электронно-лучевое оплавление /	»
	Electron beam melting (EBM)	
Впрыскивание связующего материала	Струйная 3D печать на порошковой подложке /	»
	Powder bed and inkjet 3D printing (3DP)	
Наплавление концентрированным	Лазерное изготовление конечных форм /	»
источником энергии	Laser engineered net shaping (LENS)	
	Лазерная наплавка расходуемой проволокой /	Проволока
	Wire fed laser beam (WFLB)	
	Изготовление форм электронным лучом /	»
	Electron beam freeform fabrication (EBF)	
	Дуговое аддитивное производство проволокой /	»
	Wire and arc additive manufacturing (WAAM)	
Ламинирование металлических листов	Ультразвуковое аддитивное производство /	Писторой маталя фольго
	Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)	листовой металл, фольга

плавких материалов ввиду низкого коэффициента потерь материала. Это преимущество особенно важно в аэрокосмической промышленности, изготовление деталей в которой зачастую связано с высоким коэффициентом расхода материала.

Методы АП не лишены недостатков. Они имеют сравнительно низкую производительность, относительно низкую точность изготовления и характерную ребристость или «слоистость» поверхности, требуют наличия вакуумной камеры или камеры с защитной атмосферой, в процессе наплавления деталей формируются высокие остаточные напряжения и деформации.

В таблице приведены современные методы аддитивного производства и их наиболее широко используемые в литературе названия. Стандарт ASTM F2792-12A предлагает подразделять методы АП металлических изделий по используемым ими принципам, которые основанны на: сплавлении (спекании) порошковой подложки; впрыскивании связующего материала на порошковую подложку; постоянном наплавлении концентрированным источником энергии; ламинировании листового металлического материала.

Все методы АП, которые основаны на сплавлении, спекании или склеивании порошка условно могут рассматриваться как варианты одного и того же процесса. Отличие заключается лишь в способе соединения частиц металлического порошка.

В методах АП, основанных на сплавлении или спекании металлического порошка, используют в качестве нагревающего устройства высококонцентрированные источники энергии (лазер или электронный луч), которые непосредственно воздействуют на слой порошковой подложки, производя его выборочное сплавление. Смещаясь в вертикальном направлении происходит послойное наращивание монолитного изделия.

Применение метода выборочного лазерного спекания позволяет создавать изделия из металлических композиций различного химического состава и физико-металлургических свойств.

Методы АП, основанные на сплавлении металлических порошковых материалов, проводятся в камере с вакуумной или защитной атмосферой.

На данный момент методы АП, при которых используют в качестве расходуемого материала порошок, более широко применяются по сравнению с методами, использующими металлическую проволоку.

Применение металлического порошка в АП дает ряд преимуществ, которые присущи методам порошковой металлургии. Например, позволяет производить изделия из различных порошковых металлических композиций.

Производительность порошковых методов АП достаточно низкая и составляет несколько грамм в минуту. Это сильно ограничивает возможности промышленного применения данных технологий при изготовлении крупноразмерных изделий. Использование защитной камеры и особенности работы с порошковыми материалами заметно снижают эффективность применения порошковых методов АП.

Методы АП, в которых используют в качестве расходуемого материала проволоку, обладают большей эффективностью по сравнению с порошковыми. Они имеют более высокую энергоэффективность, высокий коэффициент использования материала, дают большую массовую производительность при создании крупногабаритных изделий.

Микроструктуры образцов, выполненных разными аддитивными методами, подобны [6]. Тем не менее, следует отметить более высокую пористость металла изделия, полученного порошковыми методами АП.

В зависимости от типа использования источника концентрированной энергии методы АП подразделяются на лазерные, электронно-лучевые, электродуговые и дуговые.

Лазерные и электронно-лучевые способы АП отличаются повышенной точностью создания изделий. По сравнению с лазерным и электронно-лучевым, электродуговое наплавление металлических проволок обладает более высокой эффективностью использования расходных материалов. Тем не менее, все методы АП проволокой имеют ряд общих особенностей, а именно: высокие остаточные напряжения и деформации, перегрев подложки, относительно низкую точность формы изготовления детали.

С точки зрения формирования структуры наплавляемого металла применение аддитивных методов позволяет сформировать более однородную и дисперсную структуру металла по сравнению с традиционной литой. Отсутствие химической неоднородности, дендритной и зональной ликвации связано с малым размером жидкой ванны и высокой скоростью кристаллизации наплавляемого металла [7, 8].

Для получения оптимальных свойст аддитивных конструкций необходимо выбрать соответствующий способ нанесения и тип используемого материала, предварительно создать математическую 3D модель. В процессе аддитивного наплавления необходимо контролировать формирующиеся температурные поля, деформации и напряжения в наплавляемых слоях с целью обеспечения формирования необходимой формы изделия, его структурного состояния и механических свойств.

Вместе с тем, непосредственное экспериментальное определение этих параметров в процессе наплавления является довольно сложной практической задачей. В решении ее могут помочь современные методы анализа металлургического производства — компьютерное моделирование 3D аддитивных процессов.

Необходимо также учитывать высокие остаточные напряжения и деформации, которые возникают при наплавлении металлической проволокой и могут значительно понижать эксплуатационные характеристики изделий.

Цель настоящей работы заключалась в оптимизации параметров аддитивного процесса послойного формирования заготовки из стали 09Г2С на основе расчета температурных полей, напряжений и деформаций, формирующихся в процессе наплавления.

Материал и методика исследований. В качестве материала для компьютерного моделирования выбрана хорошо известная сталь 09Г2С. Выбор данной стали обусловлен как необходимостью учесть в процессе моделирования зависимость свойств стали (плотность, теплопроводность, теплоемкость, коэффициент термического расширения) от температуры, так и отсутствием у этой стали в рассматриваемом температурно-временном интервале охлаждения структурных превращений.

Последнее обстоятельство важно в связи с тем, что в этом случае при моделировании достаточно решать только температурную и деформационную задачу. Это значительно упрощает расчетную модель и сильно уменьшает время расчетов.

Одной из важных проблем, которые возникают ют при моделировании процессов, использовании новых материалов и сплавов, является отсутствие исходных экспериментальных данных о зависимости свойств материалов от температур, скоростей охлаждения, нагрузок. Наличие свойств новых материалов в открытом доступе достаточно ограничено.

В представленной работе температурную зависимость свойств моделируемой стали 09Г2С определяли экспериментально путем использования комплекса имитации термодеформационного состояния термического цикла сварки металла под действием растяжения Gleeble 3800 (физические свойства) и метода высокотемпературного дифференциального термического анализа ВДТА-8М (термические свойства).

Коэффициент термического расширения и характер изменения плотности стали 09Г2С в зависимости от температуры нагрева изучали с использованием комплекса иммитации термодеформационного состояния металла Gleeble 3800, оснащенного быстродействующим дилатометром.

Комплекс Gleeble 3800 позволяет имитировать физические процессы, которым подвергается металл в процессе обработки стали, — прокатку, штамповку, ковку, осадку (прессование), термическую обработку и т. д.

Исследования выполняли на цилиндрических образцах диаметром 6 мм и длиной 80 мм, изго-



Рис. 1. Влияние температуры нагрева на физико-термические свойства стали 09Г2С: a — теплопроводность;  $\delta$  — теплоемкость; e — линейное расширение; e — плотность при различных скоростях охлаждения, °С/с: 1 - 0,1; 2 - 1; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 15; 6 - 20; 7 - 25

товленных из листового проката стали 09Г2С толщиной 20 мм. В соответствии с разработанной в ИЭС им. Е. О. Патона методикой, по заданной программе образцы нагревали в вакуумной камере до температуры 1170 °С, выдерживали при этой температуре в течение 5 мин, а затем охлаждали с разными скоростями. Скорости охлаждения составляли 1; 5; 10; 15; 20; 25 °С/с в интервале температур 500...800 °С. Выбор таких скоростей охлаждения позволяло достаточно точно воспроизводить параметры охлаждения термических циклов при электродуговом наплавлении (тепловые и временные).

Термическая система комплекса Gleeble 3800 позволяет проводить высокоточные дилатометрические измерения коэффициентов линейного расширения, температур фазовых превращений и расчет количества образующихся фаз. Обработку данных эксперимента выполняли интерактивно в приложении Origin 9.0.

Коэффициенты теплоемкости и теплопроводности стали 09Г2С определяли с использованием установки высокотемпературного дифференциального термического анализа ВДТА-8М, в которой образцы нагревали до расплавления и автоматически фиксировали величину эндотермических и экзотермических эффектов и температуру плавления стали. Влияние температуры нагрева на физико-термические свойства стали 09Г2С представлены на рис. 1.

Для проведения компьютерного моделирования использовали расчетный пакет междисциплинарных исследований COMSOL Multiphysics [9, 10], который позволяет объединить задачи диффузии, тепло- и массопереноса, гидродинамики, механики деформируемого твердого тела в одну взаимосвязанную задачу.

Пакет COMSOL Multiphysics включает в себя набор предварительно сконфигурированных пользовательских интерфейсов, модулей и инструментов моделирования, которые значительно облегчают процесс создания математической модели и задания 3D модели расчетной области.

Физическую модель аддитивного процесса нанесения слоев строили исходя из ряда допущений. Геометрия наплавки состоит из слоев материала из стали 09Г2С толщиной 1 мм, шириной 3 мм и длиной 28 мм. Количество наплавляемых слоев определялось условием, при котором нанесение последующих слоев материала уже не оказывало влияние на уровень напряжений на границе слои/подложка, т. е. выходило на стационарный режим — «полочку». Исходя из результатов эксперимента было принято, что в начальный момент времени капли расплавленного металла стали 09Г2С имели температуру равную температуре плавления металла  $T_{nn}$  = 1823 К. Слои наносили на подложку из стали марки Ст3. Для упрощения геометрии построения модели предполагалось, что капли представляют собой элементы правильной формы в виде параллелепипедов размером 1×3×1 мм. Свойства исходного материала аддитивных слоев (плотность, теплоемкость, линейное расширение) однородны и зависят от температуры (рис. 1). Движение жидкой фазы не учитывали. В работе сделано предположение, что дуговой источник нагрева или лазер не нагревают подложку.

В расчетах принята модель линейно-упругого материала. Напряжения и деформации в модели возникают в результате развития усадочных явлений — уменьшения объема материала при охлаждении. Теплопередача в слоях осуществляется теплопроводностью, конвекцией и излучением в окружающую среду с температурой  $T_{\rm внеш}$ .

Кинетика изменения температурных и деформационных полей для рассматриваемого случая нанесения аддитивных слоев носит трехмерный характер, в результате чего нельзя ограничиться рассмотрением 2D модели.

Математическая модель нанесения аддитивных слоев может быть описана рядом математических уравнений.

Для численного анализа кинетики изменения температурных полей в наплавляемых слоях от времени использовали решение трехмерного нестационарного уравнения теплопроводности:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T \right) = \nabla [k(T) \nabla T], \qquad (1)$$

где р*С<sub>р</sub>* — удельная теплоемкость; *k* — теплопроводность материала.

Граничные условия, необходимые для решения уравнения (1), определяются балансом подвода и стока тепла с поверхности наплавляемой детали. Так, в области контакта наплавляемого изделия с подложкой сток тепла может быть описан законом Ньютона, тогда как на свободной поверхности тепловое излучение подчиняется закону Стефана–Больцмана. В случае достаточно близкого расположения источника нагрева (например дугового) к торцу наплавляемого изделия необходимо учитывать дополнительный разогрев от источника нагрева.

Граничные условия для решения уравнения теплопроводности (1) имеют следующий вид:

$$-k(T)\frac{\partial T}{\partial n} = \begin{cases} h(T - T_{\text{внеш}}) \\ \text{в области контакта с подложкой} \\ \epsilon \sigma_0 (T^4 - T_{\text{внеш}}^4) - q \\ \text{на свободных поверхностях} \end{cases}, (2)$$

где *n* — нормаль к поверхности; *h* = 10 Вт/м<sup>2</sup>·К — коэффициент теплооотдачи [11];  $\varepsilon = 0,8$  — степень черноты материала;  $\sigma_0$  — константа Стефана– Больцмана; *T*<sub>внеш</sub> = 293 К — температура окружающей среды; *q* — поток тепла от источника нагрева. На данном этапе исследований этот поток не учитывался (*q* = 0 Вт/м<sup>2</sup>). В дальнейших работах предполагается учитывать этот дополнительный поток тепла и использовать в качестве источника нагрева лазерный, электронно-лучевой и электродуговой, которые характеризуются различным пространственным распределением тепловой мощности.

Связь между компонентами тензоров напряжений и деформаций (закон Гука в тензорной форме) и перемещениями во времени может быть записана в следующем виде:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \nabla (FS) + f_{vol}, \quad S = C : E_{el}, \quad (3)$$

где *и* — перемещение; *F* — градиент деформаций; *S* — тензор напряжений Кирхгофа;  $E_{el}$  — тензор упругих деформаций; *C* — тензор модулей упругости;  $f_{vol}$  — объемные силы, связанные с термическим расширением материала на основе уравнений термоупругости для: малых деформаций —  $E_{th} = \alpha(T - T_{\text{внеш}})$ , больших —  $J_{th} = (1 + \alpha(T - T_{\text{внеш}}))^3$ , где  $\alpha$  — коэффициент термического расширения.

В работе нанесение слоев рассматривали как последовательный процесс нанесения капель-«кубиков». Реальную форму капель и действие сил поверхностного натяжения на ее поверхности пока не учитывали. Решение дифференциальных уравнений проводили методом конечных элементов (МКЭ) путем построения неоднородной адаптивной сетки и задания в каждой ячейке сетки интерполяционного многочлена Лагранжа второго порядка. Максимальный размер элементов сетки составлял 0,1 мм. Алгебраическую систему уравнений, полученную дискретизацией обыкновенных дифференциальных уравнений, вычисляли в решателе MUMPS (time dependent solver), который является составной частью пакета COMSOL Multiphysics.

**Результаты моделирования.** В результате проведенных численных экспериментов рассчитано поле температур (рис. 2), напряжений (рис. 3, *a*), деформаций и перемещений (рис. 3, *б*) в каждый





Рис. 2. Расчетная кинетика изменения температурных полей при наплавлении стали 09Г2С на подложку во времени, с: a - 20;  $\delta - 50$ ; e - 110; e - 160;  $\partial - 210$ 

момент времени при последовательном наплавлении аддитивных слоев на подложку.

По результатам решения температурной задачи (рис. 2) видно, что кинетика изменения температурного поля имеет трехмерный характер, однако в наплавляемой тонкой стенке температура в поперечном направлении распределена достаточно однородно.

Одной из важных задач, которые решали на данном этапе исследований, было изучение возможности достижения стационарного температурного поля и поля напряжений при последовательном нанесении валиков. Решение этой задачи позволит оптимизировать технологический процесс, а также обеспечить равномерность структурного состояния наносимых аддитивных слоев по всему сечению изделия и, следовательно, обеспечить однородность механических и эксплуатационных свойств.

Анализ кинетики изменения температурных полей (рис. 2) показал, что наносимый слой оказывает заметное влияние в основном на предыдущий, что связано с малым размером толщины слоя и его быстрым охлаждением.

Проведенный анализ результатов моделирования аддитивного процесса нанесения слоев из стали 09Г2С показал, что уровень напряжений на границе аддитивный слой/подложка изменяется от 280 до 320 МПа. На границах наносимых аддитивных слоев напряжения практически отсутствуют (не превышают 50 МПа) и, следовательно, исполь-



Рис. 3. Расчетные значения напряжений (*a*) и суммарных перемещений (б) при нанесении 7-ми аддитивных слоев из стали 09Г2С



Рис. 4. Влияние времени (*t*) нанесения аддитивных слоев стали 09Г2С на: *a* — термический цикл; *б* — общий прогиб подложки в центральной части

зуемая в расчетах модель линейно-упругого материала дает достаточно достоверные результаты.

Анализ влияния количества наносимых слоев на уровень напряжений и деформаций на границе слой/подложка показал (рис. 4), что с увеличением количества слоев эти параметры постепенно возрастают, однако величина приращения напряжений и перемещений постепенно снижается.

В ходе моделирования установлено, что после 50...60 с от начала процесса наплавления слоев, т. е. после нанесения 3-го слоя, дальнейшего возрастания напряжений на границе аддитивная стенка/подложка не происходит. Это позволяет ограничиться расчетом первых 3–4-х слоев и заметно снизить ресурсоемкость численных исследований. Несмотря на это, полученные результаты с достаточной точностью и достоверностью описывают процесс аддитивного наплавления.

В работе моделировали оснастку изделия, при которой фиксировались оба края пластины. Такой вид оснастки приводит к тому, что изделие в результате послойной наплавки получает остаточную изгибную деформацию в продольном направлении в результате развития усадочных явлений — сокращения объема материала при охлаждении. Расчеты показали заметную деформацию подложки в ходе последовательного нанесения слоев. Максимальный прогиб в средней части подложки составил 0,32 мм (рис. 4, б).

Для предотвращения заметной деформации конструкции, по-видимому, следует использовать предварительный подогрев подложки или выполнять ее предварительный прогиб. Расчеты показывают (рис. 5, кривые 3, 4), что чем выше температура предварительного подогрева подложки, тем ниже напряжения на границе слой/подложка и меньше ее изгиб.

Анализ полученных результатов показывает (рис. 5), что повышение температуры предварительного подогрева на 300 °С позволяет снизить уровень напряжений на границе аддитивный слой/подложка в 2,5 раза и уменьшить изгиб конструкции в 2...3 раза. Уровень напряжений снижается с 300...320 МПа при 20 °С (без подогрева) до 90...100 МПа при температуре предварительного подогрева 320 °С (рис. 5, *a*, кривая 3, 4). Деформация конструкции снижается с 0,30...0,32 до 0,12...0,14 мм. Дальнейшее повышение температуры предварительного подогрева подложки



Рис. 5. Влияние температуры предварительного подогрева подложки на величину: *а* — напряжений по границе слой/подложка; *б* — перемещений; температура предварительного подогрева: *I* — 20; *2* — 120; *3* — 320; *4* — 420 °C

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017



Рис. 6. Влияние толщины слоя на величину напряжений (*a*) и деформаций (б) аддитивной конструкции: *I* — 5,0; 2 — 1,0; 3 — 0,5 мм



Рис. 7. Геометрия аддитивных слоев стали 09Г2С с учетом пластической деформации

выше 320 °С не влияет на величину напряжений и перемещений аддитивной конструкции.

Одна из задач, которую решали в процессе моделирования, состояла в том, чтобы установить влияние толщины наплавляемого слоя на параметры аддитивной конструкции.

С одной стороны, эффективность аддитивного процесса связана с количеством материала, нанесенного в единицу времени. Исходя из этого желательно увеличивать толщину слоя одного прохода. Это достигается либо за счет увеличения количества расплавленного металла, либо за счет снижения скорости процесса.

С другой стороны, увеличение количества расплавленного металла ограничивается тепловложением, получаемым от источника нагрева, а снижение скорости будет заметно сказываться на величине перегрева жидкого металла, что отрицательно повлияет на свойства изделия. В процессе наплавления слоев желательно добиваться создания температурного режима, который максимально приближен к стационарному, для получения однородных свойств изделия по высоте наплавки.

Поэтому в работе определяли влияние толщины слоя, которая в процессе моделирования составляла 0,5, 1,0 и 5,0 мм, на величину напряжений на границе слой/подложка, деформаций и средней температуры аддитивной конструкции.

Авторами работы [12] показано, что стационарный температурный режим в центральной части таврового профиля достигается после нанесения на подложку 8-го слоя.

Установлено, что достижение стационарного режима аддитивного наплавления зависит от толщины наплавки. Для тонких слоев (0,5 мм) стационарный режим достигается после нанесения 3-го слоя (рис. 6, a, кривая 3), тогда как для более толстых слоев (1,0 и 5,0 мм) стационарный режим достигается после нанесения 6-ти, 7-ми слоев (рис. 6, a, кривая 1, 2).

Использование в расчетах модели поведения упруго-пластического материала вместо модели поведения линейно-упругого позволяет определить формоизменение наплавленных слоев при охлаждении вследствие пластической деформации (рис. 7). Расчеты показывают, что сужение подложки по длине составляет 2,17, а по высоте — до 0,5 мм.

При моделировании аддитивного процесса получения изделий из сталей с более сложным химическим составом необходимо учитывать структурные превращения. Это связано с тем, что, с одной стороны, в процессе охлаждения выделяется теплота превращения, что приводит к локальному повышению температуры, а, с другой стороны, превращение аустенита в бейнит или мартенсит сопровождается изменением свойств моделируемого слоя и заметным изменением его объема. Образование в наплавляемых слоях закалочных (мартенситных) структур может привести к их значительной деформации и даже разрушению.

В результате при моделировании аддитивных слоев к двум выше перечисленным дифференциальным уравнениям необходимо добавить уравнения структурных превращений: аустенит—феррит, аустенит—бейнит и аустенит—мартенсит.

Полученные результаты моделирования температурных полей, напряжений и деформаций могут быть использованы для решения практической задачи улучшения технологических параметров аддитивного процесса формирования заготовок деталей и конструкций.

## Выводы

1. При аддитивном процессе наплавления стали 09Г2С на подложку наибольший уровень остаточных напряжений и деформаций достигается на границе первого слоя и подложки и составляют от 280 до 320 МПа. Напряжения между наплавляемыми слоями существенно ниже (до 50 МПа).

2. Установлено, что с увеличением количества наносимых слоев уровень напряжений на границе аддитивный слой/подложка постепенно возрастает и со временем становится независимым от количества наносимых слоев. Достижение стационарного режима наплавления достигается после нанесения 6-ти, 7-ми слоев.

3. При нанесении слоев для предотвращения заметной деформации аддитивной конструкции следует использовать предварительный подогрев подложки до температур не ниже 300...320 °C.

4. В случае моделирования аддитивного процесса формирования изделий из сплавов (сталей) более сложного химического и структурного составов необходимо в математическую модель ввести уравнения структурных превращений.

#### Список литературы

- Жуков В. В., Григоренко Г. М., Шаповалов В. А. (2016) Аддитивное производство металлических изделий (Обзор). Автоматическая сварка, 5–6, 148–153.
- Ахонин С. В., Вржижевский Э. Л., Белоус В. Ю., Петриченко И. К. (2016) 3D электронно-лучевая наплавка титановых деталей. *Там же*, 5–6, 141–144.
- Коржик В. Н., Хаскин В. Ю., Гринюк А. А. и др. (2016) Трехмерная печать металлических объемных изделий сложной формы на основе сварочных плазменно-дуговых технологий (Обзор). *Там же*, 5–6, 127–134.
- Kaufui V. Wong, Aldo Hernandez (2012) A review of additive manufacturing. International Scholarly Research Network. *Mechanical Engineering*, 2012, 10 p. doi 10.5402/2012/208760.
- Rizwan P. M. Ali, Hara Theja C. R., Syed Saheb S. M., Yavaraj C. (2015) Review on diverse materials applied for additive manufacturing. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 3, July, 16–20.
- Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H. (2015) Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81, 465–481.
- Шаповалов В. А., Григоренко Г. М. (2015) Управление структурой металла в процессе кристаллизации. Современная электрометаллургия, 2, 51–54.
- Шаповалов В. А., Григоренко Г. М. (2015) Подавление ликвационных процессов в крупных слитках. Современная электрометаллургия, 1, 26–30.

- 9. *https://www.comsol.com/.*
- Костин В. А., Жуков В. В. (2016) Моделирование процессов получения металлических изделий методами аддитивных технологий. Сб. трудов 8-й Межд. конф. «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», 19–23 сентября 2016 г., Одесса, Украина.
- 11. *http://*tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAnd Temperature/ConvectionHeatTransfer1/Overa.llHeat TransferCoefficients/
- Махненко О. В., Миленин А. С., Великоиваненко Е. А. и др. (2017) Моделирование температурных полей и напряженно-деформированного состояния малого трехмерного образца при его послойном формировании. *Автоматическая сварка*, 3, 11–19.

#### References

- Zhukov V. V., Grigorenko G. M., Shapovalov V. A. (2016) Additive manufacturing of metal products (Review). *The Paton Welding Journal*, 5–6, 137–142. [in Russian].
- Akhonin S. V., Vrzhizhevsky E. L., Belous V. Yu., Petrichenko I. K. (2016) Electron beam 3D-deposition of titanium parts. *The Paton Welding Journal*, 5–6, 130–133. [in Russian].
- Korzhik V. N., Khaskin V. Yu., Grinyuk A. A. et al. (2016) 3D-printing of metallic volumetric parts of complex shape based on welding plasma-arc technologies (Review). *The Paton Welding Journal*, 5–6, 117–129. [in Russian].
- Kaufui V. Wong, Aldo Hernandez (2012) A review of additive manufacturing / International Scholarly Research Network. *Mechanical Engineering*, 2012, 10 p. doi 10.5402/2012/208760.
- Rizwan P. M. Ali, Hara Theja C. R., Syed Saheb S. M., Yavaraj C. (2015) Review on diverse materials applied for additive manufacturing. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 3, July, 16–20.
- Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H. (2015) Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81, 465–481.
- Shapovalv V. A., Grigorenko G. M. (2015) Metal structure control during solidification. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 2, 51–54. [in Russian].
- Shapovalov V. A., Grigorenko G. M. (2015) Supression of liquation processes in large ingots. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 1, 26–30. [in Russian].
- 9. https://www.comsol.com/.
- Kostin V. A., Zhukov V. V. (2016) Modelling the processes of metallic parts production using additive technology methods. *Proceedings of Eighth Inter. Conf. «Mathematical Modeling And Information Technologies in Welding and Related Processes», 19–23 September 2016, Odessa, Ukraine.* [in Russian].
- 11. *http://*tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAnd Temperature/ConvectionHeatTransfer1/Overa.llHeat TransferCoefficients/
- Makhnenko O. V., Milenin A. S., Velikoivanenko E. A. et al. (2017) Modelling of temperature fields and stress-strain state of small 3D sample in its layer-by-layer forming. *The Paton Welding Journal*, 3, 7–14. [in Russian].

### МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАЛУРГІЙНОГО АДИТИВНОГО ПРОЦЕСУ СТВОРЕННЯ КОНСТРУКЦІЙ ІЗ СТАЛІ 09Г2С Г. М. Григоренко, В. А. Костін, В. В. Жуков

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. 03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua

Представлені результати моделювання термічних полів, напруг, деформацій і переміщень при формуванні адитивної конструкції із сталі 09Г2С на підложці. Для проведення комп'ютерного моделювання використовували розрахунковий пакет міждисциплінарних досліджень COMSOL Multiphysics. У роботі враховувався вплив температури на фізико-хімічні параметри сталі. Результати для моделювання були отримані з використанням комплексу імітації термодеформаційного стану термічного циклу зварювання металу під дією розтягування Gleeble 3800 (коефіцієнт лінійного розширення) і приладу високотемпературного термічного аналізу ВДТА-8М (теплоємність, теплопровідність). Виконані дослідження показали, що при адитивному нанесенні шарів сталі 09Г2С на підложку найбільший рівень залишкових напружень і деформацій досягається на границі першого шару і підложки і складають 280...320 МПа. Напруження між шарами наплавленого металу істотно нижче (до 50 МПа). Встановлено, що зі збільшенням кількості шарів які наносяться, рівень напружень на границі адитивний шар/підложка зростає нелінійно і з часом перестає залежати від кількості шарів, що наносяться. При адитивному процесі для запобігання помітної деформації підложки слід використовувати попередній підігрів до температур не нижче 300...320 °С. Розроблене програмне забезпечення може бути використане для математичного моделювання адитивного процесу формування конструкцій із сталей, титанових і алюмінієвих сплавів. Бібліогр. 13, табл. 1, іл. 7.

**Ключові слова:** адитивне виробництво; моделювання; сталь; наплавлення; напруження; мікроструктура

# MODELING OF METALLURGICAL ADDITIVE PROCESS OF MANUFACTURE OF 09G2S STEEL STRUCTURES

G.M. Grigorenko, V.A. Kostin, V.V. Zhukov

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Presented are the results of modeling the thermal fields, stresses, deformations and displacements in formation of additive structures of steel 09G2S on substrate. To carry out the computer modeling, a calculation package of interdisciplinary investigations COMSOL Multiphysics was used. In the work the effect of temperature on steel physicalchemical parameters was taken into account. Results for modeling were obtained by using a complex Gleeble 3800 of simulation of thermodeformational state of a thermal cycle of metal welding under the action of tension (coefficient of linear expansion) and unit VDTA-8M of high-temperature thermal analysis (heat capacity, heat conductivity). The carried out investigations showed that at the additive deposition of steel 09G2S layers on substrate the highest level of residual stresses and deformations is reached at the interface of the first layer and substrate and amounts to 280...320 MPa. The stresses between the deposited metal layers are significantly lower (to 50 MPa). It was found that with increase in the number of depositing layers the level of stresses at the additive process it is necessary to apply the preheating up to temperatures of not lower than 300...320 °C to prevent a noticeable deformation of the substrate. The developed software can be used for the mathematical modeling of the additive process of formation of structures of steels, titanium and aluminium alloys. Ref. 13, Table 1, Figures 7.

Key words: additive production; modeling; steel; deposition; stress; microstructure

Поступила 14.03.2017

Международная конференция «Титан 2018: производство, обработка, применение» 11–12 июня 2018 г., Киев, ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины

Тематика конференции

- прогрессивные технологии и оборудование для получения титана и сплавов на его основе;
- деформационная обработка титана;
- новые сплавы на основе титана и его интерметаллидных соединений;
- особенности структуры и термической обработки титановых сплавов;
- аддитивные и порошковые технологии в производстве изделий из титановых сплавов;
- прогрессивные технологии сварки и пайки изделий и конструкций из титановых сплавов;
- применение изделий и конструкций из титановых сплавов в авиадвигателестроении и других отраслях промышленности.

Организационный комитет конференции TITAN 2018

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины

03680, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11

Тел./факс: (38044) 200-82-77; E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.pwi-scientists.com/rus/titan\_2018

# ПОСТРОЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ АНИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ

# В. А. Костин, Г. М. Григоренко, С. Г. Григоренко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Алюминиды и сплавы на их основе являются перспективными высокопрочными, жаро- и окалиностойкими материалами, востребованными в оборудовании и узлах ответственного назначения, в частности судостроении, авиационной и космической технике. Основным методом получения необходимого комплекса механических свойств интерметаллидных сплавов является их термомеханическая обработка, параметры которой могут быть получены на основе построения термокинетических диаграмм анизотермических превращений интерметаллидных сплавов системы Ti-Al. Получение экспериментальных термокинетических диаграмм интерметаллидных сплавов достаточно затруднительно. Цель работы состояла в построении расчетной термокинетической диаграммы анизотермических превращений интерметаллидного титанового сплава на основе алюминида титана. Расчетная методика основана на использовании теории многокомпонентных сплавов и термодинамического моделирования на основе методологии CALPHAD. Для решения задачи прогнозирования температур фазовых превращений в интерметаллидах системы Ti-Al был использован метод регрессионного анализа. Разработана методика, с помощью которой построена термокинетическая диаграмма образования алюминида титана Ti<sub>2</sub>Al. Предложены уравнения регрессии для определения температур начала фазовых превращений на диаграмме состояния системы Ti-Al. Определено влияние содержания алюминия в интерметаллиде Ti,Al на температуру начала образования интерметаллида. Показано, что с увеличением содержания алюминия в интерметаллиде Ті,Аl от 10 до 29 ат. % температура начала превращения β-Ti→Ti,Al повышается с 520 до 1170 °C. Дальнейшее повышение содержания алюминия в интерметаллиде с 29 до 40 ат. % приводит к незначительному снижению начальной температуры превращения до 1140 °C. Разработанная методика может быть использована для моделирования термокинетических диаграмм анизотермических превращений в сложных титановых сплавах. Библиогр. 19, табл. 1, ил. 5.

# **Ключевые слова:** титановые сплавы; интерметаллиды; алюминиды титана; фазовые превращения; Gleeble 3800; регрессионный анализ

Алюминиды и сплавы на их основе являются перспективными высокопрочными, жаро- и окалиностойкими материалами, востребованными в оборудовании и узлах ответственного назначения, в частности, судостроении, авиационной и космической технике.

Основой этой оценки служат следующие особенности интерметаллидов. Во-первых, интерметаллиды сохраняют высокую прочность до довольно высоких температур, более того, прочностные свойства некоторых интерметаллидов возрастают с повышением температуры. Во-вторых, модуль упругости интерметаллидов менее интенсивно снижается с повышением температуры, чем аналогичное свойство сплавов с неупорядоченной кристаллической структурой. В-третьих, коэффициент самодиффузии в интрметаллидах на несколько порядков меньше, чем в неупорядоченных сплавах при сопоставимых температурах. На этом основании можно ожидать значительно меньшей скорости ползучести в сплавах с упорядоченной структурой. И наконец, интерметаллиды, содержащие легкие элементы (Al, B, Si) в качестве основных элементов, обладают малой плотностью, что обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, столь важные для авиации и ракетной техники [1].

Особенностью диаграммы состояния системы Al–Ti является то, что в ней образуется целый ряд интерметаллических соединений: два интерметаллических соединения с широкими областями гомогенности — Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ -фаза), TiAl ( $\gamma$ -фаза); два — с узкими областями гомогенности — TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub>; метастабильные соединения в области составов Ti<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub> и Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub> [2, 3]. Исследования многофазных областей в системе Ti–Al является достаточно сложной проблемой. Это видно на примере образования метастабильного соединения Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub> у которого существуют значительные затруднения в определении положения границ фазовой области (рис. 1, *б*, *г*). То же относится и к другим фазам в этой системе (рис. 1).

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017 -



Рис. 1. Диаграммы состояния системы Ti–Al, предложенные различными авторами: *a* — [4]; *б* — [6]; *e*, *d* — [5]; *e* — [7]

Значительные расхождения в диаграммах системы Ti–Al вызваны сложностью экспериментального определения структурно-фазовых состояний бинарных сплавов Ti–Al и температур фазовых превращений. Данное обстоятельство связано с тем, что чистые элементы Ti и Al активно взаимодействуют с примесями и очень хорошо их растворяют, что приводит к заметному изменичными авторами. и — [4], о — [0], в, о — [5], г — [2], е — [7] нению положения границы той или иной фазы на диаграмме состояния.

За основу выбрана диаграмма состояния системы Ti–Al, представленная в работе [5]. Анализ диаграммы состояния системы Ti–Al (рис. 1,  $\partial$ ) показал наличие в системе широких областей твердых растворов на основе  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti и соединения TiA1( $\gamma$ ). Соединение TiAl<sub>3</sub> практически не имеет области гомогенности. Анализ диаграммы состояния показал, что соединение  $Ti_3Al$  начинает образовываться по реакции  $\beta$ - $Ti \rightarrow Ti_3Al$  при температуре 1170 °С. По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение TiAl образуется при упорядочении твердого раствора  $\alpha$ -Ti в интервале температур 850...1180 °С. Фаза TiAl<sub>2</sub> имеет две модификации. Высокотемпературная модификация фазы TiAl<sub>2</sub> ( $\delta$ ) образуется по перитектической реакции при температурах выше 1400 °С, которая при температурах ниже 1000 °С распадается по эвтектоидной реакции на смесь фаз TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub> [8]. Свойства алюминидов титана в системе Ti–Al приведены в таблице.

С точки зрения практического применения интерметаллидных соединений в 1961 г. С. Г. Глазунов и Ю. Ф. Алтунин обратили внимание на то, что алюминиды титана Ti<sub>3</sub>Al и TiAl могут быть полезными конструкционными материалами, так как обладают малой плотностью, высокой жаропрочностью и жаростойкостью, хорошими литейными свойствами. Однако реализация этой идеи затянулась на несколько десятилетий из-за присущих этим интерметаллидам хрупкости и невысокой технологичности. Лишь в конце XXI века алюминидам титана и сплавам на их основе стали уделять должное внимание.

Механические свойства интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al при комнатной температуре сильно зависят от чистоты по примесям, типа и параметров микроструктуры, величины и формы зерна.

Жаростойкость интерметаллида  $Ti_3Al$  не вполне удовлетворительна при высоких рабочих температурах, что обусловлено образованием оксидной пленки  $TiO_2$ , а не защитной пленки  $Al_2O_3$ . Поэтому цель легирования интерметаллида  $Ti_3Al$  состоит в повышении не только характеристик жаропрочности, пластичности, технологических свойств, но и повышения сопротивления окислению.

Механические свойства алюминида Ti<sub>3</sub>Al могут быть улучшены легированием Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr и некоторыми другими элементами. Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti<sub>3</sub>Al ниобием, так что система Ti<sub>3</sub>Al–Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе [9].

Одним из основных методов получения необходимого комплекса механических свойств различных сталей и сплавов является их термическая или термомеханическая обработка. Вместе с тем, влияние режимов термической обработки (температуры, скорости нагрева и охлаждения) на свойства новых интерметаллидных сплавов системы

Свойства алюминидов титана в системе Ti–Al						
Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура начала образования, °С	Содержание Al, ат. %			
Ti <sub>3</sub> Al	4,05	1170	2239			
TiAl	3,6	1480	4869			
TiAl <sub>2</sub>	3,3	1230	6574			
TiAl <sub>3</sub>	3,13	1350	7475			

Ti–Al изучены не достаточно полно. Это связано, как со сложностью подготовки образцов интерметаллидов для исследований из-за их низкой пластичности, так и возможностями их нагрева до температур фазовых превращений.

Цель настоящей работы — построение расчетной термокинетической диаграммы анизотермических превращений интерметаллидного титанового сплава на основе алюминида титана, что представляет большой научный и практический интерес.

Методика. При моделировании структуры новых перспективных материалов и сплавов сложного химического состава одной из важных проблем является отсутствие физических и теплофизических данных о свойствах моделируемого сплава.

Для того, чтобы преодолеть недостаток информации о теплофизических и термодинамических свойствах интерметаллидов системы Ti–Al и достичь более полного понимания того, как изменение состава материала влияет на свойства моделируемого многокомпонентного сплава были разработаны различные компьютерные модели [10–12].

Одним из основных методов получения таких данных является использование теории многокомпонентных сплавов и термодинамическое моделирование на основе методологии CALPHAD. Расширяя метод CALPHAD на неравновесные процессы предложена модель Scheil-Gulliver, которая дает хорошие результаты для многокомпонентных сплавов в процессе затвердевания и позволяет получить зависимость многих параметров от их состава и температуры [13, 14]. Свойства отдельных фаз в многокомпонентных системах, таких как молярный объем, теплопроводность, плотность, выражаются функциями, аналогичными тем, которые используются для моделирования термодинамических функций в избыточных многокомпонентных сплавах [10]. После того, как свойства отдельных фаз определены, свойства конечного сплава рассчитываются с использованием

```
ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017
```

хорошо зарекомендовавших моделей смеси [15, 16], которые позволяют учесть влияние микроструктуры на конечные свойства сложного сплава.

Свойства, которые имеют решающее значение для моделирования кристаллизации и охлаждения сплавов, такие как объем, плотность, коэффициент теплового расширения, теплопроводность и вязкость жидкости, могут быть смоделированы. Обширные базы данных соответствующих параметров в настоящее время существуют для большинства основных сталей и сплавов, алюминиевых и титановых сплавов, сплавов на никелевой основе, которые были проверены экспериментально [17, 18].

Для решения задачи прогнозирования температур фазовых превращений в интерметаллидах системы титан–алюминий был использован метод регрессионного анализа, который предварительно прошел успешную проверку на сталях различного состава [19].

Исходя из вида диаграммы состояния Ti–Al предполагалась нелинейная (степенная) зависимость между искомыми температурами фазовых превращений и содержанием алюминия в интерметаллидах. Уравнение регрессии в таком случае принимает следующий вид:

$$T = a_0 + \sum_{i} a_i \ln(x_i)^n + \sum_{i} \tau^n,$$
 (1)

где T — температура фазового перехода; x — массовая доля алюминия в мас. %;  $\tau$  — время превращения; n — степень аппроксимации.

Задача аппроксимации сводится к тому, чтобы получить значения коэффициентов *a*, такие, чтобы уравнение аппроксимации давало результаты, наиболее близкие к экспериментальным.

Для решения данной задачи была выбрана степень аппроксимации n = 5. Выбор величины степени аппроксимации n = 5 связан с необходимостью



минимизировать разницу между экспериментальными значениями и уравнением регрессии. Показателем этой разницы является коэффициент корреляции  $K^2$ , который задавался значением не ниже  $K^2 > 0,99$ . Выбор более высоких степеней апроксимации *n* не приводит к существенному повышению точности решения.

Для этого на практике используют метод наименьших квадратов, в котором минимизируется сумма квадратов отклонений реально наблюдаемых значений температуры превращения T от их оценок  $\hat{T}$ , т. е. для N экспериментов:

$$\sum_{k=1}^{N} \left( T_k - \hat{T}_k \right)^2 \to \min.$$
<sup>(2)</sup>

Для решения задачи минимизации ошибки вводили функцию невязки:

$$\eta(\vec{a}) = \sum_{k=1}^{N} (T_k - \hat{T}_k)^2,$$
(3)

условие минимума которой и определяет искомую зависимость

$$\frac{\partial \eta(\vec{a})}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1....N.$$
(4)

Матрицы данных, полученных в результате эксперимента, имеют определенную ошибку измерения и поэтому плохо обусловлены (число обусловленности около 10<sup>6</sup>). Это приводит к тому, что погрешность анализа накапливается слишком быстро и сходимость стационарных методов оказывается недостаточной. Поэтому для решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) в программе выбран метод наискорейшего спуска. При помощи этого метода удалось добиться нужной сходимости результата при небольших затратах времени расчета.

Для аппроксимации температур начала фазовых превращений в интерметаллиде Ti–Al использовали диаграмму состояния системы Ti–Al, приведенную в работе [5] (рис. 2).

Результаты и их обсуждение. Аппроксимация равновесной температуры начала образования фаз  $T_{\text{равн}}$  была проведена для интерметаллидов Ti<sub>3</sub>Al и TiAl (рис. 2). Для интерметаллида TiAl<sub>3</sub>, который имеет очень узкую область гомогенности, температура начала образования составляет 1350 °C.

Используя разработанную в ИЭС им. Е. О. Патона компьютерную программу «Апроксимация температур фазовых превращений», которая прошла успешную апробацию на сталях и титановых сплавах известного химического состава, были предложены уравнения для расчета равновесных температур начала фазовых превращений, т. е.

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017

температур, полученных при низких скоростях охлаждения [11].

Используя метод интерполяции степенным многочленом 4-ой степени для интерметаллидных фаз Ti<sub>3</sub>Al и TiAl системы Ti–Al были расчитаны температуры начала превращений (рис. 3).

Интерполяционные многочлены с достаточной точностью описывают равновесные температуры начала образования фаз (в ат. %):

превращение β-Ti→Ti<sub>3</sub>Al

$$T_{p}^{\text{Ti}_{3}\text{Al}} = -1605 + 314[\text{Al}] - 14,05[\text{Al}]^{2} + 0,2945[\text{Al}]^{3} - 0,002423[\text{Al}]^{4};$$
превращение *L* (расплав) — TiAl (5)

$$T_{n}^{\text{TiAl}} = 1364 + 7,906[\text{Al}] - 0,1111[\text{Al}]^{2}.$$

(6)

С увеличением скорости охлаждения температуры начала превращений отклоняються от равновесных условий, причем, чем выше скорость охлаждения, тем сильнее.

С целью определения влияния скорости охлаждения на кинетику превращения в системе Ti–Al проведен расчет неравновесных температур начала образования фаз с использованием интерполяционного многочлена:

$$T = A + B \ln(\tau) + C(\ln(\tau))^{2} + D(\ln(\tau))^{3} + E(\ln(\tau))^{4} + K(\ln(\tau))^{5}.$$
(7)

Определение значения коэффициентов уравнения (7) осуществлялось на основе решения системы 6-ти линейных алгебраических уравнений, т. к. для нахождения однозначного решения количество переменных и количество уравнений должно совпадать.

В ходе решения предполагалось, что коэффициенты уравнения (7) зависят от содержания алюминия в выбранном интерметаллиде Ti<sub>2</sub>Al.

Результаты расчета анизотермической диаграммы образования алюминида титана Ti<sub>3</sub>Al, содержащего 29 ат. % алюминия, приведены на рис. 4.

Анализ термокинетической диаграммы образования алюминида титана  $Ti_3Al$ , содержащего 30 ат. % Al, показал, что в широком диапазоне скоростей охлаждения от 0,1 до 1000 °C/с температура начала образования интерметаллида  $Ti_3Al$  не меняется и составляет 1170 °C. При более высоких скоростях охлаждения наблюдается снижение температуры начала образования интерметаллида. Так, при скоростях охлаждения 1000 и 3300 °C/с температура начала образования интерметаллида  $Ti_3Al$  снижается до 1130 и 1004 °C. Время ох-



Рис. 3. Аппроксимация равновесных температур образования интерметаллидов Ti<sub>3</sub>Al и TiAl в системе Ti–Al: *I* — экспериментальные значения; *2* — расчетные значения

лаждения при этом составляет 0,1 и 0,03 с соответственно.

Увеличение скорости охлаждения интерметаллида  $Ti_{3}Al(\alpha_{2})$  приводит к измельчению размеров зерна, образованию закалочных структур и изменению структуры с полностью ламелярной на игольчатую (по типу Видманштеттовой).



Рис. 4. Расчетная термокинетическая диаграмма образования алюминида титана Ti<sub>3</sub>Al, содержащего 29 ат. % Al



Рис. 5. Влияние содержания алюминия на температуру начала превращения алюминида Ti<sub>3</sub>Al: *I* — 10; *2* — 12; *3* — 15; *4* — 20; *5* — 23; *6* — 25; *7* — 29; *8* — 40 ат. % алюминия

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017 -

Влияние увеличения содержания алюминия с 10 до 40 ат. % на температуру начала образования фаз в системе Ti–Al представлено на рис. 5.

Анализ расчетной диаграммы образования  $Ti_{3}Al$  в системе Ti-Al показал (рис. 5), что с увеличением содержания алюминия в интерметаллиде  $Ti_{3}Al$  от 10 до 29 ат. % температура начала превращения  $\beta$ - $Ti \rightarrow Ti_{3}Al$  повышается с 520 до 1170 °C. Это максимальная температура начала образования  $Ti_{3}Al$ . Дальнейшее повышение содержания алюминия в интерметаллиде с 29 до 40 ат. % приводит к незначительному снижению начальной температуры превращения до 1140 °C.

В заключение необходимо отметить, что результаты, приведенные в работе, справедливы только для интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, содержание алюминия в котором не превышает 40 ат. %. Полученные результаты носят расчетный характер и поэтому требуют прямой экспериментальной проверки на комплексе иммитации термодеформационного состояния материала при нагреве и охлаждении Gleeble 3800.

# Выводы

1. Разработана методика, с помощью которой построена термокинетическая диаграмма образования алюминида титана Ti<sub>3</sub>Al.

2. Предложены уравнения регрессии для определения температур начала фазовых превращений на диаграмме состояния системы Ti–Al.

3. Определено влияние содержания алюминия в интерметаллиде Ti<sub>3</sub>Al на температуру начала образования интерметаллида.

4. Показано, что с увеличением содержания алюминия в интерметаллиде  $Ti_3Al$  от 10 до 29 ат. % температура начала превращения  $\beta$ -Ti— $Ti_3Al$  повышается от 520 до 1170 °C. Дальнейшее повышение содержания алюминия в интерметаллиде с 29 до 40 ат. % приводит к незначительному снижению начальной температуры превращения до 1140 °C.

5. Представляется необходимым для дальнейшего уточнения расчетной модели образования алюминидов титана в системе Ti–Al проведение прямых экспериментальных измерений.

#### Список литературы

- Ильин А. А., Копачев Б. А., Поповкин И. С. (2009) Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. Москва, ВИЛС-МАТИ.
- Kainuma R., Sato J., Ohnuma I., Ishida K. (2005) Phase stability and interdiffusivity of the L l0-based ordered phases in Al-rich portion of the Ti–Al binary system. *Intermetallics*, 13, 784–791.

- Sahu P. (2006) Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method. *Ibid.*, 14, 180–188.
- 4. Лякишева Н. П. (ред.) (1996–2000) Диаграммы состояния *двойных металлических систем*. Москва, Машиностроение.
- Zhang L. C., Palm M., Stein F., Sauthoff G. (2001) Formation of lamellar microstructures in Al-rich TiAl alloys between 900 and 1100 °C. *Intermetallics*, 9, 229–238.
- 6. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. (1986) Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев, Наукова думка.
- 7. Hayashi K., Nakano T., Umakoshi Y. (2002) Metastable region of Al<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub> single-phase in time-temperature transformation (TTT) diagram of Ti–62,5 at. % A1 single crystal. *Intermetallics*, **10**, 771–781.
- 8. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. (1986) Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия.
- Han X. Q., Fu M. J. (2016) The Superplastic Properties and Microstructures Evolution of High Nb Ti<sub>3</sub>Al Based Alloy. *Materials Science Forum*, 838–839, pp. 568–573.
- Saunders N., Miodownik A. P. (1998) A Comprehensive Guide. Cahn R. W. (ed.). *CALPHAD — Calculation of Phase Diagrams*. Pergamon Materials Series vol. 1. Oxford, Elsevier Science.
- Fan Z., Tsakiropoulos P., Miodownik A. P. (1994) A generalized law of mixtures. J. Materials Science, vol. 29, 1, 141–150.
- Fan Z. (1996) A microstructural approach to the effective transport properties of multiphase composites. *Philosophical Magazine A*, 73(6), 1663–1684.
- 13. Saunders N., Beech J., Jones H. (eds.) (1997) *Solidification Processing*. Sheffield, University of Sheffield.
- Boutwell B. A., Thompson R. G., Saunders N. et al. (1996) *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. Loria E. A. (ed.). TMS, Warrendale, PA.
- Akhonin S. V., Belous V. Yu., Muzhychenko A. F. (2009) Narrow-gap TIG welding of titanium alloys with electromagnetic redistribution of thermal energy of the arc. *Proc. of the Fourth Int. conf. on Laser technologies in welding and materials, Katsiveli, Crimea, Ukraine, May 26–29, 2009*, pp. 11–13.
- Ахонин С. В., Белоус В. Ю., Мужиченко А. Ф., Селин Р. В. (2013) Математическое моделирование структурных превращений в ЗТВ титанового сплава ВТ23 при сварке TIG. *Автоматическая сварка*, 3, 26–29.
- Saunders N., Li. X., Miodownik A. P., Schille J.-Ph. (2003) Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes. Stefanescu D., Warren J. A., Jolly M. R., Krane M. J. M. (eds.), vol. X, TMS, Warrendale, PA.
- Saunders N., Li. X., Miodownik A. P., Schille J.-Ph. (2003) Proceedings of the Conference Liquid Metal Processing 2003, Nancy, France, September 21–24.
- Григоренко Г. М., Костин В. А. (2013) Построение диаграмм АРА на основе регрессионной модели структурных превращений в сварных швах высокопрочных низколегированных сталей. Современная электрометаллургия, 1, 33–39.

### References

- 1. Ilin A. A., Kopachev B. A., Popovkin I. S. (2009) *Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva. Spravochnik.* Moskva, VILS-MATI. [in Russian].
- 2. Kainuma R., Sato J., Ohnuma I., Ishida K. (2005) Phase stability and interdiffusivity of the L l0-based ordered phases in

Al-rich portion of the Ti–Al binary system. *Intermetallics*, **13**, 784–791.

- Sahu P. (2006) Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method. *Ibid.*, 14, 180–188.
- Lyakisheva N. P. (red.) (1996–2000) Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. Moskva, Mashinostroyeniye. [in Russian].
- 5. Zhang L. C., Palm M., Stein F., Sauthoff G. (2001) Formation of lamellar microstructures in Al-rich TiAl alloys between 900 and 1100 °C. *Intermetallics*, **9**, 229–238.
- 6. Barabash O. M., Koval Yu. N. (1986) Kristallicheskaya struktura metallov i splavov. Kiev, Naukova dumka. [in Russian].
- Hayashi K., Nakano T., Umakoshi Y. (2002) Meta-stable region of Al<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub> single-phase in time-temperature transformation (TTT) diagram of Ti–62,5 at. % A1 single crystal. *Intermetallics*, **10**, 771–781.
- 8. Bannyih O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. i dr. (1986) *Diagrammy i sostoyaniya dvoynyih i mnogokomponentnyih sistem na osnove zheleza*. Metallurgiya. [in Russian].
- Han X. Q., Fu M. J. (2016) The Superplastic Properties and Microstructures Evolution of High Nb Ti<sub>3</sub>Al Based Alloy. *Materials Science Forum*, 838–839, pp. 568–573.
- Saunders N., Miodownik A. P. (1998) A Comprehensive Guide. Cahn R. W. (ed.). CALPHAD — Calculation of Phase Diagrams. Pergamon Materials Series vol. 1. Oxford, Elsevier Science.
- Fan Z., Tsakiropoulos P., Miodownik A. P. (1994) A generalized law of mixtures. *J. Materials Science*, vol. 29, 1, 141–150.

- Fan Z. (1996) A microstructural approach to the effective transport properties of multiphase composites. *Philosophical Magazine A*, 73(6), 1663–1684.
- Saunders N., Beech J., Jones H. (eds.) (1997) Solidification Processing. Sheffield, University of Sheffield.
- Boutwell B. A., Thompson R. G., Saunders N. et al. (1996) Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Loria E. A. (ed.). TMS, Warrendale, PA.
- Akhonin S. V., Belous V. Yu., Muzhychenko A. F. (2009) Calculation of sizes of the weld and HAZ in welding of titanium with a scanning concentrated heasourc. *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Laser Technologies in Welding and Materials*, *Katsiveli, Crimea, Ukraine, May 26–29, 2009*, pp. 11–13.
- Akhonin S. V., Belous V. Yu., Muzhichenko A. F., Selin R. V. (2013) Mathematical modelling of structural transformations in HAZ of titanium alloy VT23 during TIG welding. *The Paton Welding Journal*, **3**, 24–27. [in Russian].
- Saunders N., Li. X., Miodownik A. P., Schille J.-Ph. (2003) Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes. Stefanescu D., Warren J. A., Jolly M. R., Krane M. J. M. (eds.), vol. X, TMS, Warrendale, PA.
- Saunders N., Li. X., Miodownik A. P., Schille J.-Ph. (2003) Proceedings of the Conference Liquid Metal Processing 2003, Nancy, France, September 21–24.
- Grigorenko G. M., Kostin V. A. (2013) Prediction of temperatures of phase transformations in high-strength low-alloy steels. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 1, 33–39. [in Russian].

# ПОБУДОВА РОЗРАХУНКОВИХ ТЕРМОКІНЕТИЧНИХ ДІАГРАМ АНІЗОТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІДІВ

# В. А. Костін, Г. М. Григоренко, С. Г. Григоренко

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Алюмініди та сплави на їх основі є перспективними високоміцними, жаро- та окалиностійкими матеріалами, затребуваними в обладнанні і вузлах відповідального призначення, зокрема суднобудуванні, авіаційній і космічній техніці. Основним методом отримання необхідного комплексу механічних властивостей інтерметалідних сплавів є їх термомеханічна обробка, параметри якої можуть бути отримані на основі побудови термокінетичних діаграм анізотермічних перетворень інтерметалідних сплавів системи Ті-Аl. Отримання експериментальних термокінетичних діаграм інтерметалідних сплавів досить складне. Мета роботи полягала в побудові розрахункової термокінетичної діаграми анізотермічних перетворень інтерметалідного титанового сплаву на основі алюмініду титану. Розрахункова методика заснована на використанні теорії багатокомпонентних сплавів і термодинамічного моделювання на основі методології САLPHAD. Для вирішення задачі прогнозування температур фазових перетворень в інтерметалідах системи Ті-Аl було використано метод регресійного аналізу. Розроблено методику за допомогою якої побудована термокінетична діаграма утворення алюмініду титану Ti<sub>2</sub>Al. Запропоновано рівняння регресії для визначення температур початку фазових перетворень на діаграмі стану системи Ті-Аl. Визначено вплив вмісту алюмінію в інтерметаліді Ті<sub>2</sub>Аl на температуру початку утворення інтерметаліду. Показано, що зі збільшенням вмісту алюмінію в інтерметалідах Ті, АІ від 10 до 29 ат. % температура початку перетворення β-Ti→ Ti<sub>2</sub>Al підвищується з 520 до 1170 °C. Подальше підвищення вмісту алюмінію в інтерметаліді з 29 до 40 ат. % призводить до незначного зниження початкової температури перетворення до 1140 °C. Розроблена методика може бути використана для моделювання термокінетичних діаграм анізотермічних перетворень в складних титанових сплавах. Бібліогр. 19, табл. 1, іл. 5.

**Ключові слова:** титанові сплави; інтерметаліди; алюмініди титану; фазові перетворення; Gleeble 3800; регресійний аналіз

# PLOTTING OF CALCULATION THERMOKINETIC DIAGRAMS OF ANIZOTHERMAL TRANSFORMATIONS OF TITANIUM ALLOYS ON ALUMINIDES BASE

V.A. Kostin, G.M. Grigorenko, S.G. Grigorenko

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Aluminides and alloys on their base are the promising high-strength and scale-resistant materials, demanded for critical equipment and components, in particular in shipbuilding, aerospace industry. The main method of producing the required complex of mechanical properties of intermetallic alloys is their thermomechanical treatment, the parameters of which can be obtained on the base of plotting the thermokinetic diagrams of anisothermal transformations of intermetallic alloys of Ti-Al system. The obtaining of experimental thermokinetic diagrams of intermetallic alloys is quite difficult. The aim of the present work was in plotting of a calculation thermokinetic diagram of anisothermal transformations of intermetallic titanium alloy on the titanium aluminide base. The calculation method was based on using the theory of multi-component alloys and thermodynamic modeling using the CALPHAD methodology. To solve the problem of prediction of temperatures of phase transformations in intermetallics of Ti-Al system, the method of a regression analysis was used. The procedure was developed, with the help of which the thermokinetic diagram of formation of titanium aluminide Ti.Al was plotted. The equations of regression for determination of temperatures of beginning the phase transformations on the diagram of state of the Ti-Al system were suggested. The effect of aluminium content in intermetallics Ti3Al on the temperature of beginning the intermetallic formation was determined. It is shown that with increase in aluminium content in intermetallic Ti,Al from 10 up to 29 at.% the temperature of beginning the  $\beta$ -Ti $\rightarrow$ Ti,Al transformation is increased from 520 up to 1170 °C. The further increase in aluminium content in intermetallic from 29 up to 40 at.% leads to a negligible reduction in initial temperature of transformation to 1140 °C. The developed method can be used for the modeling of thermokinetic diagrams of anisothermal transformations in complex titanium alloys, Ref. 19, Table 1, Figures 5.

**Key words:** titanium alloys; intermetallics; titanium aluminides; phase transformations; Gleeble 3800; regression analysis

Поступила 13.04.2017

# поздравляем

# сотрудников Института электросварки им. Е. О. Патона НАНУ Б. Е. Патона, В. А. Шаповалова, Г. М. Григоренко, И. В. Шейко, В. В. Якушу и сотрудника Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАНУ В. В. Жолудя



с победой в конкурсе на лучшее книжное издание НАН Украины в номинации «Монографические издания. Физико-математическое и техническое направление» за подготовку книги «Плазменно-индукционное выращивание профилированных монокристаллов тугоплавких металлов».

В монографии рассмотрены научные и прикладные аспекты выращивания монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного и индукционного источников нагрева. Приведены наиболее распространенные методы их получения и установки для выращивания. Показаны преимущества комбинированного плазменно-индукционного нагрева в технике выращивания крупных профилированных монокристаллов тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области физики металлов, металлургии и исследования тугоплавких металлов, а также аспирантов и студентов высшей школы соответствующих специальностей.

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала

# МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА ТОЛСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ УГЛЕРОДА

### Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинская, В. В. Борецкий

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены результаты исследования морфологии поверхности и тонкой структуры толстых (25...50 мкм) пленок углерода, полученных из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения графита и последующей конденсации в вакууме. Исследованы структуры углеродных пленок в широком интервале температур конденсации 100...1500 °C. Комплексные исследования методами растровой и просвечивающей электронных микроскопий показали, что основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки (конденсации). С ростом температуры конденсации размерные характеристики кристаллитов, образующих углеродную пленку, увеличиваются от 2...4 до 20...80 мкм. Установлено, что внутренняя структура кристаллитов во всем исследуемом температурном интервале остается практически не-изменной и состоит из агрегатов размером 0,015...0,030 мкм, которые имеют нанорозмерную структуру и состоят из кластеров размером 3...6 нм. Библиогр. 12, ил. 6.

*Ключевые слова:* электронно-лучевое осаждение; углерод; морфология поверхности; микроструктура; наноматериалы

Систематические исследования поверхностных структур углерода были начаты с момента открытия новых наноструктур углерода (фуллеренов и нанотрубок), обладающих широким разнообразием физико-химических свойств. Основным элементом таких структур является графитовый слой [1].

Известно, что при испарении углерод переходит в пар в виде молекул  $C_n$ , где n — число атомов и принимает значение от 1 до 10 и больше. Например, в молекулярном потоке, образованном в процессе лазерного нагрева углерода, присутствуют кластеры с числом атомов от 1 до 24 [2, 3]. В потоке гелия малые кластеры имеют возможность объединяться до более значительных размеров, в результате чего получены кластеры с числом атомов углерода от 40 до 100 [4, 5].

Изучение начальных стадий зарождения углеродного депозита с помощью сканирующего туннельного микроскопа при получении фулеренов в электрической дуге [6] показало, что структура состоит из углеродных кластеров размером 6...8 нм, которые являются основным материалом для образования агрегатов размером 0,3...0,6 мкм. В процессе осаждения агрегаты формируются в кристаллиты (микроскопические облакоподобные образования) размером 4...8 мкм.

Углеродные наноструктуры эффективно образуются в широком диапазоне условий, поэтому при их синтезе используются различные способы и подходы. Наиболее широко распространенными способами получения углеродных наноструктур являются: термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда [7] и при импульсном излучении лазера [1], электролиз [8], а также эффективный способ получения углеродных наноструктур, основанный на использовании процесса термического распада ацетилена в присутствии катализаторов [9].

Наряду с постоянными поисками разнообразных областей и возможностей применения наноструктурного углерода, продолжаются изыскания новых производительных способов его получения и в этом отношении заслуживает внимания способ термического распыления графитового стержня электронным лучом.

Данная работа является продолжением цикла исследований [10–12] по изучению закономерностей испарения и конденсации углерода при электронно-лучевом испарении. В работе [10] было установлено, что морфология поверхности конденсатов, полученных электронно-лучевым испарением углерода, равно как и их внутренняя структура практически не изменялись при вариации скоростей конденсации в достаточно широких пределах. Эти результаты подтверждались в условиях конденсации как прямого, так и отраженного паровых потоков углерода.

© Ю. А. КУРАПОВ, Л. А. КРУШИНСКАЯ, В. В. БОРЕЦКИЙ, 2017



Рис. 1. Микроструктура поверхности углеродной пленки при  $T_{n} = 100...300 \text{ °C}$ 

Предметом исследования в данной работе стало влияние температуры конденсации на морфологию поверхности и тонкую структуру толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода.

Материалы и методика эксперимента. Эксперименты проводили в электронно-лучевых установках УЭ-142 и УЭ-150. Вакуум в рабочей камере составлял 1,33·10<sup>-2</sup> Па. Внутренний диаметр тигля — 50 мм. Испаряемый стержень диаметром 48,5 мм и высотой 200 мм изготовлен из мелкозернистого графита марки МГ-1. На расходуемый торец графитового стержня помещали шайбу диаметром 48,5 мм из вольфрама марки ВЧ массой 125 г. Испарение графита осуществляли при различной мощности электронного луча в пределах 27...42 кВт при фиксированном значении ускоряющего напряжения 24 кВ через жидкую ванну вольфрама [10]. Массу навески вольфрама под-держивали постоянной.

Формирование углеродных пленок в диапазоне низких температур конденсации 100...400 °С проходило при отражении парового потока на железный поддон [11] размером 500×500×1 мм, к которому приварены термопары для фиксирования температуры в процессе напыления. При более высоких температурах конденсацию прямого парового потока углерода [10–12] осуществляли на градиентные по температуре подложки из нержавеющей стали и молибдена размером  $210 \times 170 \times 4$  мм, разделенные глубокими канавками на отдельные дискретные прямоугольники (8×12 мм) и подогреваемые электронным лучом, а также на тонкие покровные стекла (18×18 мм), расположенные вдоль градиентной подложки.

Морфологию поверхности полученных конденсатов углерода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan4D с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy, позволяющей уточнить элементный состав исследуемых объектов. Для выявления более тонкой структуры конденсатов проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии тонких сколов углеродной пленки на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

**Результаты исследований.** Полученные по данной технологии конденсаты состояли только из углерода, каких либо примесных элементов не обнаружено.

Как показали исследования, в диапазоне низких температур конденсации ( $T_n = 100...300$  °C) структура поверхности углеродной пленки является мелкодисперсной, электронно-микроскопически слабо разрешается и сформирована, по-видимому, потоком агрегатов, образованных при столкновении кластеров в паровом потоке при подлете к подложке (рис. 1).

Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к тому, что некоторые агрегаты, сталкиваясь с поверхностью подложки, начинают сами играть роль центров формирования кристаллитов — микроскопических образований шаровидной, облакоподобной формы, размер которых при  $T_n = 350$  °C не превышает 1...2 мкм (рис. 2).

При температуре подложки 400 °С практически все агрегаты, которые сталкиваются с поверхностью подложки, формируют кристаллиты. Размером такие кристаллиты 2...3 мкм (рис. 2, *a*), что





— ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017



Рис. 3. Микроструктура поверхности углеродной пленки при  $T_n$ , °C: a - 700;  $\delta - 800$ 



Рис. 4. Микроструктура поверхности углеродной пленки при  $T_n$ , °C:  $a = 1000; \delta = 1370; s = 1400; c = 1500$ особенно хорошо видно при конденсации тонкой температуры способствует некоторос углеродной пленки на стекле (рис. 2,  $\delta$ ).

При конденсации прямого парового потока в интервале температур 600...800 °С диаметр наблюдаемых кристаллитов (шаровидных образований углеродной пленки) составляет 2...4 мкм при  $T_n = 700$  °С (рис. 3, *a*). Следует отметить, что рост температуры способствует некоторому увеличению размера кристаллитов (шаровидных образований) и при температуре  $T_{\rm n} = 800$  °C формируются, преимущественно, кристаллиты со средними размерами 5...8 мкм (рис. 3,  $\delta$ ).

Дальнейшее увеличение температуры подложки до 1000...1300 °С способствует появлению от-



Рис. 5. Микроструктура углеродных пленок, состоящих из: *а* — агрегатов размером 0,015...0,030 мкм (ТЭМ); *б* — кластеров размером 3...6 нм (ПЭМ)



Рис. 6. Электронограммы углеродных конденсатов при  $T_n$ , °C:  $a - 100; \delta - 570; s - 1600$ 

дельных более крупных кристаллитов размером до 15...20 мкм (рис. 4, a). Однако при всех исследованных режимах получения углеродных конденсатов на поверхности присутствуют мелкие первичные кристаллиты, сформированные перед самым отключением (рис. 4,  $\delta$ ).

С повышением температуры подложки до 1400...1600 °С структура поверхности углеродного конденсата в результате процесса дальнейшего укрупнения образована из отдельных блоков размером 20...80 мкм (рис. 4, *в*, *г*), которые скрепляют, в основном, кристаллиты размером 2...8 мкм. Укрупнение, по-видимому, происходит одновременно как за счет поглощения более мелких кристаллитов (первично попадающих на подложку) крупными, так и за счет соединения и слияния равнозначных крупных. Поверхность таких углеродных конденсатов напоминает «кочан цветной капусты» (рис. 4, e), либо спеченный конгломерат (рис. 4, c).

Таким образом, основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки ( $T_n$ ) и касается это, в основном, размерных характеристик кристаллитов, которые образовывают углеродный конденсат.

Исследования тонкой структуры полученных углеродных конденсатов методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что во всем интервале температур подложки от 100 до 1600 °С тонкая внутренняя структура углеродных конденсатов остается практически неизменной и состоит из агрегатов размером приблизительно 0,015...0,030 мкм (рис. 5, *a*), которые в свою очередь состоят из кластеров размером около 3...6 нм (рис. 5,  $\delta$ ).

В том же температурном интервале проведены исследования фазового состава конденсатов. Характерные электронограммы углеродных конденсатов, осажденных при разных температурах подложки, приведены на рис. 6, а, б. Набор рефлексов, присутствующих на электронограммах, для всех конденсатов одинаков и соответствует фазе гексагонального графита. Следует отметить также присутствие аморфной фазы, количество которой уменьшается по мере увеличения температуры подложки. Формирование мелкокристаллической структуры гексагонального графита и аморфной составляющей при низких температурах осаждения иллюстрируют размытые кольца на электронограммах и по мере увеличения температуры осаждения они становятся более четкими. Других фаз не обнаружено.

### Выводы

1. Таким образом, можно предположить, что в случае электронно-лучевой технологии, согласно механизму переноса пара в режиме интенсивного испарения, в результате первичных столкновений молекул в прослойке Кнудсена происходит формирование парового потока с преобладающим образованием кластеров. При отдалении от внешней границы прослойки Кнудсена в паровом потоке за счет дополнительных столкновений кластеров происходит процесс их агрегации. При столкновении с подложкой агрегаты формируют структуру

конденсата при низких температурах подложки. При дальнейшем повышении температуры подложки агрегаты, сталкиваясь с ее поверхностью, сами играют роль центров формирования кристаллитов, размеры которых возрастают. Укрупнение структуры при высоких температурах положки с образованием отдельных блоков размером 20...80 мкм происходит одновременно как за счет поглощения более мелких кристаллитов (первично образующихся на подложке) крупными, так и за счет объединения и слияния равнозначных крупных. Во всем интервале температур подложки от 100 до 1600 °C тонкая внутренняя структура углеродных конденсатов остается практически неизменной и состоит из агрегатов размером около 0,015...0,030 мкм, которые в свою очередь состоят из кластеров размером приблизительно 3...6 нм.

2. Морфология поверхности полученных конденсатов практически не изменяется в зависимости от таких технологических параметров, как время, скорость конденсации, характер осаждаемого потока (прямой или отраженный). Основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки ( $T_n$ ), и касается это в основном размерных характеристик кристаллитов, образовывающих углеродный конденсат.

#### Список литературы

- 1. Елецкий А. В. (1997) Углеродные нанотрубки. Успехи физических наук, **9**, 94–972.
- Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. (1985) Масс-спектральные термодинамические исследования. Москва, Издательство МГУ.
- Сидоров Л. Н. (1998) Газовые кластеры и фулерены. Соровский образовательный журнал, 3, 65–71.
- Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. (1984) J. Chem. Phys., 81, 3322.
- 5. Kroto H. W., Health J. R., O'Brien S. C. et al. (1985) *Nature*, **318**, 162.
- Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. Ф., Соболь О. В. (2005) Кластерные и наноструктурные материалы. Т. З. Киев, Академпериодика.

- 7. Раков Э. Г. (2000) Методы получения углеродных нанотрубок. *Успехи химии*, **1**, 41–59.
- Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M. et al. (1995) *Nature*, 377, 687.
- 9. Jose-Yacaman M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J. G. (1993) *Appl. Phys. Lett*, **62**, 657.
- Мовчан Б. А., Курапов Ю. А., Крушинская Л. А. (2007) Исследование некоторых закономерностей электронно-лучевого испарения и конденсации углерода. Современная электрометаллургия, 1, 8–10.
- 11. Курапов Ю. А., Мовчан Б. А. (2007) Электронно-лучевой способ испарения графита и получение конденсатов, свободных от примесей вольфрама. *Там же*, **3**, 17–19.
- 12. Курапов Ю. А., Борецкий В. В. (2015) Адгезия толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода. *Там же*, **4**, 47–52.

## References

- 1. Yeletsky A. V. (1997) Uglerodnye nanotrubki. Uspekhi fizicheskikh nauk, 9, 94–972. [in Russian].
- Sidorov L. N., Korobov M. V., Zhuravleva L. V. (1985) Massspektralnye termodinamicheskiye issledovaniya. Moskva, Izdatelstvo MGU. [in Russian].
- Sidorov L. N. (1998) Gazovye klastery i fulereny. Sorovsky obrazovatelny zhurnal, 3, 65–71. [in Russian].
- Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. (1984) J. Chem. Phys., 81, 3322.
- 5. Kroto H. W., Health J. R., O'Brien S. C. et al. (1985) *Nature*, **318**, 162.
- Shpak A. P., Cheremskoy P. G., Kunitsky Yu. F., Sobol O. V. (2005) *Klasternye i nanostrukturnye materialy*. T. 3. Kiev, Akademperiodika. [in Russian].
- 7. Rakov E. G. (2000) Metody polucheniya uglerodnykh nanotrubok. *Uspekhi khimii*, **1**, 41–59. [in Russian].
- Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M. et al. (1995) *Nature*, 377, 687.
- Jose-Yacaman M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J. G. (1993) Appl. Phys. Lett, 62, 657.
- Movchan B. A., Kurapov Yu. A. and Krushinskaya L. A. (2007) Investigation of a number of regularities of electron beam evaporation and condensation of carbon. *Advances in Electrometallurgy*, 1, 6–8.
- 11. Kurapov Yu. A. and Movchan B. A. (2007) Electron beam method of graphite evaporation and production of condensates free from tungsten impurities. *Advances in Electrometallurgy*, **3**, 16–18.
- Kurapov Yu. A., Boretsky V. V. (2015) Adhesion of thick carbon films, produced by electron beam evaporation of carbon. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 4, 47–52. [in Russian].

#### МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ТОНКА СТРУКТУРА ТОВСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК, ЩО ОТРИМАНІ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ВИПАРОВУВАННЯМ Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинська, В. В. Борецький

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведено результати дослідження морфології поверхні та тонкої структури товстих (25...50 мкм) плівок вуглецю, отриманих із парової фази з використанням електронно-променевої технології випаровування графіту з наступною конденсацією у вакуумі. Досліджено структури вуглецевих плівок у широкому інтервалі температур конденсації 100...1500 °C. Комплексні дослідження методами растрової та просвітлювальної електронних мікроскопій показали, що основний вплив на формування вуглецевого конденсації). З ростом температури конденсації розмірні характеристики кристалітів, що утворюють вуглецеву плівку, збільшуються від 2...4 до 20...80 мкм. Встановлено, що внутрішня структура кристалітів у всьому досліджуваному температурному інтервалі лишається практично незмінною та складається з агрегатів розміром 0,015...0,030 мкм, які мають нанорозмірну структуру та складаються із кластерів розміром 3...6 нм. Бібліогр. 12, іл. 6.

Ключові слова: електронно-променеве осадження; вуглець; морфологія поверхні; мікроструктура; наноматеріали

# MORPHOLOGY OF SURFACE AND FINE STRUCTURE OF THICK CARBON FILMS, PRODUCED BY ELECTRON BEAM EVAPORATION OF CARBON

Yu.A. Kurapov, L.A. Krushinskaya, V.V. Boretsky E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Presented are the results of investigation of the surface morphology and fine structure of thick (25...50 µm) carbon films, produced from a vapor phase by using the electron beam technology of evaporation of graphite and subsequent condensation in vacuum. The structures of carbon films were investigated in a wide range of condensation temperatures 100...1500 °C. The integrated examinations by the methods of scanning and transmission electron microscopy showed that the substrate temperature (condensation) has a main effect on the carbon condensate formation. With the growth of condensation temperature the dimensional characteristics of crystallites, forming the carbon film, are increased from 2...4 up to 20...80 µm. It was found that the internal structure of crystallites within the whole temperature range is remained almost unchanged and consists of aggregates of 0.015...0.030 µm size, which have a nanodimensional structure and consist of clusters of 3...6 nm size. Ref. 12, Figures 6.

Key words: electron beam deposition; carbon; surface morphology; microstructure; nanomaterials

Поступила 18.05.2017



# СЕССИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

16–17 мая 2017 г. в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины г. Киев проходила ежегодная 22-я сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (МААН). В заседании сессии приняли участие ученые и специалисты в области материаловедения из Беларуси, Грузии и Украины.

16 мая состоялось заседание секции «Конструкционные и функциональные наноматериалы для медицины».

Пленарное заседание сессии открыл чл.-кор. НАН Беларуси Ю. М. Плескачевский (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого, г. Гомель, Беларусь). В этом году пленарное заседание посвящено композиционным функциональным материалам, где было представлено 11 докладов по этой теме.

Первым на пленарном заседании заслушали доклад «Композиционные наноструктурные материалы и электронно-лучевая технология их получения», подготовленный академиком НАНУ Б. А. Мовчаном (ИЭС). Известно, что процессы испарения и конденсации различных веществ в вакууме представляют уникальный комплекс методов получения новых материалов и покрытий с микро- и наноразмерной структурой. Особого внимания заслуживает электронно-лучевое испарение и конденсация неорганических веществ в вакууме (ЕВ PVD). В докладе представлен краткий обзор работ ИЭС по исследованию и разработке новых материалов и технологий их производства.

Электронно-лучевое испарение неорганических веществ в вакууме позволяет получать твердые композиционные неорганические и жидкие композиционные вещества (жидкая органическая матрица с наночастицами металлов); дискретные наноразмерные металлические покрытия (островковые структуры) на порошках и гранулах неорганических и органических веществ.

Двухфазные твердые композиты, состоящие из металла (сплава) с равномерным распределением наночастиц неорганических веществ, получают испарением компонентов двумя независимыми электронно-лучевыми источниками с последующей конденсацией смешанного парового потока на поверхности с температурой  $T_n$ , достаточной для формирования равновесных структур.

Жидкие композиционные вещества получают электронно-лучевым испарением металлов и последующим осаждением парового потока на поверхность жидкой органики. Испарение осуществляют с помощью испарителей реакторного типа, формирующих паровой поток заданной пространственной ориентации. Основные требования к жидкостям — совместимость с вакуумом (низкая упругость пара) и отсутствие химически активных центров (атомов, ионов, свободных радикалов и др.), образующих с вводимыми атомами новые структуры.

Электронно-лучевое оборудование, разработанное и изготовленное в ГП «Международный центр электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ» (МЦ ЭЛТ) обеспечивает реализацию всех рассмотренных технологических вариантов получения композиционных наноструктурных материалов и покрытий.

Чл.-кор. НАН Беларуси Ю. М. Плескачевский представил на сессии доклад «Системный анализ физико-химических процессов в наполненных полимерных композитах». Основная часть доклада посвящена современному состоянию и перспективам применения полимеров и композитов на их основе в XXI веке. К полимерам относятся: традиционные массового потребления, полученные по новым технологиям на усовершенствованных каталитических системах; конструкционные; для здравоохранения; полимерные диэлектрики и проводники для электроники; проводящие металлополимеры; для фотоники; полимерные светоиспускающие диоды; термостабильные и атмосферостойкие полимеры; биополимеры; неорганические; функциональные и модификаторы; «умные».

Также широка область применения полимерных композитов: активная поверхность гражданской и военной техники; «умные» рыболовные сети; адаптивные паруса и корпуса судов; самоклеящиеся материалы; воспроизводство тканей, сосудов и органов человека; искусственные мускулы, кожа, хрящ, кости; разлагающиеся полимеры для инъекций; «умные» мембраны и фильтры; безызносные пары трения; вегетативно синхронные удобрения; избирательно и программно действующие лекарства.

Доклад «Самосмазывающиеся композиции металл-нанокристаллический нитрид бора» представил д. т. н. Л. С. Чхартишвили (ИММ им. Фердинанд Тавадзе, г. Тбилиси, Грузия). В докладе предложен метод получения самосмазывающихся металлических композиций на основе латуни и железа. В качестве модификатора трения использовали гексагональный нитрид бора *h*-BN. Оптимальное количество модификатора трения составляет приблизительно 1 мас. %. Для получения композитного сплава латунь + 1 мас. % *h*-BN плакированный химическим методом нанокристаллический *h*-BN непосредственно вводили в расплавленную латунь (матрицу).

Размеры и морфология продуктов изнашивания показывают, что модификатор трения изменяет механизм изнашивания и значительно снижает его интенсивность, о чем свидетельствует изменение морфологии и линейных размеров частиц изнашивания при «катастрофической» нагрузке (225 H).

Академик НАНУ С. А. Фирстов (ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, г. Киев) выступил на сессии с докладом «Высокоэнтропийные сплавы как основа для создания новых композитов». В высокоэнтропийных сплавах нет элемента, который мог бы служить его основой, поэтому нельзя сказать: сплав на основе такого-то элемента. В качестве примера можно привести сплавы  $Ti_{15}Zr_{15}V_{15}Cr_{15}Ni_{10}Cu_{10}Fe_{10}Sn_5Si_5$  или  $Cr_{20}Mo_{20}V_{20}Ta_{10}Ti_{10}Ni_{10}Nb_8Si_2$ .

Изготавливают высокоэнтропийные сплавы с применением литейных технологий, закалки из расплава, механического легирования, осаждения пленок. Высокоэнтропийные сплавы используют в композиционных материалах в качестве матрицы, в виде высокоэнтропийных термостабильных покрытий, радиационностойких материалов из малоактивируемых элементов, керамических высокоэнтропийных материалов (нитридов, карбидов, оксидов).

На основе высокоэнтропийных сплавов могут быть созданы новые поколения твердых сплавов, легких сталей и чугунов за счет использования новых матриц с более низким удельным весом. Перспективна разработка новых жаропрочных материалов для температур эксплуатации 600...700, 1000...1150 °С и др. с удельными характеристиками выше, чем у традиционных жаропрочных материалов.

«Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов при интенсивном электроспекании» — тема доклада чл.-кор. НАНУ А. Л. Майстренко (Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, г. Киев). В ИСМ разработана технология горячего прессования композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) в графитовых прессформах. В процессе исследований установлены следующие недостатки КАМ: прочность композита; разупрочнение алмазов в результате термического воздействия (растрескивание, графитизация); отсутствие адгезии по границам взаимодействия алмаз-связка.

Для обеспечения адгезии по границам взаимодействия алмаз–связка предложено взамен алмазных использовать алмазно-твердосплавные гранулы, для повышения качества КАМ — интенсивное электроспекание при давлении 180 МПа.

Сравнение удельных энергозатрат и продолжительности процессов спекания КАМ различными технологическими способами показало значительное преимущество технологии изготовления КАМ способом интенсивного электроспекания при повышенном давлении.

Доклад «Электрические, теплофизические и механические свойства полимерных композитов, определяемые топологией проводящей фазы» представил д. ф.-м. н. Е. П. Мамуней (Институт химии высокомолекулярных соединений НАНУ, г. Киев). Электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) представляют собой двухфазные неупорядоченные системы, состоящие из полимера-изолятора и проводящего наполнителя. Используются следующие типы проводящих наполнителей: дисперсные металлы; графит, сажа; углеродные нанотрубки или графеновые нанопластинки; углеродные и металлические волокна; металлизированные полимер-минеральные частицы; проводящая керамика; полимеры с собственной проводимостью. Основное требование к проводящей фазе — высокая проводимость при минимальном содержании наполнителя. Топология проводящей фазы должна обеспечивать контакт частиц друг с другом при их минимальном содержании в композите.

Доклад «Разработка композиционных углеродных наноматериалов для электродов термоэмиссионных преобразователей тепловой и солнечной энергии в электрическую» представил д. ф.-м. н. М. М. Нищенко (Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАНУ, г. Киев). Термоэмиссионный преобразователь (ТЭП) — это тепловая машина, рабочим телом в которой является «электронный газ» (электроны «испаряются» с эмиттера-нагревателя и «конденсируются» на коллекторе-холодильнике. ТЭП состоит из двух электродов — катода (эмиттера) и анода (коллектора) из тугоплавких металлов (W, Mo, Re), разделенных вакуумным промежутком. ТЭП основан на двух физических явлениях — термоэлектронной эмиссии и контактной разности потенциалов (КРП) между электродами. Наиболее эффективно ТЭП работает в дуговом режиме при ионизации атомов цезия.

Для определения эмиссионно-адсорбционных характеристик электродов высокотемпературных ТЭП (до 3300 К) в Институте металлофизики разработан сверхвысоковакуумный технологический и измерительный комплекс.

С использованием этого комплекса были исследованы электронные свойства ряда наноматериалов: углеродных нанотрубок (УНТ), графена, окисленного графена с УНТ, их композитов с металлами (Cu, Al), полупроводниками и полимерами. В результате исследований установлено, что наиболее эффективными эмиттерами электронов оказались УНТ.

Главный недостаток высокотемпературных ТЭП — высокие рабочие температуры. Для применения ТЭП в солнечной энергетике необходимо снизить рабочие температуры с 2000 до 1000 К, стоимость, увеличить ресурс эксплуатации.

Доклад коллектива авторов из Физико-технологического института металлов и сплавов НАНУ, Национального университета биоресурсов и природопользования Украины и Тохоку университета (г. Сендай, Япония) «Композиционные наномодификаторы» представил на сессии к. т. н. Р. А. Сергиенко (ФТИМС НАНУ, г. Киев). Под наномодифицированием понимают процесс, при котором в металлы и сплавы добавляют частицы размером менее 100 нм. Для успешного модифицирования наночастицы должны иметь следующие свойства: близкие параметры кристаллических решеток наночастиц и сплава, который кристаллизуется; размер наночастиц должен соответствовать размерам критических зародышей (<100 нм), а их количество при введении в расплав должно быть достаточным для получения мелкодисперсной структуры в отливке; наночастицы — нерастворимые или малорастворимые в матричном расплаве; энтальпия образования модифицирующих наночастиц должна превышать энтальпию образования расплава.

В ФТИМС разработана технология получения порошков наномодификаторов газовым распылением для модифицирования сплавов на основе черных и цветных металлов. Опытно-промышленная проверка показала, что замена традиционного модификатора  $K_2 ZrF_6$  на разработанный наноразмерный позволяет увеличить на 10...15 % механические характеристики сплавов, уменьшить брак и выделение вредных веществ при выплавке.

«Композиционные градиентные термобарьерные покрытия» — тема доклада к. т. н. К. Ю. Яковчука (МЦ ЭЛТ). Традиционно термобарьерное покрытие состоит из внешнего керамического слоя ZrO –Y O толщиной 125...250 мкм, который осаждается на предварительно нанесенный на поверхность жаропрочного сплава (перо лопатки) металлический жаростойкий связующий слой на основе алюминидов или сплава Me–Cr–Al–Y.

Достоинства промежуточного слоя на основе NiAl — высокая жаростойкость, низкая плотность, незначительное различие в термических коэффициентах линейного расширения с жаропрочными сплавами. Легирование слоя NiAl иттрием, гафнием или диспрозием позволяет в 8...14 раз повысить термоциклическую долговечность композиционных термобарьерных покрытий, получаемых электронно-лучевым испарением и конденсацией в вакууме. Наиболее высокой термоциклической долговечностью обладают композиционные термобарьерные покрытия NiAlDy/ZrO\_-8 % Y\_O\_ с градиентным распределением диспрозия в слое NiAl. Установлено, что вводимый диспрозий выделяется внутри и по границам зерен NiAl в виде частиц фаз типа Ni Al Dy размером от 5 нм до 20 мкм, а также в слое окалины AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе раздела металл-керамика в виде соединения DyAlO<sub>2</sub>.

Позитивный эффект от легирования диспрозием обеспечивается за счет: уменьшения размера зерна NiAl в 4...5 раз; повышения термической стабильности связующего слоя NiAl в результате замедления диффузионных процессов на 25...30 %; повышения адгезии слоя окалины Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе раздела металл-керамика из-за прорастания частиц на основе оксида диспрозия внутрь слоя NiAl.

Чл.-кор. НАНУ и НАМНУ И. С. Чекман (Национальный медицинский университет им. Богомольца, г. Киев) выступил на сессии с докладом «Нанонаука: медико-биологичные основы». Наноматериалы занимают промежуточное положение между отдельными атомами, молекулами и макроструктурами и имеют уникальные физические, химические, физико-химические, биологические, фармакологические свойства благодаря малому размеру, химическому составу, структуре, большой площади поверхности и форме. Изучение наноразмерных материалов показало, что такие структуры имеют много новых свойств, которые не характерны для таких же материалов других размеров. При исследовании уникальных свойств наноматериалов следует учитывать их размер, форму, методы получения и множество других параметров.

Анализ результатов собственных исследований и данные мировой литературы относительно теоретических и практических основ нанонауки, позволили автору доклада предположить, что при переходе от макро- к наноразмерам происходят изменения корпускулярно-волновых свойств наноразмерных частиц.

Исследование физико-химических, фармакологических, токсикологических, биохимических, биофизических свойств, а также механизмов взаимодействия наночастиц с биологическими объектами (клетками макро- и микроорганизмов) и их молекулярными составляющими поможет не только выяснить их позитивное или негативное влияние на физиологические и биохимические процессы и окружающую среду, но и будет способствовать поиску среди них эффективных и безопасных протекторов функциональной активности клеток и органов, широкому применению наноматериалов в медицине как высокоэффективных препаратов, а также в качестве носителей для целевой доставки лекарственных средств и физиологически активных веществ к очагу патологического процесса.

Доклад коллектива авторов из Института проблем криобиологии и криомедицины НАНУ и Института сцинтиляционных материалов НАНУ «Сравнительный анализ влияния наночастиц GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> на функциональную активность опухоль-индуцирующих и нормальных стволовых клеток» представил академик НАНУ А. М. Гольцев (Институт проблем криобиологии и криомедицины НАНУ, г. Харьков). В настоящее время онкологические заболевания занимают второе место после сердечно-сосудистых по смертности населения в мире. Выяснение механизмов инициации и роста злокачественных новообразований, поиск путей инактивации этих процессов является сверхзадачей современной фундаментальной и прикладной онкологии.

Методами люминесцентной микроскопии и спектрофотометрии установлена различная способность синтезированных наночастиц сферической и веретеноподобной форм взаимодействовать с опухоль-индуцирующими и гемопоэтическими стволовыми клетками (ГСК). Установлено, что наночастицы, проявляющие максимальную ингибирующую активность в отношении опухоль-индуцирующих клеток, в значительно меньшей степени инактивировали функцию ГСК.

Участники сессии имели возможность в ходе дискуссии обменяться мнениями о представленных докладах, состоянии работ в области разработки новых материалов в своих странах, оценить работу Научного совета по новым материалам, высказать пожелания по ее улучшению. Проводимые ежегодно сессии Научного совета по новым материалам МААН позволяют сохранять и развивать творческие связи между учеными различных стран, способствуют интенсификации информационного обмена между ними.

Следующее заседание Научного совета по новым материалам запланировано провести в мае 2018 г. Предварительная тематика сессии «Композиционные материалы».

И. А. Рябцев

Товариство зварників України Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України

# НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЗВАРЮВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА»

Присвячується 25-річчю Товариства зварників України та 175-річчю М. М. Бенардоса — винахідника дугового зварювання

22–23 листопада 2017 р. м. Київ, Міжнародний виставковий центр

- розвиток прогресивних зварювальних процесів;
- нові зварювальні матеріали та обладнання;
- проблеми і тенденції автоматизації зварювальних та споріднених процесів;
- впровадження прогресивних технологій при виготовленні та ремонті металоконструкцій;
- стандартизація та сертифікація в зварювальному виробництві;
- підготовка кадрів та організація конкурсів професійної майстерності;
- проблеми екології;
- розвиток міжнародного співробітництва.

Свої пропозиції та тези доповідей просимо направляти до 1 серпня 2017 р. за адресою: maksimov@paton.kiev.ua, pwi37@ukr.net

# СТВОРЕННЯ НОВИХ БІМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ З НИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО ТА ТЕРМОМЕХАНІЧНОГО ВПЛИВУ НА ЛОКАЛЬНІ ПОВЕРХНІ

З кожним роком внаслідок розвитку авіабудування, машинобудування, хімічної промисловості, металургії кількість технологічних процесів, які використовують біметалічні та багатошарові матеріали зростає.

В рамках означеної проблеми була проведена розробка наукових основ енергозберігаючих технологій створення нових біметалевих матеріалів й методів нанесення і формування зносостійких, жароміцних або жаростійких шарів на поверхні виробів, заснованих на використанні процесу високошвидкісної взаємодії дискретних часток порошкового матеріалу з поверхнею виробів. Досліджено взаємодію різнорідних матеріалів і структурних перетворень в з'єднаннях та розроблена технологія і обладнання для отримання біметалічних матеріалів зварюванням в твердій фазі тертям з перемішуванням.

Для вирішення поставленого завдання використовували багатокамерний газодинамічний прискорювач порошків для нанесення покриттів. Цей пристрій забезпечує високу швидкість нанесення порошкового матеріалу (> 1000 м/с) без його перегріву. Високошвидкісний потік робочого газу в МКДУ виникає при детонаційному згорянні газової суміші, що складається з пропану, бутану, кисню і повітря в системі спеціальним чином спрофільованих камер згоряння.

Сконструйовано і виготовлено макет багатокамерної детонаційної установки для нанесення покриттів і імпульсний пристрій живлення порошком, що працює в діапазоні частот 20...50 Гц.

Дослідження зразків, напилених карбідами вольфраму, показали, що видимі межі між покриттями і підкладкою відсутні, покриття формуються без суттєвого нагріву деталі, що дозволяє наносити їх на тонкостінні вироби, виготовлені з матеріалів з низькою температурою плавлення.

В роботі проведені дослідження структури і властивостей цілого ряду нових композиційних покриттів (N–Cr–Si; WC–Co–Cr; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr;

 $Cr_3C_2$ -ТаС-NiCr;  $Al_2O_3$ -Ті;  $Al_2O_3$ -Аl; ZrSiO<sub>4</sub> та ін.), нанесених на різні матеріали підкладок (сталь, мідь, алюміній, титан). При цьому використані технологічні параметри, що включають різні режими детонаційного напилення зі зміною: частоти детонації, швидкості переміщення сопла, кількості проходів, співвідношення довжина/діаметр стовбура гармати, витрат газу (співвідношення кисню до пального газу) та ін.

В результаті проведеної роботи були отримані експериментальні дані про характер структурно-фазового перетворення і їх параметрів в матеріалі покриттів, напилених на різних режимах детонаційного напилення.

Встановлено, що високий рівень механічних властивостей і тріщиностійкість нових покриттів забезпечуються за рахунок оптимального структурно-фазового складу: дрібнозернистої зеренної і субзеренної структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз і щільності дислокацій. При цьому, підвищенню тріщиностійкості покриттів сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень — концентраторів локальних внутрішніх напружень.

За допомогою аналітичної оцінки встановлено конкретний внесок структурних параметрів у підвищення основних властивостей, а саме — міцності і тріщиностійкості досліджуваних покриттів. Найбільший внесок в зміцнення матеріалу покриттів вносять: дисперсні частинки фазових виділень, формування субструктури в матриці при рівномірному розподілі щільності дислокацій.

За результатами проведеної роботи надано рекомендації щодо оптимізації технологічних параметрів детонаційного напилення покриттів, а також сформульовані завдання для подальшої розрахунково-аналітичної оцінки експлуатаційних характеристик таких покриттів.

Потенційна область застосування розробленого пристрою і технології в першу чергу, пари тертя для виробів нафтогазової галузі, хімічної і нафтохімічної промисловості, гірничодобувної, автомобільної галузей; деталі двигунів, гідравлічні приводи рульових механізмів (авіаційна промисловість); запірна арматура (кульова, шиберна, клинова), паперорізальні ножі (поліграфія та целюлозно-паперова промисловість) і т. д.

Розроблено також технологію та підібрано дослідне обладнання для зварювання тертям з перемішуванням (ЗТП) однорідних і різнорідних металів. Вивчено вплив геометрії інструменту та параметрів зварювання на формування зони з'єднання і розподіл в ній температури. Процес ЗТП, що проводиться без розплавлення основного металу за рахунок пластичної деформації металу, нагрітого до температури рекристалізації, дозволяє отримати високоякісне з'єднання. Провідну роль відіграє механічне перемішування компонентів в пластичному стані. Роль дифузійних процесів є незначною. Внаслідок проходження процесів перекристалізації в зонах пластичного перемішування металів відбувається подрібнення зерна і створюється щільна мікроструктура шва, порівняна з основним металом.

З застосуванням комплексної методики досліджували структуру та властивості з'єднань однорідних металів, отриманих ЗТП. При ЗТП мідних пластин різної товщини внапуск отримані якісні з'єднання без дефектів, пор і тріщин. В процесі деформації і перемішування металу в твердій фазі створюється більш щільна, ніж основний метал мікроструктура зони з'єднання. В результаті ЗТП магнієвих пластин сплаву МА2 отримано якісне стикове з'єднання без тріщин і дефектів. У процесі перемішування металу зникла пористість основного металу, змінилися конфігурація і розмір неметалевих включень. Вони подрібнилися, стали округлими і рівномірно розподіленими. Величина зерна в зоні ядра і в прилеглій до неї зоні ЗТВ за рахунок деформації сплаву зменшилася в 2...3 рази.

На зварюваність різнорідних металів впливає металургійна сумісність, яка визначається взаємною розчинністю металів, що з'єднуються як в рідкому, так і в твердому стані, а також утворенням крихких хімічних сполук — інтерметалідів. Тому в процесі роботи досліджували особливості структури і властивостей сполук різнорідних металів, що мають різну розчинність компонентів в твердому стані, отриманих методом ЗТП. Були до-

сліджені системи: Ni-Cu, компоненти якої мають необмежену розчинність; Си-Fe — з обмеженою розчинністю; Al-Fe, в якій відсутня розчинність металів в твердому стані. При ЗТП Си-Ni спостерігається взаємопроникнення металів на глибину до 3 мм. Внаслідок проходження процесів перекристалізації в смугах механічного перемішування металів в пластичному стані відбувається подрібнення структури. Ділянки нікелю, які безпосередньо контактують з міддю, мають меншу мікротвердість внаслідок проходження дифузійних процесів. У зоні з'єднання міді з вуглецевою сталлю Ст3 утворюється бездефектна зона механічного перемішування металів, що утворюється проникненням клиноподібних часток сталі в мідь на глибину до 1 мм, а також великої кількості сталевих включень різної форми. Мікротвердість цієї механічної суміші в 1,5 рази вище мікротвердості сталі. При ЗТП нержавіючої сталі Х18Н10 з міддю спостерігається перекристалізація структури з утворенням рівновісних зерен в зоні перемішування. Глибина взаємного проникнення металів до 2 мм. Мікротвердість зони перемішування практично збігається з мікротвердістю основного металу. У з'єднаннях нержавіючої сталі з міддю є пори і тріщини, величина яких зменшується зі збільшенням швидкості зварювання з 10 до 20 мм/хв. В результаті ЗТП заліза з алюмінієм, утворюється зона з'єднання значного об'єму з проникненням алюмінію в залізо на глибину до 2,5 мм. При цьому відбувається взаємодія металів з подальшим утворенням інтерметалідів Fe<sub>2</sub>Al<sub>7</sub>, FeAl<sub>2</sub>. Найбільш тверді ділянки зони з'єднання переважно складаються з алюмінідів заліза в алюмінієвій матриці. В системі Fe-Al, де немає взаємної розчинності в твердому стані, дифузійні процеси проходять на глибину до 25 мкм, рівну товщині скупчень інтерметалідних часток, що утворюються при зварюванні.

Метод ЗТП дозволяє накладати паралельні шви на будь-якій відстані один від одного. Це забезпечує приварювання пластин між собою по типу наплавлення при мінімальному нагріві і викривленні деталей. При правильно підібраних режимах ЗТП такі механічні характеристики металу з'єднання, як статична міцність при розтягуванні і вигині, відносне подовження, ударна в'язкість, втомна міцність, знаходяться на рівні відповідних показників основного металу або близькі до них.

# РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ГОМОГЕННИХ ЗЛИВКІВ НІКЕЛІДІВ ТИТАНУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МАГНІТОКЕРОВАНОЇ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОЇ ПЛАВКИ

Розроблені фізичні принципи виплавки гомогенних сплавів з ефектом пам'яті форми на основі нікеліду титану методом магнітокерованої електрошлакової плавки (МЕП). Виплавка зливків здійснюється шляхом подвійного переплаву витратних електродів, пресованих з некомпактної шихти, в камерній електрошлаковій печі в атмосфері інертного газу під впливом імпульсного аксіального магнітного поля.

Створена оснастка для МЕП зливків нікелідів титану діаметром до 160 мм та перерізом  $80 \times 80$  і  $105 \times 105$  мм. Вперше електрошлаковим способом із застосуванням електромагнітного впливу на кристалізацію металу, виплавлені дослідні зразки зливків нікеліду титану Ti–50Ni з некомпактної шихти. Показано, що метал зливків по хімічному складу відповідає вимогам технічних умов на даний сплав. При цьому максимальне відхилення вмісту титану та нікелю по перерізу зливка не перевищує 0,3 %, що свідчить про високу хімічну однорідність металу.

Розроблена схема деформації зливків нікеліду титану, отримані напівфабрикати у вигляді пластин товщиною 0,5...12 мм і проволок діаметром 0,2...1,2 мм. Дослідження макро- і мікроструктури литого і деформованого сплаву Ті–50Ni показали відсутність в ньому мікропор, тріщин та інших металургійних дефектів. Отримані проволоки характеризуються чітко вираженим ефектом пам'яті форми з температурами прямого  $M_{\mu}$  і зворотного  $A_{\mu}$  мартенситних перетворень 55 і 86 °C відповідно. Запропоновані режими термічної обробки металу, які дозволяють корегувати температурний інтервал реалізації ефекту пам'яті форми.

Шляхом фізичного моделювання і натурних досліджень отримані нові експериментальні дані щодо впливу зовнішніх магнітних полів на особливості плавлення витратного електроду, перенос електродних крапель в шлаковій ванні, параметри



Зливки сплаву Ti-50Ni, отримані методом МЕП



Проволока сплаву Ті–50Ni діаметром 1,2 і 0,4 мм, отримана зі зливків МЕП

рідкометалевої ванни, електричні режими плавки і структуроутворення сплавів системи Ті–Ni.

Розроблені технологічні рекомендації щодо застосування процесу МЕП для виплавки зливків нікелідів титану. Рекомендації включають вимоги до вихідних шихтових компонентів, технології виготовлення витратних електродів, режимів процесу МЕП і послідуючої термомеханічної обробки литого металу.

Результати досліджень можуть знайти застосування при створенні власного виробництва в Україні сплавів системи Ті–Ni для медицини, електротехнічної промисловості, авіації та інших галузей.

# ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ



Звягинцева А. В. Влияние легирования ниобием и молибденом на образование трещин в сварных соединениях стабильноаустенитных сплавов Ni–Cr–Fe. — На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специально-

сти 05.02.01 — «Материаловедение». — Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев, 2016 г. Дата защиты 05.10.2016 г.

Диссертация посвящена изучению механизма образования и закономерностей распространения горячих трещин на микроуровне в температурном интервале падения пластичности 600...1000 °C в многослойных швах со стабильноаустенитной структурой. Исследованы многопроходные сварные соединения, выполненные на сплаве Inconel 690, часто используемого в промышленности, сварочной проволокой Inconel 52 системы легирования Ni–Cr–Fe. Для исследований выбрана присадочная проволока In 52 MSS системы легирования Ni–Cr–Fe–Nb–Mo.

В работе рассмотрены структурные изменения в условиях сварочного цикла. Исследование механизма образования и распространения трещин в пределах нескольких зерен, приводящего к разрушению материала в результате термосилового воздействия в материалах с ГЦК решеткой, проводили в рамках отдельных подсистем многоуровневой модели деформируемого твердого тела. Рассмотрены подсистемы: кристаллическая решетка, дефекты кристаллической решетки, границы зерен, фазовые особенности, функциональные взаимосвязи и закономерности их самосогласованного изменения в полях внешних воздействий.

Установлено, что при определенных термодеформационных условиях, а именно, при достижении локализованной на границе зерна деформации 40 %, в температурном интервале  $0,6...0,8T_s$  трещины возникают и распространяются по большеугловым границам зерен. Швы системы легирования Ni–Cr–Fe имеют высокую чувствительность к образованию трещин провала пластичности в зоне термического влияния многопроходного шва. Изменение системы легирования путем дополнительного введения Nb и Mo приводит к изменениям в распределении фаз и локальных структурных характеристик, а именно, плотности дислокаций  $\rho$ , уровня локализованной деформации  $\varepsilon_{n^3}$ , локальных внутренних напряжений  $\tau_{n/вн}$ . Установлено, что тонкая структура шва Ni–Cr–Fe характеризуется высокой плотностью дислокаций, особенно у границ зерен (до  $\rho \sim 10^{11}...2,2\cdot10^{11}$  см<sup>-2</sup>); высоким уровнем локализованной деформации (до  $\varepsilon_n = 30...40$  %) и значительными локальными внутренними напряжениями у границ зерен. В шве Ni–Cr–Fe–Nb–Мо имеет место равномерное (без градиентов) распределение плотности дислокаций, низкий и равномерный уровень локализованной деформации (до  $\varepsilon_n = 6$  %) и локальных внутренних напряжений.

Исследования показали, что пониженные значения энергии дефекта упаковки (до  $\gamma_{_{3ду}} = 0,19 \text{ Дж/м}^2$ ) в случае дополнительного легирования Nb и Mo характеризует стойкость к образованию трещин провала пластичности в сварных соединениях сталей и сплавов с ГЦК структурой, поскольку низкая энергия дефекта упаковки препятствует созданию градиента деформаций в пределах граница зерна — тело зерна.

Одной из определяющих причин образования трещин провала пластичности являются сегрегационные процессы. Образующиеся на поверхностях раздела, в том числе на участках большеугловых границ, ограниченных температурным интервалом провала пластичности и зафиксированные ОЖЕ-спектрометром, монослои серы толщиной 0,5...1 и кислорода 0,5...1 нм, усиленные локализованной деформацией, могут являться причиной возникновения горячих трещин.

Использование комплекса экспериментальных исследований, реализуемых в сканирующем растровом электронном микроскопе «Zeiss EVO-50» с применением CCD-детектора, и методов цифровой обработки изображений, в т. ч. двухмерного прямого дискретного Фурье-преобразования картин Кикучи, позволило определить границы, склонные к образованию ТПП (имеющие разориентацию 45...60°) и деформации кристаллической решетки в локальных участках зерен, примыкающих к трещинам.

Выполненные исследования открывают возможность прогнозирования физических принципов поведения изучаемых сплавов в процессе сварки и увеличения вероятности получения сварных соединений без дефектов.



Селин Р. В. Структура и свойства сварных соединений высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов. — На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 — «Материаловедение». — Институт электросварки им. Е. О. Па-

тона НАН Украины, г. Киев, 2016 г. Дата защиты 08.11.2016 г.

Работа посвящена исследованию структуры и свойств сварных соединений высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов ВТ23, Т110, ВМТС17 и разработке нового высокопрочного сложнолегированного титанового сплава Т120 восьмикомпонентной системы Ti-5Al-3Mo-2V-4Nb-lCr-lFe-2,5Zr методом комплексного легирования.

На основании состояния работ и исследований по теме работы определено, что при сварке высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов характерна более высокая неоднородность структуры сварных соединений, поэтому на первый план выходят исследования влияния термического цикла сварки и последующей термической обработки на структуру и свойства высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов. Экспериментально-расчетным методом построены тепловые поля и карты скоростей охлаждения сварных соединений высокопрочного сложнолегированного титанового сплава BT23 при аргонодуговой сварке вольфрамовым электродом. Показано, что в результате влияния термического цикла сварки в металле шва и ЗТВ образуются неравновесные метастабильные  $\beta$ -, ( $\omega$ )-, α''-фазы, а также низкотемпературная α -фаза, что подтверждается прямыми исследованиями микроструктуры сварных соединений. Поэтому для уменьшения содержания метастабильных фаз в металле шва и ЗТВ необходимо проводить сварку с контролируемыми скоростями охлаждения в диапазоне температур 400...500 °С или изменять химический состав сварного соединения. Установлено, что отжиг после сварки сложнолегированных титановых сплавов целесообразно проводить в диапазоне температур 850...900 °C. Такая термическая обработка приводит к получению α-пластин размером до 1,0...1,5 мкм в металле шва и ЗТВ, что способствует увеличению показателя относительного удлинения.

Предложен новый сложнолегированный высокопрочный (α + β)-титановый сплав Т120 восьмикомпонентной системы Ti-Al-Mo-V-Nb-Cr-Fe–Zr с пределом прочности  $\sigma_{_{\rm R}} > 1200$  МПа. В результате исследований сварных соединений высокопрочного сложнолегированного титанового сплава Т120 установлено, что выполнять сварные соединения целесообразно аргонодуговой сваркой вольфрамовым электродом с применением присадочной титановой проволоки с последующей термической обработкой (отжигом). Это обеспечивает формирование в шве и ЗТВ меньшего количества метастабильных фаз в результате влияния термического цикла сварки и гарантирует показатели механических свойств сварных соединений на уровне 90 % от основного метала.

# ПРОКАТНЫЕ ВАЛКИ ДЛЯ ММК им. ИЛЬИЧА



Энергомашспецсталь (ЭМСС, Украина) отгрузила ММК им. Ильича партию рабочих валков.

Общий вес поставки составляет 121,82 т. Валки предназначены для полосовых станов горячей прокатки.

Поставка продукции производится в рамках договора, подписанного между ЭМСС и ММК им. Ильича в январе 2017 г. Согласно установленному в контракте графику поставок, до конца 2017 г. ЭМСС изготовит и отгрузит в Мариуполь еще 371,78 т валков. Всего до конца года заводу ЭМСС предстоит изготовить для ММК им. Ильича 23 валка.

ЭМСС — крупнейший украинский производитель специальных литых и кованых изделий индивидуального и мелкосерийного производства для металлургии, судостроения, энергетики (ветро-, паро-, гидро-, атомной) и общего машиностроения.

http://korrespondent.net/business

# ПОДПИСКА-2018 на журнал «Современная электрометаллургия»

Украина		Россия	I	Страны дальнего зарубежья		
на полугодие	на год	на полугодие	на год	на полугодие	на год	
240 грн	480 грн	1800 руб.	3600 руб.	30 дол. США	60 дол. США	

Подписку на журнал «Современная электрометаллургия» можно оформить непосредственно через редакцию или по каталогам подписных агентств «Пресса», «AC-Media», «ПресЦентр Киев», «Информнаука», «Блицинформ», «Меркурий» (Украина) и «Пресса России» (Россия).



Подписка на электронную версию журнала «Современная электрометаллургия» на сайте: www.patonpublishinghouse.com

Правила для авторов: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/rules Лицензионное соглашение: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/license В 2017 г. в открытом доступе архивы статей журнала за 2008–2015 гг.

# РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»

### Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров

- Первая страница обложки (190×190 мм)
- Вторая, третья и четвертая страницы обложки (200×290 мм)

• Первая, вторая, третья, четвертая страницы внутренней обложки (200×290 мм)

- Вклейка А4 (200×290 мм)
- Разворот АЗ (400×290 мм)

#### Контакты:

тел. / факс: (38044) 200-82-77; 200-54-84; 205-22-07 E-mail: journal@paton.kiev.ua

# Технические требования к рекламным материалам

- Размер журнала после обрези 200×290 мм
- В рекламных макетах для текста, логотипов и других элементов необходимо отступать от края модуля на

5 мм с целью избежания потери части информации

### Все файлы в формате IBM PC

- Corell Draw, версия до 10.0
- Adobe Photoshop, версия до 7.0
- QuarkXPress, версия до 7.0
- Изображения в формате TIFF, цветовая модель СМҮК, разрешение 300 dpi

#### Стоимость рекламы и оплата

• Цена договорная

 По вопросам стоимости размещения рекламы, свободной площади и сроков публикации просьба обращаться в редакцию

• Для постоянных партнеров предусмотрена система скидок

 Стоимость публикации статьи на правах рекламы составляет половину стоимости рекламной площади

 Публикуется только профильная реклама

• Ответственность за содержание рекламных материалов несет рекламодатель

Подписано к печати 16.06.2017. Формат 60×84/8. Офсетная печать. Усл. печ. л. 7,9. Усл. кр.-отт. 8,2. Уч.-изд. л. 9,3 Печать ООО «ДИА», 03022, г. Киев-22, ул. Васильковская, 45.

© Современная электрометаллургия, 2017

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2 (127), 2017