Электрометаллургия

№ 2 2019

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, 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11 Тел./факс: (38044) 200 82 77 Тел.: (38044) 205 22 07 E-mail: journal@paton.kiev.ua www.patonpublishinghouse.com Редактор

Редактор Д. М. Дяченко Электронная верстка Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева

Свидетельство о государственной регистрации KB 6185 от 31.05.2002 ISSN 2415-8445 DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem

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

Уурнал 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

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Гречанюк Н.И., Гречанюк В.Г. Механические свойства
дисперсных и слоистых композиционных материалов на основе
меди и молибдена 43
Костин В.А., Григоренко Г.М. Компьютерное моделирование
структурных превращений в сплавах с эффектом памяти
формы 50

ИНФОРМАЦИЯ

Наши поздравления	59
К 90-летию Михаила Ивановича Гасика	60
3D печать в судостроении	62

Міжнародний науково-теоретичний
та виробничий журнал

Міжнародний науково-теоретичний та виробничий журнал	International Scientific-Theoretical and Production Journal					
ГО СУЧАСНА № 1,	2019 TODAY					
Видається з 1985 Виходить 4 рази на рік	Published since 1985 4 times a year					
Головний редактор Б. С. Патон	Editor-in-Chief B. E. Paton					
3MICT	CONTENTS					
ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ	ELECTROSLAG TECHNOLOGY					
Протоковілов І.В., Петров Д.А., Порохонько В.Б. Отримання титанового сплаву ОТ4, легованого марганцем, в електрошлаковій печі камерного типу 3	<i>Protokovilov I.V., Petrov D.A., Porohonko V.B.</i> Producing of titanium alloy OT4, alloyed with manganese, in electroslag chamber-type furnace					
ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ	ELECTRON BEAM PROCESSES					
Ахонін С.В., Фірстов С.О., Северин А.Ю., Кузьменко М.М., Березос В.О., Кулак Л.Д. Электронно-променева виплавка жароміцних титанових композитів системи Ti–Si–Al–Zr–Sn	Akhonin S.V., Firstov S.A., Severin A.Yu., Kuzmenko N.N., Berezos V.A., Kulak L.D. Electron beam melting of heat-resistant titanium composites of Ti-Si–Al–Zr–Sn system					
Устінов А.І., Поліщук С.С., Демченков С.О., Мельниченко Т.В. Отримання товстих вакуумних конденсатів високоентропійних сплавів CrFeCoNiCu та AlCrFeCoNiCu методом електронно-променевого осадження	<i>Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Demchenkov S.A.,</i> <i>Melnichenko T.V.</i> Producing of thick vacuum condensates of high-entropic alloys CrFeCoNiCu and AlCrFeCoNiCu by the method of electron beam deposition					
Дідікін Г.Г., Петренко О.К. Електронно-променеве випаровування заліза та конденсація його відбитого парового потоку	<i>Didikin G.G., Petrenko A.K.</i> Electron beam evaporation of iron and condensation of its reflected vapor flow 22					
ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ МЕТАЛУРГІЇ	GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY					
Григоренко С.Г., Білоус В.Ю., Таранова Т.Г., Вржижевський Е.Л., Костін В.А. Структура та властивості жароміцного псевдо-α-титанового сплаву системи Ti–Al– Sn–Zr–Mo–V–Si та його зварних з'єлнань 27	<i>Vrzhizhevsky E.L., Kostin V.A.</i> Structure and properties of heat-resistant pseudo-α-titanium alloy of Ti-Al–Sn–Zn–Mo–V– Si system and its welded joints					
ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ	ENERGY-RESOURCES SAVING					
Панченко О.І., Кийко С.Г., Гасік М.І., Сальніков А.С., Левченко Г.В., Горобець А.П., Пройдак Ю.С., Клімчік Ю.В. Сучасні технології виплавки і розливання сталі EA1N для виробництва залізничних осей	Panchenko A.I., Kijko S.G., Gasik M.I., Salnikov A.S., Levchenko G.V., Gorobets A.P., Projdak Yu.S., Klimchik Yu.V. Modern technologies of melting and casting of steel EA1N for production of railway axles					
НОВІ МАТЕРІАЛИ	NEW MATERIALS					
<i>Гречанюк Н.І., Гречанюк В.Г.</i> Механічні властивості дисперсних і шаруватих композиційних матеріалів на основі міді та молібдену	<i>Grechanyuk N.I., Grechanyuk V.G.</i> Mechanical properties of dispersed and laminar composite materials on copper and molybdenum base					
Костін В.А., Григоренко Г.М. Комп'ютерне моделювання структурних перетворень в сплавах з ефектом пам'яті форми	<i>Kostin V.A., Grigorenko G.M.</i> Computer modeling of structural transformations in shape memory alloys					
ΙΗΦΟΡΜΑЦΙЯ						
Наші рітанця 50	Our congratulations					
Паші вітання	Towards the 90 th birthday anniversary of					
до эо-риччя імихалла івановича і асика 60 3D друк в суднобудуванні 62	3D printing in shipbuilding					
Адреса редакції журналу «Сучасна електрометаллургія» Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України Україна, 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11 Тел./факс: (38044) 200 82 77; тел.: 205 22 07 E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com	Editorial Address of Journal «Electrometallurgy Today» The E. O. Paton Electric Welding Institute, NASU 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine Tel./Fax: (38044) 200 82 77; Tel.: 205 22 07 E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com					

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ 6185 от 31.05.2002 ISSN 2415-8445, DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem ${\mathbb C}$ НАН України, IE3 ім. Є. О. Патона НАН України, MA «Зварювання», 2019

State Registration Certificate KV 6185 of 31.05.2002 ISSN 2415-8445, DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem © NAS of Ukraine, The E. O. Paton Electric Welding Institute, IA «Welding», 2019

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ОТ4, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ, В ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ПЕЧИ КАМЕРНОГО ТИПА

И.В. Протоковилов, Д.А. Петров, В.Б. Порохонько

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены результаты изучения возможности получения слитков титанового сплава OT4, легированного марганцем, из первичной шихты способом электрошлакового переплава. Выплавлены слитки диаметром 64 и 84 мм в камерной электрошлаковой печи в атмосфере аргона при его избыточном давлении. В качестве расходуемых электродов использованы прессованные заготовки и слитки первого переплава. Литой металл подвергали горячей прокатке с последующим отжигом. Установлено, что содержание марганца и алюминия в слитках электрошлакового переплава соответствует их расчетному составу в исходной шихте. Снижение содержания этих компонентов в сплаве после двойного переплава не выявлено. Показано, что механические свойства горячекатаного прутка соответствуют требованиям стандарта для прутков повышенного качества. Таким образом, камерный электрошлаковый переплав является эффективным способом получения слитков титановых сплавов, легированных элементами с высокой упругостью пара, в частности марганцем. Библиогр. 6, табл. 3, рис. 4.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; титановый сплав ОТ4; слиток; структура; механические свойства

Среди широкой номенклатуры титановых сплавов в отдельную группу, с точки зрения технологии их получения, можно выделить сплавы, в состав которых в качестве легирующего компонента входит марганец. Это преимущественно сплавы системы легирования Ti–Al–Mn с разным соотношением компонентов. К ним относятся разработанные в бывшем СССР сплавы ОТ4-0, ОТ4-1, ОТ4, а также их китайские и японские аналоги — TC1, TC2, SAT-A90 и др. [1, 2].

Марганец является изоморфным β -стабилизатором титана и в отличие от других элементов, стабилизирующих β -фазу, таких как ванадий и молибден, он доступен и имеет невысокую цену. Это позволяет эффективно его использовать в ряде титановых сплавов как заменитель более дорогостоящих β -стабилизаторов.

Наличие в составе титановых сплавов марганца, который обладает высокой упругостью пара, усложняет их производство способами вакуумной металлургии. Так, упругость пара марганца при температуре 1700 °С составляет 11100 Па. Для сравнения, упругость пара других часто используемых компонентов титановых сплавов при той же температуре составляет: алюминия — 502, хрома — 81,8, титана — 0,7, ванадия — 0,15 Па [3]. Такое высокое значение упругости пара марганца требует применения специальных мер для предотвращения его испарения в процессе переплава [4, 5]. В частности, при вакуумно-дуговом переплаве титановых сплавов, содержащих в качестве легирующей добавки марганец, слитки требуемого качества могут быть получены только при прове-© И.В. Протоковилов, Д.А. Петров, В.Б. Порохонько, 2019

дении второго переплава в атмосфере инертного газа [4].

Еще большие сложности возникают при получении сплавов типа ОТ4 способом электронно-лучевой плавки (ЭЛП). Вследствие глубокого вакуума и высокой плотности энергии в электронном луче в процессе ЭЛП происходит избирательное испарение легирующих элементов с высокой упругостью пара, в частности марганца [6]. В связи с этим в Украине, где промышленное производство титановых сплавов осуществляется способом ЭЛП, получать титановые сплавы, легированные марганцем, нет возможности. В результате украинские предприятия авиационной и химической промышленностей, энергетики и др. отраслей, в нормативные документы которых заложено использование данных сплавов, вынуждены их приобретать за границей.

Поэтому изучение возможности получения титановых сплавов, легированных марганцем, альтернативными способами, в частности электрошлаковым переплавом (ЭШП), является актуальной задачей. При данной технологии процесс плавки осуществляется в камерной печи при избыточном давлении инертного газа под слоем флюса, что исключает неконтролируемое испарение легирующих элементов с высокой упругостью пара. Указанные особенности определяют перспективность применения камерного ЭШП для получения титановых сплавов, легированных марганцем.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании технологических особенностей получения слитков титанового сплава ОТ4 способом



Рис. 1. Схема печи ЭШП камерного типа: *1* — шток механизма перемещения электрода; 2 — камера печи; *3* — расходуемый электрод; *4* — кристаллизатор; *5* — шлаковая ванна; *6* — металлическая ванна; *7* — слиток; *8* — соленоид системы электромагнитного перемешивания; *9* — поддон

ЭШП с использованием первичной шихты и оценке качества полученного металла.

Объектом исследований выбран титановый сплав ОТ4, имеющий в соответствии с ГОСТ 19807–91 следующий табличный состав, мас. %: Ті — основа; Мп — 0,8...2,0; А1 — 3,5...5,0. Сплав относится к группе псевдо α-сплавов средней прочности с содержанием 2...4 % β-фазы. Он применяется для изготовления всех видов полуфабрикатов и предназначен для изделий, работающих длительно при температурах до 400 °C и кратковременно до 750 °C [1].

Таблица 1. Режимы ЭШП титанового сплава ОТ4

Пере- плав	Диаметр, мм					
	элек- трода	слитка	$V_{_{\rm ЭЛ}}$, м/ч	<i>U</i> , В	<i>I</i> , A	
Первый	38	64	4,2	2930	16001700	
Второй	64	84	0,9	2930	38004200	

В качестве исходного сырья для производства слитков использовали титан губчатый марки ТГ90, дозированные гранулы алюминия А99, марганец металлический чешуйчатый Мн997. Расходуемые электроды диаметром 38 мм изготавливали способом порционного прессования шихты на гидравлическом прессе.

Электроды переплавляли в электрошлаковой печи камерного типа (рис. 1) в кристаллизаторе диаметром 64 мм. Плавильное пространство предварительно вакуумировали, затем заполняли инертным газом до избыточного давления 0,2...0,5 атм. Использовали бескислородный, фторидно-хлоридный флюс на основе CaF_2 . Для изготовления образцов и исследования химического состава и макроструктуры металла полученные слитки резали на ленточной пиле. Часть слитков подвергали повторному переплаву в кристаллизаторе диаметром 84 мм для изучения влияния двойного переплава на содержание в металле легирующих компонентов. Режимы плавок и внешний вид выплавленных слитков приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Во всех случаях процесс плавки проходил стабильно. Выплавленные слитки имели хорошее качество формирования боковой поверхности без пережимов и прочих поверхностных дефектов.



Рис. 2. Внешний вид слитков титанового сплава ОТ4 после первого (*a*) и второго (*б*) ЭШП



Рис. 3. Макроструктура слитка титанового сплава ОТ4, полученного способом ЭШП



Рис. 4. Внешний вид прутка диаметром 50 мм, полученного в результате горячей прокатки слитка титанового сплава ОТ4 (*a*) и его макроструктура (б)

№ слитка	Место отбора проб	Ti	Al	Mn	Si	Fe	Zr
1 (Расчетный состав в электроде	94,56	3,94	1,50	-	-	—
т (первыи	Низ	94,48	3,74	1,52	0,08	0,059	-
переплав)	Bepx	94,32	3,90	1,52	0,089	0,099	-
2 (Расчетный состав в электроде	94,46	3,97	1,57	-	-	-
2 (первый	Низ	93,8	4,10	1,56	0,039	0,068	-
переплав)	Bepx	94,4	3,82	1,56	0,096	0,059	-
3 (второй	Низ	93,2	4,03	1,50	0,045	0,103	-
переплав)	Bepx	94,0	3,87	1,56	0,031	0,054	-
	ГОСТ 19807–91	Основа	3,55,0	0,82,0	< 0,12	< 0,3	< 0,3

Таблица 2. Химический состав титанового сплава ОТ4, полученного способом ЭШП, мас. %

Макроструктура металла плотная. В периферийной зоне слитка, возле его боковой поверхности, дисперсность структуры несколько выше, чем в центральной части (рис. 3). Поры, трещины, неметаллические включения отсутствовали.

Результаты анализа химического состава металла, отобранного в верхних и нижних частях выплавленных слитков, приведены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют, что во всех случаях состав металла удовлетворяет требования стандарта. Содержание марганца и алюминия в слитках соответствует расчетному в электроде. Снижение содержания этих компонентов в сплаве после двойного переплава не выявлено.

Для изучения механических свойств сплава ОТ4 слиток второго переплава был подвергнут горячей прокатке на пруток. Температура начала прокатки составляла 1100 °С, конца — 900 °С, степень деформации — 65 %. Внешний вид горячекатаного прутка диаметром 50 мм и его макроструктура приведены на рис. 4. В структуре деформированного металла трещин, расслоений и прочих дефектов не обнаружено (рис. 4, δ). Величина зерна соответствует 2-му баллу по 10-ти балльной шкале макроструктур в соответствии с ГОСТ 26492–85 «Прутки катаные из титана и титановых сплавов».

Перед изготовлением образцов для изучения механических свойств горячекатаный пруток подвергали отжигу при температуре 750 °С на протяжении 50 мин с последующим охлаждением на воздухе. Механические свойства определяли при испытаниях на растяжение при комнатной температуре. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Полученные данные свидетельствуют, что по механическим свойствам пруток из титанового сплава ОТ4, полученного способом ЭШП, соответствует требованиям стандарта для прутков повышенного качества.

Таким образом, проведенные работы показали возможность получения из первичной шихты способом ЭШП в инертной атмосфере качественных слитков титанового сплава ОТ4, легированного марганцем. Химический состав литого металла и механические свойства изготовленного из него

Таблица 3. Механические свойства прутка из титанового сплава ОТ4, полученного способом ЭШП

Пруток	σ _в , МПа	σ _{0,2} , ΜΠα	δ, %	ψ, %
Горячекатаный, отож- женный	722	610	14,2	32,8
ГОСТ 26492-85:				
обычного качества	685	-	8	25
повышенного качества	685885		11	30

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019

горячекатаного прутка полностью удовлетворяют требования соответствующих стандартов.

Отсутствие в процессе камерного ЭШП испарения легирующих элементов с высокой упругостью пара делает эффективным его использование для получения титановых сплавов, легированных марганцем, хромом, бором, оловом, иттрием и др.

Список литературы

- 1. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. (1974) *Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы*. Москва, Металлургия.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. (2009) Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. Москва, ВИЛС–МАТИ.
- 3. *Vapor pressure calculator*. https://www.iap.tuwien.ac.at/ www/surface/vapor_pressure
- Аношкин Н.Ф., Глазунов С.Г., Морозов Е.И., Тетюхин В.В. (1978) Плавка и литье титановых сплавов. Добаткин В.И. (ред.). Москва, Металлургия.

- 5. Альтман П.С., Максимов А.Ю., Бачурин В.А. (2007) Способ выплавки слитков. Пат. RU 2 304 176 C2.
- 6. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В., Жук Г.В. (2006) Электронно-лучевая плавка титана. Киев, Наукова думка.

References

- 1. Glazunov, S.G., Moiseev, V.N. (1974) *Titanium alloys. Structural titanium alloys.* Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Iliin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties*: Refer. Book. Moscow, VILS-MATI [in Russian].
- 3. Vapor pressure calculator. https://www.iap.tuwien.ac.at/surface/vapor pressure
- Anoshkin, N.F., Glazunov, S.G., Morozov, E.I., Tetyukhin, V.V. (1978) *Melting and casting of titanium alloys*. Ed. by V.I. Dobatkin. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- 5. Altman, P.S., Maksimov, A.Yu., Bachurin, V.A. (2007) *Method of melting of ingots*. Pat. RU 2 304 176 C2 [in Russian].
- Paton, B.E., Trigub, N.P., Akhonin, S.V., Zhuk, G.V. (2006) Electron beam melting of titanium. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].

ОТРИМАННЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ОТ4, ЛЕГОВАНОГО МАРГАНЦЕМ, В ЕЛЕКТРОШЛАКОВІЙ ПЕЧІ КАМЕРНОГО ТИПУ І.В. Протоковілов, Д.А. Петров, В.Б. Порохонько

IE3 ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Наведено результати дослідження можливості отримання зливків титанового сплаву ОТ4, легованого марганцем, з первинної шихти способом електрошлакового переплаву. Виплавлено зливки діаметром 64 і 84 мм в камерній електрошлаковій печі в атмосфері аргону при його надлишковому тиску. В якості витратних електродів використані пресовані заготовки і зливки першого переплаву. Литий метал піддавали гарячій прокатці з послідуючим відпалом. Встановлено, що вміст марганцю і алюмінію в зливках електрошлакового переплаву відповідає їх розрахунковому складу в вихідній шихті. Зменшення вмісту цих компонентів в сплаві після подвійного переплаву не виявлено. Показано, що механічні властивості гарячекатаного прутка відповідають вимогам стандарту для прутків підвищеної якості. Таким чином, камерний електрошлаковий переплав є ефективним способом отримання зливків титанових сплавів, легованих елементами з високою пружністю пара, зокрема марганцем. Бібліогр. 6, табл. 3, рис. 4.

Ключові слова: електрошлаковий переплав; титановий сплав ОТ4; зливок; структура; механічні властивості

PRODUCING OF TITANIUM ALLOY OT4, ALLOYED WITH MANGANESE, IN ELECTROSLAG CHAMBER-TYPE FURNACE I.V. Protokovilov, D. A. Petrov, V. B. Porohonko E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

The results of studying the feasibility of producing ingots of titanium alloy OT4, alloyed with manganese, from the primary charge by the electroslag remelting method are given. Ingots of 64 and 84 mm diameter were melted in a chamber-type electroslag furnace in argon atmosphere at its excessive pressure. As consumable electrodes, the pressed billets and ingots of the first remelting were used. The cast metal was subjected to hot rolling with a next annealing. It was found that the content of manganese and aluminium in ingots of the electroslag remelting correspond to their designed composition in initial charge. The reduction in content of these components in alloy after the double remelting was not revealed. It is shown that the mechanical properties of the hot-rolled rod are in compliance with requirements of standard for the high-quality rods. Thus, the chamber-type electroslag remelting is the effective method for producing ingots of titanium alloys, alloyed using elements with high elasticity of vapor, in particular manganese. Ref. 6, Tabl. 3, Fig. 4.

Key words: electroslag remelting; titanium alloy OT4; ingot; structure; mechanical properties

Поступила в редакцию 23.01.2019

УДК 669.187.526:51.001.57

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ВЫПЛАВКА ЖАРОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Ti–Si–Al–Zr–Sn

С.В. Ахонин¹, С.А. Фирстов², А.Ю. Северин¹, Н.Н. Кузьменко², В.А. Березос², Л.Д. Кулак²

¹ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua ²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины.

03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mail: rapid@ipms.kiev.ua

Проведены комплексные исследовательские работы по получению способом электронно-лучевой плавки слитков жаропрочного сплава титана системы Ti–Si–Al–Zr–Sn, подвергнутых горячей пластической деформации для получения прутков-полуфабрикатов. Усовершенствована схема шихтовки и определены технологические параметры электронно-лучевой плавки слитков в модернизированной электронно-лучевой установке УЭ-208М. Исследованы химический состав и структура полученных слитков титановых сплавов системы Ti–Si–Al–Zr–Sn и показано, что материал характеризуется достаточно высокой химической однородностью. Проведена горячая деформационная обработка слитков электронно-лучевой плавки и получены качественные прутки-полуфабрикаты жаропрочного сплава системы Ti–Si–Al–Zr–Sn. Библиогр. 11, табл. 1, рис. 4.

Ключевые слова: жаропрочный титановый сплав; слиток; электронно-лучевая плавка; технологические режимы; химический состав; структура; деформационная обработка

В настоящее время аэрокосмическая и авиационная техника нуждается в легких и прочных материалах, которые смогут дополнить традиционно используемые в данных областях жаропрочные сплавы на основе никеля, кобальта и железа. Жаропрочные сплавы на основе титана — один из путей решения этой задачи. Несмотря на то, что титановые сплавы имеют преимущество по удельной прочности по сравнению с традиционными жаропрочными материалами, с ростом температуры их прочность начинает существенно снижаться [1, 2]. Рабочие температуры современных промышленных титановых сплавов (ВТ18У, ИМИ 834, Ті-1100) не превышают 600 °С, что ограничивает их использование [3]. Поэтому проблема улучшения механических характеристик титановых сплавов при температурах превышающих 600 °C актуальна на данный момент и требует решения.

Дальнейшее повышение высокотемпературных механических свойств промышленных титановых сплавов за счет их твердорастворного упрочнения практически исчерпано, поэтому перспективным направлением для повышения этих свойств является упрочнение за счет интерметаллидных соединений в композиции с эвтектическими выделениями силицида Ti₅(SiAl)₂. Одним из направлений решения данной проблемы является создание титановых композитов на основе системы Ti-Si-Al-Zr с содержанием кремния, превышающим термодинамически стабильную величину в твердом растворе. Такие композиты имеют многофазную структуру, где упрочнение титановой матрицы тугоплавким соединением Ті, Si, происходит естественным образом в процессе кристаллизации. Сплавы данной системы перспективны для создания нового класса материалов с высоким уровнем жаропрочных и жаростойких характеристик [4-6]. В последнее время наряду с алюминием в качестве легирующих элементов применяют цирконий и олово. Эти элементы относятся к стабилизирующим α-фазу титана. Цирконий положительно влияет на свойства сплавов при высоких температурах, образует с титаном непрерывный ряд твердых растворов на основе α-титана и не участвует в упорядочении твердого раствора. Олово, особенно в сочетании с алюминием и цирконием, повышает жаропрочные свойства сплавов, но в отличие от циркония образует в сплаве упорядоченную фазу — Ті₂Х. Растворимость олова в α-титане около 20 % [7]. При обычной температуре оно является довольно слабым упрочнителем, но существенно повышает жаропрочные свойства материала. Поэтому олово добавляют к жаропрочным титановым сплавам обычно в количестве 1...6 %. Также олово заметно повышает технологическую пластичность сплавов системы Ti-Al [3].

Главным фактором, влияющим на качество материалов, особенно обладающих низкой технологической пластичностью, является высокое качество исходного слитка. Обеспечить достойное качество получаемого слитка с равномерной, не грубой структурой и хорошей химической однородностью способен электронно-лучевой переплав [8].

Цель данной работы — определение оптимальных технологических параметров ведения плавки сплавов данной системы на модернизированном оборудовании, разработка схем шихтовки, исследование влияния комплексного легирования цирконием, кремнием и оловом на структуру и

© С.В. Ахонин, С.А. Фирстов, А.Ю. Северин, Н.Н. Кузьменко, В.А. Березос, Л.Д. Кулак, 2019

свойства материала, а также получение деформированного прутка из этих сплавов.

Электронно-лучевая плавка является одним из наиболее эффективных способов современной специальной электрометаллургии и широко применяется для получения особо чистых ниобия, тантала, ванадия, циркония, титана и многих других металлов и их сплавов. На сегодняшний день в Украине для проведения фундаментальных научно-исследовательских работ по изучению металлургических процессов в вакууме, совершенствованию существующих и разработке новых технологических процессов используются модернизированные электронно-лучевые установки. Экспериментальные плавки данного исследования были проведены на многоцелевой модернизированной электронно-лучевой установке УЭ-208М [9].

С целью отработки технологических схем шихтовки и режимов плавки слитки сплавов системы Ti–Si–Al–Zr–Sn выплавляли в кристаллизатор диаметром 110 мм. В качестве исходных шихтовых материалов использовали технически чистый титан BT1-0, алюминий марки A0, кремний марки КР1, чистое олово в гранулах, а также йодидный цирконий. Для предотвращения растекания олова, уменьшения его потерь и обеспечения гарантированного равномерного химического состава конечного слитка была использована схема шихтовки, описанная в работе [10], а для расчетов шихтовых материалов применен предыдущий опыт выплавки титановых сплавов, упрочненных силицидами [11]. Кремний понижает температуру плавления титана почти на 320 °С, поэтому испарение алюминия происходит в меньшей степени. Отмеченный эффект, по-видимому, связан с особенностями диаграммы фазовых равновесий системы Ti–Si [7].

На первой стадии подготовки шихты шихтовую заготовку формировали по схеме, предназначенной для многокомпонентных титановых сплавов. Затем к полученному слитку-заготовке аргонно-дуговой сваркой приваривали контейнеры, изготовленные из листа титана марки BT1-0, которые заполняли гранулированным оловом, взвешенным согласно схеме шихтовки с учетом потерь на испарение. Для предотвращения рассыпания гранул олова в процессе плавки их сплавляли в монолитную заготовку с помощью газовой горелки (рис. 1, а). Затем к заготовке добавляли алюминий с учетом его потерь на испарение. Для предотвращения интенсивного испарения элементов с высокой упругостью пара при воздействии на шихту электронного луча полученный «пакет» накрывали листами титана ВТ1-0 (рис. 1, б). Выплавку слитка осуществляли в соответствии с рассчитанными мощностями и конфигурацией нагрева его торца в кристаллизаторе (рис. 1, в). В результате плавки получены слитки сплавов системы Ti-Si-Al-Zr-Sn диаметром 110 мм и длиной 500...600 мм (рис. 1, г).



Рис. 1. Подготовленная шихта (*a*, *б*), процесс плавки (*в*) и полученный слиток ЭЛП системы Ti–Si–Al–Zr–Sn в камере вытяжения (*г*)



Рис. 2. Микроструктура литого сплава ЭЛП системы Ti–Al–Si–Zr (*a* — оптическая металлография; *б* — сканирующая электронная микроскопия) и распределение кремния в слитке (*в*–*e*)

Численные значения технологических параметров плавки для слитков системы Ti–Si–Al–Zr–Sn следующие:

диаметр слитка, мм 110
скорость плавки, кг/ч
высота одновременно заливаемых порций в
кристаллизатор, мм 10
мощность кристаллизатора, кВт 20
мощность промежуточной емкости, кВт

Структуру полученных сплавов исследовали способами оптической (Jenaphot-2000) и сканирующей электронной (Superprobe-733) микроскопии. Во время охлаждения в сплавах системы Ti–Si–Al–Zr формируются α -фаза, а также интерметаллидные соединения, преимущественно на границах β -зерен, заполняя внутренний объем первичных зерен как хаотичными α -пластинами, так и собранными в пачки α -колониями. Поэтому микроструктура исследуемых литых сплавов представляет собой пакеты, состоящие из ламелей

пластинчатой α-фазы в пределах первичных β-зерен, имеющих различное кристаллографическое ориентирование (рис. 2). Размеры α-пластин колеблются от нескольких микрон до 30...50 мкм и



Рис. 3. Деформированный полуфабрикат, полученный из слитка ЭЛП системы Ti–Si–Al–Zr–Sn

Механические свойства литых и деформированных слитков ЭЛП системы Ti–Si–Al–Zr–Sn, полученные при различных температурах

	Температура испытания при растяжении							
Сплав		20 °C		700 °C				
	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %		
Ti–Si–Al–Zr [*] (литой)	956988	-	0	630655	529565	3,25,5		
Ті–Si–Al–Zr [*] (деформированный)	10561102	—	0	530575	529535	5,76,4		
Ті-Sі-Al-Zr-Sn [*] (деформированный)	893907	802813	5,67,7	407423	388397	3853		
*Сплавы отличаются по содержанию Si и Zr.								

расположены в пределах бывших β -зерен. Размер β -зерен составляет от 50 до 2000 мкм и более и зависит от скорости кристаллизации. Это свидетельствует о различной скорости охлаждения в каждой из зон слитка при его кристаллизации. Присутствуют также небольшие участки равноосных мелких α -зерен, расположенных, в основном, по границам первичных зерен или пакетов пластин, что свидетельствует о частичном прохождении рекристаллизационных процессов. Размеры пакетов α-пластин и их толщина определяются скоростью охлаждения, а также количеством легирующих элементов, в частности кремния. По границам бывших β-зерен наблюдаются выделения грубых силицидов Ti_sSi_3 и целые силицидные слои, а по границам α-пластин — мелкие вторичные силициды. Грубые силициды и силицидные слои формируются при снижении растворимости кремния в β-фазе согласно диаграммы фазового равновесия системы Ti–Si [7] в результате ликвационных



Рис. 4. Структура деформированного сплава ЭЛП системы Ti–Al–Si–Zr–Sn: *a*, *в* — оптическая металлография; *б*, *г–е* — сканирующая электронная микроскопия

процессов при затвердевании слитка, а мелкие силициды — по границам α-пластин в результате эвтектоидного превращения и дальнейшего снижения растворимости кремния в титановой α-матрице. Таким образом, на растворимость кремния в титане существенное влияние оказывают другие легирующие элементы. Исследование материала с помощью сканирующей электронной микроскопии показало достаточно равномерное распределение кремния по сечению слитка.

Для получения деловых прутков диаметром 50 мм предварительно механически обработанные слитки ЭЛП подвергли горячему переделу на прутки-заготовки диаметром 55 мм с помощью реверсивного двухвалкового прокатного стана 500/350 фирмы «Skoda». Прогретую до температуры 1150 °C с выдержкой 90 мин заготовку обкатывали вдоль оси слитка до диаметра 55 мм с промежуточными подогревами (рис. 3). Температура окончания прокатки составляла 900 °C и контролировалась визуально. Степень деформации слитка составила около 50 %.

После окончания деформационной обработки на стане полученный полуфабрикат помещали в печь при температуре 1100 °С с выдержкой около 20 мин, а затем производили ее правку на гидравлическом прессе П-457 для устранения неровностей, полученных при прокатке. Конечные размеры деформированного полуфабриката составили: диаметр 54...57 мм, длина около 1100 мм.

Из полученных прутков-полуфабрикатов вырезали образцы для изучения микроструктуры и механических свойств деформированного материала. Образцы сплава Ti-Si-Al-Zr-Sn после деформирования на плоских валках с промежуточными нагревами имели достаточно однородную структуру (рис. 4, *a*). Прокатку начинали в β -, а заканчивали в ($\alpha + \beta$)-областях, при этом деформировалась как β-фаза, так и α-фаза, которая уже образовалась. При промежуточных подогревах проходит незначительная рекристаллизация, в ходе которой происходит слияние отдельных однонаправленных α-пластин. Таким образом, в деформированном сплаве сформировалась структура, состоящая из примерно равного количества разнонаправленных пластин и участков массивной α-фазы (зародышей будущих равноосных α-зерен), на границах и внутри которых остались дисперсные выделения силицидов размерами 0,5...1,0 мкм (рис. 4, б-е). Разрушение этого сплава хрупко-вязкое при наличии значительного количества откольных фасеток, разделенных деформационными гребнями, проходящими по границам пакетов α-пластин или массивной α-фазы. В результате пластичность сплава системы Ti-Si-Al-Zr-Sn, содержащего олово как при 20 °С, так и 700 °С, выше, чем сплава Ті-Si-Al-Zr, но прочность несколько ниже (таблица).

Определение механических свойств при растяжении проводили при 20 и 700 °С на стандартных образцах с диаметром рабочей части 5 мм. Механические свойства сплавов ЭЛП системы Ti–Si– Al–Zr–Sn представлены в таблице.

Выводы

1. Проведенный комплекс работ позволил усовершенствовать процесс подготовки шихтовых материалов и определить технологические параметры электронно-лучевой плавки слитков жаропрочного титанового сплава системы Ti–Si–Al–Zr–Sn. Производительность процесса ЭЛП составляла 30 кг/ч, мощность электронно-лучевого нагрева в кристаллизаторе — 20 кВт.

2. Металл слитков жаропрочного титанового сплава системы Ti–Si–Al–Zr–Sn, полученных способом ЭЛП, характеризуется достаточной химической однородностью и отсутствием дефектов (пор, раковин, включений низкой и высокой плотности).

3. Установлена возможность получения качественных деформированных полуфабрикатов из слитка ЭЛП жаропрочного титанового сплава системы Ti–Si–Al–Zr–Sn.

4. После прокатки из β-области в сплаве системы Ti–Si–Al–Zr–Sn образуется мелкозернистая структура с пластинчато-игольчатым внутризеренным строением, обеспечивающим высокие прочностные и пластические свойства как при комнатной, так и при температурах 650...700 °C. Полученные способом электронно-лучевой плавки слитки сплава системы Ti–Si–Al–Zr–Sn можно рекомендовать для изготовления деформированных полуфабрикатов.

Список литературы

- 1. Солонина О.П., Глазунов С.Г. (1976) *Жаропрочные титановые сплавы*. Москва, Металлургия.
- Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. (2002) Тенденция развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения. *Технология легких сплавов*, 4, 72–76.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. (2009) Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. Москва, ВИЛС–МАТИ.
- Фирстов С.О. (2004) Нове покоління матеріалів на базі титану. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій. Панасюк В. В. (ред.). Львів, ФМІ НАН України, сс. 609–616.
- Кузьменко М.М. (2008) Структура та механічні властивості литих сплавів системи Ті–Si. Фізико-хімічна механіка матеріалів, 44(1), 45–48.
- Фирстов С.А., Ткаченко С.В., Кузьменко Н.Н. (2009) Титановые «чугуны» и титановые «стали». МиТОМ, 1, 14–20.
- (2000) Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Лякишев Н.П. (ред.). Т. 3. Кн. 2. Москва, Машиностроение.
- 8. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В., Жук Г.В. (2006) Электронно-лучевая плавка титана. Киев, Наукова думка.

- 9. Тихоновский А.Л., Тур А.А., Кравец А.Н. и др. (1992) Электронно-лучевая установка УЭ-208. Проблемы специальной электрометаллургии, 1, 71–74.
- Ахонин С.В., Северин А.Ю., Березос В.А. (2016) Особенности выплавки слитков титановых сплавов, легированных оловом, в электронно-лучевых установках. Современная электрометаллургия, 3, 21–25.
- Северин А.Ю., Тригуб Н.П., Жук Г.В. (2008) Электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью жаропрочных титановых сплавов, упрочненных силицидами. *Там* же, 1, 14–15.

References

- 1. Solonina, O.P., Glazunov, S.G. (1976) *Heat-resistant titanium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Antashov, V.G., Nochovnaya, N.A., Ivanov, V.I. (2002) Tendency of development of heat-resistant titanium alloys for aircraft engine building. *Tekhnologiya Lyogkikh Splavov*, 4, 72–76 [in Russian].
- Iliin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S., (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties*: Refer. Book. Moscow, VILS-Mati [in Russian].
- 4. Firstov, S.O. (2004) New generation of materials based on titanium. In: *Mechanics of material fracture and strength of*

structures. Ed. by V.V. Panasyuk. Lviv, PMI, 609-616 [in Russian].

- 5. Kuzmenko, M.M. (2008) Structure and mechanical properties of cast Ti–Si alloys. *Mater. Sci.*, 44(1), 49–53.
- 6. Firstov, S.A., Tkachenko, S.V., Kuzmenko, N.N. (2009) Titanium «cast iron» and titanium «steels». *MiTOM*, **1**, 14–20 [in Russian].
- 7. (2000) *State diagrams of binary metal system*: Refer. Book. Ed. by N.P. Lyakishev. Vol. 3, Book 2. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
- 8. Paton, B.E., Trigub, N.P., Akhonin, S.V., Zhuk, G.V. (2006) *Electron beam melting of titanium*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- 9. Tikhonovsky, A.L., Tur, A.A., Kravets, A.N. et al. (1992) Electron beam installation UE-208. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **1**, 71–74 [in Russian].
- Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Berezos, V.A. (2016) Peculiarities of melting of ingots of titanium alloys, alloyed with tin, in electron beam installation. *Sovrem. Elektrometallurgiya*, 3, 21–25 [in Russian].
- Severin, A.Yu., Trigub, N.P., Zhuk, G.V. (2008) Electron beam cold hearth remelting of high-temperature titanium alloys hardened by silicides. *Advances in Electrometallurgy*, 1, 12–13.

ЭЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВА ВИПЛАВКА ЖАРОМІЦНИХ ТИТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ Ті–Si–Al–Zr–Sn

С.В. Ахонін¹, С.О. Фірстов², А.Ю. Северин¹, М.М. Кузьменко², В.О. Березос¹, Л.Д. Кулак² ¹IEЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua ²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України.

03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3. E-mail: rapid@ipms.kiev.ua

Проведено комплексні дослідницькі роботи по отриманню способом електронно-променевої плавки зливків жароміцного сплаву титану системи Ti–Si–Al–Zr–Sn, які надалі були піддані гарячій пластичній деформації для отримання прутків-напівфабрикатів. Удосконалено схему шихтовки і визначено технологічні параметри електронно-променевої плавки зливків в модернізованій електронно-променевій установці УЕ-208М. Досліджено хімічний склад та структуру отриманих зливків титанових сплавів системи Ti–Si–Al–Zr–Sn та показано, що матеріал характеризується досить високою хімічною однорідністю. Проведено гарячу деформаційну обробку зливків електронно-променевої плавки та отримано якісні прутки-напівфабрикати жароміцного сплаву системи Ti–Si–Al–Zr–Sn. Бібліогр. 11, табл. 1, рис. 4.

Ключові слова: жароміцний титановий сплав; зливок; електронно-променева плавка; технологічні режими; хімічний склад; структура; деформаційна обробка

ELECTRON BEAM MELTING OF HEAT-RESISTANT TITANIUM COMPOSITES OF Ti–Si–Al–Zr–Sn SYSTEM

S.V. Akhonin¹, S.A. Firstov², A.Yu. Severin¹, N.N. Kuzmenko², V.A. Berezos², L.D. Kulak² ¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine.

3 Krzhizhanovsky Str., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: rapid@ipms.kiev.ua

Integrated research works were carried out on producing ingots of heat-resistant titanium alloy of Ti–Si–Al–Zr–Sn system and subjecting to hot plastic deformation for manufacture of rods-semi-products. The scheme of charge calculation was improved and the technological parameters of electron beam melting of ingots in a modernized electron beam installation UE-208M were determined. Chemical composition and structure of produced ingots of titanium alloys of the Ti–Si–Al–Zr–Sn system were investigated and it was shown that the material is characterized by a rather high chemical homogeneity. Hot deformational treatment of ingots of the electron beam melting was performed and the quality rods-semi-products of heat-resistant alloy of Ti–Si–Al–Zr–Sn system were produced. Ref. 11, Tabl. 1, Fig. 4.

Key words: heat-resistant titanium alloy; ingot; electron beam melting; technological modes; chemical composition; structure; deformational treatment

Поступила в редакцию 15.01.2019

УДК 621.793.14:669.216:669.017.15:54-165

DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.02.03

ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛСТЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CrFeCoNiCu И AlCrFeCoNiCu МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.И. Устинов¹, С.С. Полищук², С.А. Демченков¹, Т.В. Мельниченко¹

1ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. Е-mail: office@paton.kiev.ua ²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. 03680, г. Киев, бульв. Академика Вернадского, 36. Е-mail: metal@imp.kiev.ua

Исследованы закономерности формирования из паровой фазы толстых (до 100 мкм) конденсатов высокоэнтропийных сплавов систем CrFeCoNiCu и AlCrFeCoNiCu при электронно-лучевом осаждении. Получены вакуумные конденсаты сплава CrFeCoNiCu при стационарном режиме испарения слитка CrFeCoNiCu, а сплава AlCrFeCoNiCu — путем совместного осаждения паровых потоков сплава CrFeCoNiCu и Al на общую подложку. Установлено, что стационарному режиму испарения слитка CrFeCoNiCu предшествует переходной процесс испарения элементов с переменными соотношениями компонентов, обусловленный различием коэффициентов их активности в ванне расплава. Показано, что температурные границы структурных зон вакуумных конденсатов высокоэнтропийных сплавов смещены относительно границ структурных зон, свойственных чистым металлам и соединениям. Библиогр. 31, табл. 2, рис. 8.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; электронно-лучевое осаждение; вакуумные конденсаты; фазовый состав; структурные зоны; кристаллографическая текстура

Сложные твердые растворы, содержащие обычно не меньше пяти элементов с концентрацией каждого от 5 до 35 ат. % и часто упоминаемые в литературе как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), характеризуются высокой прочностью, термостойкостью, высокой износо- и коррозионной стойкостью, а также гидрофобностью и хорошей свариваемостью [1-6]. Как отмечено в работе [1], присутствие разнородных атомов, имеющих различные размеры, электронную структуру и термодинамические свойства, ведет к значительным искажениям кристаллической решетки ВЭС, что способствует твердорастворному упрочнению и термодинамической стабильности их свойств. Вследствие таких отличительных особенностей ВЭС рассматриваются как перспективный материал для создания функциональных покрытий, фольг и других компонент для авиационной или автомобильной техники.

На сегодняшний день известно, что пленки и покрытия ВЭС могут быть получены методами магнетронного распыления [5, 7–11], катодно-дугового осаждения [12] и газотермического напыления [13, 14]. Вместе с тем, возможность получения вакуумных конденсатов ВЭС методом электронно-лучевого осаждения (ЭЛО) практически не изучена, хотя применение этого метода для получения покрытий и тонких фольг может значительно расширить возможности применения таких материалов в практике. Принимая во внимание, что ранее этим методом были получены конденсаты и покрытия требуемого химического и фазового составов бинарных (Al–Co [15], Fe–Ni [16]) и тройных (Al–Cu–Fe [17, 18], Al–Cr–Fe [19]) систем, представляется перспективной разработка высокопроизводительного процесса получения методом ЭЛО покрытий и фольг ВЭС с необходимыми характеристиками микроструктуры. Учитывая, что ВЭС систем Cr–Fe–Co-Ni–Cu и Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu являются, на сегодняшний день, наиболее широко исследованными в массивном состоянии [1, 20, 21], в данной работе изучены закономерности получения методом ЭЛО в вакууме конденсатов ВЭС вышеупомянутых систем в виде фольг.

Материалы и методика экспериментов. Слиток сплава CrFeCoNiCu был приготовлен путем сплавления в индукционной печи химически чистых компонентов с последующим выливом в изложницу цилиндрической формы. Полученный таким образом слиток механически протачивался до диаметра 70 мм.

Химический состав исходного слитка FeNiCoCrCu следующий, ат. %: Cr — 20±1,5; Fe — 20±0,5; Co — 20±1; Ni — 20±1; Cu — 20±1,2.

Толстые конденсаты системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu получены с помощью электронно-лучевого испарения слитка сплава CrFeCoNiCu с последующим осаждением парового потока на стальную подложку, нагретую до заданной температуры.

Ввиду плохой обрабатываемости слитков AlCrFeCoNiCu для получения конденсатов системы Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu проводили одновременное испарение из двух водоохлаждаемых тиглей, в одном из которых размещали слиток сплава CrFeCoNiCu, а во втором — слиток Al (99,6 %). Подложку располагали над тиглями на равном расстоянии от них таким образом, чтобы потоки пара из этих испарителей могли смешиваться на ее поверхности.

Для получения вакуумного конденсата в виде фольги на подложку предварительно осаждали тонкий слой CaF₂, а затем проводили осаждение паровой фазы ВЭС. Конденсаты толщиной от 40 до 100 мкм осаждали со скоростью около 100 нм/с при различных температурах подложки T_s в диапазоне температур 1025...1275 К для системы Cr– –Fe–Co–Ni–Cu и 990...1150 К для Al–Cr–Fe–Co– –Ni–Cu.

Распределение элементов по толщине конденсатов определяли методом локального микроанализа на сканирующем микроскопе CamScan4. Для проведения фазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-4М (излучение Co-*K*_α).

Для изучения кристаллографической текстуры конденсатов применяли дифрактометр ДРОН-3М с текстурной приставкой. Съемки в геометрии с параллельным пучком проводили в излучении Со- K_{α} при сканировании углов α от 0 до 80° с шагом 5° и углов β от 0 до 360° с шагом 10°. Для учета эффекта дефокусировки при изменении угла α учитывали данные, полученные на бестекстурном образце BaTiO₃. При анализе текстуры с помощью прямых и обратных полюсных фигур применяли пакет программ MTEX Matlab [22].



Рис. 1. Схема электронно-лучевого испарения сплава CrFeCoNiCu при постоянной подаче слитка в расплавленную ванну: *1* — водоохлаждаемый тигель; *2* — испарение и перенос пара; *3* — электронно-лучевая пушка; *4* — ванна расплава с конвекцией; *5* — плавление; *6* — слиток; *7* — подача слитка вверх

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена схема электронно-лучевого испарения слитка из водоохлаждаемого тигля в стационарном режиме. Реализация такого режима испарения предполагает подачу сплава исходного состава в жидкую ванну с постоянной скоростью. В случае однокомпонентного слитка стационарный режим достигается путем уравновешивания скоростей испарения вещества и подачи слитка в расплав. Для реализации стационарного процесса испарения многокомпонентных сплавов обеспечение этого условия усложняется тем, что скорости испарения компонент отличаются.

Известно, что стационарный режим испарения многокомпонентного сплава предусматривает для каждой компоненты баланс между количеством испаряемой и подаваемой компоненты в расплавленную ванну из слитка при постоянной скорости его подачи и описывается уравнением:

$$X_i m = J_i S, \tag{1}$$

где m — скорость подачи сплава в ванну расплава; S — площадь поверхности расплавленной ванны; X_i — мольная доля *i*-го компонента в сплаве; J_i скорость идеального испарения *i*-го компонента с единицы поверхности расплава.

Скорость идеального испарения i-го компонента в вакуум (J_i) зависит от температуры в соответствии с уравнением Ленгмюра:

$$J_i(\kappa\Gamma/M^2c) = P_i(M_i/2\pi RT)^{1/2},$$
 (2)

$$P_i = f_i W_i P_{0i}, \tag{3}$$

где P_i — парциальное давление паров *i*-го компонента над многокомпонентным расплавом; M_i , W_i , f_i — молярная масса, мольная доля и коэффициент активности испаряющегося *i*-го компонента в ванне расплава соответственно; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; P_{0i} — давление паров над расплавом чистого элемента *i*.

В связи с тем, что расплавленная ванна в области фокального пятна электронного луча интенсивно перемешивается за счет естественной конвекции и эффекта Марангони [23], можно предположить, что химический состав расплава на поверхности и в объеме одинаковый. Поэтому, изучая изменение химического состава по толщине конденсата, можно установить скорость испарения компонентов при постоянной скорости подачи слитка, обеспечивающей стабильное положение расплавленной ванны относительно края водоохлаждаемого тигля. В результате было установлено, что на начальных этапах процесса испарения концентрации элементов в паре и исходном слитке сплава CrFeCoNiCu значительно отлича-

ется. Такое отличие в интенсивности испарения компонент на начальном этапе испарения может быть не только следствием различия их парциальных давлений насыщенных паров, но и процессов, связанных с формированием жидкой ванны. Так, из рис. 2 видно, что формирование жидкой ванны сопровождается значительным снижением содержания меди и хрома в паровом потоке. Учитывая большую упругость паров меди и относительно низкую температуру плавления, можно предположить, что существенное снижение ее содержания в жидкой ванне происходит на протяжении нескольких первых минут плавления слитка, подобно тому, как это наблюдали в процессе электронно-лучевого рафинирования стали [24].

Подобным образом изменяется содержание хрома в составе парового потока. Резкое увеличение интенсивности его испарения на начальных этапах приводит к обеднению жидкой ванны по этому компоненту. В то же время для железа, кобальта и никеля характерно достаточно монотонное увеличение интенсивности их испарения на начальном этапе.

Подпитка жидкой ванны компонентами сплава из слитка способствует введению в расплав дополнительных порций меди и хрома, что приводит к повышению интенсивности их испарения. В результате этого относительное содержание в паровом потоке таких компонент, как Co, Ni и Fe уменьшается и приближается к значениям, характерным исходному слитку.

На этом основании можно предположить, что стационарный режим испарения многокомпонентного слитка, который устанавливается примерно через 30 мин, достигается за счет изменения химического состава жидкой ванны. Для выяснения этого были исследованы химические составы жидкой ванны и слитка после установления стационарного режима его испарения.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения типичных микроструктур



Рис. 2. Изменение концентрации элементов (1 — Cr; 2 — Fe; 3 — Co; 4 — Ni; 5 — Cu) в конденсате (паровом потоке) при испарении сплава CrFeCoNiCu с постоянной скоростью подачи слитка в жидкую ванну

соответствующих участков слитка CrFeCoNiCu, расположенных на разной глубине от поверхности расплавленной ванны, а в табл. 1 соответствующий им химический состав. Видно, что микроструктура части слитка, соответствующей ванне расплава, характеризуется однородной структурой с крупными зернами, размеры которых находятся в диапазоне 100...200 мкм (рис. 3, *a*). Однако анализ химического состава выявил существенное снижение концентрации меди в ней (табл. 1).

Также видно, что участок слитка, расположенный под ванной расплава (рис. 3, б), имеет неоднородную структуру, состоящую из областей светлого и темного цвета. Химический состав светлых и темных областей представлен в табл. 1. Области светлого цвета содержат более 85 ат. % меди, в то время как области темного цвета представляют собой твердый раствор сплава системы Cr–Fe– –Co–Ni–Cu, который обеднен медью по сравнению с эквиатомным составом. Обогащенные медью участки, образовавшиеся в процессе кристаллизации, в основном расположены на границах зерен. Следует отметить, что обогащенные медью



Рис. 3. Микроструктуры различных участков слитка CrFeCoNiCu: *а* — поверхность ванны расплава; *б* — под ванной; *в* — середина слитка

Участок слитка	Cr	Fe	Со	Ni	Cu
Ванна расплава (рис. 3, а)	5,74	20,91	32,99	40,07	0,28
Под ванной и середина слитка (рис. 3, б, в):					
светлые области	1,95	2,86	2,56	8,31	84,32
темные области	22,59	21,67	22,09	22,38	11,26

Таблица 1. Химический состав характерных областей слитка сплава CrFeCoNiCu эквиатомного состава, ат. %

участки имеют больший размер по сравнению с выделениями меди в исходном слитке (рис. 3, *в*).

Известно, что изменение химического состава расплавленной ванны многокомпонентных сплавов обусловлено не только различием давления насыщенных паров компонент, но и различиями в их коэффициентах активности. Из литературных данных известно, что растворы систем Cu–Fe [25] и Co–Cu [26] демонстрируют положительные отклонения от закона Рауля, в то время как система Fe–Co [27] — отрицательное отклонение от идеальности, а системы Fe–Cr и Fe–Cr–Ni — почти идеальное поведение [28]. Поэтому представляется важным рассмотреть коэффициенты активности компонент для системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu.

Подставляя уравнение (2) и (3) в выражение (1), получена система уравнений, связывающих коэффициенты активности с концентрациями соответствующих элементов в слитке и в ванне расплава, а также с их молярными массами и равновесными давлениями пара:

$$\frac{f_{i+1}}{f_i} = \frac{X_{i+1}W_i P_{0i}\sqrt{M_i}}{X_i W_{i+1} P_{0i+1}\sqrt{M_{i+1}}}.$$
(4)

Из сопоставления химического состава ванны и конденсата при установившемся режиме испарения видно, что молярные концентрации железа в конденсате и в ванне расплава близки (см. рис. 2). На этом основании можно предположить, что коэффициент активности железа не зависит от химического состава сплава. Таким образом, предполагая, что коэффициент активности железа равен единице, можно оценить коэффициенты активности для других элементов. В табл. 2 представлены результаты такой оценки для ванны расплава при температуре 2000 К. Видно, что коэффициенты активности Fe и Ni близки к единице, в то время как коэффициенты активности для Co, Cr и, особенно, Cu имеют более высокие значения, что отражается на неидеальности поведения в ванне расплава CrFeCoNiCu.

Очень высокая активность меди в ванне расплава приводит к значительному истощению ее содержания в ванне. Низкое содержание меди в конденсатах на ранних стадиях испарения может быть связано с обеднением состава расплавленной ванны по меди при нагреве слитка. Из табл. 2 видно, что установившееся испарение многокомпонентного сплава CrFeCoNiCu достигается за счет уменьшения в ванне расплава концентрации элементов с высокой активностью (Си и Сг) и высоким равновесным давлением паров и, соответственно, увеличения концентрации элементов с низкой активностью и низким давлением паров. Этот переходный период определяется как время, необходимое для изменения состава ванны расплава от X_{Fe} , X_{Co} , X_{Cr} , X_{Ni} , X_{Cu} до $W_{\rm Fe}$, $W_{\rm Co}$, $W_{\rm Cr}$, $W_{\rm Ni}$, $W_{\rm Cu}$. Дальнейшее испарение происходит в стационарном режиме и составы паровой фазы и конденсата приближаются к исходному слитку (рис. 2). Поэтому для получения вакуумных конденсатов с химическим составом, близким к составу исходного слитка, осаждение на подложку необходимо проводить по окончанию переходного периода. Для этого нагревание и испарение слитка на протяжении переходного периода производили при закрытой заслонке, предотвращающей попадание парового потока на подложку.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры

Таблица 2. Соотношение коэффициентов активности элементов и химического состава слитка сплава CrFeCoNiCu в процессе его испарения в стационарном режиме

Элемент	Молярная масса, г/моль	Мольная доля в ванне расплава, %	Мольная доля в слитке, %	Равновесное давление пара, Па	Коэффициент активности в ванне расплава
Cu	63,54	0,31	20	444	5,58
Cr	52,01	5,74	20	111	1,51
Fe	55,85	20,91	20	36,8	1,0
Ni	58,69	40,07	20	19,5	1,02
Со	58,94	32,99	20	16,0	1,24



	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Спектр 2	19,12	14,82	16,09	17,74	18,53	13,69
Спектр 3	16,82	15,80	18,14	19,76	20,52	8,96
Спектр 4	19,49	14,17	15,78	17,14	18,57	14,85
Спектр 5	21,67	14,80	15,11	16,15	16,97	15,29
ó						

Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения и химический состав, обозначенных областей вакуумных конденсатов CrFeCoNiCu (*a*) и AlCrFeCoNiCu (*б*)

осажденных конденсатов ВЭС CrFeCoNiCu (рис. 4, a) и AlCrFeCoNiCu (рис. 4, δ). Видно, что конденсат CrFeCoNiCu не содержит видимых пор, трещин или дефектов роста. Химические элементы равномерно распределены по его толщине, а содержание меди несколько меньше, чем в слитке. Изображение микроструктуры конденсата AlCrFeCoNiCu свидетельствует, что он состоит, как минимум, из двух фаз и характеризуется повышенной пористостью.



Рис. 5. Дифрактограммы слитка CrFeCoNiCu (*a*) и вакуумных конденсатов CrFeCoNiCu, осажденных при температуре 1025 К (*б*) и 1275 К (*в*) соответственно

Дифрактограммы исходного слитка номинального состава CrFeCoNiCu и полученных конденсатов представлены на рис. 5. Исходный слиток (рис. 5, *a*) содержит две ГЦК-фазы с близкими параметрами решетки, что характерно для ВЭС данной системы. Из рис. 5, *б*, *в* видно, что оба конденсата, осажденные при температурах подложки 1025 и 1275 К соответственно, имеют фазовый состав подобный составу слитка.

Дифрактограммы слитка эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu и вакуумных конденсатов представлены на рис. 6. Из рис. 6, *а* видно, что слиток содержит преимущественно ОЦК- и В2-фазы, наряду с двумя ГЦК-фазами. Стабилизация в слитке сплава AlCrFeCoNiCu преобладающих ОЦК- и B2-фаз, по-видимому, связана с влиянием алюминия, который формирует устойчивые бинарные соединения типа AlNi, AlFe, AlCo и т. д. [1].

Из рис. 6, δ видно, что конденсат, осажденный при температуре 990 К имеет фазовый состав близкий к составу слитка, но характеризуется меньшей долей ГЦК-фазы. В то же время, фазовый состав конденсатов, осажденных при температуре 1150 К, кроме ОЦК- и В2-фазы и двух ГЦК-фаз представлен дополнительной σ -фазой (рис. 6, e).

Таким образом, фазовый состав вакуумных конденсатов системы CrFeCoNiCu, полученных в процессе осаждения на подложку при температуре 1025...1275 К, подобен фазовому составу слитка. Фазовый состав вакуумных конденсатов системы AlCrFeCoNiCu, осажденных при температурах 900...1150 К, не соответствует фазовому составу литых слитков и зависит от температуры осаждения, что может быть следствием низкой диффузионной подвижности компонентов.



Рис. 6. Дифрактограммы слитка AlCrFeCoNiCu (a) и вакуумных конденсатов AlCrFeCoNiCu, осажденных при температуре 990 К (δ) и 1150 К (a)

Известно, что структура и механические характеристики материала вакуумных конденсатов сушественно зависят от температуры осаждения. Так, согласно модели структурных зон [29] для конденсатов, полученных методом электронно-лучевого испарения, характерно наличие трех структурных зон, разделенных граничными температурами T₁ и *T*₂, равными 0,22...0,26 и 0,45...0,50 температуры плавления (Т_{пл}) осаждаемого материала. В первой структурной зоне (T_s < T₁) материал конденсата в поперечном сечении состоит из конусообразных кристаллитов, разделенных пустотами, обусловленными эффектом затенения. В окрестности температуры T₁ наблюдается переход к столбчатым кристаллитам второй структурной зоны. При температурах подложки выше Т₂ реализуется третья

структурная зона, в которой образуются достаточно крупные равноосные кристаллиты.

Поскольку в первой структурной зоне кристаллиты ориентированы в произвольном порядке, то для таких конденсатов характерно отсутствие текстуры роста, тогда как для столбчатых кристаллитов второй структурной зоны характерной особенностью является наличие текстуры роста.

Учитывая это, в работе путем анализа кристаллографической текстуры вакуумных конденсатов ВЭС исследовали влияние температуры осаждения на особенности их структуры. Для исследования текстуры конденсатов были построены прямые полюсные фигуры (ППФ) по дифракционным пикам (111), (200) и (220) ГЦК-фазы конденсатов CrFeCoNiCu и (110), (200) и (211) ОЦК-фазы конденсатов AlCrFeCoNiCu. На рис. 7 представлены ППФ для конденсатов CrFeCoNiCu и AlCrFeCoNiCu, осажденных при температуре подложки 1020 К. Видно, что распределение плотности полюсов на ППФ для ГЦК-фазы соответствует аксиальной текстуре <111>(+<100>). Наличие аксиальной текстуры может свидетельствовать, что микроструктура конденсатов сплава CrFeCoNiCu, осажденных при температуре 1020 К, соответствует второй структурной зоне [29], т. е. содержит колоннообразные зерна. Считается [30], что такая микроструктура вакуумных конденсатов определяется поверхностной диффузией осаждаемых атомов на поверхности подложки. В то же время, для конденсатов AlCrFeCoNiCu распределение плотности полюсов практически однородно, что свидетельствует об отсутствии в них заметно выраженной текстуры. Отсутствие



Рис. 7. Прямые полюсные фигуры для ГЦК-фазы конденсата CrFeCoNiCu (*a*) и ОЦК-фазы конденсата AlCrFeCoNiCu (*б*), осажденных при температуре 1020 К

выраженной кристаллографической текстуры характерно для вакуумных конденсатов, микроструктура которых соответствует первой или третьей структурной зоне.

Учитывая более высокую температуру плавления сплава AlCrFeCoNiCu (1673 K) [21], чем сплава CrFeCoNiCu (1474 K) [31], отсутствие выраженной кристаллографической текстуры конденсатов AlCrFeCoNiCu можно было бы связать с тем, что при температуре подложки 1020 К конденсат CrFeCoNiCu формируется во второй структурной зоне (0,69 $T_{пл}$), тогда как конденсат AlCrFeCoNiCu — в первой. Однако, как было показано на примере чистых металлов, температура перехода от первой ко второй структурной зоне соответствует примерно 0,3 T_{nn} , а от второй к третьей — более 0,5 T_{nn} .

С целью определения температуры перехода от первой ко второй структурной зоне были получены конденсаты сплава CrFeCoNiCu, осажденные на отдельные сегменты, разнесенные по длине подложки с созданным на ней градиентом температур. На рис. 8 представлены ППФ конденсатов CrFeCoNiCu, осажденных на разные сегменты подложки и нагретых до разных температур.

Видно, что ППФ для конденсатов, осажденных при температурах подложки ниже 890 К, характеризуются почти однородным распределением полюсной плотности, что свидетельствует об отсутствии в них заметно выраженной текстуры. При



Рис. 8. Прямые полюсные фигуры для ГЦК-фазы конденсатов сплава CrFeCoNiCu, осажденных при различных температурах, К: 850 (*a*), 890 (б), 980 (в) и 1010 (г)

температурах выше 980 К в структуре конденсатов наблюдается формирование выраженной двухкомпонентной аксиальной текстуры <111> + <100>. Таким образом, переход от первой ко второй структурной зоне в конденсатах CrFeCoNiCu происходит в интервале температур 890...980 К, что соответствует 0,60...0,66 T_{nn} . В то же время для конденсатов AlCrFeCoNiCu, осажденных в диапазоне температур от 990 до 1150 К (0,59...0,68 T_{nn}), выраженная текстура не наблюдалась.

Выводы

1. Вакуумные конденсаты ВЭС CrFeCoNiCu с составом близким к эквиатомному могут быть получены электронно-лучевым испарением одного слитка CrFeCoNiCu с эквиатомным соотношением элементов, а конденсаты сплава AlCrFeCoNiCu совместным испарением двух слитков CrFeCoNiCu и Al при условии перемешивания их паровых потоков на подложке. Стационарный режим испарения слитка CrFeCoNiCu достигается при условии обогащения расплавленной ванны Co и Ni и обеднения ее такими элементами, как Cu и Cr.

2. Конденсаты сплава CrFeCoNiCu, осажденные из паровой фазы, как и исходный слиток, имеют двухфазную структуру, состоящую из двух ГЦК-фаз. Конденсаты сплава AlCrFeCoNiCu, осажденные при температуре 990 К, содержат преимущественно ОЦК-фазы, а также небольшие объемные доли ГЦК-фаз. Повышение температуры осаждения конденсатов данного сплава приводит к выделению дополнительной σ-фазы.

3. Рентгенографическим анализом кристаллографической текстуры конденсатов ВЭС установлено смещение границ структурных зон по сравнению с конденсатами чистых металлов в область более высоких температур: переход от первой структурной зоны ко второй происходит при температурах выше 0,6 $T_{\rm пл}$. Более высокая температура перехода от бестекстурной структуры конденсата к текстурированной связывается с характерной для ВЭС низкой диффузионной подвижностью атомов.

4. Недостаточная для преодоления эффектов затенения диффузионная подвижность атомов системы AlCrFeCoNiCu на подложке и различия в температурных коэффициентах расширения кристаллических фаз, содержащихся в конденсатах данной системы, могут рассматриваться как вероятные причины их высокой пористости.

Список литературы/References

1. Murty, B.S., Yeh Jien-Wei, Ranganathan, S. (2014) *High entropy alloys*. Amsterdam, Butterworth-Heinemann.

- 2. Tong, C.J., Chen, M.R., Chen, S.K. et al. (2005) Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A.*, **36**, 1263–1271.
- Hsu, C.Y., Juan, C.C., Wang, W.R. et al. (2011) On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_(x) FeMo(0.5)Ni high-entropy alloys. *Mater. Sci. and Engin.: A.*, **528**, 3581–3588.
- Chuang, M.H., Tsai, M.H., Wang, W.R. et al. (2011) Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys. *Acta Materialia*, **59**, 6308–6317.
- Dolique, V., Thomann, A.-L., Brault, P. et al. (2010) Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1989–1992.
- 6. Wu, Z., David, S.A., Feng, Z., Bei, H. (2016) Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy. *Scripta Materialia*, **124**, 81–85.
- Braeckman, B.R., Boydens, F., Hidalgo, H. et al. (2015) High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films*, 580, 71–76.
- Shaginyan, L.R., Gorban', V.F., Krapivka, N.A. et al. (2016) Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering. *J. of Superhard Materials*, 38(1), 33–44.
- 9. Li, X., Zheng, Z., Dou, D., Li, J. (2016) Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. *Materials Research*, 19(4), 802–806.
- Stefaniak, A. (2017) The kinetics of growth of high entropy alloy layers sputtered on tungsten powder substrate. *World Scientific News*, 76, 60–65.
- Chang, S.Y., Lin, S.Y., Huang, Y.C. (2011) Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)N_xC_y nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*, **519**, 4865–4869.
- Sobol', O.V., Andreev, A.A., Gorban, V.F. (2012) Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Nb–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Technical Physics Letters*, 38(7), 616–619.
- Wang, L.M. (2011) The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2} high-entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*, **126**, 880–885.
- Huang, P.K., Yeh, K.-W., Shun, T.T., Chen, S.-K. (2004) Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 6, 74–78.
- Polishchuk, S.S., Telychko, V.A., Ustinov, A.I. (2009) Formation of complex metallic alloys of Al–Co system at the physical vapor deposition. *Advances in Electrometallurgy*, 1, 44–49.
- 16. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A., Petrushinets, L.V. (2015) Effect of microstructure of vacuum-deposited $Fe_{100-x}Ni_x$ (30 < x < 39) foils with FCC structure on their mechanical properties. *J. of Alloys and Compounds*, **622**, 54–61.
- Ustinov, A.I., Movchan, B.A., Polishchuk, S.S. (2004) Formation of nanoquasicrystalline Al–Cu–Fe coatings at electron beam vapor deposition. *Scripta Materialia*, 50(4), 533–538.
- Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S. (2005) Peculiarities of structure and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings produced by EBPVD process. *Philosophical Magazine*, 86, 971–977.
- 19. Ustinov, A., Polishchuk, S.S., Scorodzievskii, V., Telychko, V. (2009) Structure and properties of quasicrystalline and ap-

proximant EBPVD coatings of Al-based systems. *Zeitschrift für Kristallographie*, **224**, 9–12.

- Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C.T.C. (2011) Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J. of Appl. Phys.*, **109**, 103505-1–103505-5.
- Tong, C.J., Chen, Y.-L., Yeh, J.-W. (2005) Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A*, 36, 881–893.
- Hielscher, R., Schaeben, H. (2008) A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. *J. of Applied Crystallography*, 41, 1024–1037.
- Simon, D., Pal, U. Mathematical modeling of a melt pool driven by an electron beam. *Metallurg. and Mater. Transact. B*, 30(3), 515–525.
- 24. Kurapov, Yu.A. (1984) Processes of vacuum refining of metals in electron beam melting. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- Park, Y.-G., Gaskell, D.R. (1989) The thermodynamic activities of copper and iron in the system copper-iron-platinum at 1300 °C. *Metallurg. Transact. B*, 2, 127–135.

- 26. Kubista, J., Vrestál, J. (2000) Thermodynamics of the liquid Co–Cu system and calculation of phase diagram. *J. of Phase Equilibria*, **21**, 125–129.
- Rammensee, W., Fraser, D.G. (1981) Activities in solid and liquid Fe–Ni and Fe–Co alloys determined by Knudsen cell mass spectrometry. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 85(7), 588–592.
- Belton, G.R., Fruehan, R.J. (1970) Mass-spectrometric determination of activities in Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys. *Metallurg. Transact.*, 1, 781–787.
- Movchan, B.A., Demchishin, A.V. (1969) Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum. *The Physics of Metals and Metallography*, 28, 83–90.
- Thornton, J.A. (1977) High-rate thick film growth. Annual Review of Mater. Sci., 7, 239–260.
- Zhang, H., He, Y.Z., Pan, Y., Guo, S. (2014) Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy. J. of Alloy and Compounds, 600, 210–214.

ОТРИМАННЯ ТОВСТИХ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТІВ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СrFeCoNiCu ТА AlcrFeCoNiCu МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

А.І. Устінов¹, С.С. Поліщук², С.О. Демченков¹, Т.В. Мельниченко¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

03680, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36. E-mail: metal@imp.kiev.ua

Досліджено закономірності формування з парової фази товстих (до 100 мкм) конденсатів високоентропійних сплавів систем CrFeCoNiCu і AlCrFeCoNiCu при електронно-променевому осадженні. Отримано вакуумні конденсати сплаву CrFeCoNiCu при стаціонарному режимі випаровування зливка CrFeCoNiCu, а сплаву AlCrFeCoNiCu — шляхом одночасного осадження парових потоків сплаву CrFeCoNiCu і Al на спільну підкладку. Встановлено, що стаціонарному режиму випаровування зливка CrFeCoNiCu передує перехідний процес випаровування елементів зі змінними співвідношеннями компонентів, обумовлений різницею коефіцієнтів їх активності у ванні розплаву. Показано, що температурні межі структурних зон вакуумних конденсатів висо-коентропійних сплавів зміщені відносно меж структурних зон, характерних для конденсатів чистих металів і з'єднань. Бібліогр. 31, табл. 2, рис. 8.

Ключові слова: високоентропійні сплави; електронно-променеве осадження; вакуумні конденсати; фазовий склад; структурні зони; кристалографічна текстура

PRODUCING OF THICK VACUUM CONDENSATES OF HIGH-ENTROPIC ALLOYS CRFECONICU AND ALCRFECONICU BY THE METHOD OF ELECTRON BEAM DEPOSITION

A.I. Ustinov¹, S.S. Polishchuk², S.A. Demchenkov¹, T.V. Melnichenko¹

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

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

²G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine.

36 Academician Vernadsky Blvd., 03680, Kyiv. E-mail: metal@imp.kiev.ua

Regularities of formation of thick (up to 100µm) condensates of high-entropic alloys of CrFeCoNiCu and AlCrFeCoNiCu systems from a vapor phase during electron beam deposition were investigated. Vacuum condensates of alloy CrFeCoNiCu at the stationary mode of evaporation of ingot CrFeCoNiCu and those of alloy AlCrFeCoNiCu by combined deposition of vapor flows of CrFeCoNiCu and Al on common substrate were produced. It was found that the stationary mode of evaporation of ingot CrFeCoNiCu was preceded by a transition process of evaporation of elements with alternative ratios of components, predetermined by difference in coefficients of their activity in the melt pool. It is shown that the temperature boundaries of structural zones of vacuum condensates of high-entropic alloys were shifted with respect to boundaries of structural zones, characteristic to pure metals and compounds. Ref. 31, Tabl. 2, Fig. 8.

Key words: high-entropic alloys; electron beam deposition; vacuum condensates; phase composition; structural zones; crystallographic texture

Поступила в редакцию 18.03.2019

УДК 669.187.826.001.5

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ИСПАРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И КОНДЕНСАЦИЯ ЕГО ОТРАЖЕННОГО ПАРОВОГО ПОТОКА

Г.Г. Дидикин, А.К. Петренко

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton-icebt.kiev.ua

Рассмотрен технологический вариант электронно-лучевого испарения и управляемого осаждения направленного атомно-молекулярного парового потока (посредством его отражения нагретой поверхностью рефлектора) на плоскую поверхность. На примере покрытий железом определен удельный привес образцов, расположенных на горизонтальной поверхности в зависимости от их удаления от оси испарителя. Рассчитан КПД процесса осаждения металла на горизонтальной поверхности вокруг испарителя в зависимости от размера рефлектора, угла его наклона к горизонту, его удаления от испарителя и от скорости испарения металла. Показано, что наибольший КПД процесса осаждения парового потока металла достигается при горизонтальном расположении рефлектора с увеличением площади его отражающей поверхности и скорости испарения металла. Указаны расстояния от испарителя до рефлектора при максимальном КПД процесса. Библиогр. 4, табл. 2, рис. 5.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация; коэффициент отражения пара; рефлектор; паровой поток; железо

В общей проблеме получения покрытий путем испарения и последующей конденсации материалов в вакууме значительный интерес представляет получение покрытий отраженными молекулярными пучками. Использование отражения молекулярного пучка позволяет получить покрытия на поверхности любой формы, наносить одновременно двусторонние покрытия на длинные металлические изделия (лента и проволока). В литературе известны исследования по отражению молекулярных пучков с использованием вогнутого экрана для испарения цинка и олова [1]. В связи с необходимостью получения покрытий из Cu, Fe, Ni, Ti и др. металлов и сплавов в ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ были проведены исследования процессов реиспарения этих металлов с использованием технологии электронно-лучевого испарения (EB-PVD) материалов и осаждения паровой фазы в вакууме [2]. Одним из основных параметров, определяющих процесс конденсации, является температура подложки. В работе [2] исследовано влияние температуры подложки на формирование конденсатов никеля и меди, железа и титана. Установлено, что процесс конденсации металлов осуществляется до определенной температуры подложки (Т_{кп}), выше которой конденсация отсутствует, а также влияние температуры плавления металла, скорости конденсации и материала подложки на величину критической температуры подложки. С увеличением температуры плавления металла и скорости конденсации $T_{\rm kp}$ смещается в область высоких температур. Было определено влияние процесса реиспарения на толщину конденсированного слоя при температурах ниже критической и осуществлена оценка энергии активации процесса © Г.Г. Дидикин, А.К. Петренко, 2019

реиспарения атомов. С увеличением температуры плавления металла энергия активации возрастает.

В работе [3] исследовали характер отражения паровых потоков никеля и меди нагретыми поверхностями и сравнивали геометрию отражения паровых потоков с зеркальным отражением. Экспериментами, проведенными в вакууме, установлено, что отражение паровых потоков носит зеркально-диффузный характер. Определены соотношения количества вещества, попадающего на отражающую поверхность и конденсирующегося на подложке. Проведены также эксперименты по исследованию распределения металлов при различных углах падения парового потока к отражающей поверхности.

Основываясь на результатах исследований [1, 3], проведены эксперименты с целью получения двустороннего никелевого покрытия на стальной ленте с помощью отражательного устройства. Геометрию отражателя определяли на основании расчетов с использованием законов геометрической оптики и светотехники, а также данных по отражению паровых потоков от нагретых поверхностей [4]. Представленные эксперименты демонстрируют возможность получения двусторонних покрытий с помощью вогнутых отражателей. Данный способ позволяет создавать устройства для непрерывной вакуумной металлизации изделий.

Целью настоящей работы является исследование процесса отражения горячей поверхностью рефлектора парового потока железа и его осаждения на поверхность образцов. Используемый при этом метод молекулярных пучков осуществляется с помощью электронно-лучевой технологии испарения и конденсации в вакууме. В дальнейшем планируется использование результатов данного исследования с целью осаждения паров магнитных и немагнитных металлов и материалов в виде наночастиц либо пленочных покрытий на поверхность гранул и порошков.

Методика и результаты экспериментов. Эксперименты выполняли на электронно-лучевой установке (ЭЛУ) УЭ-142 Международного центра электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ. На рис. 1 приведена технологическая схема процесса испарения железа и получения его отраженного парового потока. Тестовые образцы для осаждения парового потока были расположены на горизонтальной поверхности подложки на расстоянии от 50 до 210 мм от оси испарителя. Размеры образцов, мм: 25×25×1,2, 20×20×0,2 и 50×50×0,2. Использовали навески армко-железа электронно-лучевого переплава массой от 35 до 42 г, которые помещали в луночку диаметром 25 мм, глубиной 20 мм в медном охлаждаемом испарителе. Разогрев и расплавление железа осуществляли с помощью электронно-лучевой пушки (ЭЛП). Отражение парового потока железа выполняли при помощи молибденового диска (рефлектора) диаметром 48, 50, 52 и 70 мм, толщиной 10 и 20 мм с плоской шлифованной поверхностью. Рефлектор располагали на удалении от 40 до 95 мм от поверхности испарителя. Угол его наклона к горизонту составлял 0, 5 и 25°. Разогрев рефлектора выполняли с помощью электронно-лучевой пушки при токе луча 0,15...0,18 А в зависимости от размера рефлектора. Ток луча нагрева рефлектора выбирали из расчета, чтобы при данных скоростях испарения металла пройти критическую температуру нагрева, выше которой процесс конденсации отсутствует (на отражающей поверхности рефлектора после процесса отсутствовали следы конденсата железа). Интенсивность испарения железа регулировали путем изменения величины тока луча электронно-лучевой пушки при ускоряющем напряжении 20 кВ. Длительность процесса варьировалась от 10 до 20 мин.

В соответствии с полученными привесами массы тестовых образцов выбирали размер и расположение рефлектора по отношению к испарителю с целью достижения максимального КПД процесса отражения. Регулировку угла наклона рефлектора к горизонту и его расстояния до испарителя производили устройством по типу штатива с фиксаторами держателя рефлектора. Смещение оси рефлектора относительно оси испарителя составляло несколько миллиметров. Это было обусловлено расположением пушки нагрева ванны во избежание экранирования ее луча рефлектором. Заметных отклонений привеса образцов, равноу-



Рис. 1. Технологическая схема процесса: *1* — испаритель; 2 — ванна; *3* — луч; *4* — ЭЛП; *5* — рефлектор; *6* — образец; *7* — подложка

даленных от оси испарителя по разным направлениям их расположения не наблюдали. Расчет КПД выполняли для площади поверхности подложки диаметром 250, 300 и 400 мм и для поверхности колец на ее поверхности радиусом от 50 до 210 мм с центром на оси испарителя.

Первые пробные эксперименты по исследованию процесса отражения парового потока были проведены с использованием рефлекторов, удаленных на 95 мм от испарителя. Расположение рефлектора и наклон его на 25° к горизонту сразу показало, что предпочтение имеет горизонтальное расположение, которое обеспечивало равный привес образцов, удаленных на одинаковое расстояние от оси испарителя. Однако КПД процесса был очень низким. С целью получить более высокий КПД процесса провели эксперименты с вариацией расстояния от рефлектора до испарителя и его размера. Следует отметить, что методика определения привеса образцов в данном исследовании — это усредненные значения привеса образцов, расположенных на одинаковом расстоянии от оси испарителя по четырем направлениям по подложке.

На рис. 2 представлены зависимости удельного привеса образцов от их удаления от оси ванны. Для площади кольца на поверхности подложки, имеющего радиус от 50 до 210 мм с центром на оси испарителя, КПД осаждения парового потока составил 7,9 % для рефлектора диаметром 52 мм (рис. 2, кривая 1; табл. 1, эксперимент 1). При наклоне рефлектора диаметром 48 мм на угол 25° КПД процесса составил 6,2 и 5,6 %, причем больший КПД получен при большей скорости испарения железа (рис. 2, кривые 2, 3; табл. 1, эксперименты 2, 3). Для площади поверхности того



Рис. 2. Удельный привес образцов в зависимости от расстояния их от оси испарителя; рефлектор диаметром 52 мм, удаление его от поверхности испарителя 95 мм, положение рефлектора: *1* — горизонтальное; *2*, *3* — угол наклона 25°. Испарено 16,3 Fe

же кольца и рефлектора диаметром 48 мм, удаленного на 40 и 58 мм от испарителя, КПД процесса составил 23 и 20 % соответственно; для рефлектора диаметром 70 мм, удаленного на 50 и 58 мм от испарителя, КПД процесса равен 27 % (табл. 1).

На рис. 3 показан удельный привес железа на образцах в зависимости от их удаления от оси испарителя (диаметр рефлектора 48 мм, удаление над испарителем — 58 мм, наклон к горизонту — 5° влево). Вследствие наклона рефлектора наблюдается асимметрия интенсивности отраженных потоков по отношению к образцам с преобладанием потока пара влево от рефлектора. КПД процесса для поверхности кругов диаметром 250, 300 и 400 мм с центром на оси испарителя приведен в табл. 2, эксперимент 1.



Рис. 3. Удельный привес тестовых образцов в зависимости от расстояния их удаления от оси испарителя; рефлектор диаметром 48 мм, удаление от испарителя 58 мм, наклон к горизонту $\alpha = 5^{\circ}$ влево: *1* — зона от рефлектора слева; *2* — справа. Испарено 4,6 Fe

Для оценки влияния диаметра рефлектора на КПД процесса использовали рефлекторы диаметром 48 и 70 мм, расположенные на удалении 58 мм от поверхности испарителя. Полученные результаты по удельному привесу образцов на 1 г испаренного железа показывают, что КПД для рефлектора диаметром 70 мм на 6...7 % выше, чем для рефлектора диаметром 48 мм (рис. 4, табл. 2, эксперименты 3, 5, 6).

В табл. 2 приведены также значения КПД процесса для рефлекторов диаметром 48 и 70 мм в зависимости от удаления их от поверхности испарителя. Расчеты выполнены для площади поверхности кругов диаметром 250, 300 и 400 мм с центром на оси испарителя. На рис. 5 представлены сводные экспериментальные данные по определению КПД процесса осаждения железа на поверх-

Номер экспери- мента	Диаметр рефлектора, мм	Угол наклона, град.	Скорость испарения Fe, г/мин	КПД, %	Удаление рефлектора от испарителя, мм
1	52	0	0,64	7,9	95
2	48	25	1,10	6,2	_»_
3	_»_	_»_	0,85	5,6	_»–
4	_»_	0	0,60	23,0	40
5	_»_	_»_	0,17	20,0	58
6	70	_»_	0,77	27,0	50
7	_»_	_»_	0,75	_»_	58

Таблица 1. Технологические параметры процесса осаждения железа (кольцо радиусом от 50 до 210 мм)

Таблица 2. Технологические параметры процесса осаждения железа (круги диаметром 250, 300, 400 мм)

Номер экспери- мента	Диаметр рефлектора, мм	Угол наклона, град	Скорость испарения Fe, г/мин	КПД (%) для по 250	оверхности кругов 300	диаметром, мм 400	Удаление рефлектора от испарителя, мм
1	48	5	0,23	17,4	20,7	27,7	58
2	_»>-	0	0,60	22,0	23,6	29,0	40
3	_»–	_»_	0,17	14,6	19,1	26,0	58
4	70	_»_	0,77	23,6	27,0	33,0	50
5	_»–	_»_	0,50	22,4	25,7	32,5	58
6	_»_	_»_	0,75	23,0	26,0	33,0	_»_



Рис. 4. Удельный привес образцов на 1 г испаренного железа при отражении парового потока от рефлекторов диаметром 70 (кривая 1) и 48 мм (кривая 2), удаленных от поверхности испарителя на 58 мм

ность кругов диаметром 400, 300 и 250 мм в зависимости от удаления рефлектора диаметром 48 и 70 мм от ванны. Для круга диаметром 400 мм КПД процесса для рефлектора диаметром 48 мм, расположенного на удалении 40 и 58 мм от испарителя составил 26...29 %, а для рефлектора диаметром 70 мм — 32,5...33 % (рис. 5).

Выводы

1. Рассмотрены особенности процесса испарения и отражения плоской горячей поверхностью парового потока железа, полученного методом электронно-лучевого испарения в вакууме.

2. Показано, что горизонтальное расположение поверхности отражателя обеспечивает наиболее равномерное осаждение отраженного потока на горизонтальную поверхность.

3. Наибольший коэффициент отражения парового потока достигается при увеличении размера поверхности отражателя парового потока и скорости испарения металла при удалении рефлектора от испарителя на расстояние от 40 до 58 мм.

4. Результаты исследования предполагается применить для получения металлических покрытий в виде наночастиц металлов Fe, Ni, Cr, Si, Ti, Ce, Zr и их оксидов, в частности для получения медицинских препаратов с повышенной функциональной биоактивностью.



Рис. 5. КПД процесса испарения железа и осаждения его отраженного потока на поверхность кругов диаметром 400 (*I*), 300 (*2*) и 250 мм (*3*) в зависимости от удаления рефлектора от ванны: эксперименты 1–4, рефлектор диаметром 48 мм; эксперименты 5–7, рефлектор диаметром 70 мм. Цифры 40, 50, 58 — расстояние от ванны до рефлектора

Список литературы

- 1. Палатник Л.С., Грищенко Ю.И. (1967) Рефлектор для конденсации пленок с заданным распределением толщины. *Заводская лаборатория*, **7**, 774–776.
- Мовчан Б.А., Ушакова С.Е., Ляхов В.И. (1980) Исследование процессов реиспарения при вакуумной конденсации меди, никеля, железа и титана. Пробл. спец. электрометаллургии, 13, 66–69.
- 3. Мовчан Б.А., Ушакова С.Е., Ляхов В.И. (1981) Исследование отражения паровых потоков никеля и меди от нагретых поверхностей. *Там же*, **15**, 49–52.
- Ляхов В.И., Мовчан Б.А. (1981) Получение двустороннего никелевого покрытия на стальной ленте при электронно-лучевом испарении и конденсации с помощью вогнутого отражателя. *Там же*, 16, 42–43.

References

- Palatnik, L.S., Grishchenko, Yu.I. (1967) Reflector for condensation of films with set distribution of thickness. *Zavod. Laboratoriya*, 7, 774–776 [in Russian].
- 2. Movchan, B.A., Ushakova, S.E., Lyakhov, V.I. (1980) Study of processes of reevaporation in vacuum condensation of copper, nickel, iron and titanium. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **13**, 66–69 [in Russian].
- 3. Movchan, B.A., Ushakova, S.E., Lyakhov, V.I. (1981) Examination of reflection of vapor flows of nickel and copper from heated surfaces. *Ibid.*, **15**, 49–52 [in Russian].
- Lyakhov, V.I., Movchan, B.A. (1981) Producing of double-sided nickel coating on steel strip during electron beam evaporation and condensation using concave reflector. *Ibid.*, 16, 42–43 [in Russian].

ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВЕ ВИПАРОВУВАННЯ ЗАЛІЗА ТА КОНДЕНСАЦІЯ ЙОГО ВІДБИТОГО ПАРОВОГО ПОТОКУ Г.Г. Дідікін, О.К. Петренко ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton-icebt.kiev.ua

Розглянуто технологічний варіант електронно-променевого випаровування і керованого осадження спрямованого атомно-молекулярного парового потоку (за допомогою його відображення нагрітою поверхнею рефлектора) на плоску поверхню. На прикладі покриттів залізом визначений питомий приріст зразків, розташованих на горизонтальній поверхні в залежності від їх віддалення від осі випарника. Розраховано ККД процесу осадження металу на горизонтальній поверхні навколо випарника в залежності від розміру рефлектора, кута його нахилу до горизонту, його віддалення від випарника і від швидкості випаровування металу. Показано, що найбільший ККД процесу осадження парового потоку металу досягається при горизонтальному розташуванні рефлектора зі збільшенням площі його поверхні, що відбиває, і швидкості випаровування металу. Вказано відстані від випарника до рефлектора при максимальному ККД процесу. Библіогр. 4, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: електронно-променеве випаровування і конденсація; коефіцієнт відбиття пара; рефлектор; паровий потік; залізо

ELECTRON BEAM EVAPORATION OF IRON AND CONDENSATION OF ITS REFLECTED VAPOR FLOW G.G. Didikin, A.K. Petrenko E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Technological variant of electron beam evaporation and controlled deposition of a directed atomic-molecular vapor flow (in its reflection by a reflector heated surface) on plane surface was considered. On the example of iron coatings a specific weight gain of samples, located on horizontal surface, was determined depending on their removal from the evaporator axis. Efficiency factor of process of metal deposition on horizontal surface around evaporator was calculated depending on the reflector size, angle of its inclination to horizon, its removal from evaporator and rate of metal evaporation. It is shown that the highest efficiency factor of the process of deposition of metal vapor flow is attained at horizontal location of the reflector with increase in area of its reflecting surface and metal evaporation rate. Distances from evaporator to reflector at maximum process efficiency factor are indicated. Ref. 4. Tabl. 2, Fig. 5.

Key words: electron beam evaporation and condensation; coefficient of vapor reflection; reflector; vapor flow; iron

Поступила в редакцию 04.04.2019



DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.02.05

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО ПСЕВДО-α-ТИТАНОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti–Al–Sn–Zr–Mo–V–Si И ЕГО СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Г. Григоренко, В.Ю. Белоус, Т.Г. Таранова, Э.Л. Вржижевский, В.А. Костин

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы структура жаропрочного псевдо-α-титанового сплава и особенности формирования структуры сварных соединений, полученных электронно-лучевой сваркой с разной фокусировкой луча. Слиток опытного титанового сплава выплавляли способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием. Такой способ позволяет получать гомогенный расплав и после его охлаждения однородные по химическому составу слитки. Изучены влияние параметров луча на форму и структуру металла шва, а также стойкость к образованию трещин в титановом жаропрочном сплаве. Определены механические свойства соединений при разных режимах электронно-лучевой сварки исследуемого сплава. Библиогр. 11, табл. 2, рис. 8.

Ключевые слова: жаропрочные и титановые сплавы; электронно-лучевая тигельная плавка; электромагнитное перемешивание; сварное соединение; слиток; структура; свойства

Жаропрочные α- и псевдо-α-титановые сплавы благодаря своим значительным преимуществам (термической стабильности, хорошей свариваемости, высокой коррозионной стойкости, экономической эффективности) широко применяются в сварных конструкциях различного назначения в отечественной и зарубежной практике. В двигателестроении жаропрочные сплавы на основе титана являются материалами, которые заменяют традиционно используемые в данных областях жаропрочные сплавы на основе никеля, кобальта и железа.

Повышение уровня эксплуатационных свойств и рабочих температур псевдо-а-титановых сплавов обеспечивается легированием. Для улучшения их свойств используется комплексное легирование. Основным α-стабилизатором в традиционных жаропрочных титановых сплавах является алюминий, содержание которого обычно находится в пределах 2...6 %. Также в систему Ті-Аl вводят нейтральные стабилизаторы (Zr, Sn) и небольшое количество β-стабилизаторов (Nb, Mo, V, Si) [1-3]. Нейтральные упрочнители, существенно не меняя фазовый состав сплавов, заметно повышают их прочностные характеристики. Небольшое количество β-стабилизаторов предотвращает хрупкость высоколегированных сплавов системы Ti-Al, повышает их прочность, жаропрочность и технологическую пластичность [4-6]. Для работы при повышенных температурах псевдо-а-титановые сплавы имеют целый ряд преимуществ по сравнению с другими сплавами. В первую очередь — это максимальное сопротивление ползучести, хорошая свариваемость, способность сохранять высокую пластичность и прочность после длительного действия рабочих температур и напряжений, т. е.

термическую стабильность [5, 7, 8]. Большинство жаропрочных титановых сплавов содержат кремний, который является наиболее эффективным элементом для повышения длительной прочности и сопротивлению ползучести. Сложнолегированные жаропрочные псевдо-α-титановые сплавы, содержащие кремний, представляются перспективными для применения в узлах, работающих длительно при температурах выше 600 °C [8].

В данной работе исследовали структуру жаропрочного псевдо-α-титанового сплава, полученного способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием (ЭЛТП) [9], а также влияние технологических приемов при электронно-лучевой сварке (ЭЛС) на формирование структуры сварного соединения и его механические свойства.

Способ ЭЛТП позволяет получить гомогенный расплав и после его охлаждения однородные по химическому составу слитки. Диаметр слитка составлял 70 мм, масса — 10 кг. Затем слиток подвергался термомеханической обработке. Сначала его прокатали в пластину толщиной 9...11 мм на двухвалковом реверсивном стане. При достижении в печи заданной температуры заготовку выдерживали в течение 1 ч, а после этого подвергали деформированию. При прокатке для получения дисперсной структуры осуществляли 60...70%-ную деформацию в β-области (1050...1100 °C), а оставшиеся 30...40 % — в α-области (900 °C). После прокатки металл отжигали при температуре 800 °C.

Из деформированной пластины вырезали образцы для дальнейших исследований микроструктуры, свариваемости, механических испытаний. Химический состав опытного сплава определяли

© С.Г. Григоренко, В.Ю. Белоус, Т.Г. Таранова, Э.Л. Вржижевский, В.А. Костин, 2019



Рис. 1. Микроструктура опытного сплава: *а*, б — световая металлография (×200 и 1000 соответственно); *в*, *г* — электронная микроскопия

методом спектрального анализа, содержание газов в металле — на газоанализаторах TN-114 и RO-316 фирмы «LECO» (США). Изучение микроструктуры и микрофотосъемку проводили на микроскопах Neophot-32 (ГДР) и растровом электронном сканирующем JSM-840 фирмы «JEOL» (Япония), оснащенных ПК, цифровой фотокамерой OLYMPUS и системой архивирования. Микротвердость измеряли на твердомере М-400 фирмы «LECO» (США) при нагрузке 10 г. Исследование состава дисперсных упрочняющих частиц проводили на приборе JAMP 9500F с использованием двух дополняющих друг друга способов — энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) и Оже-спектрометрии. Химический состав опытного псевдо-а-титанового сплава следующий, мас. %: Al — 5,64; Sn — 2,5; Zr — 3,8; Mo — 0,4; V — 0,95; Si — 0,55; [O] — 0,09; [N] — 0,02.

Исследование микроструктуры показало, что она представляет собой α -пластины с небольшим количеством β -фазы, выделившейся по их границам. Также наблюдали большое количество включений разных размеров, расположенных как вдоль границ, так и внутри α -пластин (рис. 1). Микротвердость составила 3600...3900 МПа. Результаты механических испытаний следующие: $\sigma_{\rm B} = 1209,8$ МПа; $\sigma_{\rm T} = 1106,6$ МПа; KCV = 9 Дж/см².

Фрактографические исследования поверхности излома образцов показали, что характер разрушения смешанный, при этом участков хрупкого разрушения значительно больше, чем вязкого. Микротрещины зарождались преимущественно на границах зерен (рис. 2). Зерна вытянуты и размер их составляет 10×30 мкм. Участки вязкого разрушения обусловлены наличием микродисперсных упрочняющих включений, которые расположены в ямках излома. Состав этих частиц — (Ti, Zr)₅(Si, Al)₃, а их размер не превышает 150 нм. По стехиометрии они близки к силицидам титана, легированным цирконием и алюминием.

Для изготовления изделий и конструкционных элементов из титановых сплавов широкое применение получила ЭЛС, имеющая следующие преимущества: малую ширину шва и зону термического влияния, малые сварочные напряжения и деформации, качественную защиту при сварке титановых сплавов, возможность дополнительной термической обработки непосредственно в сварочной камере. Особенностью воздействия термического цикла ЭЛС являются высокие скорости охлаждения металла шва и ЗТВ, что может приводить к образованию холодных трещин [10]. Важной особенностью используемого при ЭЛС в качестве источника нагрева пучка электронов является его малый диаметр, который может составлять десятые доли миллиметра, что приводит к малой ширине шва. С этой особенностью связано и возможное появление таких технологических дефектов, как подрезы и занижение швов. В качестве способа изменения формы проплавления ме-



Рис. 2. Микроструктура поверхности излома опытного сплава: *а* — хрупкий участок излома; *б* — вязкий участок с упрочняющими наночастицами

Номер	Ширина шва, мм]	Ширина ЗТВ, мм	Занижение, мм		
образца	верх	средняя часть	корень	верх	средняя часть	корень	верх	корень
1	2,50	2,63	3,25	1,00	1,50	0,75	1,50	0,88
2	7,50	2,88	3,50	1,50	1,60	_»—	0,38	1,00
3	2,43	2,00	3,00	1,38	1,25	_»>–	0,75	1,25
4	6,95	2,79	2,98	1,50	1,63	_»>–	0,38	1,25

Таблица 1. Параметры сварных соединений, полученных ЭЛС жаропрочного псевдо-α-титанового сплава

талла, увеличения ширины шва и предотвращения формирования подрезов и занижений применяют различные способы развертки электронного луча. С этой же целью применяют сглаживающий облицовочный проход по поверхности выполненного соединения.

Целью дальнейших исследований было изучение влияния режима фокусировки электронного луча и дополнительного облицовочного прохода на формирование структуры сварного соединения опытного титанового сплава.

ЭЛС выполняли на установке УЛ144 в нижнем положении. Толщина образцов составляла 8 мм. Сварку соединений осуществляли двумя способами: сварка за один проход; сварка за два прохода.

Второй проход выполняли с целью разглаживания подрезов. При этом электронный луч формировался с круговой разверткой (диаметр составлял



Рис. 3. Общий вид сварных образцов опытного сплава, полученных ЭЛС с использованием разных технологических приемов (лицевая сторона): *a* — № 1; *б* — № 2; *в* — № 3; *г* — № 4 (см. в тексте)

2 мм, ток фокусировки — 960 мА), сквозного проплавления при выполнении второго прохода не достигалось.

Одну часть соединений выполняли при расфокусированном луче (ток фокусировки составлял 960 мА), а другую — с острой фокусировкой луча (ток фокусировки — 980 мА). Режимы электронно-лучевой сварки опытного титанового сплава следующие:

ускоряющее напряжение, кВ 6	0
ток луча при выполнении первого прохода, мА 9	0
ток луча при выполнении второго прохода, мА 8	0
скорость сварки, мм/с	7

Для исследований было подготовлено четыре образца сварных соединений: № 1 — ЭЛС расфокусированным лучом; № 2 — ЭЛС расфокусированным лучом + облицовочный проход; № 3 — ЭЛС сфокусированным лучом; № 4 – ЭЛС сфокусированным лучом + облицовочный проход. При внешнем визуальном осмотре полученных соединений выявлены поперечные трещины в образцах № 1 и № 2. Анализ формы проплавления на поперечных макрошлифах сварных соединений (табл. 1) показал, что наиболее узкий шов наблюдается в образце № 3, где сварку проводили за один проход сфокусированным лучом (рис. 3).

На рис. 4 представлена структура сварного соединения (образец № 1), полученного ЭЛС расфокусированным лучом без облицовочного прохода. Шов соединения узкий и имеет занижение металла в лицевой части (рис. 4, *a*). В металле шва наблюдаются поры. Микроструктура металла шва состоит из столбчатых кристаллитов первичных β-зерен, вытянутых в направлении отвода тепла и расположенных на фоне дендритной структуры (рис. 4, δ). Внутризеренная структура металла шва характеризуется наличием дисперсных выделений метастабильной α' -фазы мартенситного типа. Фаза образуется в результате $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения



Рис. 4. Структура образца № 1: *а* — поперечный макрошлиф сварного соединения; *б* — микроструктура шва (×500); *в* — микроструктура сварного соединения (×25); *г* — участок с трещиной (×100); *д*, *е* — участок и ЗТВ (×200)

при резком охлаждении после сварки и имеет тонкоигольчатую морфологию. Также наблюдается большое количество мелких включений, расположенных как внутри зерен, так и по границам. На лицевой поверхности металла шва наблюдается трещина (рис. 4, *в*, *г*), очагом зарождения которой является граница кристаллитов. Причиной появления подобных трещин в области сварного соединения может быть наличие на границах дисперсных упрочняющих включений и закалочных структур.

В околошовном участке ЗТВ наблюдаются крупные зерна первичной β -фазы (примерно 250...280 мкм), внутри которых располагается игольчатая α' -фаза. По мере приближения к основному металлу размер β -зерен уменьшается до приблизительно 125...170 мкм, а внутри снижается содержание игольчатой α' -фазы и увеличивается количество пластин α -фазы.

На рис. 5 представлена структура сварного соединения (образец № 2), полученного ЭЛС расфокусированным лучом с облицовочным проходом. Шов соединения (рис. 5, *a*) имеет расширение в верхней части. Такая форма шва образуется в результате выноса перегретого металла из корневой в хвостовую часть ванны. За счет применения облицовочного прохода устранены подрезы и занижение в лицевой части шва. При этом ширина его значительно увеличивается (см. табл. 1).

В металле шва соединений наблюдается большое количество мелких пор (рис. 5, б). Образованию пор, вероятно, способствует большой объем сварочной ванны как при сварке расфокусированным лучом, так и при выполнении облицовочного прохода. Структура сварного соединения аналогична структуре первого образца. Столбчатые кристаллиты металла шва вытянуты в направлении отвода тепла. Внутризеренная структура характеризуется наличием дисперсных выделений метастабильной α'-фазы. В ЗТВ по мере удаления от линии сплавления количество игольчатой фазы уменьшается и в структуре наблюдается пластинчатая α-фаза (рис. 5, б). Но следует отметить, что размеры кристаллитов, иглы α'-фазы и пластины α-фазы значительно мельче, чем в структуре шва образца № 1.

Шов в образце № 3 наиболее узкий (рис. 6, *a*). Структура шва плотная, поры и поперечные трещины в сварном соединении отсутствуют (см. рис. 3, *в*). В некоторых участках шва по границам зерен наблюдается выделение дисперсной фазы, что может быть в дальнейшем причиной зарождения холодных трещин (рис. 6, *б*).

По форме и размерам сварное соединение образца № 4 (рис. 7, *a*) идентично образцу № 2 (см. рис. 5, *a* и табл. 1). Микроструктура сварно-



Рис. 5. Структура образца № 2: *а* — поперечный макрошлиф сварного соединения; *б* — структура ЗТВ (×200)

го соединения аналогична структуре предыдущих трех образцов. При исследовании в металле шва обнаружены дефекты в виде трещин, которые наблюдаются у линии сплавления и образуются по границам вытянутых кристаллитов (рис. 7, δ).



Рис. 6. Структура образца № 3: *а* — поперечный макрошлиф сварного соединения; *б* — участок шва (выделение дисперсной фазы) (×500)



Рис. 7. Структура образца № 3: *а* — поперечный макрошлиф сварного соединения; *б* — участок шва с трещиной (×500)

Анализируя результаты металлографических исследований можно сделать следующие выводы. На образцах, полученных ЭЛС расфокусированным лучом, наблюдаются поперечные трещины. В структуре швов сварных соединений образцов № 1, № 2 и № 4 обнаружены дефекты в виде пор или горячих трещин. Дефекты выявляются преимущественно вблизи линии сплавления и располагаются по границам столбчатых кристаллитов. В структуре сварного шва образца № 3 в некоторых участках по границам зерен наблюдается выделение дисперсной фазы.

Анализ результатов механических испытаний сварных соединений (табл. 2) показал, что соединение, полученное ЭЛС сфокусированным лучом с величиной тока фокусировки 980 мА без дополнительного облицовочного прохода (образец № 3), обеспечивает формирование шва малой ширины (2 мм), имеет наиболее высокие показатели прочности ($\sigma_{\rm B} = 1099$ МПа) и ударной вязкости (*KCV* = 18,1 Дж/см²).

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сварных соединений

Номер образца	Временное сопротивление разрыву ($\sigma_{_B}$), МПа	Ударная вязкость (КСV), Дж/см ²
1	981	10,0
2	962	9,94
3	1099	18,10
4	955	8,80



Рис. 8. Микроструктура поверхности излома металла шва (характерные участки): *а* — ×250; *б* — ×500; *в* — ×1000

Фрактографические исследования изломов образцов сварных соединений псевдо-α-титанового сплава после испытаний на ударную вязкость показали, что при всех исследуемых технологических вариантах фронт магистральной трещины распространялся строго перпендикулярно приложенной нагрузке. Поверхность разрушения имела слабо развитый рельеф с относительно гладкими фасетками. Механизм разрушения образцов преимущественно квазихрупкий с четко различимыми ручьистыми узорами в той же общей плоскости скола (рис. 8, a). В основном разрушение носит межзеренный характер, хотя наблюдаются отдельные участки, образованные в результате внутризеренного скола. Его проявление может быть связано с зарождением и последующим слиянием субмикротещин небольшой протяженности, которые затем образуют макротрещину на границе контакта зерна с фазовыми выделениями. При этом на поверхности изломов зафиксированы вытянутые хрупкие структурные фрагменты [11]. На поверхностях некоторых фасеток видны мелкие ямки (рис. 8, б). Их образование является следствием ямочного механизма разрушения в зонах, где происходит локальная пластическая деформация металла в условиях нагрузки. Следует отметить, что на многих участках межзеренного разрушения обнаружены ямки с наличием деформационных гребней. На поверхности излома также наблюдаются микротрещины, расположенные перпендикулярно плоскости скола и короткие межзеренные трещины, вытянутые вдоль границ (рис. 8, в), которые могут служить причиной зарождения горячих трещин.

Выводы

1. Использование технологии выплавки сплавов способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием металла в ванне позволило получить в исследуемом металле равномерное распределение упрочняющих дисперсных частиц.

2. Упрочняющие частицы имеют неоднородный химический состав, представляют собой сложные силициды $(Ti,Zr)_5(Si,Al)_3$ и их размер не превышает 150 нм.

3. После электронно-лучевой сварки в структуре соединений наблюдается метастабильная α'-фаза и дисперсные частицы силицидов титана. Силициды расположены как внутри зерен, так и по границам.

4. Применение при электронно-лучевой сварке режимов с увеличенным объемом сварочной ванны (сварка расфокусированным лучом или применение дополнительного облицовочного прохода) ведет к формированию в шве значительной пористости и появлению холодных и горячих трещин.

5. Наиболее узкий шов, бездефектная структура и самые высокие показатели прочности и ударной вязкости наблюдаются в соединении, полученном однопроходной ЭЛС сфокусированным лучом.

6. Учитывая склонность экспериментального сплава к трещинообразованию, рекомендуется рассмотреть возможность применения перед сваркой предварительного подогрева.

Список литературы

- 1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. (2005) Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Москва, МИСиС.
- 2. Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. (2000) *Титановые сплавы разных стран*. Москва, ВИЛС.
- 3. Колачева Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. (2001) Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике. Братухин А.Г. (ред.). Москва, МАИ.
- 4. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. (2009) *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства.* Справочник. Москва, ВИЛС–МАТИ.
- 5. Солонина О.П., Глазунов С.Г. (1973) *Жаропрочные титановые сплавы*. Москва, Металлургия.
- Аношкин Н.Ф., Сигалов Ю.М. (2002) Титановые сплавы с повышенной жаропрочностью. Технология легких сплавов, 1, 38–50.
- 7. Петрова Л.А., Гранкова Л.П. (1976) Высокопрочные сплавы титана. *Металловедение и термическая обработка*, **10**, 60–64.
- (2003) Titanium'2003: Science and Technology. Proc. 10th World Conf. on Titanium, 13–18 July 2003, Hamburg, pp. 1–5.
- 9. Ладохин С.В. (ред.) (2007) Электронно-лучевая плавка в литейном производстве. Киев, Сталь.
- Хорев М.А. (1985) Упрочнение сварных соединений титановых сплавов, полученных электронно-лучевой сваркой. *MuTOM*, 1, 52–54.
- 11. (1982) Фрактография и атлас фрактограмм. Справочник. Москва, Металлургия.

References

- Kolachev, B.A., Elagin, V.I., Livanov, V.A. (2005) *Metallurgy* and heat treatment of nonferrous metals and alloys. Moscow, MISiS [in Russian].
- 2. Kolachev, B.A., Polkin, I.S., Talalaev, V.D. (2000) *Titanium alloys of different countries*. Moscow, VILS [in Russian].
- 3. Kolacheva, B.A., Eliseev, Yu.S., Bratukhin, A.G., Talalaev, V.D. (2001) *Titanium alloys in structures and production of aircraft engines and aerospace engineering*. Ed. by A.G. Bratukhin. Moscow, MAI [in Russian].
- Iliin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties*: Refer. Book. Moscow, VILS-MATI [in Russian].
- 5. Solonina, O.P., Glazunov, S.G. (1973) *High-temperature titanium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Anoshkin, N.F., Sigalov, Yu.M. (2002) Titanium alloys with improved heat resistance. Tekhnologiya Lyogkikh Splavov, 1, 38–50 [in Russian].
- 7. Petrova, L.A., Grankova, L.P. (1976) High-strength titanium alloys. *Metallovedenie i Termich. Obrab. Metallov*, **10**, 60–64 [in Russian].
- 8. (2003) Titanium'2003: Science and Technology. In: *Proc. of* 10th World Conf. on Titanium (Germany, Hamburg, 13–18 July 2003), 1–5.
- 9. (2007) Electron beam melting in foundry. Kiev, Stal [in Russian].
- Khorev, M.A. (1985) Strengthening of welded joints of titanium alloys produced by electron-beam welding. *MiTOM*, 1, 52–54 [in Russian].
- 11. (1982) *Fractography and atlas of fractographs*: Refer. Book. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЖАРОМІЦНОГО ПСЕВДО-α-ТИТАНОВОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ Ті–A1–Sn–Zr–Mo–V–Si ТА ЙОГО ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ

С.Г. Григоренко, В.Ю. Білоус, Т.Г. Таранова, Е.Л. Вржижевський, В.А. Костін

IE3 ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Досліджено структуру жароміцного псевдо-α-титанового сплаву і особливості формування структури зварних з'єднань, отриманих електронно-променевим зварюванням з різним фокусуванням променя. Зливок дослідного титанового сплаву виплавляли способом електронно-променевої тигельної плавки з електромагнітним перемішуванням. Такий спосіб дозволяє отримувати гомогенний розплав і після його охолодження однорідні за хімічним складом зливки. Вивчено вплив параметрів променя на форму і структуру металу шва, а також стійкість до утворення тріщин в титановому жароміцному сплаві. Визначено механічні властивості з'єднань при різних режимах електронно-променевого зварювання досліджуваного сплаву. Бібліогр. 11, табл. 2, рис. 8.

Ключові слова: жароміцні та титанові сплави; електронно-променева тигельна плавка; електромагнітне перемішування; зварне з'єднання; зливок; структура; властивості

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT PSEUDO-α-TITANIUM ALLOY OF TI–AL–SN–ZN–MO–V–SI SYSTEM AND ITS WELDED JOINTS S.G. Grigorenko, V.Yu. Belous, T.G. Taranova., E.L. Vrzhizhevsky, V.A. Kostin E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Structure of heat-resistant pseudo- α -titanium alloy and peculiarities of formation of structure of welded joints, produced by electron beam welding at a different beam focusing, were investigated. The ingot of experimental titanium alloy was melted by the method of electron beam crucible melting with a magnetic stirring. This method allows producing the homogeneous melt and ingots, homogeneous by chemical composition, after its cooling. Effect of beam parameters on shape and structure of weld metal, as well as resistance to cracking in the titanium heat-resistant alloy were studied. Mechanical properties of joints at different modes of electron beam welding of alloy, being investigated, were determined. Ref. 11, Tabl. 2, Fig. 8.

Key words: heat-resistant and titanium alloys; electron beam crucible melting; electromagnetic stirring; welded joint; ingot; structure; properties

Поступила в редакцию 22.04.2019



УДК 669.187.25:669.01

DOI: http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.02.06

«... процессы затвердевания, получившие производственное воплощение, многое выиграли бы в темпах при должном использовании результатов научно-исследовательских работ. При этом отнюдь не исключается и то, что эмпиризм на фундаменте ясно понимаемых научных основ и накопленного опыта часто оказывается лучшим путем, подсказываемым всем богатым наследием прошлого.»

Брюс Чалмерс*

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ И РАЗЛИВКИ СТАЛИ ЕА1N ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ОСЕЙ

А.И. Панченко¹, С.Г. Кийко¹, М.И. Гасик², А.С. Сальников¹, Г.В. Левченко³, А.П. Горобец², Ю.С. Пройдак², Ю.В. Климчик⁴

¹ЧАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь». 69008, г. Запорожье, шоссе Южное, 81. Е-mail: info@dss.com ²Национальная металлургическая академия Украины. 49005, г. Днепр, пр. Гагарина, 4. Е-mail: tehnosplavy@ua.fm

³Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины.

49050, г. Днепр, площадь Академика Стародубова, 1. E-mail: office.isi@nas.gov.ua

⁴ООО «МЗ Днепросталь».

49081, г. Днепр, ул. Столетова, 21. E-mail: office@interpipe.dp.ua

Обобщены проблемные вопросы совершенствования технологии производства и качества осевой стали EA1N в соответствии с требованиями межгосударственного стандарта ГОСТ 31334–2007, гармонизированного с положениями европейских стандартов EN 13260 и EN 13261 для производства осей тяговых и прицепных вагонов. Изложены особенности сквозных технологических схем производства на украинских предприятиях черновых осей в нормализованном состоянии, способов выплавки стали, параметров обработки металла на УКП с вакуумирования и без вакуумирования, разливки металла в изложницы и на МНЛЗ. Проанализированы маршрутные схемы изготовления железнодорожных осей из электростали (слитки, круглые заготовки МНЛЗ), блюмов кислородно-конвертерной стали. Охарактеризованы несплошности структуры исходных заготовок, результаты УЗК центральной пористости исходных заготовок и способы ее устранения в процессе деформационных переделов при ковке и прокатке осевых заготовок, отмечены программные направления повышения качества железнодорожных осей до уровня, обеспечивающего их эксплуатацию при нагрузке 27...30 т. Библиогр. 14, табл. 6, рис. 1.

Ключевые слова: железнодорожные оси; электросталь; стандарт; технология выплавки; внепечная обработка; разливка; слитки; непрерывно-литая заготовка; блюмы; деформационный передел; термообработка

Производство железнодорожных осей на ЧАО «Днепроспецсталь». На ЧАО «Днепроспецсталь» организовано крупносерийное производство кованых профильных заготовок для осей прицепного состава и локомотивных осей из электростали [1, 2]. В соответствии с требованиями ГОСТ 31334–2007 и европейского стандарта EN 13261:2009** сталь марки EA1N имеет следующий химический состав, мас. % (не более): С — 0,40; Мп — 1,20; Si — 0,50; S — 0,02; Р — 0,020; Ni — 0,30; Сг — 0,30; Мо — 0,08; V–0,06.

Маршрутная технологическая схема выплавки стали EA1N на заводе «Днепроспецсталь» вклю-

чала следующие стадии: выплавку стали EA1N (аналог стали 35Г) в дуговой электросталеплавильной печи ДСП-60, внепечную обработку на установке ковш-печь (УКП), вакуумирование металла в камерном вакууматоре, разливку электростали в изложницы массой слитков 4,8 и 6,5 т, нагрев слитков с горячего посада и деформационный передел в два этапа. На первом этапе слитки подвергали прокатке на обжимном заготовительном стане 1050/950, а на втором — ковке с получением заготовки диаметром 240...300 мм в зависимости от размеров профильных товарных осей.

^{*}Брюс Чалмерс. Теория затвердевания. Пер. с англ. Москва, Металлургия, 1968.

^{**}Межгосударственный стандарт ГОСТ 31334–2007. «Оси для подвижного состава железнодорожной колеи 1520 мм. Технические условия», EN 13261:2009 «Рельсовый транспорт. Колесные пары и тележки. Оси. Требования к изделию».

[©] А.И. Панченко, С.Г. Кийко, М.И. Гасик, А.С. Сальников, Г.В. Левченко, А.П. Горобец, Ю.С. Пройдак, Ю.В. Климчик, 2019

Таблица 1. Механические свойства кованы	к черновых осей опытных плавок стал	и EA1N согласно требованиям EN 13261	[2]
---	-------------------------------------	--------------------------------------	-----

	Предел	Временное	Относительное	Работа удај	ра <i>KU</i> *, Дж		
Место отбора проб	текучести (σ _{0,2}), МПа	сопротивление $(\sigma_{_{\rm B}}), M\Pi a$	удлинение (δ), %	L	Q		
Шейка оси:							
подповерхностная зона	353	607	26,5	52	42		
1/2 радиуса	350	643	22,5	48	40		
центральная зона	358	628	24,0	_»_	30		
Подступичная часть:							
подповерхностная зона	378	621	27,0	52	42		
1/2 радиуса	_»–	627	_»—	47	33		
центральная зона	431	618	24,0	44	31		
* <i>L</i> и <i>Q</i> — соответственно продольное и поперечное направления вырезки образцов для контроля работы удара; приведены средние значения для образцов при 20 °C.							

Ковка профильных заготовок производилась на радиально-ковочной машине РКМ-1000 в автоматическом режиме для обеспечения размеров осей в соответствии с нормативными данными. После ковки черновые оси охлаждали на воздухе с последующей передачей в печь на термообработку (нормализацию). После нормализационного нагрева производилась правка черновых осей на установке М 17280 с последующим охлаждением на воздухе.

Затем было исследовано соответствие уровня механических свойств по сечению кованых черновых осей из стали EA1N, изготовленных по разработанной технологии [1, 2], требованиям европейского стандарта EN 13261. Металл опытных плавок прошел испытания на растяжение и ударный изгиб согласно всем требованиям указанного стандарта.

Для сравнения уровня механических свойств по сечению кованых осей из стали EA1N в состоянии поставки испытаны образцы из проб от шейки и подступичной части черновых осей опытных плавок (табл. 1).

Анализ данных табл. 1 показывает, что механические свойства кованых черновых осей в подступичной части соответствуют всем требованиям стандарта EN 13261. Это свидетельствует о том, что временной режим нормализации разработан оптимально для наибольшего сечения оси.

Размер действительного зерна в черновых осях из стали EA1N согласно требованиям зарубежных стандартов оценивали по ASTME 112 в попереч-

ном направлении на головках образцов, прошедших испытания на разрыв, и он должен быть не менее 5-го номера. Микроструктура стали EA1N после нормализации соответствовала требованиям стандарта EN 13261 и представляла феррито-перлитную структуру. Размер действительного зерна соответствовал 7...9 номерам.

Разработана и испытана новая технология производства кованых профильных заготовок для осей вагонов железнодорожных составов (кованых черновых осей), позволяющая получать из слитка стали EA1N профильные заготовки [3], соответствующие повышенным требованиям зарубежных стандартов EN 13261 и UIC 811-1OR (табл. 2).

Действующая на ЧАО «Днепроспецсталь» сквозная технологическая схема производства профилированных осевых заготовок из слитков характеризуется повышенным удельным расходом металла. С целью установления возможности снижения расхода металла проведены опытно-промышленные исследования по изготовлению железнодорожных осей из непрерывно-литой заготовки (НЛЗ) вакуумированной электростали марки 45 сечением 450×450 мм, разлитой на МНЛЗ на ПАО «СМНПО им. М. Фрунзе» [2].

Прокатанные заготовки на обжимном заготовительном стане 1050/950 были раскатаны на заготовки длиной 2800 мм и массой 4,33 т. Прокатку заготовок вели по разработанной схеме, которая

Таблица 2. Механические свойства железнодорожных осей из стали EA1N после нормализации согласно требованиям зарубежных стандартов

	Временное Предел текучести		Относительное	Работа удара <i>KU</i> *, Дж				
Стандарт	сопротивление	(σ _т), МПа	удлинение (б), %	L	Q			
	(σ _в), МПа	Не менее						
UIC 811-1 OR	550650	320	22	25	10			
EN 13261	520650	300	_»_	30	25			
*T			FOCT 0454 79: 1	LUC 911 1 OD -	0 EN 122(1)			

*Типы образцов для проведения испытаний на ударный изгиб по ГОСТ 9454–78: тип 1 — по UIC 811-1 OR, тип 8 — по EN 13261; *L* и *Q* — соответственно продольное и поперечное направления вырезки образцов для контроля работы удара; приведены средние значения для трех образцов при 20 °C. должна обеспечивать в каждом проходе «проработку» поперечного сечения раската на всю высоту.

В результате прокатки пяти непрерывно-литых заготовок получены 15 двукратных заготовок диаметром 240 мм и длиной 3,43 м. При проведении УЗК трех двукратных штанг эхосигнал превышал допустимый уровень и расположен был в центре сечения проката (заготовки). Металлографическими исследованиями установлено, что дефект, выявленный при УЗК, идентифицируется как осевая пористость исходной заготовки, не заварившаяся в процессе деформации [2].

Для улучшения «проработки» осевой части раската и заваривания внутренних несплошностей разработан ступенчатый режим нагрева заготовок перед прокаткой, обеспечивающий более высокую температуру в центральных слоях нагреваемой заготовки [2].

Выявленная УЗК осевая ликвация в непрерывно-литых заготовках соответствовала 3-му баллу по ГОСТ 10234–75, что указывает на необходимость ее уменьшения в металле для производства осевых заготовок железнодорожных осей.

Производство железнодорожных осей на ПАО «ДМКД». На ПАО «ДМКД» железнодорожные оси производятся из стали EA1N, которая выплавляется в кислородном конвертере (250 т) и разливается на МНЛЗ с получением заготовок (блюмов) сечением 335×400 мм. Металл подвергается внепечной обработке на УКП, но не вакуумируется из-за отсутствия в технологической схеме производства стали вакууматора. Непрерывно-литые заготовки подвергают прокатке и получают осевые заготовки диаметром 218 мм. Механические свойства металла опытных осей соответствуют требованиям зарубежного стандарта М101 и ГОСТ 31334 [3, 4].

Противофлокенную обработку осей после деформации производят в колодцах замедленного охлаждения. В этой связи представляет интерес рассмотрение результатов ретроспективных фундаментальных исследований кинетики и механизма противофлокенной обработки железа [5]. Противофлокенная обработка осей взаимосвязана с изучением процессов диффузии водорода в а-железе. В монографии [5] диффузия водорода проанализирована в аспекте использования двух экспериментальных методов, а именно, проницаемости и измерения скорости удаления водорода из сплошных железных цилиндров. Последний метод наиболее полно соответствует процессу противофлокенной обработки железнодорожных осей, который проводится при 500...600 °C.

Известны работы по изучению влияния температуры на коэффициент диффузии водорода. Приведенные в монографии [5] значения коэффициента диффузии водорода (*D*(H, α-Fe) вычислены по уравнению, полученному Геллером и Суном:

$$D(H, \alpha - Fe) = 0.22 \exp(-12100/RT) \text{ MM}^2 \text{c}^{-1}.$$

В табл. 3 приведены коэффициенты диффузии водорода и для сравнения углерода и азота в железе. Из таблицы следует, что коэффициент *D*(H) при повышении температуры от 20 до 300 °С изменяется на порядок, а при дальнейшем увеличении температуры повышается, но в пределах одного порядка.

Известно, что водород — особый элемент среди неметаллов (H, C, N, O), образующий растворы внедрения. Коэффициент диффузии водорода в железе при 20 °C в 10¹² раз больше коэффициентов диффузии углерода или азота. Дж.Д. Фаст [5] объясняет это тем, что атом водорода «...движется от одного междоузлия к другому в виде протона, диаметр которого в 10⁵ раз меньше диаметра атома или иона углерода или азота». Рассматривая далее механизм диффузии водорода, автор работы [5] не исключает возможность того, что водород в междоузлиях присутствует как атом (атомный радиус 0,046 мм), а движется как протон и, что внутри металла существует простое равновесие $H \leftrightarrows p + e$, где *p* и *e* — протон и электрон соответственно. Электролитический перенос водорода происходит в направлении отрицательного электрода при пропускании тока.

Е.В. Джонсоном и М.Л. Хиллом [6] предложены два уравнения для вычисления коэффициентов диффузии. Первое уравнение для температуры ниже 200 °C

$$D(H, \alpha - Fe) = 12 \exp(-32700/RT) \text{ MM}^2/c^{-1},$$

а второе — для температуры выше 200 °С

 $D(H, \alpha-Fe) = 0.14 \exp(-13400/RT) \text{ MM}^2/c^{-1}.$

Таблица 3. Влияние температуры на значения коэффициентов диффузии водорода D(H), углерода D(C) и азота D(N) в α -железе

Температура,	Коэффициенты диффузии, мм ² /с ⁻¹						
°C	<i>D</i> (H)	D(C)	<i>D</i> (N)				
20	1,5.10-3	2,0.10-15	8,8.10-5				
100	4,4.10-3	3,3.10-12	8,3.10-12				
200	1,0.10-3	1,0.10-9	1,7.10-9				
300	1,7.10-2	1,0.10-8	5,3.10-8				
400	2,5.10-2	5,9.10-2	6,0.10-7				
500	3,3.10-2	4,1.10-6	3,6.10-6				
700	4,9.10-2	6,1.10-5	4,4.10-5				
900	6,3.10-2	3,6.10-4	2,3.10-4				

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019

Обсуждая приведенные два уравнения, Дж.Д. Фаст [5] предположил, что «...при t < 200 °C скорость удаления водорода определяется не скоростью диффузии, а скоростью каких-то других процессов». Тогда уравнение расчета коэффициента диффузии при температуре ниже 200 °C является кажущимся.

Дж.Д. Фаст приводит два объяснения аномально быстрого уменьшения скорости удаления водорода выше 200 °С. Объяснение выявленной зависимости аномально существенного уменьшения скорости удаления водорода ниже 200 °С состоит в том, что при t < 200 °С не только скорость проникновения, но и скорость дегазации определяется скоростью поверхностной реакции.

Вторая часть диффундирующего водорода задерживается в несовершенствах и оба объяснения дополняют друг друга.

Излагая роль поверхностных реакций в процессах удаления и проникновения водорода, автор [5] отмечает, что удаление растворенного в железе водорода в вакуум состоит из 4-х последовательных стадий: диффузии атомов водорода или протонов в объеме металла; перехода этих частиц из растворенного в адсорбированное состояние на поверхности; удаления адсорбированных молекул водорода на поверхность; удаления адсорбированных молекул.

Интересно отметить, что в работах, выполненных Р.М. Хадсоном [7], научно обосновано и экспериментально установлено, что водород быстрее удаляется из стали, помещенной в воду, чем в атмосферу сухого азота.

Влияние режимов деформации слитков, непрерывно-литых блюмов, круглых заготовок на микроструктуру железнодорожных осей. Исследование влияния режимов более интенсивного обжатия слитков на блюминге показало, что оно повышает микроплотность дендритной структуры металла оси, обеспечивает образцам осевой стали однородность и мелкозернистость [8]. В работах [3, 4], посвященных изучению причин отбраковки черновых осей из непрерывно-литых блюмов, отмечено, что причиной несплошности структуры оси являются дефекты центральной зоны, ликвационные процессы и пористость, наследуемые от непрерывно-литых заготовок.

Исследование остаточных напряжений в полуобработанных железнодорожных осях. Традиционная технология термической обработки железнодорожных осей производится в режиме «одностадийная нормализация» и последующий «высокий отпуск», а модернизированный авторами работы [9] режим термообработки также включает одностадийную нормализацию, но с управлением замедленного охлаждения (самоотпуска) осей в специальных колодцах (температура обработки осей 300...500 °C).

В промышленных опытах ПАО «ДМКД» и ДНУЗТ им. Академика В. Лазаряна было изучено влияние инновационного режима термообработки железнодорожных осей, прошедших правку при температуре ее завершения не ниже 600 °C.

Разработанный опытный режим термообработки осей после нормализации отличался от традиционного тем, что оси охлаждали по управляемому температурно-временному режиму (самоотпуску) в специальных колодцах. Опытные и традиционно термически обработанные полуоси с наклеенными транзисторами, расположенными в зоне шейки оси и на подступичной части, подвергали определению математически ожидаемых остаточных напряжений и стандартного различия величины остаточных напряжений. Сравнительная оценка результатов определения значений позволила авторам [8] отдать предпочтение технологии нормализации с регулируемым охлаждением осей.

Производство электростали EA1N, непрерывно-литых заготовок круглого сечения и железнодорожных осей на МЗ «Днепросталь» и НТЗ «Интерпайпсталь». Железнодорожные оси, как и цельнокатаные колеса [10] на НТЗ «Интерпайпсталь» производят из исходных непрерывно-литых заготовок диаметром 470 мм [3, 4]. Осевые заготовки получают на МЗ «Днепросталь» по маршрутной технологии: выплавка металла полупродукта в ДСП-190 с эркерным выпуском его в сталеразливочный ковш (160 т); раскисление и науглероживание; легирование металла в ковше с периклазоуглеродистой футеровкой; формирование шлака из ТШМ (известь, плавиковый шпат) с последующим рафинированием стали на УКП; вакуумирование и разливка металла на 4-ручьевой МНЛЗ. Деформационный передел заготовок диаметром 470 мм прокаткой производят в трубопрокатном цехе НТЗ «Интерпайпсталь» с получением черновых осей, подвергаемых термической (нормализации) и механической обработке.

В процессе работы проведены сравнительные исследования качества осевых заготовок и черновых железнодорожных осей, изготовленных из НЛЗ диаметром 470 мм производства МЗ «Днепросталь» и сечением 335×400 мм производства ПАО «ДМКД». Образцы подбирали близкие по химическому составу (табл. 4). Следует отметить, что осевая сталь производства МЗ «Днепросталь» прошла обработку в жидком состоянии в вакууматоре, а при разливке проводили электромагнитное перемешивание стали.

Необходимо отметить, что в целом технологии производства железнодорожных осей были идентичны. Осевой металл M3 «Днепросталь» после

Исходная заготовка	С	Mn	Si	S	Р	Cr	Ni	Cu	Al
НЛЗ диаметром 470 мм, МЗ «Днепросталь»*	0,49	0,84	0,20	0,003	0,0013	0,11	0,13	0,15	0,021
НЛЗ сечением 335×400 мм, ПАО «ДМКД»	0,47	0,67	0,25	0,005	0,0110	0,03	0,01	0,02	0,023
*[H] = 1,51,8 ppm.									

Таблица 4. Химический состав исследуемых заготовок осевого металла марки EA1N, мас. %

деформации также проходил обязательную противофлокенную обработку, несмотря на обработку стали в вакууматоре и относительно низкое содержание водорода. Данная обработка прежде всего необходима не столько для удаления водорода из заготовок, сколько для снятия внутренних напряжений, которые могли бы способствовать возникновению внутренних дефектов и снижению прозвучиваемости при ультразвуковом контроле готовых осей.

При проведении исследования анализировали изменение макроструктуры осевого металла, особенности его формирования и изменение параметров дендритной и зеренной структуры в осевых заготовках и черновых нормализованных железнодорожных осях.

Несмотря на то, что макроструктура как осевых заготовок, так и готовых осей всех плавок удовлетворительная и соответствует нормативно-технологической документации, вместе с тем для каждой заготовки она имеет ряд особенностей [3, 4].

Результаты определения механических свойств металла черновых осей из круглой заготовки диаметром 470 мм M3 «Днепросталь» и блюмов 335×400 мм ПАО «ДМКД» приведены в табл. 5. Анализ механических свойств железнодорожных осей показал, что металл черновых осей, представленных для исследования, соответствует требованиям как зарубежного стандарта (M101), так и отечественного (ГОСТ 31334). Наибольшими прочностными свойствами обладают оси, изготовленные из круглой НЛЗ, что объясняется образованием в этих осях мелкозернистой структуры. Однако пластические свойства, хотя и соответствуют требованиям стандартов, являются относительно низкими (табл. 5). При изготовлении металлопроката ответственного назначения, в частности железнодорожных осей, уделяется много внимания вопросу обеспечения сплошности внутреннего строения. Для этого нормируется степень проработки осевого металла, в нормативно-технической документации используется такой показатель, как степень укова. Дополнительно в данной работе для оценки проработки структуры проведен анализ изменения параметров дендритной ликвации на всех этапах производства железнодорожных осей.

Учитывая, что непрерывно-литой металл производства МЗ «Днепросталь» подвергался интенсивному электромагнитному перемешиванию, вполне логичным является тот факт, что первичная дендритная структура металла круглой заготовки отличается более высокой плотностью, зона столбчатой ликвации подроблена и менее протяженная в сравнении с НЛЗ производства ПАО «ДМКД». Особенно заметно отличие дендритной структуры в поверхностных слоях НЛЗ. Плотность элементов структуры металла производства ПАО «ДМКД» составила менее 100 мм², в то время как в заготовках, изготовленных на МЗ «Днепросталь», это значение составило 135,3 мм².

Значения степеней укова исследуемого осевого металла, независимо от производителя исходной НЛЗ, близки и удовлетворяют требованиям нормативной документации (табл. 6).

Однако при анализе распределения первичной дендритной структуры на серединных слоях сечения обнаружена более низкая плотность элементов дендритной структуры как готовых осей, так и осевых заготовок, прокатанных из круглой НЛЗ,

Исходная заготовка	Место отбора проб	σ _т , МПа	σ _в , МПа	δ, %	ψ, %	<i>КСU</i> , Дж/см ²
	Шейка	442	737	27,0	48	_
	Подступица	425	745	26,0	48	55
M3 «Днепросталь»	_»–	420	730	20,5	47	54
НЛЗ сечением 335×400 мм,	_»–	375	670	24,5	52	66
ПАО «ДМКД»	_»–	410	675	29,0	55	70
M101*	Шейка	345	608	22,0	37	_
MIOI	_»_	330	630 и более	19,0	-	Среднее — 44, минимальное — 34
ГОСТ31334*	Подступица	325	650 и более	18,0	-	Среднее — 34, минимальное — 29

Таблица 5. Механические свойства черновых осей производства МЗ «Днепросталь» и ПАО «ДМКД» [3]

*Требования нормативной документации (значения не менее).

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019

Таблица 6. Степень укова проката заготовок на различных этапах производства железнодорожных осей [3, 4]

Исходная заготовка	Этапы производства	Место отбора проб	Степень укова
	Трубно-заготовочный стан	Осевая заготовка диаметром 250 мм	3,53
плэ диаметром 470 мм, мэ «днепросталь»	Осепрокатный стан 250	Шейка оси диаметром 180 мм	6,82
	Трубно-заготовочный стан	Осевая заготовка диаметром 218 мм	3,59
нлз сечением 335×400 мм, ПАО «ДМКД»	Осепрокатный стан 250	Подступица оси диаметром 180 мм	5,27



Рис. 1. Плотность элементов дендритной структуры в зависимости от производства заготовок: *1* — исходная НЛЗ; *2* — осевая; *3* — с нормализованной осью

в сравнении с осями и заготовками, полученными из непрерывно-литого блюма (рис. 1).

Таким образом, неравномерность распределения ферритно-перлитной составляющей, существенная разнозернистость структуры и низкая плотность элементов дендритного строения свидетельствуют о недостаточной проработке внутренних зон заготовки.

Программные направления повышения качества железнодорожных осей, обеспечивающие их эксплуатацию при осевой нагрузке 30 m. Свыше 50 лет железнодорожные вагоны в СНГ эксплуатировались на тележках модели 18-100, изначально спроектированной для осевой нагрузки 21,5 т. За истекшее время осевая нагрузка увеличена до 23,5 т без внесения каких-либо серьезных изменений в конструкцию тележки [11]. Последовательно разрабатываются и реализуются программы по созданию тележек и вагонов с осевой нагрузкой 25 т для скоростей движения 120 км/ч и осевой нагрузкой 30 т для скоростей движения 90 км/ч только на отдельных направлениях железных дорог.

В настоящее время на ЧАО «Днепроспецсталь» разработаны оптимальные технологические маршруты и, в соответствии с запросами потребителей, осваивается производство новых типоразмеров черновых осей для подвижного состава железных дорог. Приемка опытной партии осей осуществлена межведомственной комиссией «Укрзалізниці», которая по положительным результатам приемки дала разрешение на серийное производство черновых осей новых типоразмеров.

Разрабатываются требования к вагонам подвижных составов железных дорог и пути стальных магистралей при повышении осевых нагрузок до 27 т и выше [12]. Для допустимых осевых нагрузок 27 т возможно использовать тележки со статическим прогибом осей 50...60 мм. Увеличение осевой нагрузки до 29 т потребует создания новых автосцепов и тележек со статическим прогибом не менее 90 мм [12]. В целом, движение колесной пары грузового вагона описывается 19-тью степенями свободы, а сам грузовой вагон, если не упрощать механическую систему — 98-мью [12, 13].

Определение циклической вязкости разрушения оси колесной пары. Количественным показателем сопротивления развитию трещины является циклическая вязкость разрушения K_{fc} (критический коэффициент интенсивности напряжений) [14]. Коэффициент напряжений K_1 характеризует поле напряжений у вершины трещины. Он увеличивается по мере роста трещины и, когда его значение достигает критического K_{fc} , происходит разрушение. Значение показателя K_{fc} для случая поверхностной трещины определяется по формуле

$$K_{fc} = \sigma_{\max} \sqrt{\pi b_{\kappa p}} F_1 \left(\frac{b_{\kappa p}}{D} \right),$$

где σ_{\max} — максимальное напряжение цикла; $b_{\kappa p}$ — глубина усталостной трещины, из-за которой произошло разрушение; $F_1(b_{\kappa p}/D)$ — поправочный коэффициент.

Испытания проводили на специальном стенде ZDM-200. Образцы осей испытывали на изгиб при нагрузке по схеме балки на двух опорах с приложением нагрузки к подступичной части оси. Рассчитанные по экспериментальным данным значения коэффициента K_{fc} соответствовали требованиям нормативной документации и составили 200...206 МПа·м^{1/2} [14].

Выводы

1. Обобщенные и проанализированные результаты научно-исследовательских работ, опытно-промышленных разработок и масштабного промышленного производства железнодорожных осей из стали EA1N свидетельствуют о полном соответствии их качества требованиям европейского стандарта EN 132618 2009. Рассмотрены программные направления и задачи повышения качества железнодорожных осей с осевой нагрузкой 27...30 т для отдельных направлений транспортировки руды, угля и др. материалов.

2. Необходимо продолжить научно-исследовательские работы и опытно-промышленные эксперименты по повышению качества исходных непрерывно-литых заготовок, режимов деформации и термической обработки железнодорожных осей.

Список литературы

- Гасик М.И., Сальников А.С., Пересаденко О.В., Лоза В.В. (2009) Разработка и промышленное освоение сквозной технологии производства кованых черновых осей из электростали EA1N (35Г). Современная электрометаллургия, 4, 40–48.
- Тумко А.Н., Логозинский И.Н., Пересаденко О.В. и др. (2010) Исследование технологических схем производства профильных осевых заготовок для подвижного состава железных дорог. Металлургическая и горнорудная промышленность, 4, 40–43.
- Левченко Г.В., Балахонова Т.В., Нефедьева Е.Е. и др. (2016) Обеспечение качества железнодорожных осей, изготовленных из непрерывнолитых заготовок различного сечения. *Там же*, 1, 29–33.
- Левченко Г.В., Ершов С.В., Демина Е.Г. и др. (2018) Трансформация дендритной структуры на всех этапах производства железнодорожных осей. *Там же*, 2, 74–76.
- 5. Фаст Дж.Д. (1975) Взаимодействие металлов с газами. Т. 2. Кинетика и механизм реакций. Москва, Металлургия.
- Johnson E. W., Hill M.L. (1960) The diffusivity of hydrogen in alpha iron. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 218(12), 1104–1112.
- 7. Hudson R.M., Riedy K.J., Stragand G.L. (1962) Influence of specimen geometry and surface roughness on hydrogen behavior in steel. *Corrosion*, 18(2), 79–84.
- Бондарєв О.М., Горобець В.Л., Мямлін С.В. та ін. (2010) Порівняльні випробування з визначенням залікових напружень в напівоброблених осях. Вісник ДНУЗТ ім. Академіка В. Лазаряна, 34, 16–21.
- Демина Е.Г., Грицай Т.В., Нефедьева Е.Е., Мединский Г.А. (2010) Влияние режимов деформации слитка на однородность микроструктуры железнодорожных осей. Тез. докл. науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта». 15–16 апреля 2010 г., Днепропетровск, ДНУЗТ, сс. 281–282.
- 10. Есаулов Г.А., Гасик М.И., Пройдак Ю.С., Горобец А.П. (2015) Промышленное освоение инновационной сквозной технологии производства цельнокатаных железнодорожных колес из непрерывнолитой заготовки. Совершенствование производства стали, труб и железнодорожных колес. Величко А.Г. и др. (ред.). Днепропетровск, ЧМП «Экономика», сс. 25–28.
- Бороненко Ю.П., Орлова А.М. (2007) Разработка тележек грузовых вагонов с осевой нагрузкой 30 тс. Подвижной состав XXI века: идеи, требования, проекты. Сб. науч. ст. ПГУПС, 5–12.
- 12. Бороненко Ю.П., Ромен Ю.С., Певзнер В.О. (2013) Основные требования к вагонам и пути повышения осе-

вых нагрузок до 27 тс и выше. Сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Подвижной состав XXI века», г. Санкт-Петербург, сс. 8–9.

- Манашкин Л.А., Мямлин С.В., Приходько В.И., Жизко В.В. (2011) К вопросу о представлении движения колесной пары в задачах движения вагонов. Подвижной состав XXI века: идеи, требования, проекты. Сб. науч. ст. ПГУПС, 45–52.
- Рейдемейстер А.Г., Костенко Ю.А. (2015) Определение циклической вязкости разрушения оси колесной пары. *Тез. докл. науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы* развития железнодорожного транспорта», 14–15 мая 2015 г., г. Днепропетровск, ДНУЗТ, сс. 49–50.

References

- Gasik, M.I., Salnikov, A.S., Peresadenko, O.V., Loza, V.V. (2009) Development and industrial mastering of end-to-end technology of production of forged roughing axles of electric steel EAIN (35G). *Sovrem. Elektrometall.*, 4, 40–48 [in Russian].
- Tumko, A.N., Logozinsky, I.N., Peresadenko, O.V. et al. (2010) Study of technological schemes of production of profile axle billets for railway rolling stock. *Metallurg. i Gornorudnaya Promyshlennost*, 4, 40–43 [in Russian].
- Levchenko, G.V., Balakhonova, T.V., Nefedieva, E.E. et al. (2016) Assurance of quality of railway axles made from continuous casting billets of different sections. *Ibid.*, 1, 29–33 [in Russian].
- Levchenko, G.V., Ershov, S.V., Demina, E.G. et al. (2018) Transformation of dendritic structure in all stages of production of railway axles. *Ibid.*, 2, 74–76 [in Russian].
- 5. Fast, J.D. (1975) *Interaction of metals with gases*. Vol. 2: Kinetics and mechanism of reactions. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Johnson, E.W., Hill, M.L. (1960) The diffusivity of hydrogen in alpha iron. *Transact. Metallurg. Society of AIME*, 218(12), 1104–1112.
- Hudson, R.M., Riedy, K.J., Stragand, G.L. (1962) Influence of specimen geometry and surface roughness on hydrogen behavior in steel. *Corrosion*, 18(2), 79–84.
- Bondarev, O.M., Gorobets, V.L., Myamlin, S.V. et al. (2010) Comparative tests for determination of residual stresses in semifinished axles. *Visnyk DNUZT*, 34, 16–21 [in Russian].
- Demina, E.G., Gritsaj, T.V., Nefedieva, E.E., Medinsky, G.A. (2010) Influence of modes of ingot deformation on homogeneity of microstructure of railway axles. In: *Abstr. of Pap. of Sci.-Pract. Conf. on Problems and Perspectives of Development of Railway Transport (Ukraine, Dnepropetrovsk, 15–16 April, 2010).* DNUZT, 281–282 [in Russian].
- Esaulov, G.A., Gasik, M.I., Projdak, Yu.S., Gorobets, A.P. (2015) Industrial mastering of innovative end-to-end technology of production of railway all-rolled wheels from continuous casting billet. In: *Improvement of production of steel, pipes and railway wheels*. Ed. by A.G. Velichko et al. Dnepropetrovsk, ChMP Ekonomika, 25–28 [in Russian].
- Boronenko, Yu.P., Orlova, A.M. (2007) Development of freightcar trucks with axial load of 30 ton-force. In: *Roll stock of 21st century: Ideas, requirements, projects. Transact. of St.-Petersburg State University of Railways*, 5–12 [in Russian].
- Boronenko, Yu.P., Romen, Yu.S., Pevzner, V.O. (2013) Main requirements to cars and means of improvement of axial loads up to 27 thou and more. In: *Abstr. of Pap. of Int. Sci.-Techn. Conf. on Roll Stock of 21st century*. St.-Petersburg, 8–9 [in Russian].
- Manashkin, L.A., Myamlin, S.V., Prikhodko, V.I., Zhizko, V.V. (2011) To problem of presentation of movement of wheel pair

in problems of cars movement. In: *Roll stock of 21st century: Ideas, requirements, projects. Transact. of St.-Petersburg State University of Railways*, 45–52 [in Russian].

14. Rejdemejster, A.G., Kostenko, Yu.A. (2015) Determination of cyclic fracture toughness of axle of wheel pair. In: *Abstr*.

of Papers of Sci.-Pract. Conf. on Problems and Perspectives of Development of Railway Transport (Ukraine, Dnepropetrovsk, 14–15 May 2015, Dnepropetrovsk, DNUZT), 49–50 [in Russian].

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ І РОЗЛИВАННЯ СТАЛІ ЕА1N ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗНИЧНИХ ОСЕЙ

О.І. Панченко¹, С.Г. Кийко¹, М.І. Гасік², А.С. Сальніков¹, Г.В. Левченко³, А.П. Горобець², Ю.С. Пройдак², Ю.В. Клімчік⁴

¹ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь».

69008, м. Запоріжжя, шосе Південне, 81. E-mail: info@dss.com

²Національна металургійна академія України.

49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

³Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

49050, м. Дніпро, площа Академіка Стародубова, 1. E-mail: office.isi@nas.gov.ua

⁴ТОВ «МЗ «Дніпросталь».

49081, м. Дніпро, вул. Столєтова, 21. E-mail: office@interpipe.dp.ua

Узагальнено проблемні питання вдосконалення технології виробництва і якості осьової сталі EA1N відповідно до вимог міждержавного стандарту ГОСТ 31334–2007, гармонізованого з положеннями європейських стандартів EN 13260 і EN 13261 для виробництва осей тягових і причіпних вагонів. Викладено особливості наскрізних технологічних схем виробництва на українських підприємствах чорнових осей в нормалізованому стані, способів виплавки сталі, параметрів обробки металу на УКП з вакуумуванням і без вакуумування, розливання металу у виливниці і на МБЛЗ. Проаналізовано маршрутні схеми виготовлення залізничних осей з електросталі (зливки, круглі заготовки МБЛЗ), блюмів киснево-конвертерної сталі. Охарактеризовані несуцільності структури вихідних заготовок, результати УЗК центральної пористості вихідних заготовок і способи її усунення в процесі деформаційних переділів при куванні і прокатці осьових заготовок, відзначені програмні напрямки підвищення якості залізничних осей до рівня, що забезпечує їх експлуатацію при навантаженні 27...30 т. Бібліогр. 14, табл. 6, рис. 1.

Ключові слова: залізничні осі; електросталь; стандарт; технологія виплавки; позапічна обробка; розливання; зливки; безперервно-лита заготовка; блюми; деформаційний переділ; термообробка

MODERN TECHNOLOGIES OF MELTING AND CASTING OF STEEL EA1N FOR PRODUCTION OF RAILWAY AXLES

A.I. Panchenko¹, S.G. Kijko¹, M.I. Gasik², A.S. Salnikov¹, G.V. Levchenko³,

A.P. Gorobets², Yu.S. Projdak², Yu.V. Klimchuk⁴

¹ «Electrical Works «Dneprospetsstal».

Yuzhnoe shosse 81, 69008, Zaporozhye, Ukraine. E-mail: info@dss.com

²National Metallurgical Academy of Ukraine.

4 Gagarin Ave., 49005, Dniepr, Ukraine, E-mail: technosplay@ua.fm

³Z.I. Nekrasov Iron & Steel Institutr of the NAS of Ukraine.

1 Academician Starodubov Square, 49050, Dniepr, Ukraine. E-mail: office.isi@nasgovua

⁴LCC «MZ Dneprospetsstal».

21 Stoletov Str., 49081, Dniepr, Ukraine. E-mail: office@interpipe.dp.ua

Problems of improving the technologies of production and quality of axle steel EAIN in appliance with requirements of the Interstate standard GOST 31334–2007, harmonized with provisions of European standards EN 13260 and EN 13261 were generalized for manufacture of axles of traction and trailer cars Peculiarities of end-to-end technological charts of production at the Ukrainian enterprises of roughing axles in a normalized state, methods of steel melting, parameters of metal treatment in furnace-ladle installation (FLI) with vacuum treatment and without it, metal casting into moulds and machines in continuous casting of billets (MCCB) are described. The flow charts of manufacture of railway axles of electric steel (ingots, round billets of MCCB), blooms of oxygen-converter steel were analyzed. Characterized are the discontinuities of structure of initial billets, results of UST of central porosity of initial billets and methods of its elimination in the process of deformational processing in forging and rolling of axial billets, program directions of improving the quality of railway axles up to the level, providing their service under the load of 27...30 t. Ref. 14, Tabl. 6, Fig. 1.

Key words: railway axles; electric steel; standard; melting technology; ladle treatment; casting; ingots; billet of continuous casting; blooms; deformational processing; heat treatment

Поступила в редакцию 31.07.2018

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ И СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И МОЛИБДЕНА

Н.И. Гречанюк¹, В.Г. Гречанюк²

 ¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. 03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mal: dir@ipms.kiev.ua
 ²Киевский национальный университет строительства и архитектуры. 03037, г. Киев, Воздухофлотский просп. 31. E-mail: knuba@knuba.edu.ua

Проанализировано влияние технологических фактров (материала, уровня и форм шероховатости поверхности, на которую осуществляется конденсация; материала и толщины разделительного слоя; температуры подложки; глубины и динамики изменения вакуума; химического состава и скорости испарения исходных материалов; угла падения парового потока на поверхность конденсации) на изменение механических свойств конденсированных из паровой фазы композиционных материалов Си–Мо с концентрацией молибдена от 0 до 46,5 мас. %. Библиогр. 9, табл. 2, рис. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение-конденсация; псевдосплавы; медь; молибден; механические свойства

Конденсированные из паровой фазы композиционные материалы (ККМ) на основе меди и молибдена нашли широкое промышленное применение для изготовления электрических контактов и электродов [1]. В работе [2] подробно проанализированы структура и фазовый состав указанных композитов. В данной работе впервые обобщены результаты механических свойств конденсированных композиционных материалов Cu–Mo, полученных при температурах подложки 700 \pm 30 °C из стали марки Cт3 и концентрации молибдена от 0 до 46,7 мас. % по трем технологическим схемам:

на стационарной подложке размерами 700× ×400×15 мм с переменной по длине подложки концентрацией меди и молибдена (вариант 1);

на вращающейся со скоростью 36 об/мин подложке диаметром 800 мм и толщиной 25...30 мм (вариант 2);

на вращающейся с регулируемой скоростью от 1 до 15 об/мин подложке диаметром 500 мм и толщиной 25...30 мм с поочередным наложением друг на друга слоев меди и молибдена (вариант 3) [2].

Поверхность подложек, на которые осуществлялась конденсация парового потока, обрабатывали до получения шероховатости (R_e) не ниже 0,63 по ГОСТ 2759–73. Перед формированием конденсатов на предварительно нагретую до 700 ± 30 °C подложку осаждали разделительный слой из диоксида циркония или фторида кальция, обеспечивающий их легкое отделение от поверхности конденсации. Для испарения использовали слитки меди марки М1 ГОСТ 859–78 и молибдена марки МЧВП ТУ 48-19-247–87.

Испарение меди осуществляли через ванну-посредник на основе Zr и Y (навеска 70 г на поверхности слитка меди диаметром 100 мм, состоящая из 70 мас. % циркония и 30 мас. % иттрия). После завершения процесса формирования ККМ содержание компонентов в закристаллизованной ванне-посреднике составило, мас. %: Си — основа, Zr — 22...26, Y — до 5 [3]. Указанный технологический прием позволил примерно в 2...3 раза увеличить скорость испарения меди и уменьшить в паровом потоке количество микрокапельной фазы. При этом скорость осаждения меди и молибдена на стационарной подложке (вариант 1) изменили от 8 до 60 и от 3 до 10 мкм/мин, а на вращающейся (варианты 2, 3) — от 3 до 20 и от 1 до 3,5 мкм/мин соответственно. Суммарное содержание циркония и иттрия в конденсированных материалах Cu-Mo не превышало 0,1 мас. %. Конденсированные композиционные материалы представляли собой листовые прямоугольные (сечением 700×400 мм) и цилиндрические (диаметром 500 и 800 мм) заготовки толщиной от 0,8 до 5 мм. Определение механических свойств ККМ проводили на плоских образцах с длиной рабочего участка 15 мм на установке 1248 в соответствии с ДСТУ 9651-84 [4].

Основные технологические параметры, влияющие на механические характеристики ККМ, следующие:

материал, уровень и форма шереховатости поверхности, на которую осуществляется конденсация;

материал и толщина разделительного шара;

температура подложки;

глубина и динамика изменения вакуума в процессе формирования ККМ;

химический состав и скорость испарения исходных материалов;

© Н.И. Гречанюк, В.Г. Гречанюк, 2019

угол падения парового потока на поверхность конденсации.

Критериями выбора материала подложки служат: близость коэффициентов теплового линейного расширения соответствующего материала и сконденсированного вещества, отсутствие образования эвтектик на границе подложка-конденсат при осаждении испаряемых материалов, экономичность, простота обработки и др. Таким материалом при получении копозитов Си–Мо является углеродистая сталь марки Ст3.

Влияние уровня и формы шероховатости поверхности конденсации на изменение структуры ККМ рассмотрено в работах [4, 5].

Поскольку паровой поток практически полностью повторяет профиль поверхности подложки, на которую осуществляется конденсация парового потока, то уровень и форма шероховатости оказывают значительное влияние на структуру и, как результат, на механические характеристики сконденсированных материалов. Наилучшим вариантом является получение полированной поверхности, что практически возможно, но экономически нецелесообразно из-за существенного удорожания материалов при их промышленном производстве. Многолетний опыт формирования указанных материалов показал, что оптимальной для обеспечения требуемых структуры, механических характеристик и экономичности является поверхность с показателем уровня шероховатости (R) равным приблизительно 0,63 и волнистым профилем после обработки.

Увеличение уровня шероховатости, изменение ее формы до куполообразной, конусной или ребристой прямоугольной неизбежно приводит к образованию пористости, несплошностей в ККМ и, как результат, снижению механических характеристик.

Влияние материала и толщины разделительного слоя на механические характеристики ККМ до последнего времени не изучалось. При получении массивных конденсатов некоторых чистых металлов и металлических сплавов для лабораторных исследований в качестве материала разделительного слоя использовали диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия [6].

Применение ZrO₂-Y₂O₃ при промышленном производстве композитов на основе меди и молибдена оказалось неэффективным. Достаточно часто в процессе механического отделения конденсата от подложки одна часть разделительного слоя оставалось на подложке, другая на конденсате. Процесс удаления указанного слоя с подложки и конденсата достаточно трудоемкий, учитывая высокую твердость осажденной керамики. Использование других соединений в качестве раз-

делительного слоя показало, что наиболее приемлемым является фторид кальция (CaF₂), который имеет высокую термодинамическую стабильность (стандартная энергия Гиббса — 1161,9 кДж/моль), относительно высокую температуру плавления (1400 °C), растворимость в воде [7] и является недорогим материалом.

Первые сведения о структуре и свойствах разделительного слоя с CaF₂ на подложке из стали марки СтЗ и его влияние на структуру массивных конденсатов на основе меди и железа приведены в работе [8]. На поверхности ККМ авторы наблюдали зеренную структуру. Ее разнообразие, особенности дефектности границ, их связь с внутренней структурой конденсатов свидетельствуют об образовании на подложке из стали марки Ст3 между разделительным слоем и ККМ переходного технологического слоя, в составе которого присутствуют компоненты разделительного слоя и конденсата. При средней толщине разделительного слоя 10...15 мкм толщина технологического слоя колеблется от 20 до 50 мкм. Она в значительной мере определяется температурой подложки. Чем выше температура осаждения, тем толще технологический слой, формирующийся в приповерхностной области ККМ, контактирующей с разделительным слоем.

При нанесении разделительного слоя CaF, большое значение имеет масштабный фактор. Чем больше геометрические размеры подложки, тем меньше критическая толщина CaF₂, в которой образуются трещины. Так, на подложках из стали марки Ст3 размерами 250×200×20 мм трещин в разделительном слое, при его толщине 40...50 мкм, не обнаружено. В то же время на аналогичных подложках диаметром 80...1000 мм толщина разделительного слоя не должна быть больше 20 мкм. В случае превышения критической толщины в разделительном слое образуются трещины, которые трансформируются в технологический шар, а затем и в конденсированный материал. Их глубина в ККМ может достигать 70...100 мкм, что в конечном итоге приводит к снижению механических характеристик осажденных композитов. Образование трещин в разделительном слое обусловлено возникновением критических напряжений вследствие разности КТЛР фторида кальция и железа, которые усиливаются при больших габаритах подложки.

На рис. 1 приведены зависимости предела прочности ($\sigma_{_B}$) и относительного удлинения (δ) конденсированных микрослойных материалов (Cu–Zr–Y)–Mo, полученных по технологической схеме (вариант 2) [1], на подложках из стали марки Cr3 с разным уровнем шероховатости поверхности, на

которую осуществляется конденсация. Для получения указанных материалов подложку разрезали на сектора, поверхность которых обрабатывали до получения необходимого класса шероховатости (КШ). Подобный технологический прием позволил получить за один цикл ККМ с заданной концентрацией Мо на подложках с разным уровнем шероховатости. Анализ приведенных на рис. 1 зависимостей показывает, что, чем выше качество обработки поверхности, тем больше прочность и пластичность ККМ. Наиболее существенные различия по уровню механических свойств в ККМ наблюдаются в конденсатах с относительно высоким (8...14 %) содержанием молибдена.

Например, предел прочности и относительное удлинение (кривые 1, 4) конденсированных материалов, осажденных на секторе подложки, обработанном торцевой фрезой, составляют соответственно 855 МПа и 4,8 %. В то же время, значения прочности и пластичности для конденсатов, сформированных на подложке после электрохимической полировки, достигают 1220 МПа и 8,3 %. Указанные различия обусловлены, прежде всего, особенностями роста кристаллов на поверхности подложек с разной шероховатостью преимущественно с образованием дефектов на межкристаллитных границах.

В ККМ с содержанием Мо больше 14 мас. %, осажденных при $T_n = 700 \pm 50$ °C, наблюдается резкое снижение прочностных характеристик вследствие образования пористости.

Качественно подобные зависимости изменения механических свойств получены в указанных материалах после вакуумного отжига образцов при температуре 900 °С в течение трех часов. При этом отмечается некоторое снижение характеристик прочности на 8...10 % и повышение пластичности на 10...25 % с увеличением среднеквадратического отклонения (3,3...5,0 %) значений этих параметров в сравнении с исходным состоянием материалов.

Повышение температуры подложки до 900 ± 30 °C позволило получить ККМ Си–Мо с содержанием тугоплавкой фазы до 45 мас. %.

На рис. 2 представлены зависимости предела прочности ($\sigma_{\rm B}$), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ) ККМ Си–Мо от содержания молибдена, полученные на подложке с $R_{\rm e}$ примерно 0,63.

По механическим характеристикам указанные материалы уступают аналогичным композициям, осажденным при $T_{\rm n} = 700 \pm 30$ °C примерно в 1,5 раза. Это обусловлено образованием более крупнозернистой структуры в конденсатах, сформированных при повышенных температурах конденсации [1].



Рис. 1. Зависимости предела прочности (кривые *1–3*) и относительного удлинения (4–6) ККМ Сu–Мо от уровня шероховатости подложки (ГОСТ 2789–73), на которую осуществляли конденсацию парового потока: *1*, *4* — фрезирование торцевой фрезой тонкое, *R_e* — 1,6...0,63, КШ — 6...8; *2*, *5* — шлифовка тонкая, *R_e* — 0,63...0,16, КШ — 8...10; *3*, *6* — полировка электрохимическая, *R_e* — 0,04...0,01, КШ — 12...14

Механические свойства ККМ микрослойного типа, полученные при $T_n = 700 \pm 30$ °C с поочередным наложением слоев меди и молибдена, исследовали на растяжение вдоль составляющих композиции слоев. Характерной особенностью изученных микрослойных конденсатов является сильная зависимость прочностных характеристик от толщины слоев. В табл. 1 представлены значения пределов прочности, текучести и относительного удлинения микрослойных конденсатов в исходном состоянии. Для сравнения приведены механические свойства литой меди М1 и молибдена, отожженного после дуговой вакуумной плавки [9].

Варьируя толщины чередующихся слоев, матричного и упрочняющего (высокомодульного), можно в широких пределах регулировать механические свойства микрослойных материалов. Для композиций с постоянной толщиной слоя меди (5,0...6,0 мкм) изменение толщины слоев молиб-



Рис. 2. Зависимости $\sigma_{\rm B}$, $\sigma_{0,2^2}$ δ ККМ Си–Мо, полученные при $T_{\rm n} = 900 \pm 30$ °C, КШ подложки примерно 0,63

Толщина слоев, мкм		- MII:	- MT-	5.0/
Cu	Мо	$\sigma_{_{\rm B}}$, MI1a	$\sigma_{0,2}$, MIIIa	0, %
5,06,0	1,01,3	280	160	29
->>-	2,5	351	332	9
->>-	3,0	403	360	8
->>-	4,0	471	427	3
1,8	1,01,3	673	605	1
5,0	->>-	280	160	29
7,0	->>-	229	73	46
5,0	1,72,5	351	332	9
7,0	->>-	284	247	15
10,0	->>-	198	142	17
Cu(M1)	_	230	100	50
Мо	(ДВП)	539	323	15

Таблица 1. Механические свойства микрослойных материалов Си–Мо при комнатной температуре (20 °C)

дена от 1,0 до 4,0 мкм приводит к повышению предела текучести в 2,7 раза от 160 до 427 МПа, предела прочности в 1,7 раза от 280 до 471 МПа. Относительное удлинение при растяжении снижается от 29 до 3 % по мере увеличения толщины слоев молибдена.

Во второй партии исследуемых материалов выдерживали постоянной толщину микрослоев молибдена (1,0...1,3 мкм), меняя при этом толщину микрослоев меди. Увеличение толщины микрослоев меди приводит к снижению σ и σ , и увеличению δ. При получении слоев меди, равных 7,0 мкм, микрослойные материалы по прочности и пластичности приближаются к аналогичным характеристикам меди. Максимальные значения механических свойств в микрослойных композициях наблюдаются при минимальных исследуемых толщинах меди и молибдена, соответственно равных 1,8 и 1,0...1,3 мкм, и составляют: $\sigma_{p} = 673$ МПа, $\sigma_{0,2} = 605$ МПа, $\delta = 1$ %. ККМ микрослойного типа в указанных интервалах толщин превышают значения предела текучести молибдена на 50 % и на 600 % — меди. Уменьшение толщины чередующихся микрослоев Си и Мо до 0,5 ...0,9 мкм приводит к падению прочностных характеристик, резкому увеличению интервала разброса их значений вследствие распада (нарушения сплошности) чередующихся микрослоев при температуре осаждения 700 ± 30 °С.

Важным свойством с точки зрения практического применения ККМ является стабильность прочностных характеристик при повышенных температурах. Стабильность микрослоев определяет температурный интервал работы подобных материалов. Поэтому исследуемые микрослойные материалы отжигали в вакууме в течение 5 и 25 ч.

Металлографические исследования конденсированных микрослойных материалов показали,

что во всех исследуемых композициях сплошность слоев не нарушена.

Отжиг при температуре 950 °С в течение 5 ч способствует образованию более равновесной структуры в чередующихся микрослоях. При этом наблюдается незначительное (3...5 %) повышение исходного предела прочности. При увеличении времени отжига до 25 ч прочность микрослойных композиций снижается на 10...14 % для материалов с толщинами чередующихся слоев меди 5,0 и 7,0 мкм и на 25...27 % в конденсатах с толщиной слоев меди 1,8 мкм, толщина слоев молибдена во всех композициях составляет 1,0...1,3 мкм.

Пластичность ККМ микрослойного типа в интервале больших толщин слоев меди приближается к пластичности чистой меди.

Как известно [3, 4], для производства композиционных материалов Си–Мо используются технически чистые металлы. Химическая чистота исходных слитков составляет для меди 99,7...99,9 %, для молибдена — 99,5...99,7 %. Выбор указанных материалов обусловлен, прежде всего, уменьшением стоимости конечного продукта при максимальном сохранении его свойств и эксплуатационных характеристик. Основными примесями в меди являются, мас. %: никель до 0,2, свинец до 0,01, мышьяк до 0,01, сера до 0,01, а в молибдене — вольфрам до 0,2 и ниобий до 0,15.

С целью интенсификации процесса испарение меди осуществляется через ванну-посредник из циркония и иттрия [3, 4]. Особенностью испарения подобных сплавов в вакууме с одного источника есть фракционирование, обусловленное расхождением скоростей испарения компонентов, которые образуют сплав. Поэтому конденсаты, которые формируются на подложке, имеют неоднородный состав по толщине. Существенное расхождение упругости паров испаряемого сплава используется не только для увеличения скорости испарения одного из компонентов сплава, но и для контролирования легирования конденсата.

В нашем случае испарение технически чистой меди через ванну-посредник из циркония и иттрия приводит к получению меди с суммарным их содержанием до 0,1 мас. %. Подобное легирование способствует повышению коррозионной стойкости, пределов прочности и текучести при незначительном снижении электропроводности по сравнению с технически чистой медью.

При получении ККМ путем испарения исходных материалов из отдельных тиглей и конденсацией пара на стационарной подложке скорости испарения выбираются в зависимости от требуемого состава композита. Однако вследствие резкой зави-



Рис. 3. Микроструктура стержней в конденсате: а, в — шлиф; б — излом

симости скорости испарения от температуры жидкой ванны получение конденсатов с однородным по толщине составом возможно только при полной стабилизации скорости испарения. Даже при колебании температуры жидкой ванны в пределах 10...20 °С скорость испарения может изменяться вдвое [1], что крайне неблагоприятно сказывается на повторяемости состава конденсата и, как следствие, его физико-механических характеристиках.

Нежелательный градиент концентраций в конденсированных материалах, применяемых для промышленного производства изделий, в значительной степени может быть устранен путем применения движущихся подложек. Метод движущихся подложек с раздельным испарением компонентов для получения псевдосплавов требуемого химического состава характеризуется высоким коэффициентом использования пара (в нашем случае до 80 %), а также в значительной мере подавляет столбчатую структуру, которая иногда приводит к растрескиванию конденсатов. Столбчатая структура не образуется, поскольку угол падения парового потока непрерывно меняется.

Скорость испарения оказывает существенное влияние на структуру и физико-механические свойства конденсатов. Чем выше скорость испарения, тем больше вероятность образования дефектов в конденсатах. В большинстве случаев образующиеся дефекты являются следствием переноса жидкой фазы в виде микрокапель. Подобные капли сферодиризируются. Сфероиды, удерживаясь на поверхности сконденсированного материала, вызывают нарушение фронта кристаллизации. Опуклость, которая возникает на закристаллизованных микрокаплях, наследуется всеми последующими порциями кристаллизующегося пара, вплоть до поверхности конденсата (рис. 3).

Химический состав микрокапель, на которых формируются иглоподобные стержни, неоднородный. Беспористые сфероидальные капли кроме основного компонента по результатам О-же анализа содержат цирконий, углерод, кислород, азот. Пористые шлакоподобные закристаллизованные частицы, кроме перечисленных выше элементов, дополнительно содержат фтор, хлор, кальций. Поскольку выброс микрокапельной фазы носит хаотический характер, то образование стержней происходит (или не происходит) на любом этапе формирования конденсата. Их количество в объеме сконденсированного материала зависит от многих факторов, главными из которых являются: чистота исходных (испаряемых) материалов; удельная мощность, вкладываемая на единицу площади испаряемого вещества; плотность материала и др.

Границы стержней с основным материалом являются местом локализации пластической деформации и образования трещин. Поэтому была проведена сравнительная оценка изменения механических характеристик ККМ в зависимости от количества и размеров стержней, их расположения на поверхности изломов материала (табл. 2). Установлено, что наличие стержней в изломе сопровождается снижением прочности и пластичности тем интенсивнее, чем больше их длина, диаметр и количество в изломе. Следует отметить, что образование стержней на завершающей стадии получения ККМ в меньшей мере влияет на снижение их прочностных и пластических характеристик.

Нельзя не учитывать также тот факт, что при стандартном рабочем вакууме (3·10⁻²...5·10⁻³ Па) осаждения композитов в паровом облаке происхо-

Таблица 2. Влияние размеров стержней на механические характеристики ККМ Си–10...12 % Мо

№ образца	Размер стержней		Механические свойства	
	Диаметр	Длина	σ _в , МПа	δ, %
17	0,415	1,00	602	0,00
24	0,46	0,63	628	0,95
18'	0,54	1,06	575	0,00
20'	0,25	1,14	634	0,30
22'	Без стержней		666	2,60
30'	->>-		686	2,10

дит частичное окисление меди и молибдена и, как результат, образование дополнительных упрочняющих фаз CaO и MoO₃ (до 3 мас. %), которые сложным образом влияют на изменение физико-механических характеристик полученных материалов.

Выводы

1. Определены механические характеристики ККМ Си–Мо, полученных по трем технологическим схемам при температурах подложки 700 ± 30 и 900 ± 30 °C.

2. Установлено влияние подготовки поверхности подложки, на которую осуществляется осаждение парового потока, на изменение прочности и пластичности сконденсированных материалов.

3. Выявлено взаимодействие конденсата Cu–Mo с разделительным слоем CaF₂ с образованием технологического слоя, который оказывает отрицательное влияние на механические характеристики.

4. Дефекты структуры в виде стержней, образующихся на микрокаплях, выброшенных из жидкой испаряемой ванны, приводят к снижению прочности и пластичности.

Список литературы

- Гречанюк Н.И., Гречанюк В.Г., Хоменко Е.В. и др. (2016) Современные композиционные материалы для коммутационной и сварочной техники. Сообщение 2. Применение методов высокоскоростного испарения в вакууме для изготовления электрических контактов и электродов. Автоматическая сварка, 2, 41–47.
- Гречанюк Н.И., Гречанюк В.Г. (2018) Конденсированные из паровой фазы дисперсные и слоистые объемные нанокристаллические материалы на основе меди и молибдена. Сообщение 1. Структура и фазовый состав. Современная электрометаллургия, 1, 42–53.
- 3. Гречанюк Н.И., Осокин В.А., Гречанюк И.Н. и др. (2006) Композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов, конденсированных из паровой фазы. Структура, свойства. Технология. Часть 2. Основы электронно-лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. *Там же*, 2, 8–17.
- Гречанюк В.Г. (2013) Фізико-механічні основи формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді: дис....д-ра хім. наук. Київ, ІПМ.
- 5. Гречанюк І.М. (2007) Структура, властивості і електронно-променева технологія отриманих композиційних матеріалів Си–Мо–Zr–Y для електричних контактів: дис. ... канд. техн. наук. Київ, ІПМ.

- Демчишин А.В. (1981) Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов и научные основы их получения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона.
- 7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. (1978) *Краткий химический* справочник. Химия, Ленинградское отделение.
- 8. Мінакова Р.В., Гречанюк М.І., Затовський В.Г. та ін. (2010) Про деякі особливості структури і властивості товстих парофазних конденсатів на основі міді і заліза. Электронная микроскопия и прочность материалов, **17**, 37–44.
- 9. Осокин В.О. (1990). Структура, свойства и электронно-лучевая технология получения композиционных материалов на основе меди: дис. ... канд. техн. наук. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины.

References

- 1. Grechanyuk, N.I., Grechanyuk, V.G., Khomenko E.V. et al. (2016) Modern composite materials for switching and welding equipment. Information 2. Application of high-rate vacuum evaporation methods for manufacturing electric contacts and electrodes. *The Paton Welding J.*, **2**, 34–39.
- 2. Grechanyuk, N.I., Grechanyuk, V.G. (2018) Dispersed and laminar volumetric nanocrystal materials on base of copper and molybdenum. Structure, properties, technology, application. Information 1. Structure and phase composition. *Sovrem. Elektrometall.*, **1**, 42–53 [in Russian].
- Grechanyuk, N.I., Osokin, V.A., Grechanyuk, I.N. et al. (2006) Composite materials on base of copper and molybdenum, condensed from vapor phase, for electric contacts. Structure, properties, technology. Pt 2. Fundamentals of electron beam technology for producing materials for electric contacts. *Advances in Electrometallurgy*, 2, 8–17.
- 4. Grechanyuk, V.G. (2013) *Physical-mechanical principles* of formation of composite materials on base of copper, condensed from vapor phase: Syn. of Thesis for Dr. of Chem. Sci. Degree, Kyiv, IPM [in Ukrainian].
- 5. Grechanyuk, I.M. (2007) *Structure, properties and electron beam technology of produced Cu–Mo–Zr–Y composite materials for electric contacts*: Syn. of Thesis for Cand. of Techn. Sci. Degree, Kyiv, IPM [in Ukrainian].
- 6. Demchishin, A.V. (1981) Structure and properties of thick vacuum condensates of metallic and nonmetallic materials and scientific principles of their production: Syn. of Thesis for Dr. of Techn. Sci. Degree, Kiev, PWI [in Russian].
- 7. Rabinovich, V.A., Khavin, Z.Ya. (1978) Concise chemical reference book. Khimiya, Leningradskoe Otdelenie [in Russian].
- 8. Minakova, R.V., Grechanyuk, M.I., Zatovsky, V.G. et al. (2010) About some peculiarities of structure and properties of thick vapor phase condensates based on copper and iron. *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost Materialov*, **17**, 37–44 [in Ukrainian],
- 9. Osokin, V.O. (1990) *Structure, properties and electron beam technology of producing composite materials on base of copper:* Syn. of Thesis for Cand. of Techn. Sci. Degree, Kiev, PWI [in Russian].

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ І ШАРУВАТИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МІДІ ТА МОЛІБДЕНУ

Н.І. Гречанюк¹, В.Г. Гречанюк¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

03142, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3. E-mal: dir@ipms.kiev.ua

²Київський національний університет будівництва та архітектури. 03037, м. Київ, Повітрофлотський просп. 31. E-mail: knuba@knuba.edu.ua Проаналізовано вплив технологічних факторів (матеріалу, рівня і форм шорсткості поверхні, на яку здійснюється конденсація; матеріалу і товщини розділового шару; температури підкладки; глибини і динаміки зміни вакууму; хімічного складу і швидкості випаровування вихідних матеріалів; кута падіння парового потоку на поверхню конденсації) на зміну механічних властивостей конденсованих з парової фази композиційних матеріалів Си–Мо з концентрацією молібдену від 0 до 46,5 мас. %. Бібліогр. 9, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: електронно-променеве випаровування-конденсація; псевдосплави; мідь; молібден; механічні властивості

MECHANICAL PROPERTIES OF DISPERSED AND LAMINAR COMPOSITE MATERIALS ON COPPER AND MOLYBDENUM BASE

N.I. Grechanyuk¹, V.G. Grechanyuk² ¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine. ³ Krzhizhanovsky Str., 03142, Kyiv, Ukraine, E-mail: dir@ipms.kiev.ua ²Kiev National University of Construction and Architecture. ³1 Vozdukhoflotsky Ave., 03037, Kyiv. E-mail: knuba@knuba.edu.ua

The effect of technological factors (material, level and shape of surface roughness, on which the condensation is realized; material and thickness of a separating layer; substrate temperature; depths and dynamics of vacuum change; chemical composition and rate of evaporation of initial materials; angle of incidence of vapor flow on condensation surface) on change in mechanical properties of composite materials Cu–Mo with molybdenum concentration from 0 up to 46.5 wt.%., condensed from the vapor phase, was analyzed. Ref. 9, Tabl. 2, Fig. 3.

Key words: electron beam evaporation; pseudo alloys; copper; molybdenum; mechanical properties

Поступила в редакцию 11.04.2018



КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

В.А. Костин, Г.М. Григоренко

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проведено компьютерное 3D моделирование медицинских стентов, выполненных из материалов с памятью формы, проанализировано кинетику структурных превращений в процессе γ↔α'-превращений, исследовано их влияние на напряженно-деформированное состояние. Проведены расчеты для сплавов с памятью формы — нитинола (NiTi) и Cu–Zn–Al, применяемых в медицинской промышленности. Предложена математическая модель для описания эффектов памяти формы и гиперупругости. Проведено численное моделирование структурных превращений, напряженно-деформированного состояния стента, эффектов памяти формы и гиперупругости путем использования расчетного мультифизического пакета COMSOL Multiphysics. Установлены особенности образования мартенсита в стенте в процессе деформирования. Библиогр. 12, табл. 2, рис. 10.

Ключевые слова: материалы с памятью формы; нитинол; стент; фазовые превращения; мартенсит; аустенит; напряженно-деформированное состояние

Славы с памятью формы (SMA) представляют собой особый класс современных интеллектуальных материалов, способных к значительной неупругой деформации, которые могут восстанавливать исходную геометрию под действием соответствующих термомеханических нагрузок.

Сплавы с памятью формы характеризуются фазовым превращением в твердом состоянии, при котором начальная фаза (аустенит) трансформируется в конечную фазу (мартенсит), имеющую отличную кристаллографическую ориентацию. Превращение между этими фазами известно как «мартенситное термопластическое превращение» [1].

Характерные температуры фазовых превращений (M_s , M_f , A_s , A_f) сильно зависят от химического состава сплавов, их термической и механической обработки. Кинетика мартенситных превращений для таких сплавов имеет ярко выраженную петлю гистерезиса (рис. 1), когда температура начала мартенситного превращения M_s на стадии охлаждения не совпадает с температурой конца аустенитного превращения A_s на стадии нагрева, и наоборот. Для большинства SMA материалов $M_f < M_s < A_s < A_f$



Рис. 1. Зависимость объемной доли мартенсита от температуры в образце с памятью формы



Эти уникальные особенности SMA широко используются в приборо- и машиностроении, авиационной и космической технике, медицине. Они используются для изготовления термомеханических приводов различных конструкций, тепловых и электрических датчиков, гибких соединительных муфт, демпфирующих элементов конструкций, пружин, актуаторов, виброгасителей, MEMS устройств и т. д. Исследования сплавов с памятью формы, их применение и возможности описаны в публикации [2].

Среди сплавов с памятью формы особое место занимает нитинол. Обладающий хорошей биосовместимостью никелид титана (NiTi) широко используется в медицинских целях для изготовления различных имплантов, ортодонтических мостов, сердечно-сосудистых стентов, протезов.

Исследованию сплавов с эффектом памяти формы посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов [3–5]. Полученные результаты сделали возможным построение фундаментальных физических теорий и феноменологических моделей, позволяющих проанализировать деформационное поведение таких материалов в различных термодеформационных условиях.

Все существующие SMA модели условно можно разделить на термодинамические и феноменологические. В термодинамических моделях строятся термодинамические потенциалы (например Гиббса), которые можно разделить на «химическую» часть, зависящую от температуры и включающую в себя энтропию объемных долей мартенсита, и «механическую», включающую напряжения и деформации при внешнем нагружении и взаимодействии между различными фазами. К таким моделям относятся модели Patoor, Auricchio, Lagoudas [6–8].

В большинстве феноменологических моделях полная деформация представляется как сумма упругой, температурной, фазовой и пластической деформации. Некоторые авторы учитывают также структурную деформацию (раздвойникования, переориентации) [9, 10]. В феноменологических моделях определяющие соотношения связаны с кинетикой превращения, а условия перехода и накопление доли мартенсита получают из экспериментальных диаграмм.

Общим недостатком всех феноменологических моделей по сравнению с физическими является их неспособность описать весь спектр макро- и микромеханических явлений, связанных с процессами, происходящими в SMA. Такие модели часто не учитывают влияние предшествующей истории деформирования на последующие фазовые и структурные превращения, игнорируют термомеханические связи и ограничены малыми деформациями.

По этой причине все более актуальными становятся физические модели. Существующие физические модели могут быть классифицированы в зависимости от масштаба моделирования на микроскопические, мезоскопические и макроскопические.

Микроскопические модели рассчитываются на уровне кристаллической решетки или размеров зерна для описания микроструктурных особенностей, таких как зарождение фазы, движение границы раздела, рост двойников мартенсита и т. д. Мезоскопические модели строятся на основе микромеханики, затем создаются макроскопические уравнения с учетом масштабного фактора. Напротив, макроскопические модели основаны на упрощенном описании поведения материала, наблюдаемого в макроскопическом масштабе и описываемого с помощью конечного набора переменных состояния и соответствующих определяющих уравнений. Эти модели считаются самыми простыми и удобными для структурного анализа и инженерного проектирования.

Практическая верификация математических моделей, связанная с исследованием структурного и деформационного состояния, не всегда возможна из-за малых размеров SMA изделий, скорости протекания мартенситных превращений, неоднородности структурного состояния.

В связи с этим цель данной работы состояла в моделировании структурных превращений в процессе деформирования, определении напряженно-деформированного состояния и установлении особенностей образования мартенсита при работе биологического стента.



Рис. 2. Схема расположения стента в месте патологического сужения кровеносного сосуда: *1* — катетер; *2* — стенка артерии; *3* — бляшка; *4* — стент; *5* — баллон

Материал и методика исследований. Медицинский стент представляет собой изготовленную в форме цилиндрического каркаса металлическую конструкцию, которая под контролем подводится к месту патологического сужения кровеносного сосуда и принимает необходимую геометрическую форму, расширяя сосуд и стабилизируя кровоток (рис. 2).

Во время специальной термической обработки стент «запоминает» форму, соответствующую рабочей конфигурации. Далее проводится его обжатие и установка в систему доставки. После удаления удерживающей оболочки системы доставки стент «вспоминает» свою форму и самопроизвольно раскрывается вследствие протекания фазовых превращений.

Для моделирования структурных превращений были выбраны два типа SMA материалов с различным уровнем обратимой деформации — нитинол 50 % Ni–50 % Ti и сплав системы Cu–20 % Zn–15 % Al. Стенты из данных материалов имеют высокие механические свойства, хорошую коррозионную стойкость и биосовместимость. Основные физические, механические и структурные параметры материалов с памятью формы представлены в табл. 1. Для сравнения в таблице также приведены свойства сплава Cu–14,2 % Al–4,3 % Ni с памятью формы, который из-за плохой биосовместимости практически не используется в медицине.

С практической точки зрения представляют интерес такие функциональные свойства SMA материалов, как: обратимая деформация ε_{tr} (в сплаве 50 % Ni–50 % Ті максимальная обратимая деформация может достигать 11 %; в сплаве Cu–20 % Zn–15 % Al — 4 %, в сплаве Cu–14,2 % Al–4,3 % Ni — 6 %); температурный интервал восстановления формы (характерные температуры начала и окончания мартенситного и аустенитного превращения); величина предела текучести (σ_{r}), определяющего максимальный уровень рабочих напряжений изделий.

Параметры модели. В работе моделировали биологический коронарный стент, который состоял из шести секций характерно изогнутой провоТаблица 1. Основные характеристики SMA материалов

Свойства	Ni–Ti	Cu–Zn–Al	Cu–Al–Ni	
Физические				
Температура плавления, °С	1250	1020	1050	
Плотность, кг/см ³	6450	7900	7150	
Электрическое сопротивление, Ом·м·10-6	0,51,1	0,070,12	0,10,14	
Теплопроводность, Вт/м/°С	1018	120	75	
Коэффициент температурного расширения, 10 ⁻⁶ /°С	6,610,0	17	17	
Теплоемкость, Дж/кг/°С	490	390	440	
Энтальпия превращения, Дж/кг	28,000	7,000	9,000	
Механические				
Молили Юнга ГПа	80 (M)	70 (M)	50 (M)	
модуль юнга, т па	2841 (A)	70100 (A)	80100 (A)	
Предел прочности, МПа	8001000	800900	1000	
Пранан такинасти МПа	200700 (M)	150300 (M)	100500 (M)	
	70140 (A)	150350 (A)	50300 (A)	
Удлинение при разрыве, %	3050 (M)	1015 (M)	810 (M)	
Размер зерна, мкм	20100	50150	30100	
Усталостная прочность, МПа	350	270	350	
Размер зерна, мкм	10100	20100	50150	
Параметры превращения				
Температурный диапазон превращений, °С	от -100 до +100	от -200 до +100	от -150 до +200	
Гистерезис, °С	30	15	20	
Максимальная обратимая деформация, %	11	4	6	
Нормальное рабочее напряжение, МПа	100130	40	70	
Демпфирование, % SDC	20	85	20	
Сопротивление коррозии	Отличное	Среднее	Хорошее	
Биологическая совместимость	Отличная	Удовлетворительная	Плохая	

локи из SMA материала, имеющего прямоугольное сечение 0,2×0,4 мм. Каждая секция состояла из 18 замкнутых V-образных звеньев высотой 2,4 мм (рис. 3). Исходный (не нагруженный) размер стента составлял: диаметр — 5 мм, длина — 15 мм, радиус изгиба V-образных звеньев — 0,12 мм.

Физико-механические свойства SMA материалов, используемых для компьютерного моделирования представлены в табл. 2.

Математическая модель. Для компьютерного моделирования деформирования стента из SMA сплава применили расчетный пакет междисциплинарных исследований COMSOL Multiphysics [11]. В процессе моделирования использовали физические интерфейсы теплопередачи, структурной механики и математического модуля решения дифференциальных уравнений в частных производных, а также адаптивный метод конечных элементов (МКЭ), предполагающий автоматическую перестройку сетки в процессе деформирования.

Стандартные модели линейно-упругих или упруго-пластических материалов не позволяют описать поведение материалов с памятью формы. Поэтому при моделировании использовали специальные модели материалов с памятью формы, предложенные Souza-Auricchio [7] и Lagoudas [8]. Наряду с этим в программном комплексе предусмотрена возможность написания собственных (пользовательских)



Рис. 3. Общий вид реального стента (a) и его расчетная модель (δ)

моделей материала, основанных на реальных экспериментальных результатах.

Моделирование проводили для одного элемента стента V-образного звена (рис. 4), но с учетом граничных условий (уравнения симметрии, непрерывности деформаций, напряжений и перемещений на границе контакта звеньев) полученные результаты были перенесены на весь стент в целом. Полагалось, что в вершинах звенья были соединены между собой, так что относительное перемещение вдоль оси Z отсутствовало.

Для проведения расчетов использовали гексаэдрическую сетку из 1920 элементов с минимальным размером ячеек приблизительно 0,02 мм и качеством элементов сетки примерно 95 %.

Уравнения равновесия, описывающие поведение материала стента, основаны на втором законе Ньютона, утверждающем, что сумма всех сил, действующих на тело, равна нулю, так что все части любой структуры должны находиться в равновесии.

В терминах напряжений второй закон Ньютона можно записать в виде:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla \sigma = f, \qquad (1)$$

где f — сумма всех сил, действующих на единицу объема; ρ — плотность; σ — тензор напряжений; u — вектор перемещений.

В основе структурной механики деформирования твердого тела лежат три уравнения: уравнение равновесия, совместимости и определяющие отношения.

В отличие от уравнений равновесия и совместимости, определяющие отношения не могут быть получены из первых принципов и являются чисто эмпирическими. Математические модели материалов связывают напряжения с деформациями. Например, для упругих материалов — это уравнение Гука, для вязкоупругих материалов эти уравнения включают производные деформации по времени, для пластичных материалов — предыдущее напряженное состояние, для металлов с памятью формы — кинетику изменения доли мартенсита во времени.

Для изотропного линейного упругого твердого тела можно сформулировать систему дифференциальных уравнений в частных производных (PDE) для вектора перемещения:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \mu \nabla^2 u - (\lambda + \mu) \nabla (\nabla u) = f, \qquad (2)$$

где λ и μ — две независимые константы Ламе. Изотропный линейный упругий материал характе-

Параметр	Cu–Zn–Al	50Ni-50Ti
<i>Е_А</i> , ГПа	100	55
<i>Е_м,</i> ГПа	70	46
v_A, v_M	0,33	0,33
M_f , °C	+30	-43
<i>M_s</i> , °C	+40	-28
<i>A_s</i> , °C	+48	-3
A_f , °C	+52	+7
<i>C_M</i> , МПа/К	3,5	7,4
<i>С_м</i> , МПа/К	3,5	7,4
<i>P</i> , кг/м ³	7800	6500
ε_{tr}^{\max}	0,032	0,056

Таблица 2. Физико-механические параметры SMA материалов

ризуется двумя независимыми материальными константами, часто выбираемыми как модуль упругости *E* и коэффициент Пуассона v. В этих терминах уравнение Навье можно записать в виде:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{E}{2(1+\nu)} \left(\frac{1}{(1-2\nu)} \nabla (\nabla u) + \nabla^2 u \right) = f.$$
(3)

Для материала с памятью формы второй закон Ньютона (1) можно сформулировать в виде:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla \sigma = f + f_{tr}, \qquad (4)$$

где $\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ext} + \sigma_{el} + \sigma_T + \sigma_{tr}$, σ_0 — тензор начальных напряжений; σ_{ext} — тензор внешних напряжений; σ_T — тензор упругих напряжений; σ_T — тензор температурных напряжений; σ_{tr} — тензор структурных напряжений; f_{tr} — силы, связанные с фазовым превращением.



Рис. 4. Расчетный элемент стента

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019

Полная деформация образца может быть представлена в виде суммы упругих и неупругих деформаций:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \Big[(\nabla u)^T + \nabla u \Big] = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{inel} =$$

= $\varepsilon_{el} + \varepsilon_0 + \varepsilon_{ext} + \varepsilon_T + \varepsilon_{tr},$ (5)

где ε_0 — тензор начальных деформаций; ε_{ext} — тензор внешних деформаций; $\varepsilon_{el} = \sigma_{el}/E$ — тензор упругих деформаций; ε_T — тензор температурных деформаций, который имеет вид $\varepsilon_t = \alpha(T - T_0)$; ε_{tr} — тензор структурных деформаций, который определяется из условия $\varepsilon_{tr} = f(\xi)$, где ξ — скорость превращения мартенсита.

Конкретный вид функции упрочнения $f(\xi)$ определяется экспериментальными наблюдениями и зависит от химического состава, термической и механической обработки и т. д.

В работе предложено разделить образование мартенсита на две части, считая, что одна часть мартенсита (ξ_T) образуется только под действием температуры, а другая (ξ_s) — под действием напряжений. Тогда общая объемная доля мартенсита составит $\xi = 1 - \xi_s \xi_T$:

$$\xi = \begin{cases} 1 - \exp(b_M \sigma) \exp\left(a_M \frac{M_S - T}{M_S - M_F}\right) \\ \text{для превращения } A \to M \\ 1 - \exp(b_A \sigma) \exp\left(a_A \frac{A_S - T}{A_S - A_F}\right) \\ \text{для превращения } M \to A, \end{cases}$$
(6)

где a_M, a_A, b_M, b_A — константы материала, определяемые экспериментально.

Необходимо отметить, что температуры превращения измеряются в условиях нулевого напряжения.

Граничные условия. В области контакта звеньев Ω_1 выполнялось условие непрерывности $\vec{un}|_{\Omega_1} = 0$, в вершине звеньев Ω_2 перемещение вдоль стента отсутствовало $u|_{\tau} = 0$. На внешнюю боковую по-

верхность звеньев Ω_3 действует поверхностное давление $\sigma \vec{n}\Big|_{\Omega_3} = -P(t)\vec{n}$, которое изменяется со временем (рис. 4).

Результаты исследований и обсуждение. Расчетная схема деформирования стента и соответствующая ей схема структурных превращений представлена на рис. 5. Предполагается, что деформирование стента начинается из аустенитной области в области низких температур $(T < M_{c})$ (рис. 5, б). При этом сначала образуется двойниковый мартенсит, который под действием наведенных напряжений при низкой температуре трансформируется в раздвойниковый мартенсит ξ_s. Последующее повышение температуры выше температуры начала образования аустенита ($T > A_s$) приводит к образованию аустенитной структуры в стенте. Заключительное охлаждение до начальной температуры приводит к образованию термического двойникового мартенсита ξ_T (рис. 5, а).

Следует отметить, что проблемы моделирования, связанные с нелинейными (гистерезисными) материалами, представляют ряд нерешенных теоретических проблем, таких как неединственность решений, сильное влияние исходных данных на конечное решение. Поэтому вопрос, пригодны ли полудискретные методы конечных элементов для решения таких задач, пока остается открытым. Вместе с тем ряд моделей, описывающих поведение SMA материалов, все же были реализованы в некоторых коммерческих пакетах (ABAQUS, ANSYS, COMSOL Multiphysics), основанных на методе конечных элементов.

Полученные в ходе моделирования результаты представлены ниже. Характер изменения геометрии стента и напряжений, формирующихся в процессе деформирования показаны на рис. 6.

Анализ полученных результатов показал, что наибольшие напряжения в стенте в процессе структурных превращений формируются в участках сги-



Рис. 5. Структурная (*a*) и расчетная (*б*) схема деформирования стента: *I* — нагрузка; *2* — разгрузка; *3* — нагрев; *4* — охлаждение; *5* — кривая изменения нагрузки стента; *6* — кривая изменения температуры стента



Рис. 6. Характер изменения геометрии и напряжений в NiTi стенте в процессе структурных превращений: a - 0; $\delta - 0.9$; e - 1.8; e - 4 с

ба V-образных звеньев на внутренней поверхности проволоки. Максимальные напряжения по Мизесу в процессе деформирования стента изменяются с 4 МПа (рис. 6, *a*) до 450 МПа (рис. 6, *в*). При полной разгрузке стента напряжения возвращаются почти к исходному состоянию. Наименьшие напряжения по Мизесу формируются в средней части проволоки и не превышают 5...10 МПа.

Деформация стента в продольном направлении отсутствует. Это обстоятельство является достаточно важным с точки зрения строгой фиксации стента в определенном положении при его установке в артерию.

Проведенные расчеты показали, что деформация стента происходит не равномерно (рис. 7). Данное обстоятельство связано с особенностями протекания структурных превращений аустенит мартенсит в процессе деформирования. Из анализа кривых на следует, что образование термического двойникового мартенсита ξ_T происходит с более высокой скоростью, чем образование деформационного мартенсита ξ_S . Завершение моделируемого термодеформационного цикла приводит к полному восстановлению исходного размера стента (5 мм).

Результаты моделирования показали, что хотя количество мартенсита в стенте определяется температурами M_s и M_f , из-за его сложной геометрии уровень напряжений в различных участках стента будет отличатся и, как следствие, будет отличаться количество образующегося в них мартенсита. Изменение объемной доли мартенсита в процессе деформации в различных участках стента приведено на рис. 8. Расчеты показывают, что наибольшее количество мартенсита формируется на внутренних участках сгибов проволок стента, в которых доля мартенсита составляет 100 %, на внешних участках доля мартенсита составляет примерно 45...50 %, а наименьшая доля мартенсита 2...3 % образуется в средней части.

Внутренние участки сгибов проволоки медицинских стентов, в которых образуется 100 % мартенсита, а уровень напряжений на определенной стадии может превышать предел текучести σ_y , являются наиболее опасными с точки зрения развития пластической деформации и потери стентом в этом участке эффекта памяти формы.

Наиболее характерной чертой макроскопического поведения SMA материалов являются эф-



Рис. 7. Влияние величины нагрузки на изменение диаметра NiTi стента $(D_{\rm cr})$ в процессе термодеформационного цикла, МПа: I - 80; 2 - 100; 3 - 110; 4 - 120

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019



Рис. 8. Распределение мартенсита (*a*) и характер его изменения (*б*) в процессе деформации стента: *I* — участок сгиба внутренний; 2 — участок сгиба внешний; 3 — средняя часть

фекты памяти формы или псевдоупругости. В работе смоделированы оба эти эффекта (рис. 9).

Микроструктурные особенности этих эффектов связаны с особенностями изменения кристаллической структуры мартенситной фазы. Так, при эффекте памяти формы мартенситная фаза состоит из плотно расположенных чередующихся кристаллических плоскостей, имеющих противоположную ориентацию. Такая ориентация мартенсита обеспечивает его относительно высокую пластичность, что приводит к низкой величине модуля Юнга и хорошим характеристикам демпфирования. Когда мартенситная фаза нагружается выше предела текучести то, вместо разрушения кристаллографических связей, которые повреждают его микроструктуру, кристаллические плоскости постепенно разворачивают решетку, релаксируя деформацию и не вызывая значительных смещений атомов. Это явление называется раздвойникованием (detwinning).

Для эффекта псевдоупругости сплав может достигать такой же высокодеформируемой кристаллической структуры при приложении внешней силы, непосредственно прямо переходя из аустенитной фазы в деформированную мартенситную. В этом случае в процессе нагрузки в материале постепенно образуется мартенситная структура, которая мгновенно деформируется, не повреждая кристаллическую структуру. По сравнению с предыдущим в этом случае отсутствует стадия образования двойникового мартенсита. Однако поскольку фазовое превращение происходит в температурном интервале $T > A_f$, где мартенситная фаза нестабильна, то, как только внешняя сила будет устранена, сплав мгновенно возвращается в исходное состояние.

Оба эффекта памяти формы и псевдоупругости могут быть сведены в одну обобщенную диаграмму напряжение–деформация, хотя и для различных температур (рис. 10). Эффект псевдоупругости представлен на рисунке сплошной линией, а памяти формы — пунктирной.

Первоначальное поведение материала является линейным из-за 100%-ной упругости в аустенитной фазе с модулем Юнга равным E_A . Затем фазовый переход от аустенита к мартенситу начинается при начальном напряжении образования мартенсита $\sigma_{MS'}$. После завершения превращения при напряжении σ_{Mf} когда сплав представляет собой 100%-ную мартенситную фазу, зависимость снова становится линейной в области упругости новой мартенситной фазы (теперь модуль Юнга равен E_M), останавливаясь на пределе текучести σ_y Обычно нагрузка достигает уровня между σ_v и σ_{Mf} .

Затем начинается стадия разгрузки при постоянной температуре $T > A_f$. Первоначально зависимость следует тому же линейному поведению, связанному с упругой разгрузкой мартенсита, до



Рис. 9. Диаграмма напряжение-деформация сплава NiTi для различных участков стента: *а* — эффект памяти формы; *б* — эффект псевдоупругости



Рис. 10. Обобщенная диаграмма напряжение-деформация для SMA материалов проявляющих эффект псевдоупругости (1) и памяти формы (2) [12]

достижения напряжения образования аустенита σ_{A_s} . При снижении нагрузки ниже этого напряжения σ_{A_s} начинается фазовое превращение и продолжается до достижения 100%-ного аустенита при напряжении окончания образования аустенита σ_{A_f} . Дальнейшее снижение напряжения приводит к начальному состоянию линейно-упругим способом.

С другой стороны, если процесс нагрузки (разгрузки) проводится при температуре $M_s < T < A_s$, имеет место эффект памяти формы. Здесь аналогичная тенденция в отношении предыдущего случая наблюдается только на стадии процесса нагрузки. В этом случае условие нулевого напряжения достигается с помощью остаточной деформации ε_{res} в сплаве (рис. 10). Только после нагревания при температуре $T > A_f$ материал восстанавливает эту деформацию и свою первоначальную форму.

Сравнение расчетных результатов, полученных для различных SMA материалов — нитинола 50Ni-50Ti и сплава системы Cu-Zn-Al, показало, что сплав нитинола имеет более высокие рабочие напряжения (примерно 120 МПа против 40 МПа), более высокую максимальную обратимую деформацию (11 % против 4 %), большую площадь петли гистерезиса (как следствие более высокую энергию превращения для выполнения полезной работы) и приводит к образованию большего количества мартенсита при прочих равных условиях.

Выводы

1. Проведенный анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день не существует общепринятой модели для описания сплавов с памятью формы. Большинство существующих моделей отвечает конкретным условиям термодеформационного цикла и имеет значительные ограничения.

2. Эффекты памяти формы и псевдоупругости являются различными проявлениями единого процесса структурных превращений в разных температурных условиях деформации.

3. Использование компьютерных методов моделирования структурных превращений в сплавах с памятью формы позволило спрогнозировать термодеформационное состояние медицинского стента, которое достаточно трудно измерить экспериментальным путем.

 Установлено, что наиболее опасными с точки зрения развития пластической деформации и потери эффекта памяти формы являются внутренние участки сгибов проволоки медицинских стентов.

Список литературы/References

- 1. Otsuka, K., Wayman, C.M. (1998) *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1–267.
- Mohd, J., Leary, J. Subic, M., Gibson, A. (2014) A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, 56, 1078–1113.
- 3. Kurdyumov, G.V., Khandros, L.G. (1949) On «thermoelastic» equilibrium in martensite transformations. *DAN SSSR*, 66(2), 211–220 [in Russian].
- 4. Koval, Yu.N., Lobodyuk, V.A, (2010) *Deformation and relaxation phenomena in transformations of martensite type*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- Otsuka, K., Wayman, C.M (1998) Mechanism of shape memory effect and superelasticity. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 27–48.
- Patoor, E., Eberhardt, A., Berveiller, M. (1996) Micromechanical modelling of superelasticity in shape memory alloys. *J. de Physique IV, Coll. C1*, 6, 277–292.
- Auricchio, F., Sacco, E. (1999) A temperature-dependent beam for shape-memory alloys: Constitutive modelling, finite element implementation and numerical simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 174, 171–190.
- Lagoudas, D.C., Boyd, J.G., Bo, Z. (1994) Micromechanics of active composites with SMA fibers. *J. Engineering Materials*, **116**, 337–347.
- Movchan, A.A., Movchan, I.A. (2008) Model of nonlinear deformation of shape memory alloys in active processes of direct transformation and structural transition. *Mekhanika Kompozitsionnykh Materialov i Konstruktsij*, 14(1), 75–87 [in Russian].
- Chemisky, Y., Duval, A., Patoor, E., Ben Zineb T. (2011) Constitutive model for shape memory alloys including phase transformation, martensitic reorientation and twins accommodation. *Mechanics of Materials*, 43(7), 361–376.
- 11. https://www.comsol.com
- Barbarino, S., Saavedra Flores, E.I., Ajaj, R.M. et al. (2014) A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft. *Smart Materials and Structures*, 23(6).

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СПЛАВАХ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ В.А. Костін, Г.М. Григоренко

IE3 ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проведено комп'ютерне 3D моделювання медичних стентів, виконаних з матеріалів з пам'яттю форми, проаналізовано кінетику структурних перетворень в процесі γ↔α'-перетворень, досліджено їх вплив на напружено-деформований стан. Проведені розрахунки для сплавів з пам'яттю форми — нитинола (NiTi) і Cu–Zn–Al, які застосовуються в медичній промисловості. Запропоновано математичну модель для опису ефектів пам'яті форми і гіперпружності. Проведено чисельне моделювання структурних перетворень, напружено-деформованого стану стента, ефектів пам'яті форми і гіперпружності шляхом використання розрахункового мультіфізичного пакета COMSOL Multiphysics. Встановлено особливості утворення мартенситу в стенті в процесі деформування. Бібліогр. 12, табл. 2, рис. 10.

Ключові слова: матеріали з пам'яттю форми; нитинол; стент; фазові перетворення; мартенсит; аустеніт; напружено-деформований стан

COMPUTER MODELING OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN SHAPE MEMORY ALLOYS V.A. Kostin , G.M. Grigorenko E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Computer 3D modeling of medical stents, made of shape memory materials, was made, kinetics of structural transformations in the process of $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ transformations was analyzed, their effect on stress-strain state was investigated. Calculations were made for shape memory alloys: nitinol (NiTi) and Cu–Zn–Al, used in medicine. The mathematical model was suggested for description of shape memory effects and hyperelasticity. Numerical modeling of structural transformations, stress-strain state of the stent, shape memory effects and hyperelasticity was carried out by using the calculation multiphysical package COMSOL Multiphysics. Peculiar features of martensite formation in the stent during deformation were established. Ref. 12., Tabl. 2, Fig. 10.

Key words: shape memory materials; nitinol; stent; phase transformations; austenite; stress-strain state

Поступила в редакцию 22.04.2019

Всеукраїнська конференція

ПРОБЛЕМИ ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Присвячується 60-річчю кафедри зварювального виробництва НУК

17-19 вересня 2019 р.

Миколаїв, Коблеве

Тематичні напрямки роботи конференції:

- Технології, матеріали та устаткування зварювання плавленням
- Зварювання у твердому стані
- Паяння та споріднені процеси
- Інженерія поверхні

- Нові конструкційні матеріали та покриття
- Міцність зварних та спаяних з'єднань
- Комп'ютерне моделювання та експериментальні дослідження напружено-деформованого стану зварних і спаяних з'єднань

Оргкомітет:

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова Вчений секретар оргкомітету – Костін Олександр Михайлович тел. +38(050) 982-97-67; E-mail: koctin.weld@gmail.com

Подписано к печати 12.06.2019. 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.

НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ!

Коллектив Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины и редколлегия журнала «Современная электрометаллургия» поздравляют лауреатов Премии Кабинета Министров Украины за разработку и внедрение инновационных технологий.

Торжественная церемония награждения лауреатов по итогам конкурса Премии Кабинета Министров Украины за 2018 г. состоялась в Министерстве образования и науки Украины 16 мая 2019 г. в канун Дня Науки Украины.

Победителями конкурса за разработку «Инновационной технологии и оборудования для выращивания супербольших монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрама и молибдена)» стали ученые Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины:

ГРИГОРЕНКО ГЕОРГИЙ МИХАЙЛОВИЧ — доктор технических наук, профессор, академик НАН Украины, руководитель отдела;

ШАПОВАЛОВ ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ — доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, руководитель отдела;

ШЕЙКО ИВАН ВАСИЛЬЕВИЧ — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;

ПОМАРИН ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник (посмертно);

ЯКУША ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

ГНИЗДЫЛО АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ — младший научный сотрудник;

НИКИТЕНКО ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

БУРНАШЕВ ВИТАЛИЙ РАФАТОВИЧ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.



Инновационная технология и созданные в Украине установки для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена, не имеют аналогов в мире. Производство таких кристаллов открыло широкие перспективы их применения в различных отраслях промышленности.

Для реализации инновационных технологий в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины изготовлено отечественное уникальное оборудование и создан участок для выращивания супербольших монокристаллов различной конфигурации и назначения.

Сердечно поздравляем лауреатов с заслуженной наградой! Желаем им доброго здоровья, счастья, новых достижений и дальнейших творческих успехов!

К 90-ЛЕТИЮ МИХАИЛА ИВАНОВИЧА ГАСИКА



30 июня 2019 г. исполнилось 90 лет академику НАН Украины, иностранному члену РАН, НАН Грузии, почетному члену НАН Республики Казахстан, заслуженному деятелю науки и техники Украины, доктору технических наук, профессору, заведующему кафедрой электрометаллургии

Национальной металлургической академии Украины Михаилу Ивановичу Гасику.

М.И. Гасик окончил Днепропетровский металлургический институт в 1954 г. (ныне НМетАУ) и с тех пор вся его научная и педагогическая деятельность неразрывно связаны с этим высшим учебным заведением. Начало научной деятельности М.И. Гасика связано с проведением исследований на заводе «Днепроспецсталь», Запорожском и Никопольском заводах ферросплавов, в лаборатории кафедры электрометаллургии, Запорожском алюминиевом и абразивном комбинатах и других предприятиях страны. Многоплановые теоретические и экспериментальные исследования, а также работы по освоению новых электрометаллургических технологий были обобщены в кандидатской (1961 г.) и докторской (1969 г.) диссертациях. М.И. Гасик — выдающийся ученый в области электрометаллургии стали и ферросплавов, электротермии цветных металлов и неорганических материалов. Им выполнены фундаментальные исследования по физической химии высокотемпературных процессов в металлических и оксидных системах на основе марганца, хрома, кремния, алюминия, разработаны эффективные технологии рафинирования ферросплавов в вакууме, выплавки специальных сталей для атомной энергетики, нефтегазовой отрасли, транспортного машиностроения.

Им подготовлены 56 кандидатов и 12 докторов технических наук в области электрометаллургии ферросплавов, стали и сплавов цветных металлов.

М.И. Гасик является автором более 500 научных работ, в том числе 26-ти монографий и 8-ми учебников. Монография «Марганец» (1997 г.) отмечена премией им. Е.О. Патона Президиума НАН Украины. В 1997 г. в США издана монография «Металлургия хрома», в которой авторы академик РАН Н.П. Лякишев и М.И. Гасик обобщили результаты своих многолетних исследований по металлургии хрома и его сплавов. Высокую оценку Президиума НАН Украины получили монографии «Электрометаллургия ферросилициия» (издана в Украине и Китае, премия З.И. Некрасова, 2012 г.), «Электротермия кремния» (премия им. Н.Н. Доброхотова, 2013 г.). М.И. Гасик является членом редакционной коллегии и соавтором изданного в России энциклопедического двухтомного словаря по металлургии под редакцией академика Н.П. Лякишева (2000 г.). В сотрудничестве с учеными Республики Казахстан издана монография «Хром Казахстана» (2001 г.).

Под редакцией М.И. Гасика Международным авторским коллективом ученых и специалистов ферросплавной промышленности стран (Украины, Финляндии, Норвегии, Южной Африки, Исландии) в Великобритании (Оксфорд) издана книга «Handbook of Ferroalloys: Theory and Technologe» (2013 г.).

Вышедший в свет в 1988 г. учебник «Теория и технология производства ферросплавов» (авторы М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин) допущен Министерствами образования Украины и РФ в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов». Учебник переведен и издан в Китае. Учебник «Физикохимия и технология электроферросплавов» (М.И. Гасик и Н.П. Лякишев), изданный в 2005 г., утвержден Министерствами образования и науки Украины и РФ как учебник для студентов высших учебных заведений металлургического направления. Существенным вкладом в банк учебной литературы для подготовки бакалавров, магистров, аспирантов является учебное пособие «Металлургия ферросплавов» авторов Н.П. Лякишева, М.И. Гасика, В.Я. Дашевского, вышедшего в 3-х частях в издательстве «Учеба» ГТУ МИСиС (2009 г.).

Приоритет и научная новизна разработок М.И. Гасика защищены более чем 250-ю авторскими свидетельствами СССР, патентами Украины, России, США, Англии, Франции и других государств. Его работы, выполненные в соавторстве, отмечены тремя Государственными премиями Украины за: разработку и внедрение технологической схемы и постадийных процессов производства электротермического силумина для литых изделий широкого функционального назначения электрометаллургический (1977 г.); марганцевый комплекс Украины: научные и проектно-конструкторские разработки, освоение уникальных электропечей, внедрение новых энерго- и ресурсосберегающих технологий производства ферросплавов, повышение конкурентоспособной продукции и решение экологических заданий (1998 г.); инвестиционный металлургический комплекс инновационных технологий производства стали и цельнокатаных железнодорожных колес, которые обеспечивают высокую конкурентоспособность их на международных рынках транспортного металла (2004 г.) и премией Совета Министров СССР «За техническое перевооружение производства марганцевых ферросплавов с внедрением печей большой мощности» (1990 г.).

За большой вклад в развитие теории и технологии металлургического производства и подготовку научных работников высшей квалификации и инженерно-технического кадрового потенциала Приднепровья М.И. Гасик награжден орденом «За заслуги III степени», Почетными грамотами Президиума Верховного Совета УССР (1977 г.) и Верховной Рады Украины (2010 г.).

По инициативе М.И. Гасика в ДМетИ (ныне НМетАУ) в 1976 г. создан электрометаллургический факультет, деканом которого он был в течение 12 лет. В настоящее время, как заведующий кафедрой электрометаллургии НМетАУ, Михаил Иванович ведет обширную педагогическую деятельность, активно участвует в разработке учебно-методических программ по различным металлургическим специальностям, является членом совета по лицензированию и аккредитации вузов горно-металлургического направления.

За высокие заслуги в области науки и техники Президиум Академии наук Высшей школы Украины наградил М.И. Гасика премией Ярослава Мудрого (2002 г.). Он внес большой вклад в решение актуальных проблем в области повышения эффективности ферросплавного и электросталеплавильного производства и решения экологических задач Приднепровья. Является лауреатом регионального конкурса «Світочі Придніпров'я» в номинации «Лучший деятель науки Приднепровья» (2012 г.). Решением правления Международной Соросовской программы образования в области точных наук (ISSEP) ему присужден грант Соросовского профессора № SPU07301 (1997 г.)

Михаил Иванович внес большой вклад в подготовку и аттестацию инженерных и научных кадров, будучи членом ряда специализированных советов по защите диссертаций, а также являясь в разные периоды времени членом экспертных советов ВАК СССР и ВАК Украины, членом секции металлургии Государственного Комитета по присуждению Ленинской и Государственных премий СССР, членом Комитета Украины по присуждению Государственных премий в области науки и техники. В течение длительного времени был заместителем председателя Приднепровского научного центра НАН Украины и Министерства образования Украины.

М.И. Гасик продолжает вести большую научно-общественную работу: организует проведение научно-технических конференций, принимает участие в работе научно-технического совета по производству ферросплавов при Международном союзе металлургов, является членом редколлегий научно-технических журналов «Современная электрометаллургия», «Электрометаллургия», «Сталь», «Металлургическая и горнорудная промышленность», «Теория и практика металлургии», «Экология промышленности».

В течение многих лет сотрудничает с коллективами ученых ИЭС им. Е.О. Патона, ИЧМ им. З.И. Некрасова НАН Украины, Института металлургии УрО РАН, ИМет им. А.А. Байкова РАН, профессорско-преподавательскими коллективами МИСиС (Технический Университет), Химико-металлургического института им. Ж. Абишева Республики Казахстан. Отличительной особенностью научных исследований академика НАН Украины М.И. Гасика является создание инновационных технологических схем и процессов, а также крупно-масштабное внедрение их в промышленность со значительным экономическим эффектом.

Краткая справка-характеристика ученого Гасика М.И. помещена в трехтомном украинском энциклопедическом словаре (1986 г.). Он является Почетным гражданином районного центра г. Пологи Запорожской области.

Его вклад в мировую науку отмечен в изданиях «International Who's Who of intellectuals» (International Biographical Centre, Cambridge, England, 1997 г.), The International Directory of Disttinguished Leadership (The American Biographical Institute, 1996 г.).

В 2019 г. горно-металлургический комплекс Украины отмечает свое 120-летие. Михаил Иванович Гасик — достойный представитель плеяды ученых, которые держат брэнд украинской горно-металлургической науки на мировом уровне.

Все, знающие Михаила Ивановича, отмечают его широкую эрудицию, глубокие знания по рассматриваемым проблемам, а также замечательные человеческие качества — порядочность, доброжелательность и отзывчивость.

Коллективы Национальной металлургической академии Украины, ИЭС им. Е.О. Патона и редколлегия журнала «Современная электрометаллургия» поздравляют Михаила Ивановича со знаменательной датой в его жизни, желают доброго здоровья, боевого настроения, творческого долголетия, семейного благополучия.

3D ПЕЧАТЬ В СУДОСТРОЕНИИ

Морская индустрия в иелом не спешит принимать кониепиию 3D печати. Использование непрерывного осаждения жидких металлов при программном управлении компьютера создало возможности для производства изделий сложных форм, таких как, например, поковки и отливки, избегая при этом необходимости в дорогой оснастке и временных задержек на изготовление пресс-форм. Несмотря на медленное начало, работы по разработке 3D технологий в Техническом университете Делфта в 2017 г. привели к производству первого в мире гребного винта путем осаждения металла.

Концепция 3D печати. Несколько методов для трехмерной печати с использованием металлов в настоящее время регулярно применяются специализированными организациями. По сути, они включают использование целевого источника тепла для плавления или спекания металлических сплавов при постепенном построении сложной трехмерной формы. Комплектуется компьютерная система с ЧПУ обычно многоосным роботом и направляющим источником тепла. Твердый металл в виде проволоки или порошка подается и плавится от источника тепла.

В одном случае используют лазер или электронный луч в качестве источника тепла в сочетании с металлическим порошком. Спекание происходит с помощью прямого лазера — Direct Metal Laser Sintering (DMLS) или электронного луча -Direct Metal Electron Beam Sintering (DMEBS). Эта методика наиболее эффективно применяется там, где требуется изготовить небольшие, деликатные предметы. Примером является производство имплантатов [1-3].

Сварочная версия 3D печати «проволокадуга» — Wire and Arc Additive Manufacture (WAAM) выполняется укладкой жидких капель металла (рис. 1). Эта техника больше подходит для производства более крупных и тяжелых инженерных компонентов, о чем свидетельствует производство изделий для судостроения и конструкций планера [4-6].

По сравнению с применением процессов WAAM и DMLS/DMEBS, сварочная версия наиболее подходит для производства более тяжелых и крупных конструкций, в то время как порошковая — для получения более мелких со сложной формой изделий. Другими словами, сварка — это, по сути, метод объемного наращивания, а использование порошка — точный и строго контролируемый процесс.

Примеры производства WAAM. Несколько достижений в области 3D производства были получены и уместно проиллюстрировать их достижения применительно к судостроению (рис. 1-4).

Движущие силы по развитию WAAM. Основной движущей силой развития является значительная экономия материалов. Одна конкретная область применения — производство планеров. Многие компоненты в настоящее время выполняются путем механической обработки цельной заготовки после ковки, при этом более 50 % исходного материала теряется в виде стружки. Другая рассматриваемая область — производство шасси, где при использовании аддитивного производства ожидаемая экономия материала составляет 70 %.

Текущая активность. Аддитивный метод изготовления изделий имеет несколько преимуществ, таких как значительное сокращение потерь материала, особенно при производстве многих разнообразных деталей, и способность быстро создавать большой ассортимент изделий для опытных работ.

Существует также ключевое преимущество, заключающееся в том, что процесс позволяет рассматривать возможности получения нетрадиционных конструкций, которые в противном случае невозможно практически изготовить из-за производственных ограничений и стоимости, например, из-за сложных или необычных геометрий, сопровождающихся необходимостью решения ряда проблем.

Ранняя работа в Rolls-Royce в Университете Крэнфилд была направлена на применение 3D печати для производства авиационных двигателей. Исследователями разработан процесс осаждения



Рис. 1. Иллюстрация процесса WAAM

ISSN 2415-8445 СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ, № 2, 2019



Рис. 3. Корпус колокола размерами 230×380×380 мм (материал — алюминиевый сплав)

«проволока + дуга» для изучения возможности использования в качестве конструкционных материалов инконеля, титана, алюминия и различных никелевых сплавов. С тех пор акцент сместился на изготовление планеров. Хотя метод «лазер + порошок» активно применяется для быстрого прототипирования или получения очень небольших и сложных деталей, эта технология имеет ограничения из-за своей низкой скорости и размеров компонентов, которые нужно точно изготовить. Напротив, процессы, разрабатываемые в университете Крэнфилд, рассчитаны на высокие скорости осаждения. Центр Крэнфилда в настоящее время нацелен на уровень осаждения 10 кг/ч, по сравнению с обычным 0,1 кг/ч, используя «лазер + порошок», при котором может быть риск того, что материал не будет полностью уплотнен, если не произошло спекание между частицами порошка.

Аддитивные дуговые и проволочные системы также позволяют изготавливать детали размером несколько метров и упрощают процесс производства цельных линейных изделий.

Группа Damen Shipyards вошла в совместный консорциум с RAMLAB, Promarin, Autodesk, Бюро Веритас и разработала первый класс утвержденных гребных винтов. Ранняя работа по производству первого в мире винта WAAM в 2017 г. была прекращена [8]. Она была основана на дизайне Promarin, обычно встречающегося на буксире Damen Stan типа 1606 (рис. 5).

Стоимость оборудования. Типичная стоимость производственной системы составляет 750000 дол. США Система с осаждением проволоки со стандартным оборудованием для дуговой сварки в сочетании с шарнирным роботом с 5-ю осями обходится в 120000 дол. США [9].

Стоимость расходных материалов. В настоящее время доступно только ограниченное количество металлических сплавов для аддитивного производства с использованием порошков, в ос-



Рис. 4. Основной конструктивный элемент крыла самолета

новном это сплав Ti–6Al–4V, некоторые нержавеющие стали, Inconel 625/718 и Al–Si–10Mg. Стоимость порошков многих нержавеющих сталей находится в районе 400 дол./кг. Гораздо меньше проблем, когда дело доходит до процесса сварки плавлением. Существует широкий спектр сварочных проволок, большинство из которых можно использовать для осаждения дугой. Из-за большого количества производимых проволок ее стоимость не столь высока. Как правило, присадочная проволока из нержавеющей стали легко доступна по цене 30 дол./кг.

Скорость осаждения. Скорость осаждения порошка очень низкая и составляет в среднем 0,1 кг/ч. С развитием технологий она может существенно увеличиваться, но в настоящее время это сильно ограничивает применение. В процессе «проволока + дуга» производительность составляет 10 кг/ч для широкого спектра металлических сплавов (таблица).

Ограничения процесса. Многие сплавы могут быть использованы во время процесса WAAM. Однако некоторые материалы гораздо более склонны к взаимодействию с остаточным кислородом и это может привести к поверхностному окислению. Титановые сплавы особенно чувствительны, но нержавеющая сталь и многие низколегированные стали также требуют дополнительной защиты инертным газом.



Рис. 5. Бронзовый винт (1300 мм, 180 кг)

Chaptratica Maranan maran

Сравнение методов производства «проволока + дуга» («ААм) и «луч + порошок» (БМЕБУ/БМЕБУ)			
	WAAM	DMLS/DMEBS	
Присадочные материалы	Широкий выбор. Все стандартные	Ограничен выбор. Порошки, как правило,	
	присадочные проволоки легко доступны	должны быть специально изготовлены	
Стоимость присадочных материалов	Низкая	Высокая	
Стоимость оборудования	Низкая. Стандартное оборудование для дуговой	Высокая. Специальное высокоточное обору-	
	сварки с газовой защитой	дование	
Скорость осаждения	Высокая (10 кг/ч)	Низкая (0,1 кг/ч)	
Применение	Большие и тяжелые детали массой свыше 5 кг и размером более 460 мм	Мелкие и легкие детали с высокой точно- стью: протезы и детали аэрокосмической техники	
Прочность	Как правило на уровне исходного материала	Доступная информация ограничена, но в об- щем хорошая	
Преимущества/недостатки	Низкая стоимость	Высокая стоимость.	
	После нанесения часто необходима механиче-	Точное нанесение позволяет получать почти	
	ская обработка	готовые детали	

anarawa | mmax (WAAM) u (mm | manamarx) (DMLS/DMEDS)

При электронно-лучевом процессе обеспечивается защита, поскольку операции выполняются в вакууме. Тем не менее — это дорогая альтернатива дуговой сварке.

Преодоление проблемы загрязнения кислородом. Проблема адекватной защиты была решена путем разработки гибких корпусов, которые могут продуваться инертным газом, обычно аргоном. Они могут вместить все сварочное оборудование и робот и обеспечить защиту инертного газа в течение всего процесса осаждения.

Гибкая технология корпусов. С момента появления концепции были достигнуты значительные успехи в разработке корпусов еще более двух десятилетий назад. Например, Huntingdon Fusion Techniques Ltd [10] возглавил компанию по разработке системы специально для сварочной промышленности. Эти инновационные продукты предлагают значительную привлекательность как альтернативу вакууму и «перчаточному ящику» значительно снижающему стоимость.

Самый большой объект на сегодняшний день составляет 27 м³, достаточный для размещения всех заготовок, сварочного оборудования и даже программируемой роботизированной системы. Корпус продувается инертным газом, содержание кислорода достаточно низкое, чтобы предотвратить окисление во время сварки и охлаждения.

Мониторинг содержания кислорода. Контроль и мониторинг в реальном времени содержания кислорода в продувочном газе имеет решающее значение. Методы измерения содержания кислорода были доступны в течение десятилетий, но только недавно разработаны специальные инструменты для сварки. Пользователи все чаще требуют полного отсутствия изменения цвета осаждаемого металла и потери коррозионной стойкости, что подразумевает продувку систем. Содержание кислорода в газе должно составлять всего 20 частей на миллион (0,002 %).

Заключение. Основным преимуществом 3D печати является то, что она открывает возможности для производства изделий со сложным дизайном, в противном случае это не может быть практичным или экономичным решением. С точки зрения применения WAAM и DMLS/DMEBS, сварочная версия наиболее подходит для тяжелых и крупных продуктов, в то время как порошковая лучше всего применяется там, где изделия небольшие и сложные по форме.

Многие сплавы должны быть защищены от загрязнения во время проведения сварки. Формирование оксидов металлов может снизить их коррозионную стойкость и повлиять на механические свойства. Использование эффективной бескислородной среды инертного газа имеет важное значение.

Список литературы

- 1. (2017) Cancer patient receives first 3D printed sternum and rib cage. *Orthopaedics and Spine*, July.
- 2. Bertol et al. (2010) Direct metal laser sintering. *Materials & Design*.
- 3. (2018) Laser-based additive manufacturing processes. Woodhead Publ.
- 4. (2017) World's first class approved 3D printed propeller. *Int. Institute of Marine Surveying*, May.
- 5. Mehnen et al. (2010) Design for wire and arc additive layer manufacture. 20th CIRP Design Conf., Nantes, April 2010.
- 6. Williams et al. (2016) Wire & arc additive manufacturing. *Materials Science & Technology*, **32**.
- 7. Williams, S. (2016) WAAM current and future developments. Additive manufacturing for aerospace. *Defence and Space Conf., London, March.*
- 8. (2017) Damen shipyards release further details about world's first 3D printed propeller. *3D Printing Industry*, September.
- 9. Martina, F. *Wire* + *arc additive manufacturing vs. traditional machining from solid: a cost comparison.*
- 10. Huntingdon Fusion Techniques Ltd, UK.

М. Флетчер (по материалам «White Paper»)