

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, м. Київ:

С.В. Ахонін (головний редактор),**В.О. Березос, В.А. Костін, І.В. Кривцун,****Л.Б. Медовар, Г.П. Стовпченко, А.І. Устїнов,****В.О. Шаповалов;****М.М. Гасик**, Аалто Університет,
Еспоо, Фінляндія,**М.І. Гречанюк**, Інститут проблем
матеріалознавства НАНУ, м. Київ,**М. Зініград**, Аріельський університет,
Центр матеріалознавства, Ізраїль,**О.М. Івасішин**, Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ,**П.І. Лобода**, НТУУ

«КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ,

О.В. Овчинников, ЗНТУ, м. Запоріжжя,**С.Я. Шипицин**, ФТМС НАНУ, м. Київ**Засновники**

Національна академія наук України,

Інститут електрозварювання

ім. Є.О. Патона НАНУ,

Міжнародна Асоціація «Зварювання» (видавець)

Редакція

Д.М. Дяченко (відповід. секретар),

Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегирьова

Адреса

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,

03150, Україна, Київ,

вул. Казимира Малевича, 11

Тел./факс: (38044) 205 23 90

E-mail: journal@paton.kiev.ua

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem>

Журнал входить до переліку затверджених
Міністерством освіти і науки України видань
для публікації праць здобувачів наукових ступенів
за спеціальностями 132, 133

Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020

Рекомендовано до друку
редакційною колегією журналу
Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 24212-14052 ПР від 03.12.2019
ISSN 2415-8445

DOI: <https://doi.org/10.15407/sem>**Передплата 2023**

Передплатний індекс 70693

4 випуски на рік (видається щоквартально)

Друкована версія: 1120 грн. за річний комплект

з урахуванням доставки

рекомендованою бандероллю.

Електронна версія: 1120 грн. за річний комплект

ЗМІСТ**ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ**

Ахонін С.В., Березос В.О., Пікулін О.М., Котенко О.О., Іщук Ю.Т.
Рафінування ніобію способом електронно-променевої плавки
з проміжною ємністю 3

Устїнов А.І., Демченков С.О., Мельниченко Т.В., Клепо О.Ю.
Вплив міді на жаростійкість тонких фольг високоентропійних
сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu, отриманих методом
електронно-променевого осадження 9

ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

Порохонько В.Б., Протоковілов І.В., Петров Д.А. Вплив
зовнішнього поздовжнього магнітного поля на формування
поверхні зливків ЕШП 15

Стовпченко Г.П., Полішко Г.О., Коломісць Д.В., Медовар Л.Б.
Оцінка економічної ефективності електрошлакових технологій
з використанням витратного електрода та рідкого металу 20

ПЛАЗМОВО-ДУГОВА ТЕХНОЛОГІЯ

*Шаповалов В.О., Никитенко Ю.О., Гніздило О.М., Бурнашев В.Р.,
Карускевич О.В., Дубова Т.І., Якуша В.В.* Дослідження
енергетичного балансу в системі кристал–високочастотний
нагрівальний модуль при плазмово-індукційному вирощуванні
монокристалів тугоплавких металів 27

Петров С.В., Бондаренко С.Г., Сато Коути. Плазмохімічний
процес отримання нанокремнію для літій-іонних батарей 34

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Ахонін С.В., Северин А.Ю., Пікулін О.М., Кузьменко М.М.,
Кулак Л.Д., Шевченко О.М.* Структура та механічні властивості
жароміцного титанового сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn
після деформаційної обробки 43

ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ ТА ФЕРОСПЛАВІВ

*Коржик В.М., Щерецький В.О., Малявін А.Г., Цзянлун І,
Альошин А.О., Альошин А.А.* Дослідження процесу одержання
фторфлогопітового розплаву в дуговій електропечі для
виробництва масивних корозієстійких виробів для кольорової
металургії 49

EDITORIAL BOARD

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

S.V. Akhonin (Editor in Chief),

V.O. Berezos, V.A. Kostin, I.V. Krivtsun,

L.B. Medovar, G.P. Stovpchenko, A.I. Ustinov,
V.O. Shapovalov;

M.M. Gasik, Aalto University,
Espoo, Finland,

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

M. Zinigrad, Ariel University,
Materials Science Centre, Israel,

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

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

O.V. Ovchynnikov, Zaporozhye National Technical
University, Ukraine,

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

Founders

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

Editors

D.M. Diachenko (execut. secretary),
L.M. Gerasymenko, T.Yu. Snegiryeva

Address

E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,
03150, Ukraine, Kyiv,
11 Kasymyr Malevych Str.
Tel./Fax: (38044) 205 23 90

E-mail: journal@paton.kiev.ua

<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem>

The Journal is included in the list of publications
approved by the Ministry of Education and Science
of Ukraine for the publication of works of applicants
for academic degrees in specialties 132, 133
Order of the MES of Ukraine № 409 of 17.03.2020

Recommended for printing editorial board
of the Journal

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

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

Subscription 2023

Subscription index 70693

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

\$128, subscriptions for the printed (hard copy) version,
air postage and packaging included.

\$96, subscriptions for the electronic version
(sending issues of Journal in pdf format
or providing access to IP addresses).

CONTENTS

ELECTRON BEAM PROCESSES

*Akhonin S.V., Beresos V.O., Pikulin O.M., Kotenko O.O.,
Ishchuk Yu.T.* Niobium refining by the method of cold-hearth
electron beam melting 3

Ustinov A.I., Demchenkov S.O., Melnychenko T.V., Klepko O.Yu.
The influence of copper on the heat resistance of thin foils of high-
entropy alloys of the Cr–Fe–Co–Ni–Cu system obtained by the
electron beam deposition method 9

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Porokhonko V.B., Protokovilov I.V., Petrov D.A. Influence of
external longitudinal magnetic field on formation of ESM ingot
surface 15

Stovpchenko G.L., Polishko G.O., Kolomiets D.V., Medovar L.B.
Assessment of economic effectiveness of electroslag technologies,
using consumable electrode and liquid metal 20

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

*Shapovalov V.O., Nykytenko Yu.O., Gnizdylo O.M., Burnashev V.R.,
Karuskevych O.V., Dubova T.I., Yakusha V.V.* Investigation of energy
balance in the system of the crystal–high-frequency heating module
at plasma-induction growing of refractory metal single-crystals ... 27

Petrov S.V., Bondarenko S.G., Sato Koichi. Plasm-chemical
process of obtaining nanosilicon for lithium-ion batteries 34

MATERIALS SCIENCE

*Akhonin S.V., Severin A.Yu., Pikulin O.M., Kuzmenko M.M.,
Kulak L.D., Shevchenko O.M.* Structure and mechanical properties
of high-temperature titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn
system after deformation treatment 43

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

*Korzyh V.M., Shcheretskyi V.O., Maliavin A.G., Yi Jianglong,
Aloshyn A.O., Aloshyn A.A.* Investigation of the process of
obtaining fluorophlogopite melt by electric arc melting for the
production of massive cast corrosion-resistant products for non-
ferrous metallurgy 49

РАФІНУВАННЯ НІОБІЮ СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ПЛАВКИ З ПРОМІЖНОЮ ЄМНІСТЮ

С.В. Ахонін, В.О. Березос, О.М. Пікулін, О.О. Котенко, Ю.Т. Ішук

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

На основі технології електронно-променевої плавки з проміжною ємністю був проведений комплекс дослідницьких робіт по отриманню якісних зливків металічного ніобію високої чистоти з підвищеними техніко-економічними показниками процесу. По результатам проведених робіт встановлено, що серед домішок впровадження з ніобію під час електронно-променевої плавки з проміжною ємністю найбільш погано видаляється азот, який є домішкою, що лімітує процес рафінування. Експериментальні дані, отримані в ході роботи, показали, що запропоновані режими двократного електронно-променевого переплаву ніобію з проміжною ємністю забезпечують досить однорідний розподіл домішкових елементів в об'ємі зливка, а величини їх вмісту при цьому не перевищують показники, визначені вимогами стандарту. Встановлено, що застосування технології електронно-променевого оплавлення поверхні зливків забезпечує видалення дефектів поверхневого шару зливків ніобію, при цьому шорсткість поверхні знаходиться в межах Rz20...Rz80 при хвилястості рельєфу поверхні відповідно рівній 0,2...0,6 мм. Бібліогр. 20, табл. 1, рис. 6.

Ключові слова: ніобій; електронно-променева плавка; проміжна ємність; зливки; хімічний склад

Вступ. Ніобій має температуру плавлення 2468 °С, низьку густину у порівнянні з іншими тугоплавкими металами, високу корозійну стійкість. Сплави ніобію при відносно високих температурах проявляють властивості надпровідності. Все це привертає увагу науковців та інженерів до ніобію як до матеріалу, що застосовується у передових технологіях різних областей науки та техніки. Майже всі ці властивості сильно залежать від ступеня чистоти ніобію, що обумовлює необхідність рафінування його від шкідливих домішок шляхом переплаву в вакуумі. Тому, беручи до уваги достатню потребу сучасної індустрії у використанні чистого металічного ніобію, дослідження та розвиток технологій його рафінування на теперішній час є актуальним завданням.

Аналіз літературних даних та постановка задачі. Висока температура плавлення ніобію обумовлює його використання в конструктивних елементах реактивних двигунів та ракет [1, 2]. Корозійна стійкість ніобію в кислотах та інших середовищах у поєднанні з високою теплопровідністю та пластичністю робить його цінним конструкційним матеріалом для працюючої в агресивних середовищах апаратури у хімічному та металургійному виробництвах, нафтових вишок, нафто- і газопроводів [3]. Значні обсяги металевго ніобію використовуються для виготовлення електrolітичних конденсаторів та випрямлячів струму. Ніобієві конденсатори з твердим електролітом

відрізняються високою ємністю при малих розмірах. Вони працюють у широкому інтервалі температур — від –80 до 200 °С і широко використовуються у передавальних радіостанціях, радарних установках та іншому спеціальному обладнанні [4]. Деякі сплави та сполуки ніобію відрізняються відносно високою температурою переходу в стан надпровідності, тому з них виготовляють обмотки надпровідних потужних електромагнітів, в тому числі для апаратів магнітно-резонансної томографії та прискорювачів елементарних частинок [5, 6]. До 900 °С ніобій слабо взаємодіє з ураном, тому він є перспективним матеріалом для виготовлення захисних оболонок установок тепловиділяючих елементів енергетичних реакторів [7, 8].

Чистий ніобій має високу міцність та пластичність, хорошу стійкість у багатьох агресивних середовищах, добре піддається гарячій та холодній деформації, а також механічній обробці. Але лише кілька сотень частинок на мільйон (ppm) кисню, азоту, водню та/або залишки вуглецю можуть перетворити ніобій на твердий і крихкий матеріал [9, 10]. Крім того, для застосування у напівпровідниках допустимо лише кілька частинок на мільйон більшості домішок у його складі [10].

При кімнатній температурі металічний ніобій практично не взаємодіє із газовою фазою. Однак характерною його властивістю є здатність поглинати гази (водень, азот і кисень) при підвищених температурах, помітне окиснення спостерігається

С.В. Ахонін — <https://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>,
О.М. Пікулін — <https://orcid.org/0000-0001-6327-3848>, О.О. Котенко — <https://orcid.org/0000-0002-0930-9536>

при нагріванні ніобію до температури 200 °С [11]. При низькій температурі водень поглинається повільно, але вже за 300 °С швидкість поглинання водню велика, причому відбувається як абсорбція, так і утворюються хімічні сполуки — гідриди [12]. Азот інтенсивно взаємодіє з ніобієм, починаючи з 500...600 °С, з утворенням твердих розчинів та низьких нітридних фаз [11, 12].

Вихідні шихтові матеріали для виробництва зливків ніобію отримують шляхом алюмотермічного відновлення Nb_2O_5 [13, 14] у вигляді зливків, які мають підвищений вміст алюмінію та газових домішок.

Рафінування ніобію від шкідливих домішок та газів здійснюють шляхом його плавлення у вакуумі за технологією вакуумно-дугового (ВДП) або електронно-променевого (ЕПП) переплавів. В процесі плавки у вакуумі відбувається видалення газів та інших домішок втілення з розплаву. Досягнуті при цьому результати показують, що рівень рафінування металу від домішок при ЕПП вище ніж при ВДП, що зумовлено конструктивними та технологічними особливостями цих процесів [15].

Недоліком технології ВДП є екранування поверхні ванни рідкого металу в кристалізаторі торцем електрода. У цих умовах видалення домішок можливе тільки через вузький кільцевий зазор між витратним електродом і стінками глухонного кристалізатора, ширина якого зазвичай не перевищує 30...50 мм. Це ускладнює видалення газоподібних домішок із зони горіння дуги, де загальний тиск може підніматися до 100 Па [16]. При цьому значна кількість домішок випаровується з поверхні розплаву та конденсується на поверхні витратного електрода та стінках кристалізатора, розташованих вище розплаву. У міру плавлення електрода та заповнення розплавом кристалізатора домішкові елементи знову потрапляють в розплав. Крім того, час витримки рідкого металу у

вакуумі при ВДП обмежено його технологічними особливостями, що також перешкоджає повному протіканню реакцій дегазації металу.

Більш ефективним способом рафінування ніобію є прямий електронно-променевий переплав витратного електрода безпосередньо в кристалізатор. Висока щільність потужності нагріву, захисна дія високого або навіть надвисокого вакуумного середовища разом із гнучкістю керування часом перебування металу в розплавленому стані є дуже важливими факторами, що забезпечують високий ступінь очищення, які навряд чи можуть бути реалізовані будь-яким іншим вакуумним металургійним процесом [17].

Висока концентрація енергії електронного променя дозволяє забезпечити суттєвий перегрів поверхні металеві ванни вище за температуру плавлення металу. Це сприятливо позначається на кінетиці реакцій рафінування — збільшуються коефіцієнти дифузії домішок у ньому та константи швидкостей поверхневих хімічних реакцій. Високе розрідження газової фази над розплавом також покращує кінетичні умови гетерогенних процесів дегазації, оскільки сприяє швидкому відведенню молекул, що утворилися, від міжфазної поверхні [17, 18].

Для досягнення необхідного очищення ніобію від газів та інших домішок переплав витратного електрода необхідно здійснювати послідовно декілька разів. Як показали результати раніше проведених досліджень, для вихідної шихти у вигляді алюмотермічного ніобію оптимальною є технологія чотирикратного прямого електронно-променевого переплаву ніобію безпосередньо в кристалізатор [17].

З метою підвищення техніко-економічних показників процесу ЕПП ніобію шляхом зменшення кількості переплавів та враховуючи те, що проміжна ємність при ЕПП суттєво підвищує ефективність рафінування розплаву за рахунок збільшення часу та площі взаємодії розплаву з паровою фазою, було запропоновано отримувати зливки ніобію способом електронно-променевої плавки з проміжною ємністю.

Мета та задачі дослідження. Проведені дослідження ставили за мету отримання якісних зливків металічного ніобію високої чистоти шляхом електронно-променевої плавки з проміжною ємністю (ЕППЄ) з підвищеними техніко-економічними показниками процесу.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: відпрацювання техніки ЕППЄ ніобію; визначення технологічних режимів ЕППЄ ніобію, що забезпечують високі якості зливків та



Рис. 1. Електронно-променева установка УЕ-121

техніко-економічні показники процесу плавлення; дослідження якості отриманих зливків ніобію.

Матеріали, обладнання та методи досліджень. В якості витратної заготовки при проведенні дослідних плавки використовували електроди прямокутного перерізу 150×150 мм з алюмотермічного ніобію масою до 300 кг.

Дослідні плавки проводили на електронно-променевій установці УЕ-121 (рис. 1), обладнаною трьома електронно-променевими гарматами «Патон 300» потужністю 300 кВт кожна та технологічним оснащенням у вигляді прохідного кристалізатора діаметром 200 мм та проміжної ємності [19].

Установка УЕ-121 дозволяє виплавляти зливки діаметром від 100 до 400 мм і довжиною до 2200 мм. Процес плавки здійснювали у вакуумі $0,1 \dots 0,01$ Па, що створювало найбільш сприятливі умови для рафінування металу та унеможливило його забруднення газами атмосфери.

Для точного аналізу вмісту легуючих елементів в одержаних зливках ніобію використовували метод з оптичної емісійної спектрометрії індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-ОЕС) на ІСП-спектрометрі ICAP 6500 DUO виробництва фірми «Thermo Electron Corporation». Для визначення вмісту кисню, азоту та водню виготовляли зразки циліндричної форми діаметром 3 мм і довжиною 3 мм. Вміст визначали на приладах RO-316, TN-114 фірми «LECO» (США).

Слід зауважити, що при точному визначенні хімічного складу у межах декількох ppm необхідно ретельну увагу приділяти процедурі відбору зразків. Для дослідження хімічного складу зливків ніобію та оцінки їхньої гомогенності на верстаті відбираються проби у вигляді стружки за схемою, представленою на рис. 2.

Вміст елементів у зливках приймаються рівні середньоарифметичного значення результатів вимірювань шести зразків, узятих з бокової поверхні зливка в трьох місцях: верх, середина, низ. Причому з верхньої та нижньої частин зливка проби відбираються на відстані $30 \dots 50$ мм від його торців, щоб уникнути впливу нестационарних режимів плавки. Вага кожної проби має бути не менше $20 \dots 30$ г.

Відбір проб проводиться з бокової поверхні зливка при його механічній обробці наступним чином: проводиться попередня проточка на глибину $2 \dots 3$ мм, при цьому стружка відкидається. Проба відбирається при наступній проточці на глибину $3 \dots 7$ мм. Перегрівання стружки та застосування мастильно-охолодних рідин при відборі проб не допускається.

Для визначення вмісту кисню, азоту, водню зразки виготовляють циліндричної форми діаме-

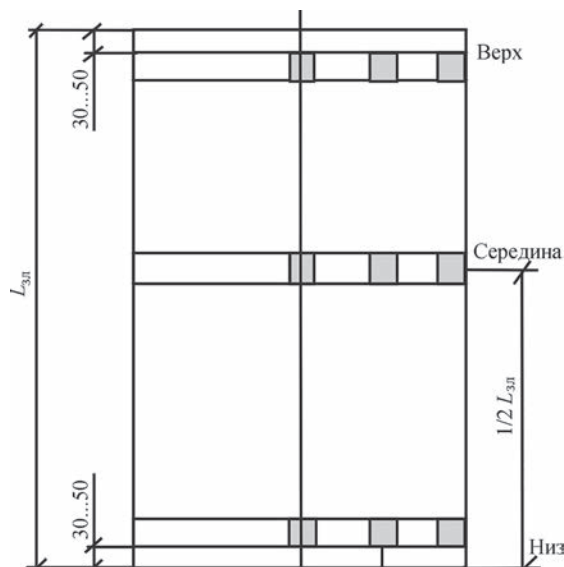


Рис. 2. Схема відбору проб для хімічного аналізу зливка ніобію тром та довжиною 3 мм з металу, що відбирають з кільця при знятті фаски з торців зливка.

Результати досліджень та їх обговорення. Технологія електронно-променевої плавки з проміжною ємністю дослідних зливків включала наступні етапи: визначення хімічного складу вихідної шихти; підготовка обладнання та технологічного оснащення до плавки; формування витратної заготовки; процес плавки; відбір проб для хімічного та газового аналізу виплавленого зливка; проведення хімічного та газового аналізу відібраних проб.

Перед проведенням дослідних плавки здійснювали очищення плити гармат, проміжної ємності, кристалізатора, піддону та променеводів електронних гармат від конденсату, пилу та бризок металу. При виплавці експериментальних зливків ніобію в якості витратної заготовки використовували електроди алюмотермічного ніобію масою до 300 кг.

Після завантаження витратної заготовки і розміщення затравки з переплавленого металу на піддон в кристалізаторі установку герметизували і вакуумували до досягнення залишкового тиску в камері плавки $0,06$ Па. При цьому допустиме значення натікання не перевищувало 30 лмкм/с.

Експериментальні плавки ніобію здійснювали з боковою подачею витратної заготовки безпосередньо в проміжну ємність, де відбувалося її плавлення та подальша витримка металу в рідкому стані. Після витримки металу в проміжній ємності метал зливали в кристалізатор.

Під час електронно-променевої плавки з проміжною ємністю ніобію поверхня ванни рідкого металу підтримується на оптимальній відстані ($20 \dots 25$ мм) від верхнього краю кристалізатора. Процес витягування зливка — напівбезперерв-

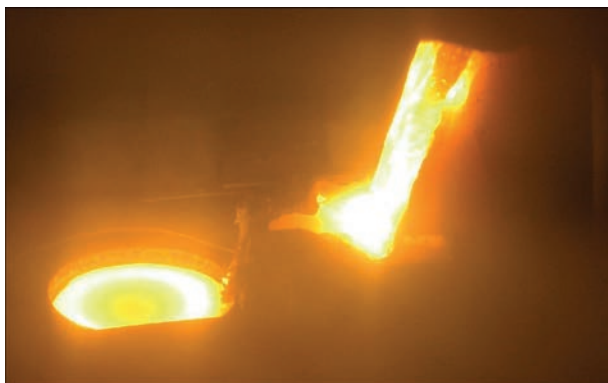


Рис. 3. Процес одержання зливка ніобію способом електронно-променевої плавки з проміжною ємністю

ний. Після підвищення рівня рідкого металу в кристалізаторі на 10...15 мм зливки починають поступово витягувати доки ванна рідкого металу не опуститься до початкового оптимального рівня. Потім відбувається заповнення кристалізатора новою порцією рідкого металу і витягування зливка повторюють. Плавлення витратної заготовки може здійснюватися як безперервно, так і періодично.

Двократний перепплав зливків ніобію способом електронно-променевої плавки з проміжною ємністю в електронно-променевій установці УЕ-121 проводили на наступних режимах: швидкість плавки — 60...70 кг/год; потужність нагріву в кристалізаторі — 110 кВт; потужність нагріву в проміжній ємності — 325 кВт. Процес плавлення шихтової заготовки проходив стабільно, розбризкування ніобію було відсутнє (рис. 3).

Невисока швидкість плавлення дозволяла витримувати розплав в проміжній ємності до повного протікання процесу рафінування ніобію від шкідливих домішок.

В кінці процесу для усунення виникнення дефектів усадкового характеру було проведено виведення усадкової раковини за режимом, наведеним на рис. 4.

В результаті проведення дослідних плавки отримані зливки діаметром 200 мм та довжиною до 1800 мм (рис. 5). Заготовки зливків ніобію використовуються для подальшого прокату на лист,

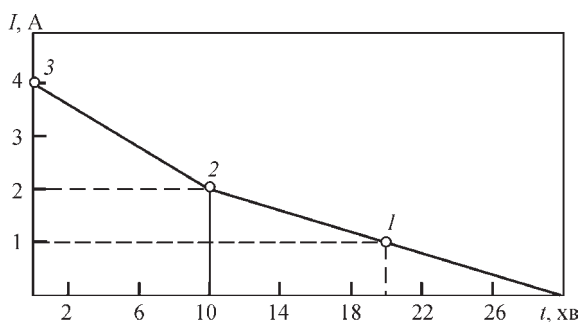


Рис. 4. Графік виведення усадкової раковини зливка діаметром 200 мм при звуженні: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 150

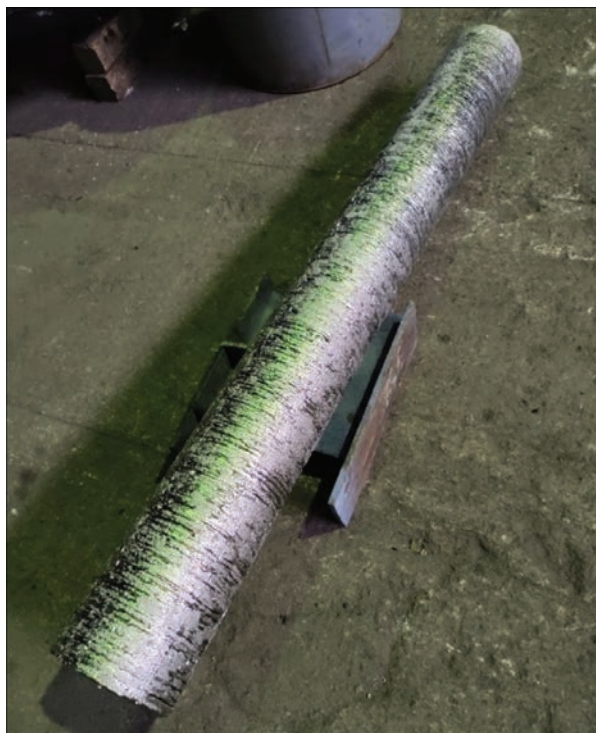


Рис. 5. Зливки ніобію електронно-променевої плавки

фольгу, дріт, тому велике значення має їх структура і відсутність усередині зливка та на його поверхні дефектів у вигляді порожнин, несучільностей, неметалевих включень. Одним із видів поверхневих дефектів зливків ніобію є кільцеві нерівності та напливи на боковій поверхні зливка (гофри), глибина яких не перевищує 1...2 мм.

Видалення цих дефектів поверхневого шару проводили за технологією електронно-променевого оплавлення поверхні зливків [20], яка полягає в нагріванні та розплавленні поверхневого шару зливка електронними променями вздовж його осі. При нагріванні зливка електронними променями на його поверхні утворюється рідка ванна металу. Шляхом сканування виявили, що довжина ванни рідкого металу для однієї гармати становила 0,3...0,4 м, тоді як її ширина не перевищувала 0,02 м. В процесі оплавлення зливки обертається навколо своєї осі і наведена на поверхні зливка



Рис. 6. Зливки ніобію з фрагментом поверхні, оплавленої електронним променем

Хімічний склад сировини та ніобію, рафінованого подвійним електронно-променевим переплавом з проміжною ємністю, мас. %

Досліджуваний матеріал	Al	Si	Hf	Ta	Zr	Fe	Ni	Ti	C	O	N	H
Вхідна витратна заготовка	3,044	0,079	0,130	0,007	0,065	0,146	0,043	0,231	0,066	0,725	0,101	0,0072
Перший переплав	0,079	0,014	0,010	<0,001	0,042	0,079	0,006	0,170	0,0006	0,056	0,016	0,0003
Другий переплав	0,001	0,005	0,004	—»—	0,001	0,003	0,002	0,041	<0,0005	0,012	0,010	0,0001

ванна рідкого металу переміщується по всій його боковій поверхні.

Після оплавлення поверхні зливків ніобію рівна, без видимих дефектів, шорсткість поверхні знаходиться в межах Rz20...Rz80 при хвилястості рельєфу поверхні рівній 0,2...0,6 мм відповідно (рис. 6).

Якість зливків ніобію характеризується вмістом шкідливих домішок, а також однорідністю їх розподілу в об'ємі зливка. У ході експериментів контролювали зміну вмісту в металі зливків домішок алюмінію, азоту, вольфраму, водню, кисню, кремнію та ін. (таблиця).

Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що серед домішок впровадження з ніобію найбільш погано видаляється азот, який лімітує процес рафінування. Залізо та вуглець у процесі ЕПП видаляються добре, кремній та кисень — дещо гірше. Слід зазначити, що у будь-якій точці зливка вміст цих домішок не перевищує вимог стандартів (ГОСТ 16099–80). Отже, запропоновані режими двократного електронно-променевого переплаву з проміжною ємністю ніобію забезпечують досить однорідний розподіл домішкових елементів в об'ємі зливка.

Висновки

1. Встановлено, що серед домішок впровадження з ніобію під час електронно-променевої плавки з проміжною ємністю найбільш погано видаляється азот, який лімітує процес рафінування.

2. Показано, що запропоновані режими двократного електронно-променевого переплаву ніобію з проміжною ємністю забезпечують досить однорідний розподіл домішкових елементів в об'ємі зливка, а їх вміст при цьому не перевищує величини, визначені вимогами стандарту.

3. Показано, що застосування технології електронно-променевого оплавлення поверхні зливків забезпечує видалення дефектів поверхневого шару зливків ніобію, при цьому шорсткість поверхні знаходиться в межах Rz20...Rz80 при хвилястості рельєфу поверхні на рівні 0,2...0,6 мм відповідно.

Список літератури/References

1. Inshewat, Yazan (2020) *ECM and EDM of tantalum and niobium alloys for use in the space industry*. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11005.59366>
2. Hebda, John (2001) Niobium alloys and high temperature applications. *Niobium Science & Technology: Proc. of Inter. Sym. Niobium, Orlando, Florida, USA*.
3. Paul Aimone, Mei Yang (2018) Niobium alloys for the chemical process industry. *Inter. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, **71**, 335–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.036>
4. Ciovati, Gianluigi, Dhakal, Pashupati, Kneisel, P., Myneeni, Ganapati (2015) Summary of performance of superconducting radio-frequency cavities built from CBMM niobium ingots. *AIP Conf. Proc.*, **1687**, 030001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4935322>
5. Patel, D., Kim, SH., Qiu, W. et al. (2019) Niobium-titanium (Nb–Ti) superconducting joints for persistent-mode operation. *Sci.*, **9**, 14287. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50549-7>
6. Banno, N., Kobayashi, K., Uchida, A. et al. (2021) High-temperature-tolerable superconducting Nb-alloy and its application to Pb- and Cd-free superconducting joints between NbTi and Nb₃Sn wires. *J. Mater. Sci.*, **56**, 20197–20207. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06585-8>
7. Om Pal Singh, Umasankari K. (2021) Chapter 12: Nuclear reactors of the future. Ed. by P. Mohanakrishnan. *Physics of Nuclear Reactors*. Academic Press, 695–746. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822441-0.00006-6>
8. Nikulina, A.V. (2003) Zirconium-niobium alloys for core elements of pressurized water reactors. *Metal Sci. and Heat Treatment*, **45**, 287–292. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1027388503837>
9. Pink, Erwin, Eck, Ralf. (2006) *Refractory metals and their alloys*. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0088>
10. Lance L. Snead, David T. Hoelzer, Michael Rieth, Andre A.N. Nemith (2019) Chapter 13: Refractory Alloys: Vanadium, niobium, molybdenum, tungsten. Eds by G. Robert Odette, Steven J. Zinkle. *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*. Elsevier, 585–640. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00013-7>
11. Zelikman, A.N., Korshunov, B.G. (1991) *Metallurgy of rare metals*. Moscow, Metallurgy.
12. Zinoviev, V.E. (1984) Kinetic properties of metals at high temperatures: Refer. book. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
13. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997) *Vanadium, niobium and tantalum. Chemistry of the elements*. Second Edition. Butterworth-Heinemann, 976–1001. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50028-6>
14. Juneja, J.M. (2005) Preparation of niobium-aluminium alloys by aluminothermic reduction of Nb₂O₅. *High Temperature Materials and Processes*, **24**(1), 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1515/HTMP.2005.24.1.1>

15. Mitchell, A., Wang, T. (2000) Electron beam melting. Technology review. *Proc. of Conf. on Electron Beam Melting and Refining — State of the Art 2000. Millennium Conf., Englewood, September 23–25, 2000, N.-J.* Bakish Materials Corporation, 2–11.

16. Nakajima, T., Morimoto, Y., Takaki, S., Abiko, K. (1998) Preparation of ultra-pure Ti–Al alloys. *Phys. Status Solidi. A*, 2, 411–418.

17. Paton, B.E., Trigub, M.P., Akhonin, S.V. (2008) Electron beam melting of refractory and highly reactive metals. Kyiv, Naukova Dumka [in Ukrainian].

18. Akhonin, S.V., Berezos, V.O., Pikulin, O.M. et al. (2022) Producing high-temperature titanium alloys of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system by electron beam melting. *The Paton Welding J.*, 7, 39–45. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2022.07.07>

19. Trigub, N.P., Zhuk, G.V., Kalinyuk, A.N. et al. (2003) Electron beam installation UE-121. *Advances in Electrometallurgy*, 2, 15–17.

20. Trigub, N.P., Zhuk, G.V., Pikulin, A.N. et al. (2003) Electron beam installation UE-185 for fusion of surface layer of ingots. *Ibid.*, 3, 10–12.

NIOBIUM REFINING BY THE METHOD OF COLD-HEARTH ELECTRON BEAM MELTING

S.V. Akhonin, V.O. Beresos, O.M. Pikulin, O.O. Kotenko, Yu.T. Ishchuk

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

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

The technology of cold-hearth electron beam melting was used to perform a package of research work to produce quality ingots of high-purity metallic niobium with improved technical and economic parameters of the process. Proceeding from the results of the performed work, it was established that of all the interstitial impurities nitrogen is removed the worst from niobium during cold-hearth electron beam melting. This is the impurity which limits the refining process. Experimental data, obtained during operation, showed that the proposed modes of cold-hearth double electron beam remelting of niobium ensure rather uniform distribution of impurity elements in the ingot volume, whereas their content does not exceed the values specified by the standard requirements. It is found that application of the technology of electron beam melting of the ingot surface ensures removal of defects from the surface layer of niobium ingots, surface roughness being in the range of Rz20...Rz80 at surface relief waviness equal to 0.2...0.6 mm, respectively. Ref. 20, Tabl. 1, Fig. 6.

Key words: niobium; electron beam melting; cold hearth; ingot; chemical composition

Надійшла до редакції 26.09.2022

ПЕРЕДПЛАТА 2023

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.			
	місяць	квартал	півроку	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 12 випусків на рік. ISSN 0005-111X. Передплатний індекс 70031.	280	840	1680	3360
«Сучасна електрометалургія», видається з 1985 р., 4 випуски на рік. ISSN 2415-8445. Передплатний індекс 70693.	–	280	560	1120
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 0235-3474. Передплатний індекс 74475.	–	280	560	1120
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 0957-798X. Передплатний індекс 21971.	560	1680	3360	6720

*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою бандероллю.

** Журнал «The Paton Welding Journal» містить статті, отримані від авторів з усього світу і вибірково переклади на англійську мову статей з журналів «Автоматичне зварювання», «Сучасна електрометалургія», «Технічна діагностика та неруйнівний контроль».

Передплату на журнали можна оформити по каталогах передплатних агенцій «УКРПОШТА», «Преса», «Прес Центр», «АС Медіа» та у видавництві. Передплата через видавництво з любого місяця на любой термін, в т.ч. на попередні періоди та окремі статті, починаючи з першого року видання.

Передплата на електронну версію журналів.

Вартість передплати на електронну версію журналів дорівнює вартості передплати на друковану версію. Випуски журналу надсилаються електронною поштою у форматі pdf або для IP-адреси комп'ютера передплатника надається доступ до відповідних архівів журналу.

Передплата через сайт видавництва:

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/as/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/tdnk/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj/subscription>

На сайті видавництва у 2023 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2021 рр.

ВПЛИВ МІДІ НА ЖАРОСТІЙКІСТЬ ТОНКИХ ФОЛЬГ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr–Fe–Co–Ni–Cu, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

А.І. Устінов, С.О. Демченков, Т.В. Мельниченко, О.Ю. Клепко

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

Досліджено жаростійкість тонколистових матеріалів на основі системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu в залежності від вмісту міді в сплаві. Показано, що вміст міді у складі високоентропійних сплавів суттєво позначається на жаростійкості матеріалу. У випадку фольг сплаву CrFeCoNiCu наростання питомої маси при температурі 900 °C відбувається у 8 разів інтенсивніше, ніж у фольгах CrFeCoNi, внаслідок активізації дифузії атомів міді, її виходу на поверхню фольги і формування окалини на основі оксидів CuO та NiO зі значною кількістю дефектів в структурі. Фольги сплаву CrFeCoNi характеризуються більш високими показниками жаростійкості завдяки формуванню на поверхні окалини на основі оксиду Cr₂O₃ з меншою дефектністю та більшою суцільністю. Середня швидкість приросту маси зразка сплаву CrFeCoNi становить близько 0,041 мг/(см²·год). Бібліогр. 16, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: високоентропійні сплави; електронно-променеве осадження; зливки; тонкі фольги; жаростійкість; мікроструктура

Вступ. Тонколистові матеріали необхідні для створення на їх основі конструкцій з низькою питомою вагою. Серед них особлива увага приділяється теплозахисним тришаровим стільниковим панелям, які розглядаються як ефективний спосіб захисту конструкційних елементів аерокосмічної техніки від розігріву при їх взаємодії з атмосферою на високих швидкостях. Враховуючи це, тонколистові матеріали для їх виготовлення повинні мати комплекс властивостей, таких як жаростійкість, міцність та низька питома вага. Традиційно в якості таких матеріалів розглядають сплави на основі системи Ti–Al [1], Ni–Cr [2] та інші, з яких тонкі фольги отримують, зазвичай, шляхом прокатки об'ємних литих заготовок або формують методами порошкової металургії. Проте такий підхід значно ускладнює технологію отримання тонколистових матеріалів та робить його енергетично неефективним. В зв'язку з цим отримання тонкої фольги з необхідним комплексом властивостей і методів її з'єднання залишаються актуальними до теперішнього часу.

В останні роки значна увага приділяється так званим високоентропійним сплавам (ВЕС) [3], які характеризуються високими міцністю і термостабільністю, зносостійкістю та корозійною стійкістю, а також гідрофобністю і здатністю до зварювання [4–6]. Завдяки таким особливостям ВЕС розглядаються як перспективні матеріали для створення функціональних покриттів, фольг

та інших компонентів для авіації та автомобілебудування [7, 8]. На сьогодні тонкі плівки і покриття ВЕС отримують методами магнетронного напилення [9], катодно-вакуумно-дугового осадження з парової фази [10], термічного напилення [11] та лазерного наплавлення [12]. У той же час ці методи характеризуються відносно невеликою продуктивністю виробництва.

У попередніх роботах [13–16] авторами на прикладі ВЕС CrFeCoNiCu було показано, що метод високошвидкісного електронно-променевого осадження дозволяє отримувати вакуумні фольги із досить широким діапазоном мікромеханічних характеристик, високими демпфуючими властивостями та хорошою здатністю до зварювання. Поєднання таких властивостей в отримуваних фольгах дозволяє розглядати такі матеріали як перспективні для виготовлення елементів конструкції теплозахисних стільникових панелей. Разом з тим практичне застосування таких теплозахисних панелей передбачає можливість їх використання протягом тривалого часу в умовах підвищених температур. Зважаючи на це, в даній роботі було досліджено жаростійкість фольг ВЕС систем Cr–Fe–Co–Ni–Cu та Cr–Fe–Co–Ni, виготовлених методом електронно-променевого осадження.

Експериментальна частина. Фольги сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu з різним вмістом міді отримували шляхом електронно-променевого випаровування відповідного зливка-мішені з на-

А.І. Устінов — <https://orcid.org/0000-0002-8855-3499>, С.О. Демченков — <https://orcid.org/0000-0002-2412-4214>,
Т.В. Мельниченко — <https://orcid.org/0000-0002-1460-5532>, О.Ю. Клепко — <https://orcid.org/0000-0003-2014-1938>

ступним осадженням парової фази на підкладку з нержавіючої сталі (AISI 302), нагрітої до заданої температури. Фольги товщиною 40...100 мкм осаджували зі швидкістю приблизно 100 нм/с при температурах підкладки в діапазоні 550...750 °C. Для забезпечення відділення фольги від підкладки на неї попередньо осаджували тонкий шар CaF_2 . Вихідні зливки-мішені діаметром 50 мм були виплавлені в індукційній печі.

Мікроструктурні дослідження фольг та їх локальний хімічний аналіз проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу (CEM) CamScan4, оснащеного мікроаналізатором ENERGY 200. Загальна товщина фольги була оцінена за її поперечним перерізом на зображеннях CEM. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-4М (Cu-K α -випромінювання) використовували для проведення фазового аналізу.

Жаростійкість виготовлених фольг досліджували за зміною питомої маси зразків в процесі відпалу при температурі 900 °C в електропечі шахтного типу СШОЛ-2,4/12,5 в середовищі атмосферного повітря.

Результати експериментів та їх обговорення. Попередніми дослідженнями було показано, що фольги сплаву CrFeCoNiCu характеризуються поєднанням достатньо високих значень мікротвердості та пластичності, а також демпфуючою здатністю на рівні високодемпфуючих матеріалів [15, 16].

При дослідженні жаростійкості фольг CrFeCoNiCu встановлено (рис. 1, крива 1), що протягом перших 6-ти годин термообробки при температурі 900 °C відбувається інтенсивне наростання питомої маси, досягаючи значень близько 8 мг/см². Подальша витримка протягом 30-ти годин не призводить до суттєвого приросту маси зразка фольги.

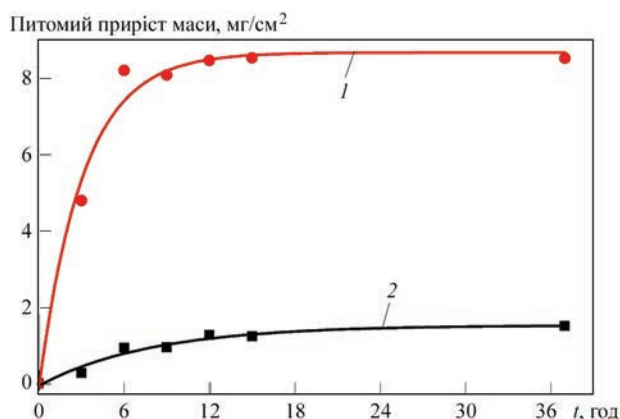


Рис. 1. Кінетика окислення фольги сплавів CrFeCoNiCu (крива 1) і CrFeCoNi (крива 2) при температурі 900 °C в середовищі атмосферного повітря

Відповідно до результатів скануючої електронної мікроскопії у вихідному стані фольга CrFeCoNiCu має товщину близько 60 мкм і характеризується достатньо бездефектною структурою та рівномірним розподілом компонент по товщині (рис. 2, а). Усереднений по товщині фольги хімічний склад наведено в табл. 1. У вихідному стані структура фольги складається з двох ГЦК-фаз: одна з них збагачена міддю, а інша збіднена по міді (рис. 2, б) [16]. Варто відмітити, що двофазний склад є характерним для фольг ВЕС даної системи, осаджених при температурі підкладки вище за 750 °C, проте хімічний склад фаз для ВЕС, отриманих з парової фази та металургійним шляхом, дещо відрізняється: в литих сплавах вміст міді в збагаченій міддю фазі становить більше 80 мас. %, тоді як в вакуумних фольгах її вміст не перевищує 40 мас. % [15, 16]. За даними електронної мікроскопії після витримки фольги CrFeCoNiCu в печі при температурі 900 °C в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин загальна товщина фольги збільшується до 90...95 мкм, а на поверхнях фольги формується шарувата окалина завтовшки 15...20 мкм зі значною кількістю дефектів типу пор, розшарування, тріщин (рис. 2, в). Хімічний аналіз різних ділянок окалини (рис. 2, г, табл. 1) виявив, що поверхневі шари окалини представлені оксидами на основі заліза, тоді як більш глибокі шари окалини є комплексним оксидом, до складу якого входять всі компоненти фольги з переважаючим вмістом міді. Подібний хімічний склад мають і поверхневі шари фольги, що свідчить про низьку здатність сформованої окалини перешкоджати проникненню атомів кисню вглиб матеріалу фольги. Подальший відпал зразків фольги сплаву CrFeCoNiCu при температурі 900 °C протягом наступних 30-ти годин веде до «випотівання» міді на зовнішні поверхні фольги, суттєвого зростання розміру зерен і формування прошарків на основі оксидів міді та значної кількості пор розміром 5...8 мкм (рис. 2, д).

Також можна помітити, що на поверхні окалини присутні оксиди на основі нікелю, які мають рихлу пористу структуру та вкрай низьку суцільність (рис. 2, д). Відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу окалина на поверхні фольги складається з оксиду міді (CuO) та оксиду нікелю (NiO) (рис. 2, е). Відмічається подальше «розбухання» фольги в процесі високотемпературного окислення (товщина збільшується до 100...115 мкм) та формування шаруватої структури в фользі, що складається з прошарків фази CrFeCoNiCu зі зниженим вмістом міді, розділених прошарками фази на основі міді (рис. 2, д). Окрім того встановлено,

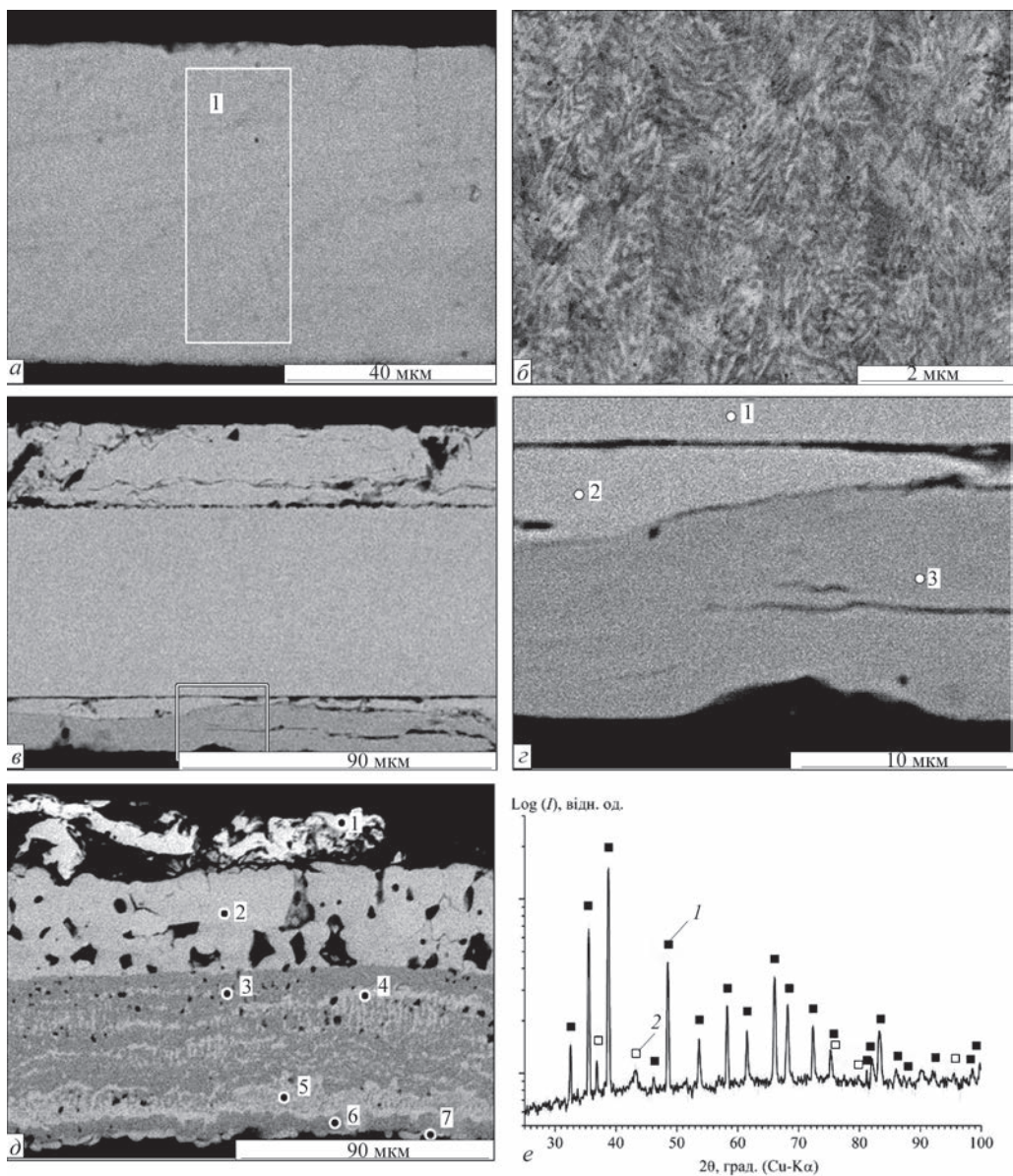


Рис. 2. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу фольги сплаву CrFeCoNiCu у вихідному стані (а, б), після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин (в, г) та 37-ми годин (д); дифрактограма, отримана з поверхні фольги після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 37-ми годин (е): 1 — CuO; 2 — NiO. Цифрами вказані ділянки, з яких робився локальний хімічний аналіз (табл. 1)

Таблиця 1. Хімічний склад (мас. %) ділянок фольги CrFeCoNiCu у вихідному стані і після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря (рис. 2)

Стан фольги	Ділянка	O	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Вихідний (рис. 2, а)	1	—	14,12	20,38	23,05	22,53	19,92
	2	—	—	—	—	—	—
Після 6-ти годин відпалу (рис. 2, в)	1	1,14	11,85	16,01	17,17	17,60	36,22
	2	1,44	8,97	16,87	17,11	18,34	37,26
	3	0,85	0,37	98,78	—	—	—
Після 37-ми годин відпалу (рис. 2, д)	1	1,97	—	0,63	—	97,41	—
	2	19,57	—	0,46	2,39	2,31	75,27
	3	25,44	11,36	18,79	15,7	15,63	13,08
	4	25,99	14,56	18,24	16,37	12,80	12,03
	5	22,76	11,08	11,54	18,08	20,00	16,54
	6	26,10	23,68	18,61	17,49	8,91	5,20
	7	14,43	0,58	1,83	1,83	1,20	80,13

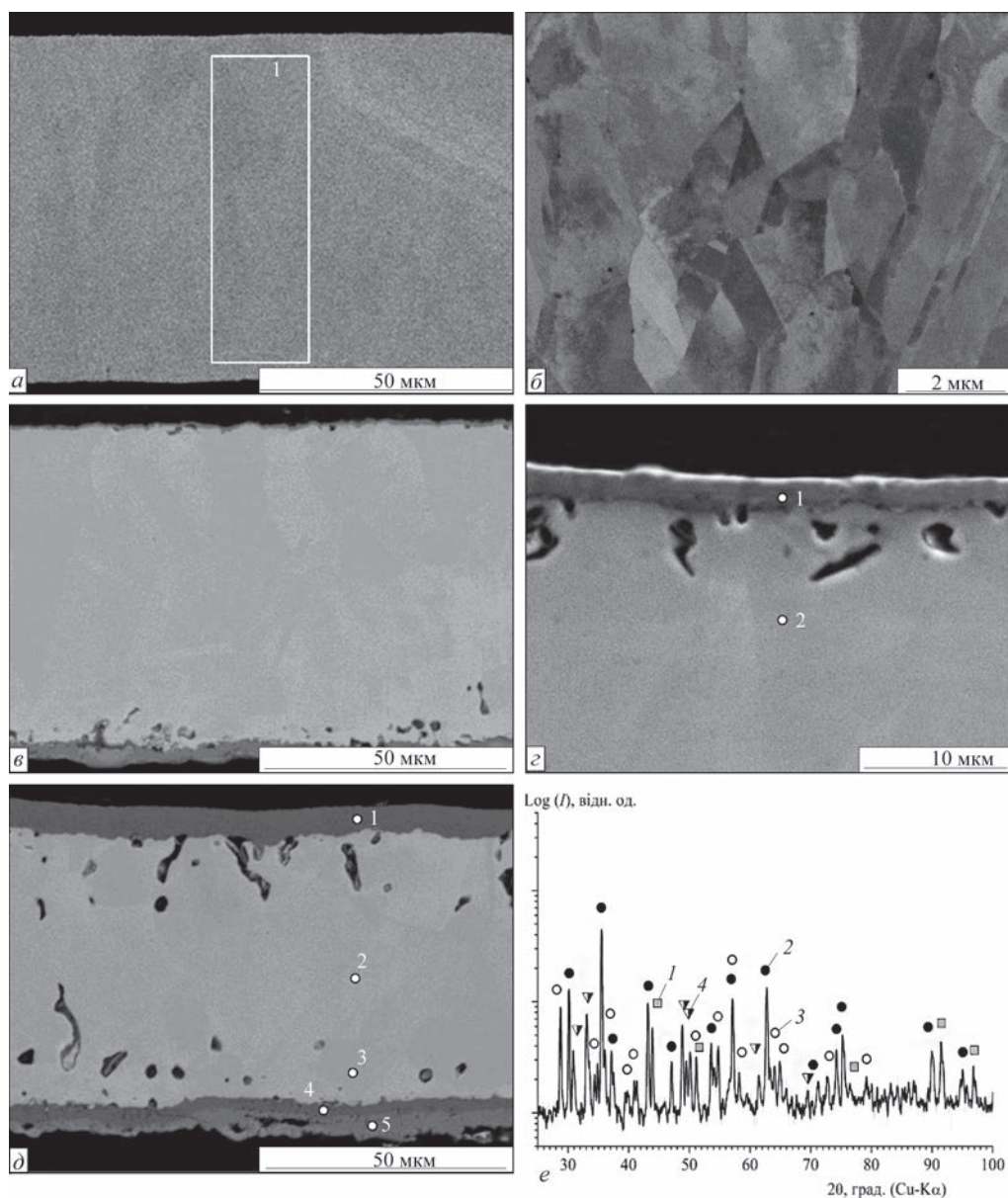


Рис. 3. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу фольги сплаву CrFeCoNi у вихідному стані (а, б), після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин (в, г) та 37-ми годин (д); дифрактограма, отримана з поверхні фольги після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 37-ми годин (е): 1 — ГЦК (CrFeCoNi); 2 — Fe_3O_4 ; 3 — Cr_2O_3 ; 4 — $(\text{FeCoNi})\text{O}$. Цифрами вказані ділянки, з яких робився локальний хімічний аналіз (табл. 2)

що кисень присутній в значній кількості не тільки в поверхневих шарах, а і по всій товщині фольги.

Можна припустити, що на початкових стадіях термообробки відбувається зміна початкового хімічного складу фаз: зі збагаченої міддю фази витісняються атоми інших елементів, в першу чергу, нерозчинних з нею в твердій фазі, таких як залізо і хром. Внаслідок цього атоми заліза виходять на поверхню і формують окалину, що призводить до досить інтенсивного нарощування питомої маси зразка і збільшення його загальної товщини (рис. 2, в). Оскільки ця окалина є нестійкою і характеризується рихлою структурою, то при подальшій термообробці вона руйнується (від-

шарується). Цим можна пояснити зменшення інтенсивності приросту питомої ваги зразка. Паралельно в даних умовах значно активізується дифузія атомів міді, відбувається коалесценція зерен фази, збагаченою міддю, і її подальша рафінація, внаслідок чого вміст міді досягає 93 мас. %.

Таким чином, структурні зміни, що відбуваються в фольгах CrFeCoNiCu за 37 годин перебування при температурі 900 °С в середовищі повітря, призводять, фактично, до деструкції матеріалу, суттєво обмежуючи потенційний ресурс високотемпературного використання даного ВЕС. Аналіз отриманих результатів свідчить, що відносно низькі показники жаростійкості сплавів

Таблиця 2. Хімічний склад (мас. %) ділянок фольги CrFeCoNi у вихідному стані і після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря (рис. 3)

Стант фольги	Ділянка	O	Cr	Fe	Co	Ni
Вихідний (рис. 3, а)	1	–	20,49	24,73	18,80	35,99
Після 3-х годин відпалу (рис. 3, в)	1	33,82	58,25	3,01	1,27	3,65
	2	–	20,43	25,35	19,62	34,60
Після 37-ми годин відпалу (рис. 3, д)	1	33,23	13,37	27,61	11,23	14,56
	2	–	17,05	25,05	20,47	37,43
	3	–	14,87	23,21	20,92	41,00
	4	34,77	62,08	1,70	0,57	0,89
	5	30,38	13,75	32,07	11,83	11,96

системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu можуть бути пов’язані, головним чином, із вмістом міді в складі фольги. Для перевірки даного припущення в ідентичних умовах проводили випробування на жаростійкість фольг ВЕС системи Cr–Fe–Co–Ni. Дослідження виконували на фользі завтовшки 67 мкм, СЕМ зображення поперечного перерізу мікроструктури фольги до термообробки наведено на рис. 3, а, б, хімічний склад приведено в табл. 2. Встановлено, що в перші 6 годин відпалу наростання питомої маси фольг CrFeCoNi відбувалося майже у 8 разів повільніше порівняно з фольгами сплавів CrFeCoNiCu (рис. 1, крива 2). При подальшій витримці фольг сплавів CrFeCoNi при температурі 900 °С наростання питомої маси зразків суттєво сповільнювалося. Максимальне значення приросту питомої маси для фольг сплавів CrFeCoNi, після випробувань на жаростійкість було на рівні 1,5 мг/см².

СЕМ дослідженнями встановлено, що після 6-ти годин термообробки на поверхнях фольги формується окалина завтовшки 3...7 мкм з високим ступенем суцільності та низькою дефектністю структури (рис. 3, в, г). Хімічний аналіз окалини виявив, що вона представлена оксидом на основі хрому з незначним вмістом інших компонент фольги (табл. 2). В поверхневих шарах фольги присутність кисню не встановлено, однак спостерігаються пори розміром до 5 мкм, що формуються по границям зерен сплаву. Після 37-ми годин відпалу при температурі 900 °С в середовищі повітря товщина окалини на зовнішніх поверхнях фольги сплаву CrFeCoNi зростає до 10 мкм. При цьому встановлено, що окалина має шарувату структуру з незначною кількістю дефектів: зовнішній шар представлений оксидом на основі заліза, а внутрішній — на основі хрому (рис. 3, д, табл. 2).

За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено (рис. 3, е), що окалина сформована на основі оксидів хрому Cr₂O₃ та заліза Fe₃O₄. Також на дифрактограмі присутні піки від комплек-

сного оксиду (FeCoNi)O. Кисню в масиві фольги і поверхневих ділянках не виявлено. Окрім того помітне значне зростання кількості та розміру міжкристалітних пор в приповерхневих шарах фольги, яке є наслідком дії ефекту Френкеля. Розбухання фольги практично відсутнє, загальна товщина фольги дещо зросла і становила 70...72 мкм. В цілому отримані результати свідчать, що така термообробка не вплинула суттєвим чином на мікроструктуру та фазовий склад матеріалу фольги, а наявність кисню виявлена лише в поверхневих шарах в складі утвореного оксиду.

Отже, встановлено, що вміст міді у складі високоентропійних сплавів негативно позначається на жаростійкості матеріалу внаслідок формування окалини на основі оксидів міді та нікелю з великою кількістю дефектів та малим ступенем суцільності. Відсутність міді у складі ВЕС сприяє зниженню швидкості високотемпературного окислення при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря більш ніж у 8 разів.

Висновки

При випробуванні на жаростійкість при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря наростання питомої маси фольги сплаву CrFeCoNiCu відбувається у 8 разів інтенсивніше, ніж у фольгах CrFeCoNi. Більш інтенсивне високотемпературне окислення фольги CrFeCoNiCu пов’язане зі значною активізацією дифузії атомів міді, їх виходом на поверхню фольги і формуванням окалини з низькою суцільністю на основі оксидів CuO та NiO зі значною кількістю дефектів в структурі. Фольги сплаву CrFeCoNi характеризуються більш високими показниками жаростійкості завдяки формуванню на поверхні окалини на основі оксиду Cr₂O₃ з меншою дефектністю та більшою суцільністю.

Список літератури/References

1. Ivanov, I.I., Yasinsky, K.K. (1996) Efficiency of application of heat-resistant alloys based on Ti₃Al and TiAl intermetallics for operation at 600–800 °C temperatures in aerospace en-

- gineering. *Tekhnologiya Lyogkikh Splavov*, **3**, 7–12 [in Russian].
2. Frolov, G.A., Sontsev, V.P., Tikhij, V.G., Gusarova, I.A. (2011) Advanced materials for multilayer thermal protection structures of reusable space vehicles. *Space engineering. Rocket arming*. Dnepropetrovsk, 133–145 [in Russian].
 3. Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S. (2014) Chapter 2. High-entropy alloys: Basic concepts. High entropy alloys. *Butterworth-Heinemann*, 13–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800251-3.00002-X>
 4. Tong, C.J., Chen, M.R., Chen, S.K. et al. (2005) Mechanical performance of the Al₃CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A*, **36**, 1263–1271. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
 5. Chuang, M.H., Tsai, M.H., Wang, W.R. et al. (2011) Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}y high-entropy alloys. *Acta Materialia*, **59**, 6308–6317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>.
 6. Wu, Z., David, S.A., Feng, Z., Bei, H. (2016) Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy. *Scripta Materialia*, **124**, 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.046>
 7. Dafang, W., Liming, Z., Bing, P. et al. (2016) Thermal protection performance of metallic honeycomb core panel structures in non-steady thermal environments. *Experimental Heat Transfer*, **29**(1), 53–77. DOI: <https://doi.org/10.1080/08916152.2014.940433>
 8. Gusarova, I.A., Parko, M., Potapov, A.M. et al. (2016) Evaluation of high temperature resistance of three-layer honeycomb panel produced from YuIPM-1200 alloy by vacuum diffusion welding. *The Paton Welding J.*, **12**, 31–35. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj.2016.12.05>
 9. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.070>
 10. 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. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063785012070127>
 11. Huang, P.K., Yeh, J.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. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
 12. Zhang, H., Pan, Y., He, Y. et al. (2010) Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl₃ high entropy alloy coating by laser cladding. *Advanced Materials Research*, **97**(101), 1408–1411. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.97-101.1408>
 13. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A., Melnichenko, T.V. (2019) Producing of thick vacuum condensates of high-entropic alloys CrFeCoNiCu and AlCrFeCoNiCu by the method of electron beam deposition. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 13–21 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.02.03>
 14. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A. et al. (2020) Formation of thin foils of high-entropy CrFeCoNiCu alloys by EB-PVD process. *Surf. and Coat. Technol.*, **403**, 126440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126440>
 15. Ustinov, A.I., Skorodzievskii, V.S., Demchenkov, S.A. et al. (2020) Effect of the structure of vacuum condensates of high entropy alloys of Cr–Fe–Co–Ni–Cu system on their mechanical properties. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 16–22 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.04.03>
 16. Ustinov, A.I., Demchenkov, S.A., Melnychenko, T.V. et al. (2021) Effect of structure of high entropy alloys CrFeCoNiCu produced by EB PVD on their strength and dissipative properties. *J. of Alloys and Compounds*, **887**, 161408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161408>

THE INFLUENCE OF COPPER ON THE HEAT RESISTANCE OF THIN FOILS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS OF THE Cr–Fe–Co–Ni–Cu SYSTEM OBTAINED BY THE ELECTRON BEAM DEPOSITION METHOD

A.I. Ustinov, S.O. Demchenkov, T.V. Melnychenko, O.Yu. Klepko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

High-entropy alloys are characterized by a complex of mechanical properties, which allows them to be considered promising structural materials. Given that the phase composition of high-entropy alloys remains stable with increasing temperature, it is assumed that they can be used to manufacture structural elements of aerospace equipment operated at elevated temperatures. Electron beam technology makes it possible to obtain thin-sheet material based on these alloys, which greatly simplifies the technology of manufacturing thin-walled elements, such as light heat-shielding honeycomb panels for thermal protection of aircraft. In this regard, the paper investigated the heat resistance of thin-sheet materials based on the Cr–Fe–Co–Ni–Cu system, depending on the copper content in the alloy. It is shown that the content of copper in the composition of high-entropy alloys significantly affects the heat resistance of the material: in the case of CrFeCoNiCu alloy foils, the increase in specific mass at a temperature of 900 °C occurs 8 times more intensively than in CrFeCoNi foils, due to the activation of the diffusion of copper atoms, its release to the surface of the foil and scale formation based on CuO and NiO oxides with a significant number of defects in the structure. CrFeCoNi alloy foils are characterized by higher heat resistance due to the formation of scale on the surface based on Cr₂O₃ oxide with fewer defects and greater integrity. The average mass growth rate of the CrFeCoNi alloy sample is about 0.041 mg/(cm²·h). Ref. 16, Tabl. 2, Fig. 3.

Key words: high-entropy alloys; electron beam deposition; ingot; thin foils; heat resistance; microstructure

Надійшла до редакції 15.07.2022

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ПОЗДОВЖНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЗЛИВКІВ ЕШП

В.Б. Порохонько, І.В. Протоковілов, Д.А. Петров

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

Досліджено вплив постійного і імпульсного поздовжнього магнітних полів індукцією $B = 0,16 \dots 0,30$ Тл на якість зовнішніх поверхонь титанових зливок діаметром 85 мм, отриманих способом ЕШП. Показано, що поряд із позитивними ефектами дії магнітного поля, виражених у збільшенні продуктивності процесу ЕШП, підвищенні хімічної однорідності зливок, подрібненні їх кристалічної структури, застосування магнітних полів призводить до погіршення якості формування бокової поверхні зливок. При цьому, ступінь погіршення поверхні залежить від індукції магнітного поля і тривалості імпульсів його дії. Встановлено, що використання імпульсних магнітних полів в меншій мірі призводить до погіршення поверхонь зливок, ніж використання постійних магнітних полів. Описано механізми, які негативно впливають на якість формування поверхні зливка під дією поздовжнього магнітного поля. Вони полягають у винесенні і твердінні електродних крапель біля стінок кристалізатора та періодичній зміні товщини гарнісажної кірки внаслідок вібрації розплавів шлакової та металеві ванн. Бібліогр. 8, рис. 5.

Ключові слова: електрошлаковий переплав; поздовжнє магнітне поле; імпульсне поле; зливки; поверхня; титан

Вступ. Зовнішні магнітні поля є ефективним інструментом керування тепломасопереносом та кристалізацією металу при ЕШП [1–6]. Перевага їх використання полягає у можливості безконтактного силового впливу на розплави шлакової та металеві ванн для досягнення тих чи інших металургійних ефектів. Зокрема, у роботах [3–6] була показана можливість подрібнення кристалічної структури та підвищення хімічної і фізичної однорідності зливок ЕШП із застосуванням зовнішніх магнітних полів. Встановлено, що під дією імпульсного поздовжнього магнітного поля в металургійному розплаві утворюються електровихрові течії і вібрації, які забезпечують інтенсивне перемішування рідкого металу, інтенсифікують процеси плавлення витратного електрода, сприяють подрібненню кристалітів, що формуються в двофазній зоні, і утворенню нових центрів кристалізації. Це призводить до низки позитивних ефектів, виражених у підвищенні хімічної однорідності зливок, подрібненні їх кристалічної структури та збільшенні продуктивності процесу ЕШП. Через це застосування магнітних полів при ЕШП дозволило отримати зливки титанових сплавів, літа структура яких наближається до структури деформованого металу.

Також було встановлено, що дія зовнішніх магнітних полів може призводити до погіршення якості формування бокової поверхні зливок.

На рис. 1 наведено зовнішній вигляд титанового зливка діаметром 65 мм, нижня частина якого виплавлена без використання магнітного поля, а верхня — з використанням постійного поздовжнього магнітного поля індукцією 0,25 Тл. На фото

чітко видно границю цього розмежування. Зокрема, нижня частина зливка, отримана без накладення магнітного поля, характеризується відмінною якістю формування поверхні. Проте поверхня зливка, отримана із використанням магнітного поля, характеризується наявністю значних раковин, шлакових включень та гофр. Цілком очевидно, що подальше використання зливок з такою поверхнею потребує їх механічної обробки з великою кількістю відходів.



Рис. 1. Титановий зливки діаметром 65 мм, виплавлений без (1) та з використанням (2) поздовжнього магнітного поля індукцією 0,25 Тл

В.Б. Порохонько — <https://orcid.org/0000-0002-6490-7221>, І.В. Протоковілов — <https://orcid.org/0000-0002-5926-4049>, Д.А. Петров — <https://orcid.org/0000-0003-2937-9299>



Рис. 2. Зовнішній вигляд титанових зливків, виплавлених ЕШП з використанням поздовжнього постійного магнітного поля різної індукції, Тл: *а* — 0,16; *б* — 0,24; *в* — 0,30

Мета цієї роботи — дослідження впливу поздовжніх постійних і імпульсних магнітних полів на формування поверхні зливків ЕШП та визначення механізмів, що призводять до погіршення якості поверхні.

Матеріали і методика досліджень. Експериментальні дослідження проводили при виплавці зливків технічного титану ВТ1-0 діаметром 85 мм із застосуванням різних параметрів поздовжнього магнітного поля.

На рис. 2 наведено зовнішній вигляд зливків, виплавлених в умовах дії постійного магнітного поля індукцією 0,16...0,30 Тл. Аналіз отриманих даних показує, що при інших рівних умовах якість поверхні погіршується зі збільшенням індукції магнітного поля. Якщо при 0,16 Тл поверхня зливка є задовільною (рис. 2, *а*), то при її збільшенні до 0,24...0,30 Тл на поверхні зливків утворюються дефекти у вигляді зашлакувань, раковин, гофр та ін. глибиною до 1,5...2,0 мм (рис. 2, *б*, *в*).

Подальші експерименти проводили в умовах дії імпульсного поздовжнього магнітного поля. Змінювали як індукцію магнітного поля (в межах $B = 0,16...0,24$ Тл), так і тривалість імпульсів та пауз його дії (в межах $t_{\text{імп}} = 0,3...21$ с, $t_{\text{п}} = 10...33$ с відповідно).

На рис. 3, *а–в* наведено зливки, отримані при однаковій індукції магнітного поля (0,24 Тл), але при різній тривалості імпульсів його дії $t_{\text{імп}} = 0,3...2,0$ с. При цьому тривалість пауз в усіх випадках дорівнювала $t_{\text{п}} = 10$ с.

Отримані результати показали, що при тривалості імпульсів магнітного поля $t_{\text{імп}} = 0,3$ с їх вплив на якість поверхні зливка практично непомітний (рис. 3, *а*). На поверхні зливка ледь видно сліди дії магнітного поля. Це говорить про те, що при такій малій тривалості імпульсів поля в металур-

гійній ванні не встигають сформуватися достатньо потужні гідродинамічні течії, які б впливали на якість поверхні зливка. Проте при збільшенні тривалості імпульсів до $t_{\text{імп}} = 1...2$ с на поверхнях зливків вже помітна гофристість, яка збільшується з ростом тривалості імпульсів магнітного поля (рис. 3, *б–в*). Загалом, при тривалості імпульсів до 1,5 с поверхню зливків можна вважати хорошою (рис. 3, *а–в*).

В наступних експериментах величину індукції магнітного поля зменшили до 0,22...0,16 Тл, а тривалість імпульсів і пауз магнітного поля збільшили до $t_{\text{імп}} = 11...21$ та $t_{\text{п}} = 21...33$ с відповідно (рис. 3, *д–ж*). В цьому випадку на поверхні зливків чітко помітні зони дії магнітного поля, що проявилися у вигляді поперечних смуг (гофр). Глибина таких гофр становила до 1...2 мм, а висота — 2...5 мм, причому зі збільшенням тривалості імпульсів магнітного поля глибина і протяжність цих зон збільшувалася (рис. 3, *е, ж*).

Слід підкреслити, що вплив імпульсного магнітного поля на формування поверхонь меншою індукцією ($B = 0,16$ Тл), але довшою тривалістю імпульсу ($t_{\text{імп}} = 21$ с) (рис. 3, *ж*) є вищий ніж при індукції $B = 0,24$ Тл та тривалості дії імпульсу $t_{\text{ім}} = 1$ с (рис. 3, *б*). Очевидно, поясненням такого явища можуть бути результати фізичного моделювання, в яких показано, що для формування в шлаковій ванні гідродинамічних течій максимальної інтенсивності тривалість імпульсу магнітного поля повинна перевищувати деяку величину, яка для зливків відповідних діаметрів (60...100 мм) становить біля 2,5 с [7, 8]. При меншій тривалості імпульсу інтенсивність течій буде меншою, і відповідно, вплив на формування поверхні теж буде меншим.

Таким чином, при застосуванні імпульсного магнітного поля на формування поверхні зливка



Рис. 3. Зовнішній вигляд титанових зливоків, виплавлених ЕШП з використанням поздовжнього імпульсного магнітного поля: *a* — $B = 0,24$ Тл, $t_{\text{имп}} = 0,3$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с; *б* — $B = 0,24$ Тл, $t_{\text{имп}} = 1,0$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с; *в* — $B = 0,24$ Тл, $t_{\text{имп}} = 1,5$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с; *г* — $B = 0,24$ Тл, $t_{\text{имп}} = 2,0$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с; *д* — $B = 0,22$ Тл, $t_{\text{имп}} = 11$ с, $t_{\text{п}} = 21$ с; *е* — $B = 0,16$ Тл, $t_{\text{имп}} = 11$ с, $t_{\text{п}} = 33$ с; *ж* — $B = 0,16$ Тл, $t_{\text{имп}} = 21$ с, $t_{\text{п}} = 33$ с

впливає не тільки величина індукції магнітного поля, а й тривалість імпульсів і пауз його дії.

Очевидно, що механізми впливу магнітного поля на формування поверхні зливоків ЕШП пов'язані з силовою дією, яку чинить магнітне поле на розплави шлаку і металу. Ця дія виникає внаслідок взаємодії поздовжнього магнітного поля з електричним струмом плавки. В результаті такої взаємодії в струмонесучих розплавах шлаку і металу формується об'ємна електромагнітна сила (сила Лоренца), яка призводить до руху або вібрації рідкого шлаку і металу.

Безпосередньо механізми погіршення якості формування поверхні зливка можуть бути пов'язані з періодичними змінами товщини і руйнуванням гарнісажної кірки на поверхні зливка, викликаними вібраціями розплаву, а також з розкиданням крапель електродного металу і їх твердінням на стінках кристалізатора і поверхні зливка (рис. 4).

Так, при фізичному моделюванні крапельного перенесення при ЕШП було встановлено, що поздовжнє магнітне поле може призводити до закручення і рознесення крапель електродного металу в шлаковій ванні і їх винесення до стінок кристалізатора [7, 8]. В цьому випадку при ЕШП краплі електродного металу будуть піддаватися інтенсивному охолодженню та кристалізуватися біля стінок кристалізатора або в гарнісажній кірці на поверхні зливка, що призведе до погіршення якості її формування (рис. 4, б, в).

Про високу імовірність описаного вище механізму свідчить виявлення крапель електродного металу у зашлакуваннях (рис. 5, а) та безпосередньо на поверхні зливоків, які виплавляли в магнітному полі (рис. 5, б, в).

Інший механізм погіршення поверхні зливка може бути пов'язаний із вібрацією розплавів шлакової і металевої ванн внаслідок дії магніт-

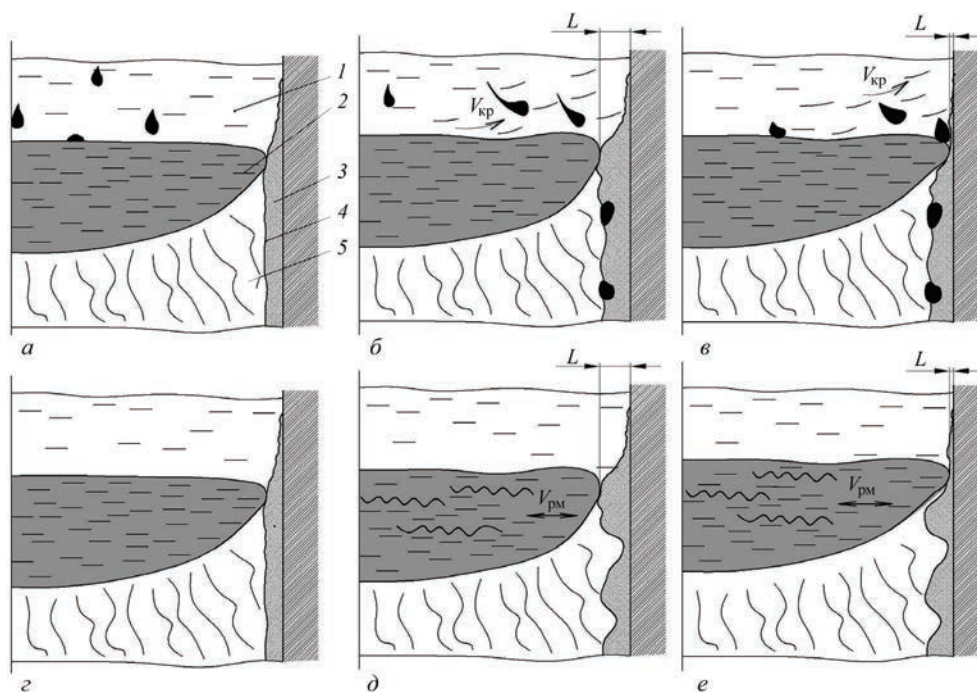


Рис. 4. Механізми погіршення поверхні зливків ЕШП при використанні поздовжнього магнітного поля внаслідок хаотично рознесених крапель (*а-в*) та вібрації розплавів шлакової та металевої ванн (*г-е*): 1 — шлакова ванна; 2 — металева ванна; 3 — гарнісажна кірка; 4 — поверхня зливка; 5 — зливкок; L — товщина гарнісажної кірки; $V_{кр}$ — рух крапель електродного металу; $V_{рм}$ — вібрація рідкого металу

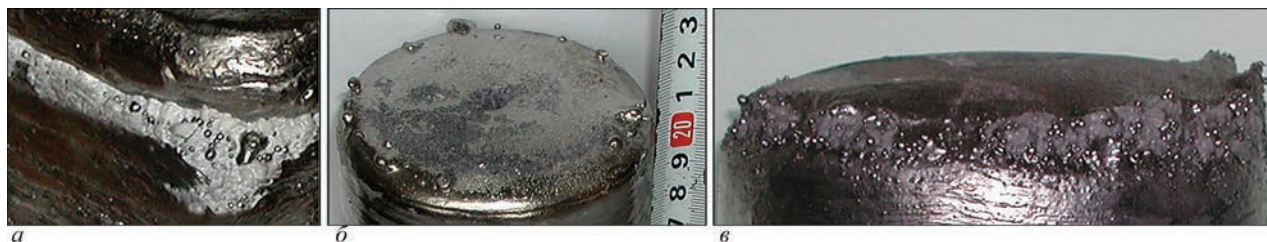


Рис. 5. Краплі електродного металу при ЕШП в магнітному полі: *а* — в шлаковій кірці; *б, в* — в периферійних ділянках на поверхні зливка

ного поля (рис. 4, *г-е*). Така вібрація з частотою 50 Гц утворюється при взаємодії змінного струму плавки з постійним магнітним полем. При застосуванні імпульсного магнітного поля вібрація посилюється за рахунок гідродинамічних ударів, які відбуваються в момент включення і відключення магнітного поля. Такі коливання шлакової і металевої ванн призводять до хаотичної зміни товщини гарнісажної кірки L (рис. 4, *д, е*) і до погіршення якості формування поверхні зливка.

Цілком можливо, що описані вище механізми діють одночасно і призводять до погіршення якості формування поверхні зливків ЕШП під впливом поздовжнього магнітного поля.

Висновки

1. Показано, що застосування зовнішнього поздовжнього магнітного поля при ЕШП поряд із позитивними ефектами (збільшення продуктивності процесу ЕШП, підвищення хімічної і структурної однорідності зливків) має і негативний вплив,

який проявляється у погіршенні якості формування бокової поверхні зливків. Причому міра погіршення поверхні зливків залежить від типу та параметрів магнітного поля.

2. Встановлено, що при збільшенні індукції магнітного поля і тривалості імпульсів його дії якість формування поверхні погіршується, а також, що застосування імпульсних магнітних полів в меншій мірі призводить до погіршення поверхні зливків та проявляється лише у вигляді поперечних смуг. Їх глибина і протяжність залежать від параметрів імпульсного магнітного поля. При короткій тривалості імпульсів магнітного поля його негативний вплив на формування поверхні зливків малопомітний. Можна припустити, що механізми погіршення поверхні полягають у винесенні крапель до стінок кристалізатора і їх твердінні там, а також пов'язані з дією вібрації розплавів шлакової та металевої ванн на формування гарнісажної кірки на поверхні зливка.

3. У цій статті не розглядали позитивний вплив позовжнього магнітного поля на структуроутворення металу і його хімічну однорідність, проте в реальних умовах ЕШП очевидно є необхідність визначення співвідношення степені погіршення поверхні зливків до ефективності покращення внутрішніх характеристик зливків ЕШП, отриманих під впливом зовнішнього магнітного поля.

Список літератури

1. Дудко Д.А., Рублевский И.Н. (1960) Электромагнитное перемешивание шлаковой и металлической ванн при электрошлаковом процессе. *Автоматическая сварка*, **9**, 12–16.
2. Трохун И.П., Черныш В.П. (1965) Магнитное управление кристаллизацией при ЭШП. *Сварочное производство*, **11**, 3–5.
3. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Ус В.И., Томиленко С.В. (1989) Разработка и исследование методов управления структурой кристаллизующегося слитка ЭШП путем наложения магнитного поля. *Пробл. спец. электрометаллургии*, **4**, 3–7.
4. Компан Я.Ю., Протокилов И.В. (2002) Некоторые технологические аспекты магнитоуправляемой электрошлаковой плавки (МЭП) титановых сплавов. *Материалы Международной научно-технической конференции «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра»*, 8–9 октября 2002 г., Киев, сс. 256–262.
5. Компан Я.Ю., Назарчук А.Т., Протокилов И.В. (2007) К вопросу интенсификации электромагнитного воздействия при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке титановых сплавов. *Современная электрометаллургия*, **4**, 3–7.
6. Компан Я.Ю., Назарчук А.Т., Протокилов И.В., Петров Д.А. (2012) Возможности использования импульсных электромагнитных воздействий в электрошлаковых процессах. *Там же*, **2**, 8–13.
7. Protokovilov I., Shapovalov V., Porokhonko V. et al. (2021) Effect of the longitudinal magnetic field on the droplets evolution during electros slag remelting process. *Magnetohydrodynamics*, **57**(4), 559–568. DOI: <https://doi.org/10.22364/mhd.57.4.10>

8. Протокилов И.В., Порохонько В.Б. (2017) Физическое моделирование капельного переноса электродного металла при ЕШП с наложением импульсных магнитных полей. *Современная электрометаллургия*, **3**, 9–13. DOI: <https://doi.org/10.15407/semsem2017.03.02>

References

1. Dudko, D.A., Rublevsky, I.N. (1960) Electromagnetic stirring of slag and metal pool in electros slag process. *Avtomatich. Svarka*, **9**, 12–16 [in Russian].
2. Trochun, I.P., Chernysh, V.P. (1965) Magnetic control of crystallization in ESR. *Svaroch. Proizvodstvo*, **11**, 3–5 [in Russian].
3. Paton, B.E., Medovar, B.I., Us, V.I., Tomilenko, S.V. (1989) Development and examination of methods of control of ESR crystallizing ingot structure by magnetic field superposition. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **4**, 3–7 [in Russian].
4. Kompan, Ya.Yu., Protokovilov, I.V. (2002) Some technological aspects of magnetically-controlled electros slag melting (MEM) of titanium alloys. *Int. Sci.-Tech. Conf. on Special Metallurgy: Yesterday, Today, Tomorrow (Ukraine, Kyiv, 8–9 October 2002)*. 256–262.
5. Kompan, Ya.Yu., Nazarchuk, A.T., Protokovilov, I.V. (2007) Towards the problem of intensification of electromagnetic action in magnetically-controlled electros slag melting of titanium alloys. *Advances in Electrometallurgy*, **4**, 3–7.
6. Kompan, Ya.Yu., Nazarchuk, A.T., Protokovilov, I.V., Petrov, D.A. (2012) Possibilities of application of pulsed electromagnetic effects in electros slag processes. *Ibid.*, **2**, 8–13.
7. Protokovilov, I., Shapovalov, V., Porokhonko, V. et al. (2021) Effect of the longitudinal magnetic field on the droplets evolution during electros slag remelting process. *Magnetohydrodynamics*, **57**(4), 559–568. DOI: <https://doi.org/10.22364/mhd.57.4.10>
8. Protokovilov, IV., Porokhonko, V.B. (2017) Physical modeling of electrode metal drop transfer in ESM with superposition of pulsed magnetic fields. *Suchasna Elektrometal.*, **3**, 9–13 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/semsem2017.03.02>

INFLUENCE OF EXTERNAL LONGITUDINAL MAGNETIC FIELD ON FORMATION OF ESM INGOT SURFACE

V.B. Porokhonko, I.V. Protokovilov, D.A. Petrov

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

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

The influence of constant and pulsed longitudinal magnetic fields with induction $B = 0.16 \dots 0.30$ T on the quality of outer surfaces of titanium ingots of 85 mm diameter, produced by ESM process, was studied. It is shown that alongside the positive effects of magnetic field action, manifested in increase of ESM process efficiency, improvement of chemical homogeneity of the ingots, and refinement of their crystalline structure, application of magnetic fields leads to deterioration of the quality of formation of the ingot side surface. Here, the degree of surface deterioration depends on magnetic field induction and duration of its pulses. It is found that application of pulsed magnetic fields to leads to deterioration of the ingot surfaces to a smaller extent than application of constant magnetic fields. Described are the mechanisms which negatively affect the quality of ingot surface formation under the impact of the longitudinal magnetic field. They consist in removal and solidification of electrode drops near the mould walls and periodical change of the skull crust thickness as a result of the slag and metal pool melt vibration. Ref. 8, Fig. 5.

Key words: electros slag remelting; longitudinal magnetic field; pulsed field; ingot; surface; titanium

Надійшла до редакції 29.09.2022

ОЦІНКА ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОШЛАКОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ ВИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОДА ТА РІДКОГО МЕТАЛУ

Г.П. Стовпченко, Г.О. Полішко, Д.В. Коломієць, Л.Б. Медовар

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

Виконано порівняння енергоємності та втрат металу в електрошлакових технологіях з переплавом витратного електрода та використанням рідкого металу, що показало енергетичну ефективність та більший вихід придатного при використанні останньої. При формуванні злитка з рідкого металу з характерною для традиційного процесу ЕШП продуктивністю економія електроенергії складає до 57 %. Можливість збільшення продуктивності на 15 % за рахунок зниження перегріву металу при електрошлаковому переплаві з рідким металом без зміни теплових умов процесу та якості злитка підвищує економію електроенергії до 60 % від витрат традиційного процесу. Втрати металу є також на 14...60 % нижчими завдяки відсутності витратних електродів, що дає суттєвий економічний ефект. Бібліогр. 23, табл. 1, рис. 1.

Ключові слова: електрошлаковий переплав; витратний електрод; електрошлакова технологія з рідким металом; злитки ЕШП; електроенергія; метал; економічна ефективність

Вступ. Ідею переплавлення твердої заготовки в рідкому шлаку для одержання злитків високої якості було сформульовано й реалізовано на початку 50-х років ХХ ст. в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України [1]. Поштовхом для цього стало винайдення при зварюванні під флюсом особливого бездугового режиму плавлення в рідкому шлаку за рахунок перетворення електричної енергії в теплову через його високий електричний опір [2].

В результаті було створено новий процес спеціальної електрометалургії — електрошлаковий переплав (ЕШП), який і сьогодні широко використовують для одержання злитків високої якості з чистою та гомогенною структурою для найбільш відповідального використання, незважаючи на те, що енергетичні затрати є доволі високими.

Запропонована й впроваджена в промисловість при наплавленні валків прокатних станів, а також широко перевірена в дослідно-промисловому обсязі при виготовленні суцільних та порожнистих злитків нова електрошлакова технологія — електрошлакова переробка рідкого металу (ЕШП РМ) дозволяє суттєво скоротити витрати електроенергії та розширити сортамент продукції [3–5]. Тому в цій роботі для розширення впровадження нової технології виконано порівняння витрат енергії та металу в традиційному електрошлаковому переплаві з витратним електродом з технологією ЕШП РМ.

Технологія виготовлення та обробки сталі, що передує електрошлаковим технологіям.

Зрозуміло, що всі попередні матеріальні й енергетичні затрати первинної й вторинної металургії входять у вартість злитків ЕШП. Тим не менш, цікаво не тільки порівняти класичний ЕШП з ЕШП РМ, але й побачити величини енерговитрат при використанні різних агрегатів та загальні втрати металу при виробництві злитків за різних варіантів організації технологічного процесу.

Електрошлакові технології застосовують до металу, який вже пройшов всі стадії традиційної металургійної обробки. Для сталей та сплавів це виплавка в агрегатах первинної металургії (кисневий конвертор, дугова або індукційна сталеплавильна піч) та позапічна обробка в ковші (піч-ковш, вакууматор).

В агрегатах первинної металургії сьогодні найчастіше виплавляють напівпродукт (раніше — готові сталі заданого хімічного складу), який доводять до заданого хімічного складу й температури в ковші при позапічній обробці. В печі-ковші проводять обробку шлаком, видалення домішок, розкислення й легування для забезпечення заданого хімічного складу та температури. Для видалення газів та вакуум-вуглецевого розкислення метал додатково піддають вакуумуванню, яке сьогодні є вже традиційною операцією у виробництві сталей стандартної якості.

Всі ці етапи є загальними для технологічних ланцюгів обох електрошлакових технологій — ЕШП та ЕШП РМ, що порівнюються (рис. 1).

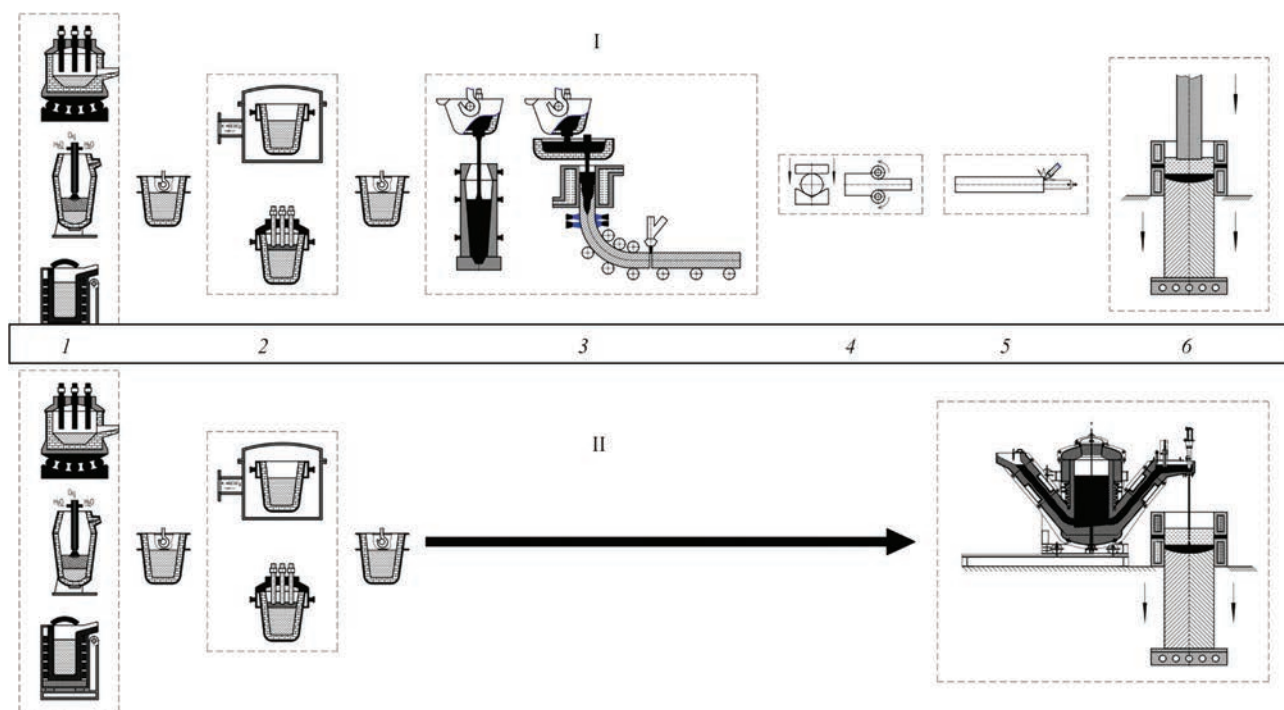


Рис. 1. Технологічний ланцюг виготовлення злитків ЕШП з витратними електродами (I) та ЕШП РМ (II): 1 — ДСП, КК, ИП; 2 — позапічна обробка; 3 — розливка в злитки або заготовки МБЛЗ; 4 — деформація заготовки/злитка; 5 — приварювання злитка або катаної/кованої заготовки до інвентарної головки електродотримача; 6 — ЕШП/ЕШП РМ

Для отримання напівпродукту з його подальшим доведенням позапічною обробкою найбільш широко використовують кисневий конвертер (КК) та дугові сталеплавильні печі (ДСП). Шихтою конвертерної плавки є чавун і основне тепло процесу утворюється при згорянні вуглецю та домішок, тож витрати електроенергії в КК є мінімальними (на роботу приводів та агрегатів вдування кисню). Витрата електроенергії на виплавку однієї тонни сталі в КК становить 70...80 кВт·год/т [6].

Традиційно печі ДСП ємністю від 1 до 200 т споживають від 392 до 525 кВт·год/т електроенергії. За даними звіту Міжнародної організації UNIDO [7] питомі витрати електроенергії при виплавці сталі в дуговій печі можуть сягати 600...640 кВт·год/т. За даними авторів робіт [8, 9] витрата електроенергії в дугових печах малого тоннажу становить 700 кВт·год/т. Слід відмітити, що малі печі є менш економічними за причини більших тепловтрат, однак додатковим фактором тут є й те, що в малих печах найчастіше випускають вже готову сталь і, відповідно, подальших витрат на позапічну обробку вже немає.

Виплавка напівпродукту у сучасних електродугових печах великої потужності й об'єму є менш енерговитратною, оскільки використовують різноманітні засоби інтенсифікації плавки: вдування палива (вуглецевих матеріалів) або застосування в металевій шихті рідкого чавуну, робота з «болотом» на спіненому шлаку (що зменшує

втрати тепла), продування киснем (застосування паливо-кисневих пальників, кисневих фурм), продування ванни інертним газом для інтенсифікації перемішування тощо. Використання методів інтенсифікації плавки дозволяє скоротити її тривалість та знизити питомі витрати електроенергії до 300...400 кВт·год/т [10]. Світовий рівень витрат електроенергії при виробництві 1-єї т рідкої сталі в ДСП за даними Всесвітньої асоціації виробників сталі (World Steel Association) оцінюють на рівні 340 кВт·год/т. Слід відмітити, що засоби інтенсифікації плавки добавками вуглецю призводять до збільшення викидів CO₂, які в усьому світі скорочують всіма способами, тож цей напрямок зменшення витрат електроенергії може відійти у минуле. Можна вважати, що у середньому витрата електроенергії при виплавці однієї тонни сталі в середніх ДСП становить 400...500 кВт·год/т.

В індукційних печах, які найчастіше використовують в заготівельному виробництві невеликих машинобудівних заводів, витрата електроенергії становить 660...880 кВт·год/т за даними авторів роботи [11], а за даними інших спеціалістів — 470...500 та 500...540 кВт·год/т [12, 13]. Можна прийняти, що в середньому витрата електроенергії в індукційній печі становить 500...600 кВт·год/т.

Є ще декілька різновидів плавильного обладнання, що використовується для виплавки спеціальних сталей, які ми не будемо розглядати, але які можуть передувати ЕШП. Вакуумно-індукцій-

ну плавку (ВІП) використовують для спеціальних сталей і сплавів, де критичним є низький вміст газів, в тому числі нікелевих суперсплавів. ВІП застосовують для отримання витратного електрода в литому вигляді з його подальшим переплавом ЕШП. Витрати електроенергії при ВІП сягають 1000...1100 кВт·год/т [14, 15]. Виплавку корозійно-стійких сталей можуть здійснювати в конвертерах аргоно-кисневого рафінування (АКР) місткістю від 1 до 175 т (рідше — газокисневого рафінування (ГКР) [16]. Метод АКР дозволяє отримувати високохромисті сталі безпосередньо з чавуну з використанням в якості шихтового матеріалу хромової руди. Як і в КК витрата електроенергії є невисокою (30...40 кВт·год/т), однак обидва процеси продукують CO_2 , що в найближчому майбутньому потребуватиме введення додаткових операцій для його поглинання.

Позапічна обробка в даний час є стандартною ланкою сучасного сталеплавильного виробництва, яку здійснюють в ковші на установках доведення металу в агрегатах ковш-піч, а при необхідності використовують і вакууматор (циркуляційний, порційний або камерний). Вибір способу позапічної обробки визначається вимогами до хімічного складу і чистоти сталі, але для більшості випадків є загальним етапом для обох технологічних ланцюгів ЕШП і ЕШП РМ.

За різними джерелами витрата електроенергії на установці ковш-піч становить від 20 до 50 кВт·год/т [17, 18.]

Вакуумування металу здійснюють головним чином для забезпечення підвищених вимог щодо вмісту газів і неметалевих включень. Після інтенсивної дегазації в метал з бункера, що розміщений у вакуумній камері, можуть вводити феросплави елементів, які мікролегуєть та розкиснюють сталь. Витрата електроенергії при обробці вакуумом становить 20...30 кВт·год/т [19]. В цілому при позапічній обробці витрати електроенергії складають 40...80 кВт·год/т.

Після позапічної обробки технологічні ланцюги ЕШП і ЕШП РМ відрізняються.

При класичному ЕШП сталь після позапічної обробки направляється на розливання до машини безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) або у виливниці (з отриманням злитків). Сталь з ковша надходить в проміжний ковш, звідки через стопорний пристрій або стакан-дозатор її подають в кристалізатор МБЛЗ, стінки якого змащують шлакоутворювальними сумішами або парафіном/маслами. На цій стадії матеріальні витрати йдуть на футеровку промковців, розливальні су-

міші й змащення, інертний газ, розливні стакани, обслуговування та заміну кристалізаторів. Витрата електроенергії в сталь-ковші становить 30...40 кВт·год/т, в промковші — 50...60 кВт·год/т, а втрати металу — 1,5...3,0 % (наморожування на стінки ковша, заливини, виливки тощо). При розливанні сталі на МБЛЗ витрати електроенергії складають від 40...50 до 50...60 кВт·год/т [19]. Витрати електроенергії за середніми показниками — 40...55 кВт·год/т й загальні втрати металу при розливанні сталі на МБЛЗ — 5...10 %.

На ряді металургійних заводів для отримання витратних електродів для ЕШП сталь розливають у виливниці на злитки, які можуть використовуватися в литому вигляді або бути кованими (рідше — катаними). Питомі витрати електроенергії при розливанні в злитки складають 50...55 кВт·год/т [19] (на нашу думку ця цифра є дещо завищеною, оскільки при розливанні у виливниці проводять переважно кранові операції). В той же час, головний та донний обріз металу при розливанні в злитки сягає 25 %. Окрім того є втрати на литники, вирубку та зачищення поверхневих дефектів тощо [20].

Після розливання сталі в заготовки МБЛЗ/злитки для отримання витратного електрода відповідного розміру і якості інколи необхідно провести їх нагрівання і деформацію (прокатку/ковку). Питомі витрати електроенергії на нагрів перед деформацією становлять 50...60 кВт·год/т [21].

Деформацію заготовки/злитка проводять на прокатному стані або пресі. Так, наприклад, в технологічному циклі ПрАТ «Дніпрспецсталь» (м. Запоріжжя, Україна) метал прокатують на стані 1050/950 з витратами електроенергії 30...60 кВт·год/т і втратами металу 5...30 %. Великогабаритні поковки круглого, квадратного і прямокутного перерізу з різних марок сталі обробляють в ковальсько-пресовому цеху з витратами електроенергії 20...50 кВт·год/т і втратами металу 10...15 % [20, 21].

Наступною технологічною операцією перед традиційним процесом ЕШП є приварка злитка або катаної/кованої заготовки до інвентарної головки електродотримача, щоб створити витратний електрод. Зазвичай для одержання електрода використовують напівавтоматичне дугове зварювання дротом в середовищі CO_2 або суміші газів (CO_2 , Ar). Для 100 т електрода маса зварного шва катетом 20 мм (що є необхідним для гарантування міцності шва) становить 1,4 т. При напівавтоматичному дуговому зварюванні в середовищі CO_2 або суміші газів витрати електроенергії на зварювання

на 1 т злитка ЕШП складають 28...30 кВт·год/т, а витрати зварювальних матеріалів 1,3...1,4 %.

Після всіх підготовчих робіт витратний електрод подають на піч ЕШП. Середній рівень питомих витрат електроенергії на сучасних печах ЕШП знаходиться в межах 1100...1200 кВт·год/т [22], печах застарілих конструкцій — понад 1500...1700 кВт·год/т [23], а за деякими оцінками досягає навіть 2000 кВт·год/т. Суттєвим є й те, що частина електрода біля інвентарної головки (як найменш 30...50 мм) завжди залишається непереплавленою. Наприклад, для злитка 100 т діаметром 1700 мм, якого виплавлено з одного електрода з коефіцієнтом заповнення 0,7, маса огарка становить 1,73...2,88 т (0,27...0,45 %).

В технологічному ланцюгу виробництва злитків ЕШП РМ метал після позапічної обробки надходить безпосередньо в підігрівальний розливальний пристрій (ПРП) і далі в кристалізатор для формування злитка, минаючи операції виготовлення витратного електрода. Витрати електроенергії в ПРП складають 200...300 кВт·год/т,

а втрати металу не перевищують 1 %. З ПРП рідкий метал подають безперервно або порційно в струмопідвідний кристалізатор ЕШП із заданою продуктивністю для формування якісного злитка. Струмопідвідний кристалізатор є не тільки пристроєм, який формує злиток, а й виконує роль невитратного електрода, що здатен підтримувати електрошлаковий процес за відсутності витратного електрода. Задokumentована витрата електроенергії на формування однієї тонни наплавки при ЕШП РМ для виробництва композитних прокатних валків становить 800...900 кВт·год/т [3]. Витрати електроенергії при виплавці суцільного злитка способом ЕШП РМ будуть дещо більшими, а при виплавці порожнистого злитка — меншими через вищу швидкість його формування в зазорі між двома кристалізаторами.

Оскільки перші операції в технологічних ланцюгах ЕШП та ЕШП РМ є однаковими (виплавка вихідної сталі в ДСП та позапічна обробка (установка піч-ковш та вакууматор)), то витратами електроенергії (470...820 кВт·год/т) та втратами

Техніко-економічні показники ЕШП та ЕШП РМ

Технологічна операція	Витрати електроенергії, кВт·год/т (середні значення)		Втрати металу, доля одиниці		Стаття втрат металу
	ЕШП	ЕШП РМ	ЕШП	ЕШП РМ	
Виплавка сталі в ДСП	550		—		—
Позапічна обробка (піч-ковш та вакууматор)	60		—		—
Проміжний розливальний ковш	55	250	0,015	0,01	Залишки в ПРП
МБЛЗ/злиток	—»—	—	0,05...0,10 МБЛЗ/0,15...0,25 злиток	—	Обріз заготовки/втрати металу при розливанні
Нагрівання перед деформацією	—»—	—	0,02...0,03	—	Втрати на окалину
Прокатування/кування	40	—	0,05...0,30	—	Обріз при куванні/прокатуванні
Кріплення (приварювання) електрода	29	—	0,013...0,014	—	Витрати електроенергії та дроту при зварюванні
Електрошлакова переробка	1500	850	0,05...0,15		Головний та донний обріз злитка ЕШП
			0,0027...0,0045*	—	
Усього	2289	1100	1,20...1,76	1,06...1,16	Втрати металу на огарок електрода
Економія, кВт·год/т	—	1189	—	1,14...0,60	—
Економія, тис. грн (євро) на тонні злитка**	4,5 (112)		Теплостійкі сталі 35...150 (875...3750)		—
При підвищенні на 15 % продуктивності	5,2 (129)		—		—

*Розрахунок для злитка 100 т діаметром 1700 мм, що виплавлено з одного електрода з коефіцієнтом заповнення 0,7.

**Розрахунок наведено за цінами на початку 2022 р.: електроенергія для промислових підприємств — 3,8 грн/кВт·год; середня ціна теплостійкої сталі — 250 тис. грн/т.

металу при цьому в подальших розрахунках нехтуємо. Вихідну кількість металу після позапічної обробки приймаємо за одиницю.

Дані щодо енергоемності різних стадій обробки при виробництві електрошлакового металу та результати техніко-економічних розрахунків стосовно двох процесів ЕШП, що розглядаються, зведено в таблицю.

Показано, що витрати електроенергії в середньому для отримання однієї тонни злитка ЕШП класичним технологічним процесом переплаву витратного електрода становлять 2289 кВт·год/т (для кованого електрода більша величина), а при ЕШП РМ за аналогічної продуктивності формування злитка — 1100 кВт·год/т. Відповідно ЕШП РМ дозволяє заощадити до 57 % (1189 кВт·год) електроенергії на кожній тонні сталі, що в грошовому еквіваленті становить 4,52 тис. грн (112 євро)/т.

Значна економічна ефективність використання ЕШП РМ проявляється і у зменшенні втрат металу на 14...60 % порівняно з традиційним ЕШП, що на прикладі теплостійких марок сталей дає економію 35...150 тис. грн (875...3750 євро) на тонні сталі.

Додатковим резервом покращення економічних показників процесу ЕШП РМ є обґрунтована можливість підвищення його продуктивності до 1,15 продуктивності традиційного ЕШП з витратним електродом (що є виправданим через відсутність витрат тепла на додатковий перегрів металу при плавленні витратного електрода) економія електроенергії збільшується до 1354 кВт·год/т (60 % від такої при ЕШП), що в грошовому еквіваленті становить 5,2 тис. грн/т (129 євро/т).

Висновки

1. Показано енергетичну ефективність та менші втрати металу при використанні електрошлакової технології з рідким металом у порівнянні з класичним ЕШП з витратним електродом.

2. Економія електроенергії при формуванні злитка з рідкого металу з характерною для традиційного процесу ЕШП продуктивністю складає до 57 % останньої. За рахунок зниження перегріву металу при ЕШП РМ без зміни теплових умов процесу та якості злитка його продуктивність може бути збільшено на 15 %, що додатково дає економію електроенергії до 60 % такої в традиційному процесі ЕШП.

3. Завдяки відсутності витратних електродів при використанні технології з рідким металом втрати металу скорочуються порівняно з традиційним ЕШП на 14...60 %, що дає суттєвий економічний ефект, який складає 35...150 тис. грн.

(875...3750 євро) на тонні сталі (на прикладі сталей теплостійких марок).

4. Переваги електрошлакової технології з рідким металом дозволяють рекомендувати її використання для виробництва високоякісних великогазових злитків з високолегованих сталей, особливо зважаючи на постійне зростання вимог до збереження енергії та довкілля.

Список літератури

1. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Патон В.Е. (2008) *Новый способ электрической отливки слитков*. Избранные труды. Киев, Наукова думка, сс. 610–619.
2. Волошкевич Г.З. (1953) Электрошлаковая сварка. *Автоматическая сварка*, **6**, 6–10.
3. Медовар Б.И., Чернец А.В., Медовар Л.Б. и др. (1995) Электрошлаковая наплавка жидким присадочным металлом. *Пробл. спец. электрометаллургии*, **1**, 6–11.
4. Полишко А.А. (2012) Укрупнение слитков последовательным кольцевым электрошлаковым наплавлением. *Современная электрометаллургия*, **2**, 14–16.
5. Medovar L., Polishko G., Stovpchenko G. et al. (2018) Electroslag refining with liquid metal for composite rotor manufacturing. *Archives of Materials Science and Engineering*, **91**(2), 49–55.
6. Li Xiaoling, Sun Wenqiang, Sun Wenqiang et al. (2018) Material metabolism and environmental emissions of BF-BOF and EAF steel production routes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **39**(1), 50–58.
7. Holappa L. (2014) Secondary steelmaking. *Treatise on Process Metallurgy*, **3**. Industrial Processes, 301–345.
8. (2014) Industrial Energy Efficiency Benchmarking Report for Iron and Steel Sector. United Nations Industrial Development Organization. <https://www.unido.org/sites/default/files/files/2019-05/Benchmarking%20Report%20Steel%20Sector.pdf>
9. Mohsen M.S., Akash B. (1998) Energy analysis of the steel making industry. *Inter. J. of Energy Research*, **22**, 1049–1054. DOI: 10.1002/(SICI)1099-114X(19981010)22:12<1049::AID-ER422>3.3.CO;2-N https://www.researchgate.net/publication/298959074_Energy_analysis_of_the_steel_making_industry
10. Демидик В.Н., Колодная Т.П. (2010) Электродуговая плавка стали как необходимая составляющая обновления металлургии Украины. *Металл и литье Украины*, **5**, 34–39.
11. He Kun, Wang Li, Li Xiaoyan. (2020) Review of the energy consumption and production structure of China's steel industry: Current situation and future development. *Metals*, **10**, 302–320. DOI: doi:10.3390/met10030302
12. Bublík J., Abraham M. (2011) *Specific energy consumption of induction crucible furnace*. Intensive Programme «Renewable Energy Sources». Železná Ruda-Špičák, University of West Bohemia. Czech Republic, 130–133.
13. Abhilash E., Joseph M.A. (2008) Studies on energy consumption of melting furnaces and energy conservation options in foundries. *Conf. Energy 2008, Calicut, Kerala, India, 2018, January*. https://www.researchgate.net/publication/292616091_Studies_on_Energy_Consumption_of_Melting_Furnaces_and_Energy_Conservation_Options_in_Foundries

14. Chaabet M., Doetsch E. (2015) ABP-Inductive melting in steelworks. Messe, Düsseldorf, Germany, 16–20 June, 2015. TERMPROCESSES 2015. *Heat Processing*, **1**, 63–68.
15. Moyer J.M., Jackman L.A., Adaszczik C.B. et al. (1994) Advances in triple melting superalloys 718, 706, and 720. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 39–48.
16. Choudhury A. (1992) State of the art of superalloy production for aerospace and other application using VIM/VAR or VIM/ESR. *ISIJ Inter.*, **32**(5), 563–574.
17. Каплан В.Н., Вакула В.С., Садовник Ю.В., Ян Х. (2009) Внедрение автоматизированных технологических комплексов конвертеров ГКР для производства коррозионно-стойких сталей на металлургических предприятиях КНР. *Металл и литье Украины*, **1–2**, 41–42.
18. Смирнов А., Сафонов В. (2008) После конвертера и ДСП. О современной концепции применения технологии обработки стали в установках «ковш-печь». *Интернет-журнал Металл*. URL: <https://readmetal.com/?p=1091>.
19. Большаков В.И., Тубольцев Л.Г. (2006) Состояние и перспективы развития черной металлургии Украины на основе энергосберегающих технологий. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, **2**, 1–8.
20. (1977) *Разливка стали*. Баптизманский Б.И. (ред.). Киев–Донецк, Вища школа.
21. URL: <http://www.dss-ua.com/rus/company/production/rerolling-production/>
22. Паламарь Д.Г., Раздобреев В.Г., Бадюк С.И. (2011) Анализ состояния сортопрокатного производства на металлургических предприятиях Украины. *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*, **23**, 185–194. Дніпропетровськ, ІЧМ НАН України.
23. Медовар Л.Б., Лебедь В.А., Стовпченко А.П. и др. (2012) О реконструкции печей ЭШП. *Современная электрометаллургия*, **4**, 3–6.
24. Медовар Б.И., Чернец А.В., Медовар Л.Б. и др. (1995) Электрошлаковая наплавка жидким присадочным металлом. *Пробл. спец. электрометаллургии*, **1**, 61–71.
25. ment Organization. <https://www.unido.org/sites/default/files/files/2019-05/Benchmarking%20Report%20Steel%20Sector.pdf>
26. Mohsen, M.S., Akash, B. (1998) Energy analysis of the steel making industry. *Inter. J. of Energy Research*, **22**, 1049–1054. DOI: 10.1002/(SICI)1099-114X(19981010)22:12<1049::AID-ER422>3.3.CO;2-N https://www.researchgate.net/publication/298959074_Energy_analysis_of_the_steel_making_industry
27. Demidik, V.N., Kolodnaya, T.P. (2010) Electric arc melting of steel as a necessary component of metallurgy upgrading of Ukraine. *Metall i Litio Ukrainy*, **5**, 34–39 [in Russian].
28. He Kun, Wang Li, Li Xiaoyan. (2020) Review of the energy consumption and production structure of China's steel industry: Current situation and future development. *Metals*, **10**, 302–320. DOI: doi:10.3390/met10030302
29. Bublík, J., Abraham, M. (2011) *Specific energy consumption of induction crucible furnace*. Intensive Programme «Renewable Energy Sources». Železná Ruda-Špičák, University of West Bohemia. Czech Republic, 130–133.
30. Abhilash E., Joseph M.A. (2008) Studies on energy consumption of melting furnaces and energy conservation options in foundries. *Conf. Energy 2008, Calicut, Kerala, India, 2018, January*. https://www.researchgate.net/publication/292616091_Studies_on_Energy_Consumption_of_Melting_Furnaces_and_Energy_Conservation_Options_in_Foundries
31. Chaabet, M., Doetsch, E. (2015) ABP-Inductive melting in steelworks. Messe, Düsseldorf, Germany, 16–20 June, 2015. TERMPROCESSES 2015. *Heat Processing*, **1**, 63–68.
32. Moyer, J.M., Jackman, L.A., Adaszczik, C.B. et al. (1994) *Advances in triple melting superalloys 718, 706, and 720*. The Minerals, Metals & Materials Society, 39–48.
33. Choudhury, A. (1992) State of the art of superalloy production for aerospace and other application using VIM/VAR or VIM/ESR. *ISIJ Inter.*, **32**(5), 563–574.
34. Kaplan, V.N., Vakula, V.S., Sadovnik, Yu.V., Yan, Kh. (2009) Implementation of automated technological complexes GOR converters for production of corrosion-resistant steels at metallurgical works of PRC. *Metall i Litio Ukrainy*, **1–2**, 41–42 [in Russian].
35. Smirnov, A., Safonov, V. (2008) After converter and ASMF. On the modern concept of application of the technology of steel treatment in “ladle-furnace” installations. *Internet-J. Metall* [in Russian]. URL: <https://readmetal.com/?p=1091>.
36. Bolshakov, V.I., Tuboltsev, L.G. (2006) State-of-the-art and prospects of development of ferrous metallurgy of Ukraine on the base of energy-saving technologies. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost*, **2**, 1–8 [in Russian].
37. (1977) *Steel pouring*. Ed. by B.I. Baptizmansky. Kyiv-Donetsk, Vyshcha Shkola [in Russian].
38. URL: <http://www.dss-ua.com/rus/company/production/rerolling-production/>
39. Palamar, D.G., Razdobreev, V.G., Badyuk, S.I. (2011) Analysis of state of section-rolling production at metallurgical works of Ukraine. *Fundamentalnye i Prikladnye Problemy Chyornoj Metallurgii*, **23**, 185–194, Dnipropetrovsk, IFM [in Russian].
40. Medovar, L.B., Lebedev, V.A., Stovpchenko, A.P. et al. (2012) Reconstruction of electroslag remelting furnaces. *Advances in Electrometallurgy*, **10**(4), 233–237

References

1. Paton, B.E., Medovar, B.I., Paton, V.E. (2008) *New method of electric casting of ingots*: Selected works. Kyiv, Naukova Dumka, 610–619 [in Russian].
2. Voloshkevich, G.Z. (1953) Electroslag welding. *Avtomatic. Svarka*, **6**, 6–10 [in Russian].
3. Medovar, B.I., Chernets, A.V., Medovar, L.B. et al. (1995) Electroslag cladding by liquid filler material. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **1**, 6–11 [in Russian].
4. Polishko, A.A. (2012) Enlargement of ingots by successive circumferential surfacing. *Advances in Electrometallurgy*, **10**(2), 95–98.
5. Medovar, L., Polishko, G., Stovpchenko, G. et al. (2018) Electroslag refining with liquid metal for composite rotor manufacturing. *Archives of Materials Sci. and Engin.*, **91**(2), 49–55.
6. Li Xiaoling, Sun Wenqiang, Sun Wenqiang et al. (2018) Material metabolism and environmental emissions of BF-BOF and EAF steel production routes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **39**(1), 50–58.
7. Holappa, L. (2014) *Secondary steelmaking. Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3. Industrial Processes, 301–345.
8. (2014) Industrial Energy Efficiency Benchmarking Report for Iron and Steel Sector. United Nations Industrial Develop-

ASSESSMENT OF ECONOMIC EFFECTIVENESS OF ELECTROSLAG TECHNOLOGIES, USING CONSUMABLE ELECTRODE AND LIQUID METAL

G.P. Stovpchenko, G.O. Polishko, D.V. Kolomiets, L.B. Medovar

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

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

Comparison of energy intensity and metal losses in electroslag technologies with consumable electrode remelting and use of liquid metal was performed, which showed the energy effectiveness and higher metal yield at application of the latter. At formation of an ingot from liquid metal with the efficiency characteristic for the traditional ESR process, the power saving is equal to 57 %. The possibility of increasing the efficiency by 15 %, by reducing metal overheating at electroslag remelting with liquid metal without a change of the process thermal conditions and ingot quality increases the power saving to 60 % of the losses in the traditional process. Metal losses are also by 14...60 % lower due to absence of consumable electrodes that gives a significant cost effect. Ref. 23, Tabl. 1, Fig. 1.

Key words: electroslag remelting; consumable electrode; electroslag technology with liquid metal; ESR ingots; electric power; metal; cost-effectiveness

Надійшла до редакції 15.09.2022

НОВІ КНИГИ



Ахонін С.В., Березос В.О. Електронно-променева плавка зливків псевдо- β титанових сплавів. — Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2021. — 88 с.

В монографії розглянуто особливості виробництва зливків псевдо- β сплавів титану методом електронно-променевої плавки. Детально досліджено механізми та закономірності поведінки легуючих елементів під час виготовлення зливків псевдо- β сплавів титану методом електронно-променевої плавки з використанням проміжної ємності. Показано особливості кристалізації рідкого металу зливків псевдо- β сплавів титану в умовах дії електронно-променевого нагріву. З урахуванням виявлених залежностей, на прикладі титанових сплавів BT19 та BT22 запропоновано оптимальні технологічні режими їх виготовлення методом електронно-променевої плавки, які забезпечують високий рівень якісних та техніко-економічних показників. Наведено характеристики хімічного складу, стану поверхні, макро- та мікроструктури зливків псевдо- β сплавів титану. Розглянуто питання деформаційної обробки сплавів та наведено механічні характеристики напівфабрикатів із псевдо- β сплавів титану, виготовлених методом електронно-променевої плавки. Представлено особливості конструкції промислових електронно-променевих установок та дано опис технологічних схем плавки зливків діаметром 110...600 мм псевдо- β сплавів титану. Для наукових та інженерно-технічних працівників, а також для студентів металургійних спеціальностей. Бібліогр. 107, Табл. 17, Рис. 55.

Представлено особливості конструкції промислових електронно-променевих установок та дано опис технологічних схем плавки зливків діаметром 110...600 мм псевдо- β сплавів титану. Для наукових та інженерно-технічних працівників, а також для студентів металургійних спеціальностей. Бібліогр. 107, Табл. 17, Рис. 55.

Ахонін С.В., Білоус В.Ю., Селін Р.В. Аргонодугове та електронно-променеве зварювання псевдо- β титанового сплаву BT19. — Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2022. — 128 с.

В монографії розглянуто особливості зварювання псевдо- β титанових сплавів методами аргонодугового (АДЗ) та електронно-променевого (ЕПЗ) зварювання. Методами математичного моделювання визначено вплив термічного циклу зварювання на фазовий склад металу зварного шва і зони термічного впливу зварного з'єднання при АДЗ вольфрамовим електродом псевдо- β титанового сплаву BT19. Побудовано діаграму анізотермічних перетворень при охолодженні псевдо- β титанового сплаву та розрахунково-експериментальним методом визначено залежність залишкової кількості β -фази від швидкості охолодження. Розроблено технологію АДЗ із застосуванням присадного дроту або безкисневих флюсів та технологію ЕПЗ з попереднім підігрівом і локальною термічною обробкою. Встановлено залежність міцності з'єднань сплаву BT19, виконаних ЕПЗ, від кількості β -фази в металі шва. Наведено результати досліджень впливу різних видів пічної термічної обробки зварних з'єднань сплаву BT19 на їх структурно-фазовий склад та механічні характеристики. Застосування зазначених технологій зварювання сприятиме більш широкому використанню зварних конструкцій з псевдо- β титанових сплавів в енергетичному та хімічному машинобудуванні, а також в авіакосмічній галузі промисловості. Для наукових та інженерно-технічних працівників, а також студентів металургійних спеціальностей. Бібліогр. 88, табл. 24, рис. 98.

Замовлення на книги надсилати на пошту:

E-mail: journal@paton.kiev.ua



ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО БАЛАНСУ В СИСТЕМІ КРИСТАЛ–ВИСОКОЧАСТОТНИЙ НАГРІВАЛЬНИЙ МОДУЛЬ ПРИ ПЛАЗМОВО-ІНДУКЦІЙНОМУ ВИРОЩУВАННІ МОНОКРИСТАЛІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

В.О. Шаповалов, Ю.О. Никитенко, О.М. Гніздило,
В.Р. Бурнашев, О.В. Карускевич, Т.І. Дубова, В.В. Якуша

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

Розглянуто питання оптимізації конструкції індукційного нагрівального модуля при розробці обладнання та технології плазово-індукційного вирощування надвеликих тугоплавких монокристалів вольфраму у формі тіл обертання. Досліджено вплив геометричних параметрів індукційного модуля на енергетичні характеристики системи багатосекційний індуктор–монокристал і розроблено найбільш раціональну конструкцію високочастотного нагрівача. Характер розподілу питомої густини теплової енергії на поверхні кристала, що нагрівається у високочастотному полі індуктора визначеної геометрії, забезпечує формування заданого температурного поля та певного рівня температурних градієнтів у об'ємі. У якості основного інструменту досліджень використано експериментальну методику визначення теплонавантажених вузлів обладнання за допомогою металевого водоохолоджуваного імітатора. Показано, що середній електричний ККД індукційного модуля для першого варіанта конструкції модуля становить — 40, другого — 36, третього — 32 %. Встановлено, що для першого варіанта характерно більш рівномірне нагрівання по висоті зливка із питомою потужністю 51, 53 та 54 Вт/см² відповідно для першої, другої та третьої секцій модуля. Електричний ККД системи, який встановлено згідно застосованої методики, суттєво спрощує процедуру складних розрахунків взаємопов'язаних задач електромагнітного поля та нестационарної теплопровідності та може бути використаний у якості первинної інформації щодо аналізу ефективності та раціональності конструкції модуля високочастотного нагріву. Бібліогр. 14, табл. 3, рис. 3.

Ключові слова: монокристал вольфраму; плазово-індукційний спосіб; індукційний нагрівальний модуль; індуктор; калориметрування

Розвиток електроніки та приладобудування дуже тісно пов'язаний з індустрією вирощування штучних монокристалів. Переважну більшість з них вирощують із рідкої фази за допомогою тигельних способів. Для виготовлення тиглів, як правило, використовують кварц, алунд, графіт, платину, молібден, тантал або вольфрам. Ураховуючи фізико-хімічні властивості тигельних матеріалів, саме вольфрам найбільш повно відповідає вимогам для високотемпературного застосування (понад 1800 К) [1–4]. Окрім найвищої робочої температури (в межах 3073 К) вольфрам має найнижчий коефіцієнт лінійного теплового розширення.

Традиційно практично все промислове одержання тиглів із вольфраму побудоване на технологіях порошкової металургії. Суттєвий недолік таких виробів пов'язаний із низькою щільністю металокерамічного вольфраму в порівнянні зі щільністю вольфраму в переплавленому стані (19,2...19,3 г/см³). Вольфрамові тиглі, вироблені за технологією спікання, мають щільність 18,0...18,5 г/см³. Щільність матеріалу тигля

визначає його стійкість (кількість теплосмін). Більш значущим у порівнянні зі щільністю фактором, що впливає на стійкість тигля, є структурний фактор. Під час технологічного процесу в полікристалічній структурі стінок вольфрамового тигля внаслідок циклічних процесів нагрівання/охолодження набувають суттєвого розвитку рекристалізаційні процеси, які спричиняють появу та розвиток тріщин і призводять до швидкого руйнування тигля.

Одним із перспективних напрямків вирішення проблеми підвищення стійкості тиглів є отримання їх із монокристалічного вольфраму. Відомо, що монокристалічний вольфрам при термоциклічних навантаженнях проявляє більш високу стабільність структури і супроводжується значно меншою незворотною зміною форми, ніж полікристалічний. Порівняно з полікристалічними зразками в монокристалічних гальмуються процеси високотемпературної зернограничної дифузії елементів. Стійкість геометричної форми монокристалічних деталей пов'язана з більш досконалою структу-

В.О. Шаповалов — <http://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, Ю.О. Никитенко — <http://orcid.org/0000-0002-3603-2333>,
О.М. Гніздило — <http://orcid.org/0000-0001-7537-6481>, В.Р. Бурнашев — <http://orcid.org/0000-0001-6807-3810>,
О.В. Карускевич — <http://orcid.org/0000-0002-7037-5903>, Т.І. Дубова — <http://orcid.org/0000-0002-2149-9360>,
В.В. Якуша — <http://orcid.org/0000-0001-5962-9194>

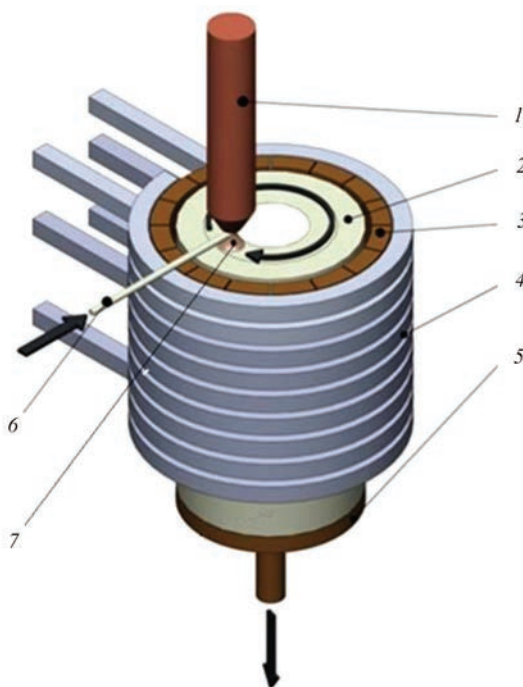


Рис. 1. Схема плазово-індукційного способу вирощування великих монокристалів туплавких металів у формі обертання: 1 — плазмотрон; 2 — монокрystal; 3 — секційна стінка; 4 — індуктор; 5 — піддон; 6 — витратний пруток; 7 — плазова дуга

рою, високою чистотою та щільністю, яка наближається до теоретичної.

Промислово впроваджені технології дозволяють вирощувати монокристали вольфраму у вигляді стрижнів невеликого діаметру (25...30 мм), що практично унеможливило їх використання у якості заготовок для виробництва монокристалічних тиглів [5].

В Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України розроблено унікальне обладнання та створено інноваційну технологію вирощування найбільших у світі плоских монокристалів вольфраму розміром 170×160×20 мм [6]. Використовуючи цей досвід вирощування монокристалів, співробітниками інституту розроблено новітню плазово-індукційну установку для 3D адитивного виробництва монокристалів вольфраму у вигляді тіл обертання діаметром до 100 мм як перспективних заготовок для монокристалічних тиглів (рис. 1) [7].

Принципово важливою задачею при розробці технології вирощування циліндричних монокристалів є забезпечення заданого температурного поля та певного рівня температурних градієнтів у їхньому об'ємі, які першочергово залежать від розподілу питомої густини теплової енергії на поверхні кристала від індукційного джерела нагрівання. Особливості цього розподілу задаються конструкцією високочастотного нагрівального модуля [8].

Мета досліджень, проведених у цій роботі, полягала в визначенні впливу геометричних параметрів індукційного модуля на енергетичні характеристики системи багатосекційний індуктор–монокристал і розробці найбільш раціональної конструкції високочастотного нагрівача.

Методика проведення експериментів. Експериментальні дослідження були виконані на установці для плазово-індукційного вирощування монокристалів вольфраму у формі тіл обертання діаметром 85 мм (рис. 1). Характерною особливістю високочастотного нагрівального модуля є використання секційної водоохолоджуваної стінки. Така схема індукційного модуля, з одного боку, суттєво ускладнює процес виробництва, монтажу та його узгодження з високочастотним генератором, але з іншого — забезпечує надійну одночасну роботу модуля та дугового плазмотрона у широкому інтервалі електричних потужностей.

В установках ППХТ та ППСК секційний кристалізатор і завантаження розглядаються як єдина електромагнітна система. При цьому секційний кристалізатор суттєво впливає на величину потужності, що виділяється при завантаженні.

Активна теплова енергія складає лише частину потужності, що підводиться до індуктора. Інша — це електричні втрати в охолоджуваних елементах плавильного модуля.

Для оцінки ефективності конструкції високочастотного нагрівального модуля із холодною стінкою використовують величину $\eta_{\text{хт}}$, що характеризує співвідношення між потужністю, що поглинається завантаженням $P_{\text{сад}}$, і електричною потужністю, що підводиться до індуктора [9]:

$$\eta_{\text{хт}} = \frac{P_{\text{сад}}}{P_{\text{ел}}}, \quad (1)$$

де $P_{\text{ел}} = P_{\text{сад}} + P_{\text{інд}} + P_{\text{кр}}$ — електрична потужність, що підводиться до індуктора; $P_{\text{сад}}$ — потужність, що виділяється в садці; $P_{\text{інд}}$ — електричні втрати в індукторі; $P_{\text{кр}}$ — електричні втрати в секційному кристалізаторі.

Величину $\eta_{\text{хт}}$ ще називають електричним ККД індукційного модуля із холодною стінкою.

Визначення окремих складових балансу енергії в системі індуктор–кристалізатор–монокристал і розрахунок $\eta_{\text{хт}}$ дозволяє оцінити енергетичну ефективність процесу нагріву тіла в індукторі з секційною холодною стінкою та визначити раціональність конструкції нагрівального модуля.

Конструктивно індукційний блок нагрівання установки для вирощування монокристалів (рис. 1) складається з основного (верхнього) двохвиткового індуктора з холодною стінкою заввишки 50 мм,

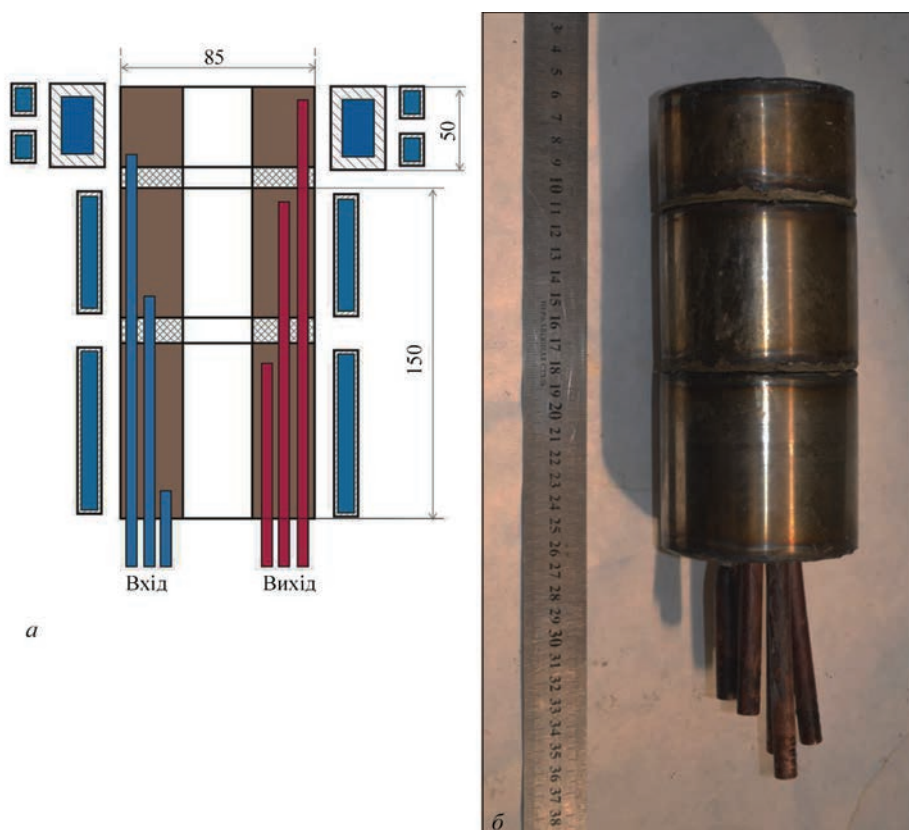


Рис. 2. Калориметричний модуль для вивчення енергетичного балансу в системі індуктор–монокристал: *а* — спрощена схема індукційного нагрівального модуля; *б* — макет калориметра із нержавіючої сталі

який забезпечує нагрівання зародкового кристала на початку плавки, а потім верхньої частини монокристала під час плавки до заданої температури. Додатково до цього основний індуктор забезпечує гарантоване утримання локальної ванни рідкого металу в електромагнітному полі, що перешкоджає її проливанню. Нижній двохсекційний індуктор заввишки 150 мм забезпечує під час вирощування підтримування температури наплавленої частини монокристала на заданому рівні.

В ході виконання задачі щодо пошуку найбільш раціональної конструкції (геометричних розмірів) індукційного модуля було досліджено три варіанти його конфігурації. Незмінними в експериментах були верхні секції індукторів із холодною стінкою із десяти ламелей, утворюючих внутрішній діаметр 90 мм. Перший варіант — друга секція 5 витків, третя — 6 витків діаметром 90 мм. Другий варіант — друга секція 5 витків діаметром 102 мм, третя — 6 витків діаметром 90 мм. Третій варіант — друга секція 4 витки діаметром 102 мм, третя — 5 витків діаметром 90 мм.

Живлення індукторів забезпечувалося від серійного високочастотного лампового генератора ВЧГЗ-160/0,66 із тиристорним регулюванням анодної напруги.

При проведенні досліджень керувалися методикою, описаною в роботі [10], та у подальшому

адаптованою для процесу плазово-індукційного вирощування плоских монокристалів вольфраму в роботі [11]. Дослідження проводили за допомогою макета (рис. 2), який імітував пустотілий циліндричний монокристал. Макет складався із водоохолоджуваних елементів і за розміром відповідав реальному розміру вирощуваного монокристалічного тигля. Довжина водоохолоджуваного макету становила 200 мм, а його діаметр — 85 мм. Висота кожної секції відповідала висоті відповідної секції багатосекційного індуктора.

Потужність, що підводиться до індуктора, визначали за показами стрілочних приладів $U_{\text{бнк}}$, I_a та U_a на панелі приладів ВЧГЗ-160/0,66, які показують відповідно напругу на блоці контура навантаження, струм та напругу в ланцюзі генераторної лампи.

Витрати води в кожній секції (Q_n) визначали за кількістю води, що проходила через відповідну секцію протягом визначеного часу.

Водоохолоджувані елементи калориметричного модуля були виготовлені з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, суміжні частини макету теплоізолювали один від одного за допомогою азбестової тканини.

Енергетичні показники режимів високочастотного нагрівання та відповідні їм температурна різниця води (Δt_n), що входить і виходить, і її витрата (Q_n) для досліджених варіантів конструкції індукційного модуля зведені в табл. 1.

Таблиця 1. Вихідні показники калориметрування індукційного модуля

Варіант 1								
$U_{\text{бнк}}$	I_a, A	$U_a, \text{кВ}$	Δt_1	Δt_2	Δt_3	Q_1	Q_2	Q_3
			°C			л/год		
0,15	5,0	2,6	1,4	1,9	1,9	578	530	621
0,20	7,0	3,5	2,3	3,4	3,3	—»—	—»—	—»—
0,25	8,8	4,5	3,4	5,0	4,9	—»—	—»—	—»—
0,30	10,2	5,2	4,0	6,2	6,1	—»—	—»—	—»—
0,35	12,2	6,1	5,6	8,5	8,4	—»—	—»—	—»—
0,40	14,0	7,0	7,1	11,4	11,1	—»—	—»—	—»—
0,45	15,8	7,6	8,9	13,7	13,6	—»—	—»—	—»—
0,50	17,0	8,25	10,2	16,2	16,0	—»—	—»—	—»—
Варіант 2								
0,15	4,5	2,7	1,9	1,3	2,5	609	527	616
0,20	6,1	3,6	2,8	1,9	4,1	—»—	—»—	—»—
0,25	7,9	4,5	4,8	2,5	5,7	—»—	—»—	—»—
0,30	9,2	5,4	4,9	2,8	7,3	—»—	—»—	—»—
0,35	11,0	6,2	6,4	3,4	9,4	—»—	—»—	—»—
0,40	12,7	7,1	8,4	4,5	12,5	—»—	—»—	—»—
0,45	14,0	7,7	10,0	5,2	14,8	—»—	—»—	—»—
0,50	15,2	8,3	11,5	5,8	17,5	—»—	—»—	—»—
Варіант 3								
0,15	4,8	2,5	1,8	1,4	2,2	587	516	625
0,20	6,5	3,5	2,7	1,8	3,4	—»—	—»—	—»—
0,25	7,8	4,3	3,4	2,2	—»—	—»—	—»—	—»—
0,30	9,0	5,0	4,5	2,9	5,5	—»—	—»—	—»—
0,35	1,01	6,0	5,8	3,6	7,9	—»—	—»—	—»—
0,40	12,5	6,6	7,3	4,4	9,9	—»—	—»—	—»—
0,45	14,0	7,4	9,0	5,3	12,1	—»—	—»—	—»—
0,50	15,3	8,0	9,6	6,2	14,5	—»—	—»—	—»—

Результати експериментів. Для оцінки ефективності модуля височастотного нагрівання визначали електричний ККД системи індуктор–секційна стінка–макет за вище наведеною формулою (1).

Теплову потужність, що поглинається секціями мідного водоохолоджуваного макету, визначали, виходячи з питомої теплоємності води і даних Δt_n і Q_n із табл. 1.

Величину електричної потужності, що підводиться до індуктора, розраховували за параметрами височастотного генератора згідно з формулою [12]

$$P_{ai} = \left(\frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \xi \right) I_a U_a \approx 0,75 \cdot I_a U_a, \tag{2}$$

де I_a, U_a — струм і напруга в анодному ланцюзі височастотного генератора; ξ — коефіцієнт використання анодної напруги; α_1, α_0 — коефіцієнти розкладання косинусоїдального імпульсу анодного струму.

Розраховані теплові втрати в секціях макету, потужність, що підводиться до індуктора, та електричний ККД для варіантів 1–3 конструкції модуля відповідно до вибраного режиму нагрівання приведені в табл. 2.

Із табл. 2 випливає, що електричний ККД системи мідний індуктор–мідна секційна стінка–макет із нержавіючої сталі складає в середньому 23...27 %.

У цілому ККД системи залежить від ступеня ослаблення секційною стінкою електромагнітного поля, що створюється струмом, який протікає в індукторі, та від електромагнітного зв'язку тіла з полем усередині модуля.

Оскільки джерелом енергії, що нагріває тіло, яке розміщене в індукторі, є джоулеве тепло від протікання індуктованих у тілі вихрових струмів, то ККД цієї системи при височастотному нагріві тіла (монокристала вольфраму), яке має дещо відмінний питомий електричний опір від опору матеріалу макета, буде теж або меншим, або більшим від ККД системи, який визначено за нержавіючим водоохолоджуванним макетом. Питомий електричний опір вольфраму в інтервалі температур 20...1800 °C змінюється в 10 разів [13], що суттєво відображається на особливості його нагрівання в електромагнітному полі.

Із теорії індукційного нагріву електричний ККД мідного індуктора може бути розрахований за формулою [14]

Таблиця 2. Показники ефективності індукційного модуля

$U_{\text{бнк}}$	$P_{\text{ал}}, \text{Вт}$	$P_{\text{м}}, \text{Вт}$	$\eta_{\text{і адв}} = \frac{P_{\text{і}}}{P_{\text{а}}} \cdot 100, \%$	$\eta_{\text{w}}^{20...1700}, \%$
Варіант 1				
0,15	9750	3484	36	46
0,20	18375	6025	33	43
0,25	29700	8906	30	40
0,30	39780	10916	27	42
0,35	55815	15070	→»—	43
0,40	73500	19816	→»—	41
0,45	90060	24249	→»—	→»—
0,50	105188	28397	→»—	40
Варіант 2				
0,15	9113	3933	43	53
0,20	16470	6084	37	47
0,25	26663	9014	34	44
0,30	37260	10416	28	38
0,35	51150	13350	26	36
0,40	67628	17661	→»—	→»—
0,45	80850	20871	→»—	→»—
0,50	94620	24236	→»—	→»—
Варіант 3				
0,15	9000	3668	41	51
0,20	17063	5395	32	42
0,25	25155	6840	27	37
0,30	33750	8811	26	36
0,35	49500	11862	24	34
0,40	61875	14820	→»—	→»—
0,45	77700	18120	23	33
0,50	91800	20814	→»—	32

$$\eta_{\text{і}} = \frac{1}{1 + \frac{F_1}{F_2} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2 \mu_2}}}, \tag{3}$$

де F_1, F_2 — периметри індуктора і тіла, що нагрівається; ρ_1, ρ_2 — питомий електричний опір міді та матеріалу тіла, що нагрівається; μ_2 — відносна магнітна проникність матеріалу тіла, що нагрівається.

Використовуючи експериментально отримані значення $\eta_{\text{нерж}}$ (табл. 2) за допомогою виразу (3) для питомого електричного опору вольфраму при 20 та 1700 °С були розраховані величини електричного ККД системи індуктор–секційна стінка–монокристал η_{w} . Вони показують, що процес індукційного нагрівання плоского монокристала вольфраму від температури навколишнього середовища до 1700 °С супроводжується підвищенням ефективності нагрівання більш ніж у два рази.

Таблиця 3. Порівняльні показники ефективності варіантів конструкції індукційних модулів

Варіант	$U_{\text{бнк}}$	Питома потужність по секціях, Вт/см ²			$\eta_{\text{w}}^{20...1700}, \%$
		I секція	II секція	III секція	
1	0,5	51	53	54	40
2	→»—	61	19	59	36
3	→»—	49	20	49	32

При цьому усереднений електричний ККД системи в розглянутому діапазоні температур складає 32...40 % (табл. 3).

Отримані експериментальні дані показали, що при 60%-ному навантаженні генератора ($U_{\text{бнк}} = 0,5$) середній електричний ККД індукційного модуля $\eta_{\text{w}}^{20...1700}, \%$ для першого варіанту конструкції становить 40, для другого — 36, а для третього — 32 %. Також встановлено, що для першого варіанту характерно більш рівномірне нагрівання по висоті зливка із питомою потужністю 51, 53 та 54 Вт/см² відповідно для першої, другої та третьої секцій (рис. 3).

Прийнятий підхід не враховує усієї суті фізичних явищ при передачі електромагнітної енергії в досліджуваній системі і визначені величини електричного ККД індукційного модуля характеризують його ефективність з певним наближенням.

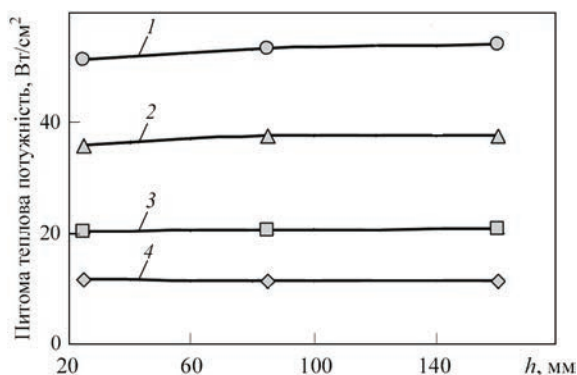


Рис. 3. Розподіл питомої потужності індукційного нагрівання по висоті (h) індукційного модуля (варіант 1) для $U_{\text{бнк}}$: 1 — 0,5; 2 — 0,4; 3 — 0,3; 4 — 0,2

Проте і при такому визначенні вони узгоджуються зі значеннями електричного ККД установок ІПСК та ІПХТ, що складають для переплавлення сталі Х18Н9Т 27...40 % [9]. Електричний ККД системи, який встановлено згідно з цією методикою, суттєво спрощує процедуру складних розрахунків взаємопов'язаних задач електромагнітного поля та нестационарної теплопровідності та може бути використаний у якості первинної інформації щодо аналізу ефективності та раціональності конструкції модуля височастотного нагріву.

Висновки

1. Досліджено вплив конструкційних особливостей багатосекційного індуктора на коефіцієнт корисної дії височастотного нагрівального модуля при нагріванні монокристалів вольфраму у формі тіл обертання діаметром 85 мм.

2. Показано, що змінюючи діаметр секцій індуктора та кількість його витків можна у широких межах впливати на характер тепловнесення по висоті тіла та забезпечувати його нагрівання із заданим розподілом питомої густини нагріву.

3. Встановлено, що максимальний коефіцієнт корисної дії індукційного модуля та лінійне розподілення питомої густини нагріву по висоті тіла, що нагрівається, забезпечує модуль із п'ятивитковою другою та шестивитковою третьою секцій внутрішнім діаметром, рівним внутрішньому діаметру секціонованої стінки.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проекту «Розроблення інноваційної 3D технології виробництва монокристалічних тиглів із вольфраму».

Список літератури

- Li Juan, Hu Xiao-Bo, Wang Ying-Min et al. (2007) Comparison of different crucible materials for the growth of AlN crystals. *Chinese J. Struct. Chem.*, 26(10), 1203–1207.
- Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V. (2010) *Springer Handbook of Crystal Growth*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

- Miyagawa C., Kobayashi T., Taishi T. et al. (2013) Demonstration of crack-free c-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method. *J. of Crystal Growth.*, 372, 95–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.006>
- Schlesser R., Dalmau R., Zhuang D. et al. (2005) Crucible materials for growth of aluminum nitride crystals. *Ibid.*, 281, 75–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.014>
- Glebovskiy V. (2019) *Crystal growth*. DOI: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73360>
- Shapovalov V., Yakusha V., Manulyk A. (2015) Large refractory metals single crystals grown by plasma-induction zone melting. *XXIV Inter. Materials Research Congress-2015 (August 16–20, 2015 Cancun, Mexico)*. Sociedad Mexicana de Materiales A.C., S6B-O007 p.
- Shapovalov V., Nikitenko Yu., Yakusha V. et al. (2020) Manufacture of super large tungsten single crystals in the form of rotation bodies. *Problems of Atomic Science and Technology*, 125(1), 60–63. DOI: <https://doi.org/10.46813/2020-125-060>
- Патон Б.Е., Шаповалов В.А., Григоренко Г.М. и др. (2016) Плазменно-индукционное выращивание профилированных монокристаллов тугоплавких металлов. Киев, Наукова думка.
- Григоренко Г.М., Шейко И.В. (2006) *Индукционная плавка металлов в холодных тиглях и секционных кристаллизаторах*. Киев, Сталь.
- Шейко И.В., Высоцкий Г.А., Латаш Ю.В. и др. (1988) Исследование энергетических характеристик системы индуктор–кристаллизатор–содка установок индукционного переплава в секционном кристаллизаторе. *Пробл. спец. электрометаллургии*, 2, 62–65.
- Якуша В.В. (2017) *Удосконалення технології виробництва крупних плоских монокристалів вольфраму в печі з плазмово-індукційним нагрівом*: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, ІЕЗ ім. Є.О. Патона, 22.
- Юрасов Е.В. (1938) *Ламповые генераторы и передатчики*. Москва, Воениздат.
- Зиновьев В.Е. (1989) *Теплофизические свойства металлов при температурах*. Справочник. Москва, Металлургия.
- Слухотский А.Е., Немков В.С., Павлов Н.А. и др. (1981) *Установки индукционного нагрева*: учеб. пособ. для вузов. Ленинград, Энергоиздат.

References

- Li Juan, Hu Xiao-Bo, Wang Ying-Min et al. (2007) Comparison of different crucible materials for the growth of AlN crystals. *Chinese J. Struct. Chem.*, 26(10), 1203–1207.
- Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V. (2010) *Springer Handbook of Crystal Growth*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- Miyagawa, C., Kobayashi, T., Taishi, T. et al. (2013) Demonstration of crack-free c-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method. *J. of Crystal Growth.*, 372, 95–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.006>
- Schlesser, R., Dalmau, R., Zhuang, D. et al. (2005) Crucible materials for growth of aluminum nitride crystals. *Ibid.*, 281, 75–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.014>
- Glebovsky, V. (2019) *Crystal growth*. DOI: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73360>
- Shapovalov, V., Yakusha, V., Manulyk, A. (2015) Large refractory metals single crystals grown by plasma-induction zone melting. *Proc. of XXIV Inter. Materials Research Congress-2015 (August 16–20, 2015 Cancun, Mexico)*. Sociedad Mexicana de Materiales A.C., S6B-O007.
- Shapovalov, V., Nikitenko, Yu., Yakusha, V. et al. (2020) Manufacture of super large tungsten single crystals in the form of rotation bodies. *Problems of Atomic Sci. and Technol.*, 125(1), 60–63. DOI: <https://doi.org/10.46813/2020-125-060>
- Paton, B.E., Shapovalov, V.A., Grigorenko, G.M. et al. (2016) *Plasma-induction growing of profiled single crystals of refractory metals*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].

9. Grigorenko, G.M., Shejko, I.V. (2006) *Induction melting of metals in cold crucibles and sectional moulds*. Kyiv, Stal [in Russian].
10. Shejko, I.V., Vysotsky, G.A., Latash, Yu.V. et al. (1988) Investigation of energy characteristics of inductor-mould system of induction remelting units in sectional mould. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 2, 62–65 [in Russian].
11. Yakusha, V.V. (2017) *Improvement of technology for growing of tungsten large flat single crystals in furnace with plasma-induction heating*: Syn. of Thesis for Cand. of Tech. Sci. Degree. Kyiv, PWI [in Ukrainian].
12. Yurasov, E.V. (1938) *Tube generators and transmitters*. Moscow, Voienizdat [in Russian].
13. Zinoviev, V.E. (1989) *Thermophysical properties of metals at temperatures*: Refer. Book. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
14. Slukhotsky, A.E., Nemkov, V.S., Pavlov, N.A. et al. (1981) *Induction heating units: Manual for higher school educ.* Leningrad, Energoizdat [in Russian].

INVESTIGATION OF ENERGY BALANCE IN THE SYSTEM OF THE CRYSTAL-HIGH-FREQUENCY HEATING MODULE

AT PLASMA-INDUCTION GROWING OF REFRACTORY METAL SINGLE-CRYSTALS

V.O. Shapovalov, Yu.O. Nykytenko, O.M. Gnizdylo, V.R. Burnashev, O.V. Karuskevych, T.I. Dubova, V.V. Yakusha
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

Considered is the issue of optimization of the design of the induction heating module at development of the equipment and technology for plasma-induction growing of superlarge refractory tungsten single-crystals in the form of bodies of revolution. The influence of induction module geometry on energy characteristics of the system of multisection inductor-single crystal was studied and the most rational design of the high-frequency heater was developed. The nature of distribution of the specific density of thermal energy over the surface of the crystal that is heated in the high-frequency field of the inductor of a particular geometry, ensures formation of the specified temperature field and a certain level of temperature gradients in the volume. An experimental procedure for determination of heat-loaded components of the equipment using a metal water-cooled simulator was applied as the main research tool. It is shown that the average electric efficiency of the induction module for the first variant of module design is equal to 40, for the second to 36, and for the third to 32 %. It was established that the first variant is characterized by a more uniform heating along the ingot height with specific power of 51, 53 and 54 W/cm² for the first, second and third sections of the module, respectively. The electric efficiency of the system, established in keeping with the applied procedure, essentially simplifies the process of complex calculations of inter-related problems of the electromagnetic field and non-stationary heat conductivity and it can be used as initial data for analysis of the efficiency and rational design of the high-frequency heating module. Ref. 14, Tabl. 3, Fig. 3.

Key words: tungsten single-crystal; plasma-induction method; induction heating module; inductor; calorimetry

Надійшла до редакції 21.07.2022

WORLD TRADE FAIR FOR WELDING ENGINEERING —
JOINING, CUTTING, SURFACING



LET'S JOIN
THE WORLD!

11. – 15. September, 2023

REGISTER NOW!

www.schweissen-schneiden.com

DVS GERMAN WELDING SOCIETY

MESSE
ESSEN

ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ НАНОКРЕМНІЮ
ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙС.В. Петров¹, С.Г. Бондаренко², Сато Коити³¹Інститут газу НАНУ. 03113, м. Київ, вул. Дегтярівська, 39. E-mail: svp_plazer@i.ua²НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37. E-mail: s_g_bondarenko@ukr.net³Kankyo Techno Co. LTD Japan.959-2633 Niigata pref. Tainai city Sekizawa 69-5. E-mail: bz659804@bz04.plala.or.jp

Досліджено процес повного плазмового випарування твердого вихідного матеріалу для синтезу наночастинок Si стосовно до літій-іонних акумуляторних батарей. Визначено параметри течії двофазного високотемпературного потоку — температурних полів, швидкостей та концентрацій. Розроблено плазмовий реактор з електродуговим плазмотроном лінійної схеми та з використанням аргон-водневої суміші в якості плазмоутворюючого газу. З використанням електродугового плазмотрона на плазмових лабораторних установках потужністю 30 і 150 кВт вивчено вплив зовнішнього магнітного поля на управління параметрами плазмового струменя. Визначено вплив магнітного поля на конфігурацію, геометричні розміри та структуру початкової ділянки плазмового струменя. Отримано експериментальне підтвердження явища подовження високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя в аксіальному магнітному полі. Експериментально встановлено, що створення периферійної газової завіси істотно покращує характеристики тепло- і масообміну в реакторі. Вивчено вплив двофазної течії, теплообміну та масового потоку наночастинок, у тому числі на поверхню плазмового реактора з обмеженою струменевою течією у процесах одержання нанопорошків кремнію. Отримані закономірності можуть бути використані для створення та освоєння пілотної установки високопродуктивного виробництва нанокремнієвих порошків. Бібліогр. 12, рис. 10.

Ключові слова: плазмохімічний синтез; електродуговий реактор; плазмовий струмінь; нанокремній; літій-іонний акумулятор; чисельне моделювання

Вступ. Стрімке зростання продажів електромобілів актуалізує питання збільшення виробництва акумуляторних батарей. Найбільш потужним джерелом автономної електрики є акумулятори на основі літій-іонної технології. Теоретичні межі продуктивності батареї завжди обмежені ключовими компонентами — анодом, катодом, електролітом та сепаратором. Сучасні аноди-електроди літій-іонних акумуляторів (ЛІА) на графітових матеріалах мають ємність близько 372 мА·год/г. Теоретично заміна стандартних вуглецевих анодів матеріалами на кремнієвій основі збільшує ємність анода майже на порядок — до 3579 мА·год/г [1]. Очікується, що найбільший у найближчому майбутньому удосконалений літій-іонний прорив забезпечать кремнієві аноди, оскільки графіт — слабка ланка в акумуляторі, яка займає більше місця, ніж будь-який інший компонент. Поява кремнієвих (Si) анодів надвисокої ємності, які можуть повністю замінити графіт, збільшує густину енергії іонно-літійєвих елементів і може значно знизити вартість літій-іонних акумуляторів, особливо в енергетиці [2]. Вже реально доведено, що використання в якості негативного електрода в літійєвих акумуляторах кремнію замість графіту дозволяє

збільшити ємність батарей як мінімум втричі. Від батареї того ж розміру та ваги можна буде досягти в рази більшої ємності або навпаки — при тій самій ємності в кілька разів зменшити розміри батареї. Головним недоліком кремнію є його значне набухання при насиченні літієм при перезарядці з супутнім зростанням механічних напруг в об'ємі електродного шару, які викликають порушення електричного контакту активного матеріалу з струмопідведенням і прискорення корозії. Це призводить до низької стабільності циклування електродів. У прагненні підвищити питомі показники енергії та потужності ЛІА основні зусилля дослідників націлені на створення кремнієвих наноматеріалів [3]. Загалом кремній вважається одним із найбільш перспективних елементів для наступного покоління електродних матеріалів у літій-іонних батареях через його високу теоретичну питому потужність.

До теперішнього часу наукова спільнота досягла великих успіхів у розробці кремнійвмісних анодів, які можуть забезпечити значне поліпшення щільності енергії. Вирішальне значення має управління об'ємним розширенням кремнію — необхідність використання наночастинок.

С.В. Петров — <https://orcid.org/0000-0003-0373-8003>, С.Г. Бондаренко — <https://orcid.org/0000-0001-9590-4747>,

Сато Коити — <https://orcid.org/0000-0001-9590-4747>

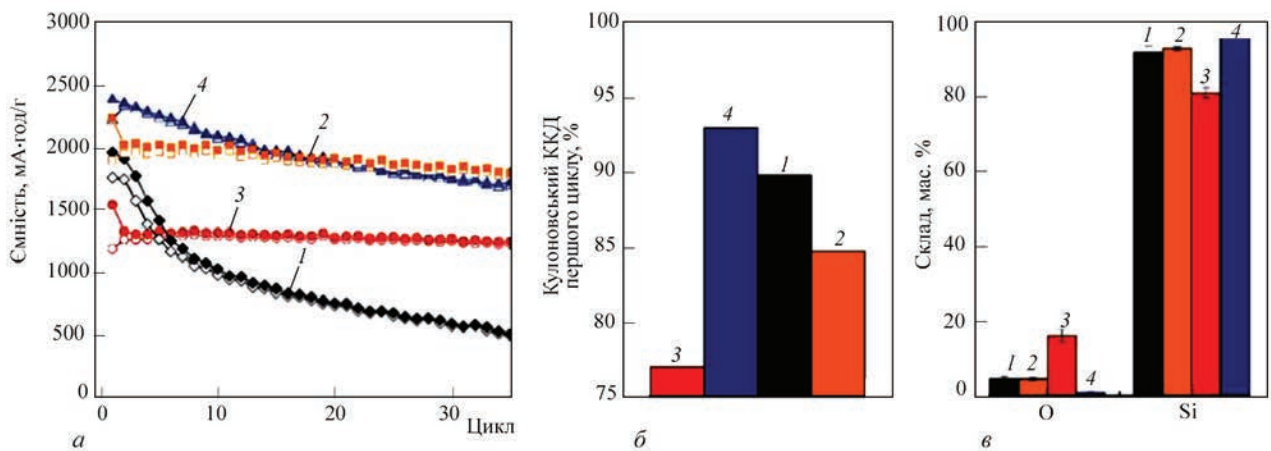


Рис. 1. Характеристики анодного матеріалу для різних комерційно доступних компаній (Tekna (1), Nano Amor (2), Sigma (3), GNM (4)) виробників наночастинок кремнію [5]: а — порівняння стабільності під час циклування між комерційно доступними кремнієвими наночастинами; б — кулоновська ефективність першого циклу для чотирьох розглянутих порошків; в — елементний аналіз протестованих комерційно доступних порошків

Найбільш перспективні пропозиції в літературі пов'язані з використанням наноструктурування у поєднанні з конструкціями, що можуть пристосуватися до зміни об'єму під час літування, такі як жовток-шкаралупа або пористі структури [4]. Остаточний матеріал електрода складається з агломерованих наночастинок кремнію розміром 5 нм, інкапсульованих усередині порожнистих вуглецевих структур мікророзміру. При цьому забезпечується висока питома ємність електрода 1570 мА·г/г із збереженням ємності 65 % після 250-ти циклів глибокого розряду.

У роботі [1] вказується, що навіть при вирішенні проблеми оптимальних наноматеріалів для ЛПА їх комерціалізація поки що незадовільна з двох основних причин. Перша — складні та дорогі методи одержання наноматеріалів, особливо складної морфології. Друга — некомерційні стандарти, які використовуються для тестування нових наноструктур. Будь-яке пропонуване рішення зрештою має витримати випробування комерціалізацією. Для цього необхідно враховувати питання масштабування на ранній стадії розробки технології. Вартість і якість кремнієвих порошків є основними проблемами, які заслуговують на увагу при подальших дослідженнях. При цьому пропонується більше зусиль присвятити розвитку системи виробництва наночастинок, яка може забезпечити як заданий розподіл за розмірами, так і сумісність із масштабом переробки — тони на рік. На рис. 1 наведено характеристики анодного матеріалу для різних комерційно доступних компаній — виробників наночастинок кремнію в даний час [5].

Для показників на рис. 1, а тестування було виконано в напівосередках з різними вихідними порошками за однакових умов.

Нанопорошки елементів та їх неорганічних сполук можуть бути синтезовані різними методами в газозфазних, рідкофазних та твердофазних процесах, що включають фізичне та хімічне осадження з газової фази (так звані аерозольні методи), осадження з розчинів, механічне подрібнення та інше. Отримання наночастинок у термічній плазмі електричних розрядів (дугового, високочастотного (ВЧ), надвисокочастотного) є одним із провідних напрямів досліджень та розробок зі створення основ нових плазмових технологій. Прийнятими в усіх відношеннях для великомасштабного виробництва одержання порошків нанокремнію різної форми є плазово-струмінні процеси [6].

Кремнієві наночастинок з вуглецевим покриттям вважаються перспективним анодним матеріалом для літій-іонних акумуляторів наступного покоління (рис. 2, а, б) [3]. У той же час розробка економічного та екологічно чистого методу їх високопродуктивного синтезу все ще утруднена, що перешкоджає практичній реалізації. Такі дослідження мають важливе значення для глибокого розуміння процесів плазового синтезу (рис. 2, в) та розробки акумуляторів із чудовими характеристиками [7].

Вважається, що технологія газозфазного плазово-хімічного синтезу має великий потенціал виробництва наночастинок кремнію. Порівняно з іншими методами синтезу газозфазний плазмохімічний процес має унікальні переваги. Це одностадійне виробництво з можливістю високої продуктивності синтезу з використанням вихідного матеріалу в будь-якій бажаній формі (тверда, рідка або газова фаза). Крім того, використання параметрів плазми забезпечує управління модифікацією матеріалу, морфологією продукту та хімією поверхні. Таким чином, ці методи, будучи розвиненими, можна

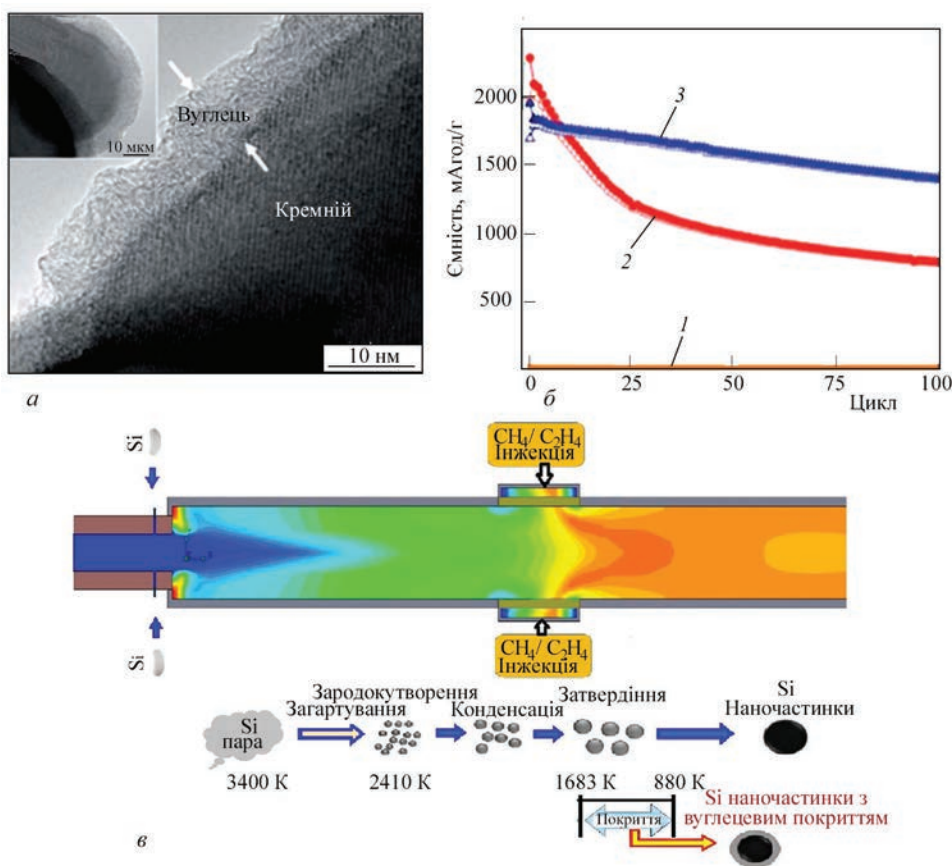


Рис. 2. Властивості та синтез нанокремнієвих частинок з вуглецевим покриттям, що отримані в термічній плазмі за один прохід: *a* — зображення ПЕМ кремнієвої наночастинки в вуглецевій оболонці; *б* — порівняння циклічної втрати ємності ЛПА з різними кремнієвими наночастинками на аноді (1 — кремнієві наночастинки; 2 — кремнієві наночастинки з аморфним вуглецем; 3 — кремнієві наночастинки з графітізованим покриттям); *в* — процес отримання плазмового синтезу наночастинок у вуглецевій оболонці

розглядати як крок уперед для просування великомасштабного виробництва.

Проблема розвитку ЛПА загалом визначена [2]. Що стосується технологічних особливостей плазми, то в роботі [8] з використанням обчислювального методу виконано 3D моделювання залежно від часу плазмового струменя. Показано, що при накладенні однорідного магнітного поля за рахунок сил Лоренца та Джоулевого нагріву відбувається ламінаризація потоку, подовження плазмового струменя та температурний профіль стає більш заповненим. Це призводить до більш ефективного прогріву частинок порошку та придушення турбулентної дифузії парів кремнію та наночастинок вихорами, що в свою чергу впливає на їх формування. У рамках першого завдання має бути експериментальна перевірка ефективності теоретично описаного явища з використанням водневого плазмотрона потужністю 30 [9] та 150 кВт [10].

Необхідно враховувати, що в плазмовому процесі одержання нанопорошків при протіканні газодисперсного потоку в реакторі без вживання спеціальних заходів відбуватиметься осадження наночастинок на стінку. Утворення шару спечено-

го матеріалу в результаті призведе до перекриття перерізу реактора та повному порушенню технологічного режиму процесу [11].

Мета дослідження випливає з того факту, що на шляху створення великомасштабного виробництва нанокремнію для літій-іонних батарей є проблеми, які мають бути вирішені.

Мета та задачі дослідження. Метою цього дослідження є подолання проблеми високопродуктивного виробництва дешевих кремнієвих наноструктур для ЛПА, включаючи масштабованість процесу. Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання: підвищити ефективність випаровування/дисоціації матеріалу прекурсору наночастинок кремнію в області високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя; забезпечити умови безперервного видалення синтезованих наночастинок із робочої зони реактора.

Методи досліджень. Для реалізації поставлених завдань розроблено плазмовий реактор з використанням електродугового плазмотрона лінійної схеми з використанням аргон-водневої суміші як плазмоутворюючого газу.

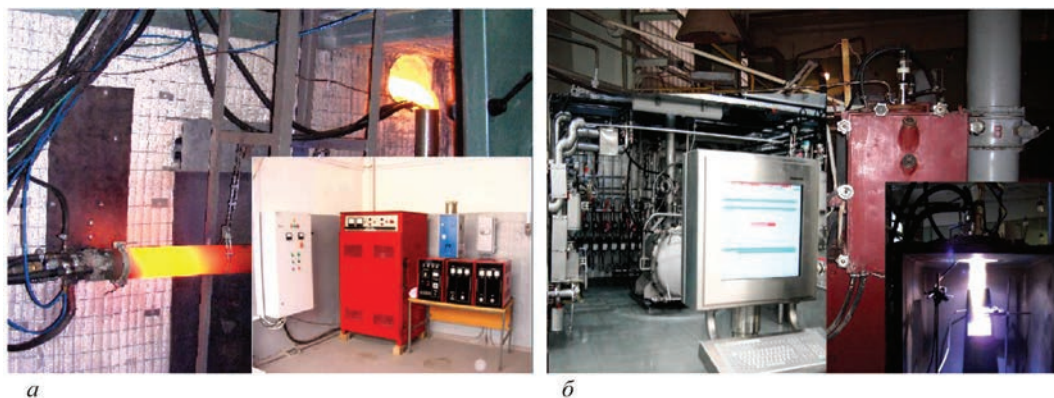


Рис. 3. Загальний вигляд лабораторних плазмових установок синтезу нанокремнію потужністю, кВт: *a* — 30; *б* — 150

За допомогою системи керування електромагнітом передбачено можливість зміни магнітної індукції за заданим законом. Дослідження впливу магнітного поля на процес формування та випаровування газопорошкового потоку в струмені плазми проводилися шляхом визначення конфігурації, геометричних розмірів та структури початкової ділянки струменя. Дисперсний матеріал — кремнієвий порошок, що подавався на зріз сопла плазмотрона за радіальною схемою.

Для аналізу впливу зовнішнього магнітного поля на керування параметрами плазмового струменя було проведено серію експериментів з використанням електродугового плазмотрона на лабораторних плазмових установках потужністю 30 і 150 кВт (рис. 3).

Як інструмент при проектуванні процесу та реактора для синтезу нанопорошків використовували чисельне моделювання, яке надавало інформацію про поля температур, швидкостей та концентрацій.

Результати досліджень та їх обговорення. Для виявлення впливу зовнішнього магнітного поля на керування параметрами плазмового струменя проведено серію експериментів з використанням

електродугового плазмотрона лінійної схеми [9]. Плазмотрон орієнтований на використання аргон-водневої суміші як плазмоутворюючого газу. Електромагніт фіксується щодо соплової системи плазмотрона таким чином, щоб частина стовпа дуги, її ділянка з плямою прив'язки до електрода, початкова ділянка плазмового струменя та соплова частина дугового каналу розміщувалися в зоні дії магнітного поля.

Значення магнітної індукції визначається величиною струму в котушці і може змінюватися за заданим законом за допомогою системи управління електромагнітом. Результатом цілеспрямованої орієнтації частини стовпа та кінцевої ділянки дуги є перебудова профілю температур та швидкостей плазмового струменя, яка формується в сопловій частині дугового каналу. Це наочно ілюструється на рис. 4, де наведено вигляд плазмового струменя на тому самому режимі роботи плазмотрона без зовнішнього магнітного поля і з ним.

Керування параметрами плазмового струменя особливо актуально на стадії випаровування/дисоціації прекурсору (у формі порошку або газу) у процесі синтезу наночастинок.

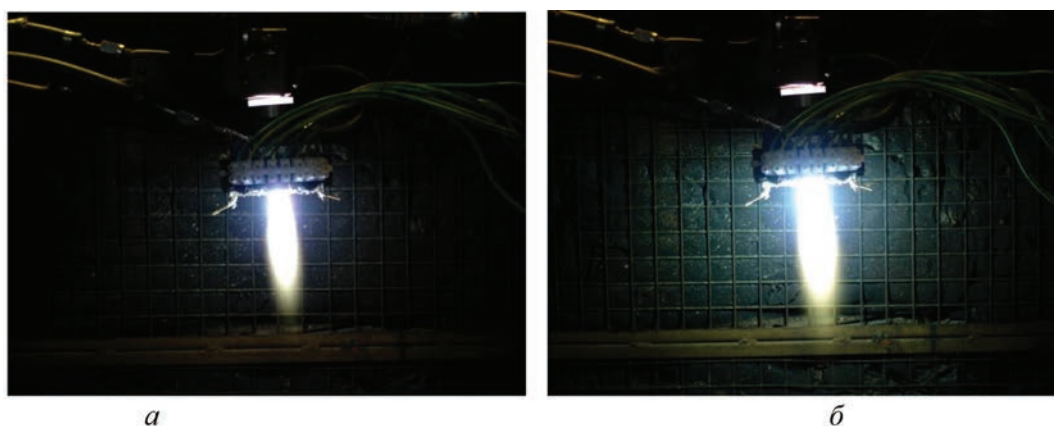


Рис. 4. Вигляд плазмового струменя*: *a* — без зовнішнього магнітного поля; *б* — із зовнішнім магнітним полем

*Фото надане д. т. н. Пащенко В.М.

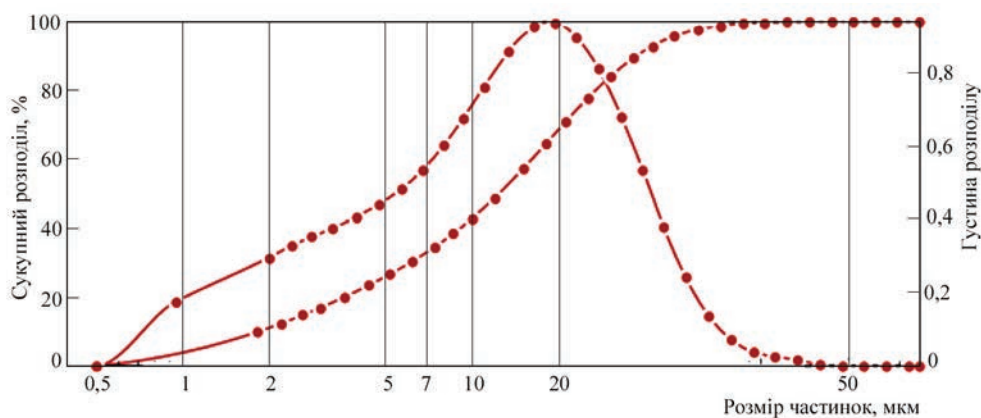


Рис. 5. Розмір частинок вихідного кремнієвого порошку

Відомо, що в загальному випадку канали перенесення газової та твердої фаз у двофазних потоках такого роду процесів не збігаються. Це призводить до потрапляння частини матеріалу, що обробляється, в область відносно низьких температур та швидкостей робочого середовища. Натомість наслідком неоднаковості умов нагрівання і прискорення частинок є зниження коефіцієнта використання вихідного матеріалу. Корекція взаємного положення фаз двофазного потоку дозволить певною мірою покращити цей показник ефективності процесу. Дослідження впливу магнітного поля на процес формування та випаровування газопорошкового потоку в струмені плазми проводили шляхом визначення конфігурації, геометричних розмірів та структури початкової ділянки струменя. Дисперсний матеріал (кремнієвий порошок) подавався на зріз сопла плазмотрону за радіальною схемою.

Електрична потужність плазмотрону — 30, крисна — 22 кВт. Витрата компонентів плазмуютьовуючого газу: $G_{Ar} = 3,3$; $G_{H_2} = 0,7$ м³/год. За отриманими розрахунковими оцінками питома продуктивність з випаровування кремнієвого порошку з розміром частинок 5...20 мкм в аргон-водневому електродуговому плазмовому струмені станови-

тиме до 10 кВт на 1 кг. В експериментах прийнято кремнієвий порошок з витратою $G_{Si} = 2,0$ кг/год (рис. 5). Витрату транспортувочого газу аргону було оптимізовано для продуктивності 2 кг/год з метою вдуння порошку на вісь плазмового струменя і зберігали постійною. Кінцевою метою експериментів було стабільне забезпечення випаровування всього порошку без наявності треків розплавлених частинок, що світяться, на виході початкової ділянки плазмового струменя (рис. 6).

Робота також була спрямована на вивчення двофазної течії, теплообміну та масового потоку наночастинок, у тому числі на стінку плазмового реактора з обмеженою струменевою течією у процесах одержання нанопорошків кремнію. Дані закономірності є важливими для оптимізації технологічних параметрів та конструктивного оформлення процесів плазмового синтезу нанопорошків.

Реактор є стаціонарно працюючим проточним пристроєм при атмосферному тиску (рис. 7). Він включає зону розряду плазмотрона непрямої дії, вузол введення сировини у високотемпературний потік, реакційний об'єм, загартовуючий пристрій, вбудований теплообмінник і фільтр виділення конденсованих продуктів з газодисперсного потоку.

Нинішні методи виробництва нанопорошків металевого кремнію дороговартісні і становлять

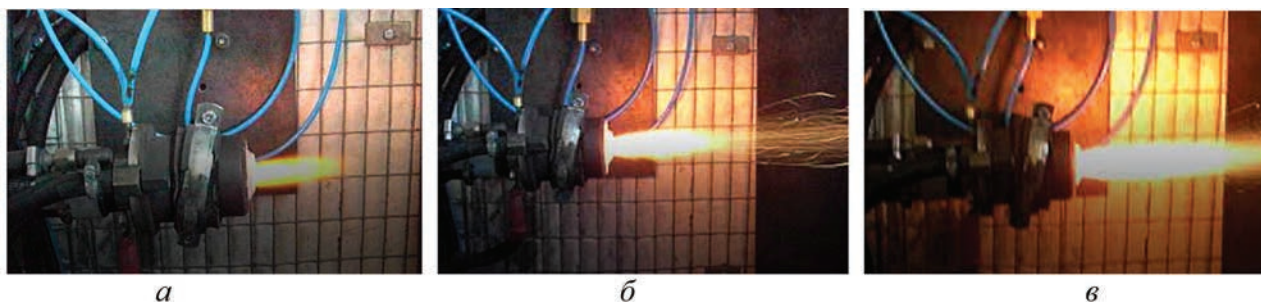


Рис. 6. Вигляд плазмового струменя: а — за відсутності подачі порошку без магнітного поля; б — подача порошку без магнітного поля; в — подача порошку з магнітним полем

30 000 доларів США за 1 кг. Найбільш потужна установка (до 200 кВт) Teknano-200 Plasma Nanopowder Synthesis канадської компанії «Tekna» на основі індукційної плазмової технології з робочими газами (Ar , O_2 , N_2 , H_2 , He і т. п.) забезпечує продуктивність до кількох кг/год наноматеріалів залежно від їх властивостей [12].

Виходячи з цього, дана робота є спробою продемонструвати можливість високопродуктивного виробництва нанокремнію для ЛІА з дешевої та доступної сировини — кремнієвого порошку металургійної якості з гранулометричним складом (рис. 5). Електродуговий реактор виконаний за традиційною схемою (рис. 7). Завдання руху дисперсної фази, її нагрівання, плавлення, випаровування та подальшої конденсації в наночастинки в плазмовому струмені досить вивчена і має багаторічну історію [6, 9, 11]. На практиці реалізація цієї умови зводиться до забезпечення достатнього часу перебування полідисперсного порошкового потоку у високотемпературному струмені до повного випаровування. У реакторі реалізується обмежена струмінна течія з раптовим розширенням каналу. Зона каналу, розташована за раптовим розширенням (перерізом відриву потоку і до перерізу приєднання потоку), є зоною рециркуляційної течії, утвореної вихорами. Вихори також утворюються в каналі плазмотрона нижче за течією від введення порошку, що транспортується газом, в плазмовий струмінь. Дані вихори та подальше турбулентне розсіювання вниз потоком є найбільш критичним джерелом тепло- і масообміну запиленої плазми зі стінками реактора. Це в кінцевому рахунку призводить до відкладення частинок на стінках реактора та вимушеної зупинки процесу. Усунення цих явищ забезпечить стабільну безперервну роботу реактора.

Як інструмент при проектуванні процесу та реактора для синтезу нанопорошків використовували чисельне моделювання, яке надавало інформацію про поля температур, швидкостей та концентрацій. На рис. 8 показані типові результати моделювання плазмового реактора в зоні інжекції порошку в полум'яний струмінь і за раптовим розширенням каналу виходу сопла анода плазмотрона та входу реактора.

За результатами моделювання прийнято захист стінки в зоні рециркуляційної течії за раптовим розширенням каналу реактора і за загартовуючим пристроєм від впливу високоентальпійного двофазного потоку за допомогою пристінних газових завіс. В реакторі (рис. 7) здійснюється закрутка периферійного потоку або вдування через пористу

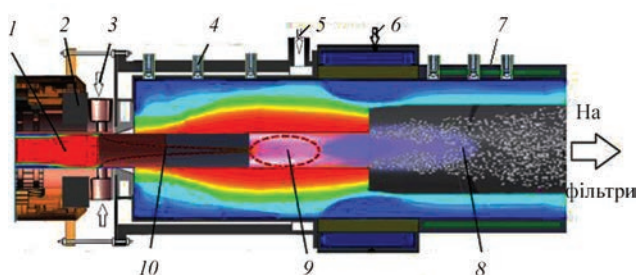


Рис. 7. Електродуговий реактор плазмохімічного синтезу нанопорошків: 1 — зона прив'язки анодної дуги; 2 — магніт; 3 — порошок + транспортний газ; 4 — датчик теплового потоку та осадження пилу; 5 — спутний вдув, газова завіса; 6 — гартувальний газ; 7 — водяне охолодження; 8 — зона зростання наночастинок; 9 — зона випаровування частинок порошку; 10 — зона нагрівання та плавлення частинок порошку

стінку. Вниз по потоку ефективність завіси знижується, проте вона повинна захищати поверхню стінки реактора до загартовуючого пристрою.

За отриманими попередніми оцінками питома продуктивність за цільовим продуктом становить близько 10 кВт·год/кг, при якій досягається повне випаровування кремнієвого порошку в аргон-водневому плазмовому струмені. При використанні плазмотрону з електричною потужністю 150 кВт (рис. 3, б) і корисною — 100 кВт у реактор подавали кремнієвий порошок через два інжектори з витратою по 5 кг/год (рис. 7). Діаметр вихідного сопла анода плазмотрону становив 20 мм. Плазмоутворюючий газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 25 м³/год. Температура на осі струменя 15000 К. Захисний газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 10 м³/год. Гартувальний газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 100 м³/год.

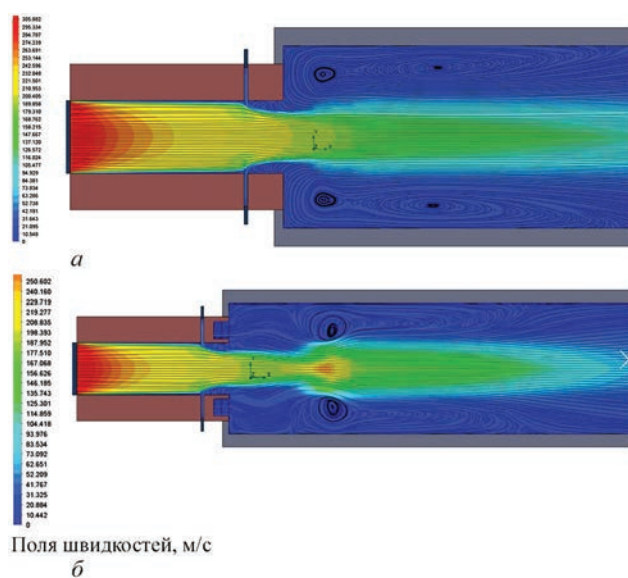


Рис. 8. Вихрові течії в каналі сопла анода плазмотрона за місцем інжекції порошку та раптовим розширенням на входу реактора: а — без завіси; б — з газовою завісою через пористий вдув

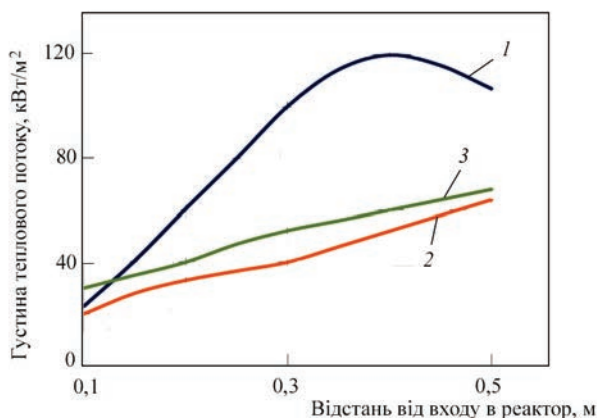


Рис. 9. Розподіл густини теплових потоків на стінку реактора для різних умов роботи: 1 — без газової завіси; 2 — з газовою завісою; 3 — з газовою завісою та подачею порошку

Внутрішній діаметр реактора — 200 мм, довжина до гартувального пристрою — 500 мм. Стінка реактора — водоохолоджувана з частковим рекуперативним відведенням тепла в захисний газ.

Формування наночастинок у плазмових реакторах з обмеженим струменевим перебігом відбувається в результаті конденсації з газової фази і зазвичай супроводжується осадженням отриманих наночастинок на поверхнях реактора, що обмежують високотемпературний газодисперсний потік. Вкрай важливе значення для здійснення спрямованого плазмового синтезу нанопорошків із заданими властивостями мають питання локального тепло- та масопереносу в плазмовому реакторі. У зв'язку з цим було виконано експериментальне вивчення розподілу густини теплового (рис. 9) та масового (рис. 10) потоків наночастинок на поверхню плазмового реактора. Для вимірювання значення теплового потоку на стінку реактора проводили фіксацію значень витрати води, що охолоджує, і зміни її температури в датчиках теплового потоку, вста-

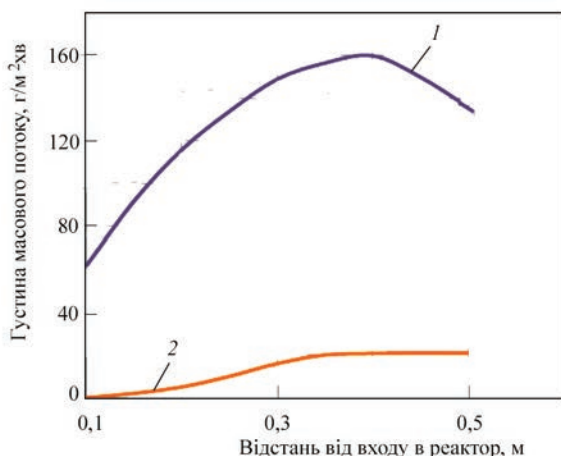


Рис. 10. Розподіл густини масових потоків на стінку реактора при синтезі нанопорошків кремнію: 1 — без газової завіси; 2 — з газовою завісою

новлених на стінці реактора. Для оцінки розподілу густини масових потоків на стінку реактора після експерименту порошок збирали окремо з кожного датчика і зважували.

Перша фаза процесу є випаровування сировини при високій температурі високоентальпійної термічної дугової плазми. Вихідні частинки кремнію рухаються вздовж потоку до хвоста плазмового струменя, нагріваються та випаровуються. Температура потоку плазми швидко знижується, передаючи енергію сировині. На другій фазі насичена пара в процесі загартування проходить гомогенне зародкутворення та гетерогенну конденсацію, як ряд процесів отримання наночастинок. Дугова термічна плазма — відповідний інструмент для обробки кремнію з його унікальними властивостями, такими як висока теплопровідність у порівнянні з металевими матеріалами, велика прихована теплота випаровування та висока температура пароутворення. Крім того, на синтез кремнієвих наноматеріалів впливають унікальні характеристики електродугового плазмового струменя: достатня тепловіддача від термічної плазми до кремнію на початковій ділянці та швидке падіння температури за її межами, що сприятливо для другої фази процесу.

Отримало експериментальне підтвердження явище подовження високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя в поздовжньому магнітному полі (див. рис. 4). При цьому покращується нагрівання полідисперсної фази з супутнім підвищенням продуктивності та можливістю використання більших частинок порошку. Для повного випаровування такої кремнієвої сировини потрібно досить тривалий час перебування у високотемпературній зоні. Зовнішнє магнітне поле пригнічує турбулентні вихори, а за рахунок придушення турбулентної дифузії парів кремнію та наночастинок вихорами на периферії плазми очікується утворення більш крупного нанопорошку.

Розподіл густини теплового потоку по довжині реактора нерівномірний. Без газової завіси вона має максимум в області приєднання приграничного шару струменя до стінки реактора. Величина густини теплового потоку визначається променистим та конвективним теплообміном і залежить від потужності плазми. Розподіл густини теплового потоку з газовою завісою та запиленого потоку сильно змінюються.

Розподіл щільності масових потоків на стінку реактора при синтезі нанопорошків кремнію без газової завіси також має екстремальний характер з максимумом в зоні приєднання приграничного

шару струменя до стінки. Відносні частки масових потоків на стінку реактора залишалися незмінними і при збільшенні тривалості синтезу в межах до 60 хв за даних витрат вихідної сировини. Зі зростанням товщини шару осаджених наночастинок знижується тепловий потік на стінку реактора за рахунок збільшення термічного опору шару. Причому із збільшенням тривалості експерименту до 60 хв збільшується середній розмір наночастинок, особливо у зоні максимального теплового потоку.

Для стабілізації високотемпературної зони течії в реакторі (див. рис. 7) та зменшення інтенсивності розсіювання за рахунок зниження турбулентних пульсацій швидкості (ламінаризація потоку), та відповідно збільшення часу знаходження реагентів у цій зоні використано газову завісу у формі периферійного вихрового потоку. Наявність вихрового потоку, створюваного завихрювачем, призводить до значної зміни розподілу теплового та масового потоків до стінки реактора (рис. 9, 10) та зменшення їх величини. Результати експериментів свідчать, що створення периферійного вихрового потоку істотно змінює характеристики тепло- і масообміну в реакторі. Слід очікувати, що за оптимізації можна виключити осадження порошку нанокремнію на стінки реактора та забезпечити умови безперервної роботи.

Висновки

1. Важливим результатом виконаних досліджень є експериментальний доказ можливості суттєвого підвищення продуктивності плазмохімічного реактора з використанням електродугової плазми. Це досягнуто завдяки двом обставинам: можливістю максимального використання енергії плазмового струменя за рахунок його ламінаризації в магнітному полі та багатоструменевим введенням сировини; забезпеченням нерівноважного процесу, коли швидкість випаровування частинок сировинного кремнію в плазмовому струмені перевершує дифузію пари з вирівнюванням температури. Це забезпечує продуктивність процесу вище за рівноважну.

Другим важливим результатом дослідження є позитивне використання газової завіси для забезпечення безперервного процесу синтезу наночастинок кремнію.

2. В результаті виконаних моделювання та експериментальної перевірки на плазмових установках потужністю 30 і 150 кВт встановлено, що використання додаткових впливів на плазмовий струмінь магнітним полем на виході сопла-аноду

плазмотрона та газової завіси на вході реактора забезпечують повне випаровування сировинного кремнієвого порошку з питомими енерговитратами 10 кВт·год/кг.

3. Виконані дослідження показали, що вихровий потік газової завіси призводить до значної зміни розподілу теплового та масового потоків до стінки реактора та зменшення їх величини в даному виконанні у 2 та 7 разів відповідно. Слід очікувати, що при оптимізації можна виключити осадження порошку нанокремнію на стінки реактора та забезпечити умови безперервної роботи.

Подальший розвиток процесу на основі цього дослідження слід провести по синтезу нанокремнієвих частинок з вуглецевим покриттям у термічній плазмі за один прохід.

Список літератури/References

1. Berdichevsky, G. (2020) The future of energy storage towards a perfect battery with global scale. September 2, 2020. https://www.silanano.com/uploads/Sila_-The%-Future-of-Energy-Storage-White-Paper.pdf
2. Yuca, N., Taskin, O.S., Arici, E. (2020) An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries. *Energy Storage*, 2(1). DOI: <https://doi.org/10.1002/est2.94>
3. Kuksenko, S.P., Tarasenko, Y.O., Kaleniuk, H.O., Kartel, M.T. (2020) Stable silicon electrodes with vinyliden fluoride polymer binder for lithium-ion batteries. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*, 11(1), 58–71 [in Ukrainian]. DOI: <http://doi.org/10.15407/hftp11.01.058>
4. Jaumann, T., Gerwig, M., Balach, J. et al. (2017) Dichlorosilane-derived nano-silicon inside hollow carbon spheres as a high-performance anode for Li-ion batteries. *J. of Materials Chemistry A*, 5, 9262–9271. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA00188F>
5. Schwan, J., Nava, G., Mangolini, L. (2020) Critical barriers to the large scale commercialization of silicon-containing batteries. *Nanoscale Adv.*, 2, 4368–4389. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NA00589D>
6. Petrov, S.V. (2021) *Innovative plasma-spraying technologies*. LAMBERT Academic Publ. [in Russian].
7. Zhang, X., Wang, Y., Min, B. et al. (2021) A controllable and byproduct-free synthesis method of carbon-coated silicon nanoparticles by induction thermal plasma for lithium ion battery. *Advanced Powder Technology*, 32(8), 2828–2838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.06.003>
8. Shigeta, M. (2018) Numerical study of axial magnetic effects on a turbulent thermal plasma jet for nanopowder production using 3D time-dependent simulation. *J. of Flow Control, Measurement & Visualization*, 6(2), 107–123. DOI: 10.4236/jfcmv.2018.62010
9. Petrov, S., Korzhyk, V. (2016) Plasma process of silicon production for photovoltaic power generation. *Engineering and Technology*, 3(5), 74–88.
10. Petrov, S.V. (2013) Plasmotron engineering. Stages of development. *Svarshchik*, 43(3), 26–31 [in Russian].
11. Astashov, A.G. (2016) *Distribution of density of heat and mass flows in plasma reactor with limited jet flow in process of producing nanopowders*. Moscow, IMET RAN [in Russian].
12. Tekna Plasma Systems Inc. <http://tekna.com/>

PLASMO-CHEMICAL PROCESS OF OBTAINING NANOSILICON FOR LITHIUM-ION BATTERIES

S.V. Petrov¹, S.G. Bondarenko², Sato Koichi³

¹The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine 39, Degtyarivska str., Kyiv, Ukraine, 03113.

E-mail: svp_plazer@i.ua

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute».

37, Pobedy ave., Kyiv, Ukraine, 03056. E-mail: s_g_bondarenko@ukr.net

³Kankyo Techno Co. LTD Japan. 959-2633 Niigata pref.

Tainai city Sekizawa 69-5. E-mail: bz659804@bz04.plala.or.jp

The process of complete plasma evaporation of the initial solid material for the synthesis of Si — nanoparticles as applied to lithium-ion batteries and energy storage devices was studied in this work. The use of numerical modeling methods made it possible to determine the flow parameters of a two-phase high-temperature flow - temperature fields, velocities and concentrations. To study the processes of evaporation and subsequent synthesis of nanopowders, a plasma reactor with an electric arc plasmatron with a linear circuit and using an argon-hydrogen mixture as a plasma-forming gas was developed. The influence of the external magnetic field on control of the plasma jet parameters was studied in a series of experiments using an electric arc plasmatron in plasma laboratory installations of 30 and 150 kW power. The influence of the magnetic field on the configuration, geometric dimensions and structure of the initial section of the plasma jet was determined. The initial dispersed material — silicon powder was fed to the section of the plasmatron nozzle in a radial pattern. Experimental confirmation of the phenomenon of elongation of the high-temperature initial section of the plasma jet in an axial magnetic field was obtained. It was experimentally established that the creation of a peripheral gas curtain significantly improves the characteristics of heat and mass transfer in the reactor. The influence of two-phase flow, heat exchange and mass flow of nanoparticles, including on the surface of a plasma reactor with a limited jet flow, in the processes of obtaining silicon nanopowders was studied. The obtained regularities can be used to develop and put into operation a pilot plant for high-performance production of nanosilicon powders. Ref. 12, Fig. 10.

Key words: plasma-chemical synthesis; arc reactor; plasma jet; nanosilicon; lithium-ion battery; numerical modeling

Надійшла до редакції 11.07.2022



Журнал «**Автоматичне зварювання**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень за напрямками: матеріалознавство та металургія зварювання, наплавлення та інших споріднених технологій; технології та матеріали для зварювання конструкційних матеріалів; виробництво зварних металоконструкцій для різних галузей промисловості; відновлювальний ремонт для подовження ресурсу зварних конструкцій і вузлів; проблеми міцності, конструювання та оптимізації зварних конструкцій; технології 3D друку, які базуються на зварювальних процесах; гібридні технології зварювання. В журналі публікується також інформація про нові зварювальні матеріали, джерела живлення та технології; звіти про виставки, конференції та семінари, анонси нових книг та винаходів, новини від відомих компаній та інше.



Журнал «**Сучасна електрометалургія**» є міжнародним науково-теоретичним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень у сферах: металургія чорних і кольорових металів та сплавів; спеціальна електрометалургія (електрошлакова, електронно-променева, плазмово- та вакуумно-дугова технології); нові матеріали; енерго- і ресурсозбереження; матеріалознавство, 3D технології у спеціальній електрометалургії. Публікується також допоміжна інформація з тематики журналу.



Журнал «**Технічна діагностика та неруйнівний контроль**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень з діагностики матеріалів і конструкцій та методи неруйнівного контролю для оцінки стану матеріалів і конструкцій; теорія, методи і засоби технічної діагностики. Розміщуються матеріали з моніторингу конструкцій та подовження ресурсу та працездатності засобами НК. Публікується супутня інформація з тематики журналу, а також інформація про події та новини в Українському товаристві НК та ТД.

РЕКЛАМА В ЖУРНАЛАХ

Реклама публікується на обкладинках і внутрішніх вклейках журналів.

Перша сторінка обкладинки – 200x200 мм.

Друга, третя і четверта сторінки обкладинки – 200x290 мм.

Перша, друга, третя, четверта сторінки внутрішньої обкладинки – 200x290 мм.

Вклейка А4 – 200x290 мм. Розворот А3 – 400x290 мм. А5 – 185x130 мм.

Розміри журналів після обрізу 200x290 мм.

Всі файли в форматі IBM PC, кольорова модель СМΥК, роздільна здатність 300 dpi.

ВАРТІСТЬ РЕКЛАМИ

Ціна договірна. Передбачена система знижок. Вартість публікації статті на правах реклами становить половину вартості рекламної площі. Публікується тільки профільна реклама з тематики журналів. Відносно вартості, знижок та термінів публікації прохання звертатися у видавництво.

ВИДАВНИЦТВО

Міжнародна Асоціація «Зварювання»
03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11
Тел./факс: 38044 205-23-90
E-mail: journal@paton.kiev.ua
<https://patonpublishinghouse.com>

СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЖАРОМІЦНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn ПІСЛЯ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ

С.В. Ахонін¹, А.Ю. Северин¹, О.М. Пікулін¹, М.М. Кузьменко², Л.Д. Кулак², О.М. Шевченко²

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

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

Досліджено структуру та механічні властивості жароміцного титанового сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn після гарячої деформаційної обробки за різними режимами. Встановлено, що деформаційна обробка металу, яка проведена у верхній частині області існування ($\alpha+\beta$)-фаз, забезпечує підвищення пластичності матеріалу в порівнянні з литим майже в 30 разів та забезпечує високі показники міцності як при кімнатній, так і при робочій температурі 600 °С. Бібліогр. 10, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: жароміцний титановий сплав; електронно-променева плавка; силіциди; механічні властивості; зливки; хімічний склад; деформаційна обробка; структура; фаза

Вступ. Сучасна авіаційна техніка потребує матеріали, що можуть доповнити або повністю замінити традиційно використовувані в цій області жароміцні сплави на основі нікелю, кобальту та заліза. Жароміцні сплави на основі титану — один із шляхів заміни цих сплавів. Наразі робочі температури промислових титанових сплавів не перевищують 600 °С, що дуже обмежує їх використання. Тому проблема поліпшення механічних властивостей титанових сплавів при температурах вищих за 600 °С є дуже актуальною на теперішній час. Один із напрямків підвищення робочих температур — створення титанових композитів на основі системи Ti–Si–Al–Zr–Sn з досить високим вмістом кремнію, що перевищує термодинамічно стабільну величину у твердому розчині. В таких сплавах зміцнення титанової матриці відбувається у процесі кристалізації завдяки утворенню нового класу матеріалів із високим рівнем жароміцних та жаростійких характеристик.

Матеріали та методика досліджень. Попередні дослідження показали, що електронно-променева плавка (ЕПП) дозволяє отримувати якісні зливки жароміцних титанових сплавів системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn, які характеризуються достатньою хімічною однорідністю та відсутністю дефектів ли-

того походження (пор, раковин, включень низької та високої щільності) [1, 2]. Для забезпечення високих фізико-механічних характеристик експериментальних титанових сплавів при кімнатній та підвищених температурах було проведено комплексне легування з метою зміцнення твердого розчину за рахунок α -фази та дисперсних частинок вторинної фази, зокрема силіцидами [3–5]. Середній хімічний склад по довжині отриманого експериментального сплаву наведено в табл. 1.

Дослідний сплав системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn відноситься до псевдо- α -сплавів, що складаються з пластинчастої α -фази та невеликої кількості залишкової β -фази [6].

Як відомо, кінцева структура титанових псевдо- α -сплавів формується в процесі гарячої деформації і тип структури не зазнає суттєвих змін під час термічної обробки. Одержану мікроструктуру сплавів поділяють на три типи в залежності від температурної області, де проходить їх деформація: рівновісного (деформація на початку $\alpha+\beta$ -області), кошикового плетива або пластинчастого (деформація в α -області), голчастого (деформація у β -області) [7, 8]. Тому були проведені роботи по деформуванню дослідного сплаву при різних температурах, тобто в різних областях існування фаз,

Таблиця 1. Середній хімічний склад сплаву Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn, мас. %

Плавка	Al	Zr	Si	Mo	Nb	Sn	Ti
815...208	6,4...6,8	5,1...5,4	0,74...0,76	0,55...0,75	0,5...0,6	1,8...2,5	Основа

С.В. Ахонін — <https://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, А.Ю. Северин — <https://orcid.org/0000-0003-4768-2363>,
О.М. Пікулін — <https://orcid.org/0000-0001-6327-3448>, М.М. Кузьменко — <https://orcid.org/0000-0001-8108-7088>,
Л.Д. Кулак — <https://orcid.org/0000-0001-7861-0931>, О.М. Шевченко — <https://orcid.org/0000-0001-6726-7269>



Рис. 1. Напівфабрикат із жароміцного сплаву ЕПП після деформаційної обробки

для отримання оптимальної структури матеріалу і відповідно його механічних властивостей.

Для отримання пластин завтовшки 32...40 мм попередньо механічно оброблені зливки ЕПП піддавали гарячому переділу за допомогою реверсивного прокатного двовалкового стану 500/350 фірми «Skoda». Нагрів литих зливок під прокатку відбувався у електропечі опору до температури 1050 °С (в області існування β -фази) [9]. Прокатку здійснювали за декілька проходів з проміжним нагріванням заготовки в процесі деформування і закінчували в температурному інтервалі 980...850 °С, що відповідав або $\alpha+\beta$ -області, або вже α -області. Сумарне обтиснення заготовок склало близько 70 %. Зразок напівфабрикату, отриманого після деформування, представлено на рис. 1.

З отриманих деформованих напівфабрикатів вирізали зразки для вивчення мікроструктури та механічних властивостей матеріалу при різних температурах (рис. 2). Металографічні дослідження проводили методом скануючої електронної мікроскопії і виконували на растровому мікроаналізаторі JEOL

Superprobe-733. Механічні вимірювання на розтяг проводили на автоматизованій випробувальній машині UTM-100 виробництва ДП «СКТБ ІПМіц НАН України» відповідно до ГОСТ, ДСТУ та ISO на вимірювання та паспорту цієї машини.

Встановлено, що деформаційна обробка за різними режимами жароміцного сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn досить суттєво змінює морфологію мікроструктури. Процес прокатки всіх трьох зразків був однаковий, тому різниця структурних параметрів обумовлена температурами кінця деформування — в $\alpha+\beta$ - або α -області.

В попередніх роботах встановлено, що мікроструктура литого сплаву представляє собою пакети пластинчастої α -фази у межах первинних β -зерен, що мають різне кристалографічне орієнтування. Середній розмір зерна литих сплавів складає приблизно 300...500 мкм (рис. 3, а) [6].

У мікроструктурі деформованого сплаву по режиму 1 (тобто у верхній частині області існування $(\alpha+\beta)$ -фази) α -фаза присутня як у пластинчастій, так і в глобулярній формі. Середній розмір зерна складає 20...40 мкм (рис. 3, б–д). Так як прокатку починали в області існування β -фази, а закінчували у $(\alpha+\beta)$ -області, то деформується як β -фаза, так і α -фаза, яка вже утворилася. Деформацію α -фази супроводжує глобулізація — поділ α -пластин на окремі частинки-глобулі, що відбувається під час деформування у $\alpha+\beta$ -області. В процесі деформації форма α -пластин змінюється так, що вони прагнуть розташуватися вздовж напрямку течії металу, вигинаються, утворюючи волокнисту структуру. В кінцевій структурі разом з пер-

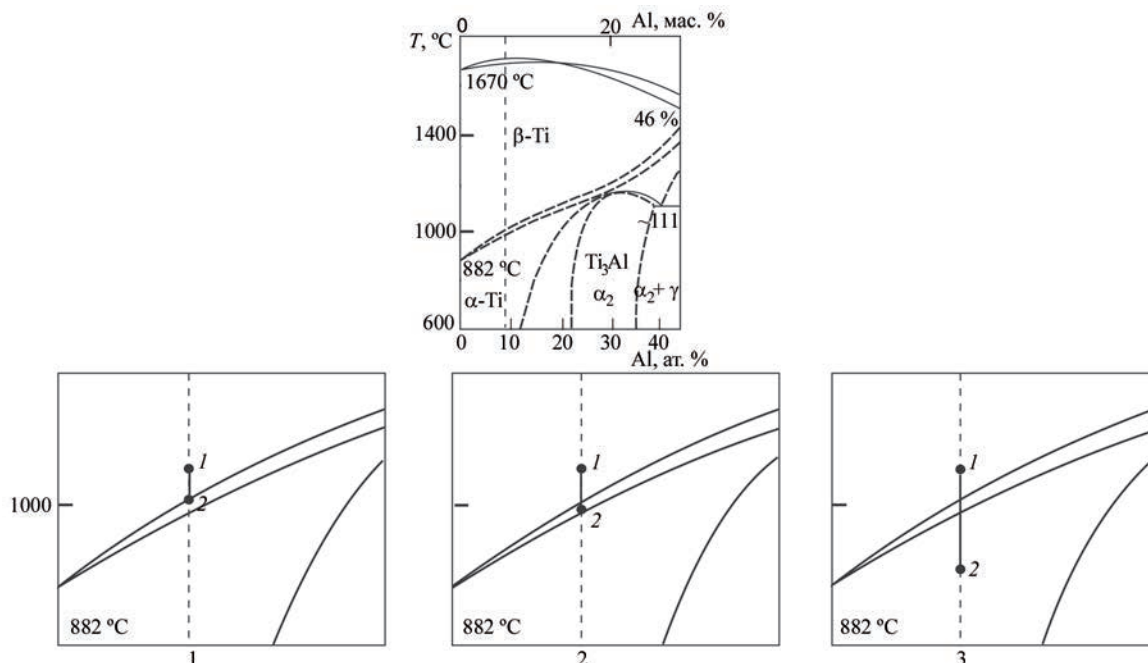


Рис. 2. Температурні режими (1, 2, 3) проведення деформаційної обробки жароміцного сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn: 1 — початок ДО; 2 — кінець ДО

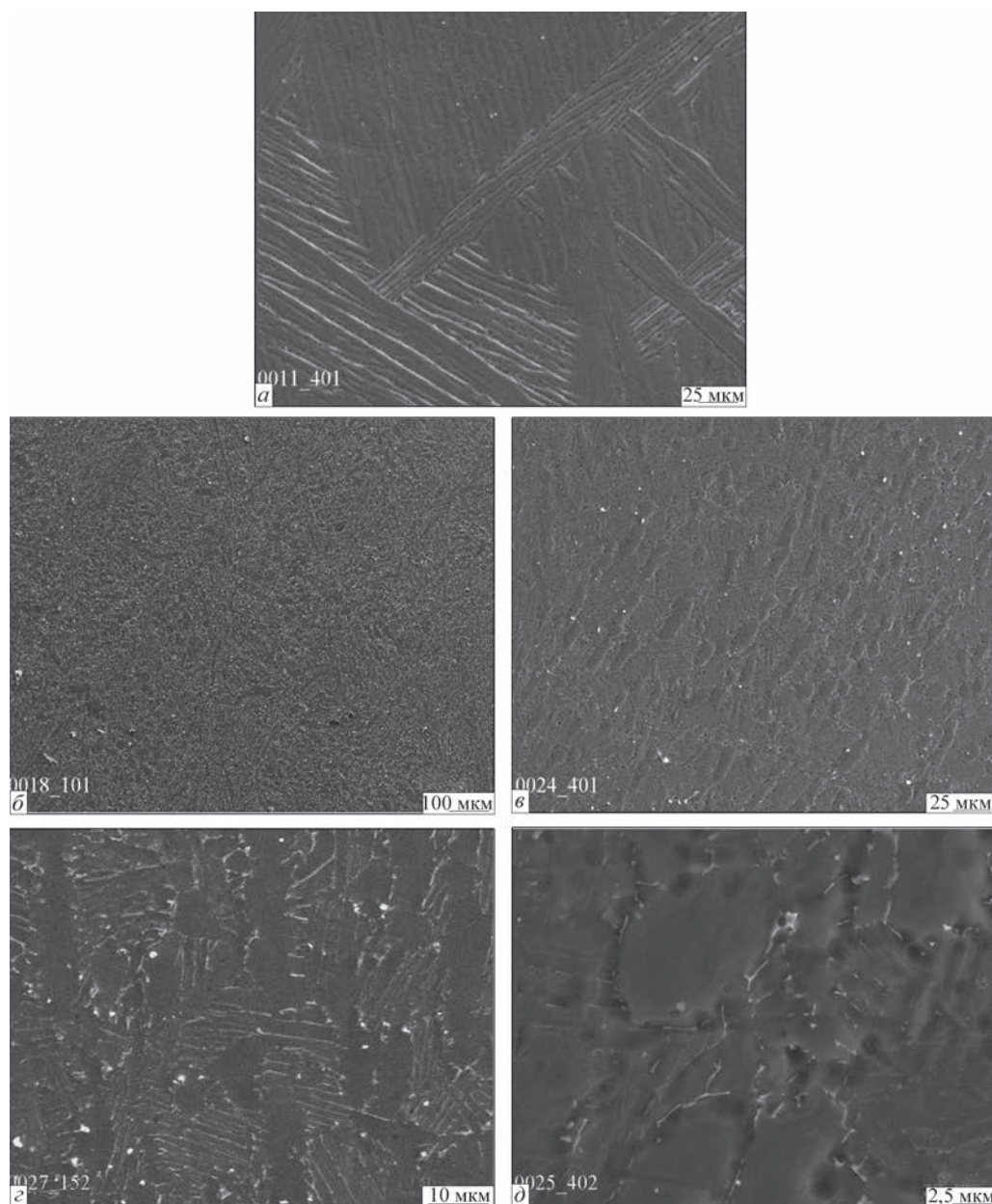


Рис. 3. Структура литого (а) та деформованого по режиму 1 (б–д) сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn

винною α -фазою спостерігається також виділення вторинної α -фази. У тих ділянках, де відбулося $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення при охолодженні після прокатки формується тонкопластинчаста α -фаза. В результаті утворюється змішана глобулярно-пластинчаста структура з різним співвідношенням цих двох морфологічних типів α -фази. Силіцидів у структурі досить багато, але вони дисперсні і розподілені між α -пластинами та у вигляді окремих виділень по границях і в середині зерен α -фази (рис. 3, д). Частково зерниста α -структура, змішана з пластинчастою і рівномірними дисперсними силіцидами, що сформувалась після деформаційної обробки по режиму 1, повинна забезпечувати оптимальне співвідношення показників міцності та пластичності [8].

У мікроструктурі деформованого сплаву по режиму 2, тобто на початку $\alpha + \beta$ -області, спостерігається кінцева стадія процесу розділення α -пластин на глобулі, форма та поздовжні розміри яких можуть бути досить різними, та формується структура, яка близька до рівновісної (рис. 4, а). Середній розмір зерна складає 10...20 мкм (рис. 4, б). Силіциди спостерігаються у вигляді більш грубих прошарків на границях і стиках зерен, а також дисперсних і коагульованих виділень у самих α -зернах розмірами 1...3 мкм (рис. 4, в, г). Згідно літературних даних така структура повинна дещо знижувати пластичність матеріалу [8].

Мікроструктура зразка, деформованого за режимом 3, тобто в області існування α -фази, більше нагадує тип кошикового плетива з пакетів

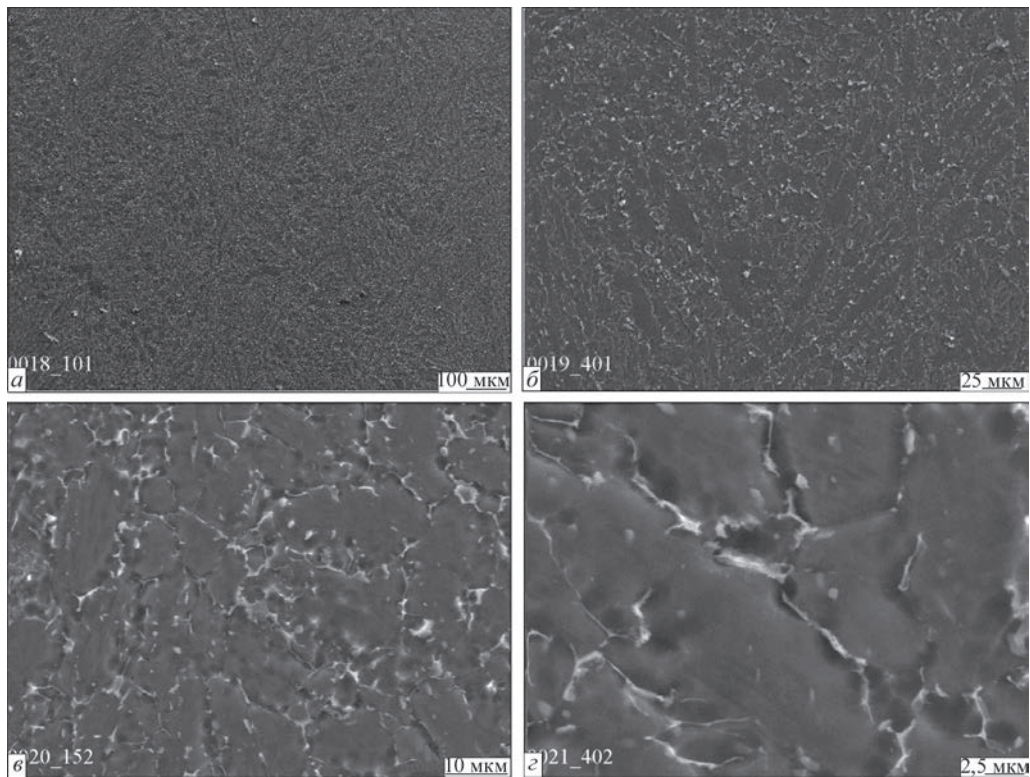


Рис. 4. Структура деформованого по режиму 2 сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn

α -пластин (рис. 5, а). Середній розмір зерна складає 20...40 мкм (рис. 5, б, в). Зазвичай вихідною структурою при деформації в однофазному α -стані є структура кошикового плетива або пластинчаста, для якої характерне спільне орієнтування α -пластин у межах колонії. В нашому випадку

розорієнтація між сусідніми пластинами не перевищує 1° , що визначає можливість деформації цілої пачки паралельних α -пластин як одного цілого зерна. При проміжних нагрівах проходить рекристалізація, в ході якої спостерігається злиття окремих α -пластин у пакети, які однаково орієнто-

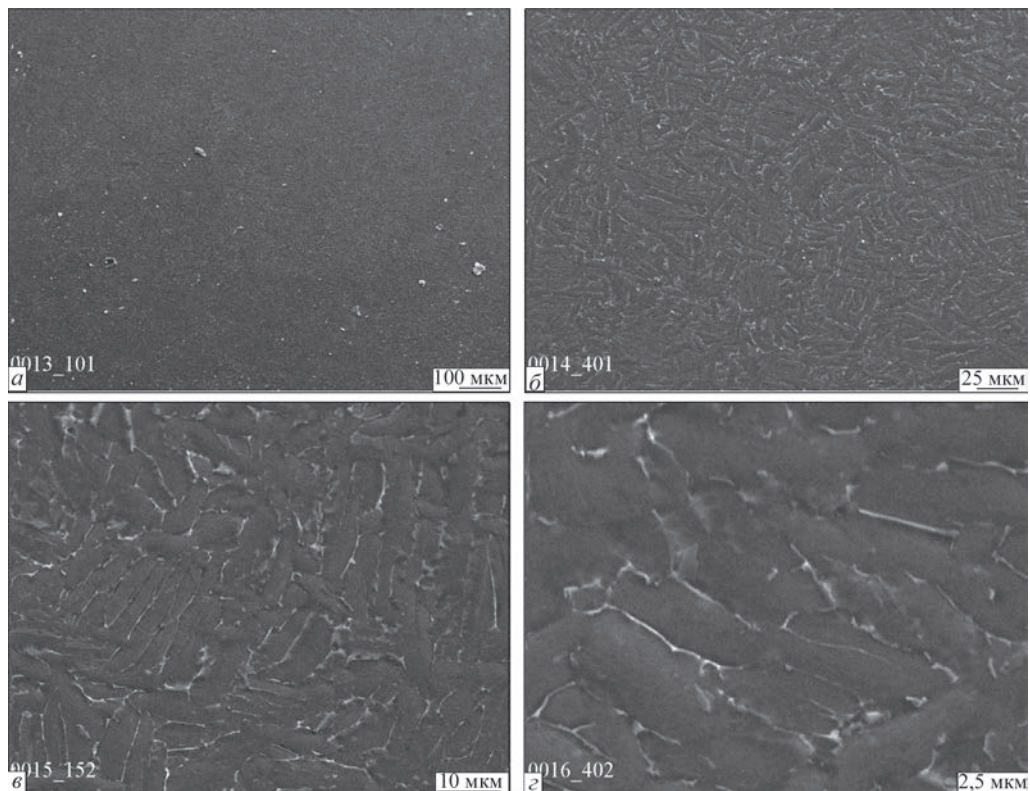


Рис. 5. Структура деформованого по режиму 3 сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn

Таблиця 2. Механічні властивості литого та деформованого сплавів при різних температурах, °C

Стан металу	20			550			600		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа			МПа			МПа		
Литий	1045...1067	1022...1043	0,35...0,40	758...764	590...603	2,2...2,7	652...696	554...586	3,9...4,1
Дефор- мований	1101...1169	1052...1107	7,7...10,4	761...778	609...619	10,9...13,2	744...765	552...575	11,5...14,6

вані. Ширина цих пластин складає від 2 до 5 мкм, а між ними розташовані тонкі силіцидні прошарки у вигляді переривчастих смуг (рис. 5, в, г). Згідно літературних даних такий вид структури призводить до зниження міцностних та пластичних характеристик матеріалу [8].

В експерименті були проведені дослідження механічних властивостей при кімнатній та підвищених температурах литого та деформованого сплаву за режимом 1, що забезпечив формування оптимального типу мікроструктури. Так як в подальшому прогнозується використання даної групи сплавів при робочих температурах до 600 °C, то для випробувань при підвищених температурах вирішено зупинитися на величині 600 °C. Дані механічних випробувань наведено в табл. 2.

Аналіз результатів механічних випробувань показав, що повністю пластинчаста структура литого матеріалу хоч і має тенденцію до підвищення межі плинності досліджуваного матеріалу, проте при кімнатній температурі не забезпечує навіть мінімальну технологічну пластичність. Деформаційна обробка, що проведена у верхній частині ($\alpha+\beta$)-області, дозволила збільшити міцність і, найголовніше, суттєво підвищити пластичність матеріалу, при цьому незначне середнє зниження межі плинності матеріалу мало місце як при кімнатній температурі, так і при 600 °C при короткотривалих випробуваннях. Подальші довготривалі високотемпературні випробування, в тому числі і на повзучість, дозволять більш повно і якісно оцінити здатність досліджуваного матеріалу працювати в реальних виробках та вибрати область його застосування.

Висновки

1. Мікроструктура зразків жароміцного сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn в стані після деформаційної обробки з верхньої частини області існування ($\alpha+\beta$)-фаз змішана, глобулярно-пластинчаста, з різним співвідношенням цих двох морфологічних типів α -фази. Дисперсні силіциди розподілені між α -пластинами та у вигляді окремих виділень по границях і в середині зерен α -фази.

2. Мікроструктура зразків жароміцного сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn в стані після деформаційної обробки з нижньої частини області існування ($\alpha+\beta$)-фаз близька до рівновісної. Силіциди

спостерігаються у вигляді більш грубих прошарків на границях зерен і у вигляді дисперсних та коагульованих виділень округлої форми у α -зернах.

3. Мікроструктура зразків жароміцного сплаву системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn в стані після деформаційної обробки з α -області відноситься до типу кошикового плетива і складається з пакетів α -пластин. Силіцидні прошарки у вигляді переривчастих смуг розташовані між α -пластинами.

4. Деформаційна обробка металу, що проведена у верхній частині області існування ($\alpha+\beta$)-фаз, забезпечує підвищення пластичності матеріалу при кімнатній температурі в порівнянні з литим майже в 25 разів (з 0,38 до 9,00 %) та забезпечує високі показники міцності як при кімнатній (1135 МПа), так і при робочих температурах до 600 °C (755 МПа).

Список літератури

1. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В., Жук Г.В. (2006) *Электронно-лучевая плавка титана*. Киев, Наукова думка.
2. Ахонин С.В., Фирстов С.А., Северин А.Ю. и др. (2019) Электронно-лучевая выплавка жаропрочных титановых композитов системы Ti–Si–Al–Zr–Sn. *Современная электрометаллургия*, 2, 7–12. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.02.02>
3. Wu T., Beaven P., Wagner R. (1990) The $Ti_3(Al, Si)–Ti_5(Si, Al)_3$ eutectic reaction in the Ti–Al–Si system. *Scripta Metallurgica*, 24, 207–212.
4. Шевченко О.М., Кулак Л.Д., Кузьменко М.М., Фирстов С.О. (2020) Вплив легування цирконієм на структуру та твердість загартованого литого біосумісного стопу Ti–18Nb–1Si. *Металофізика і новітні технології*, 42(2), 237–249.
5. Фирстов С.О., Кулак Л.Д., Кузьменко М.М., Шевченко О.М. (2018) Сплави системи Ti–Al–Zr–Si для експлуатації за високих температур. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 54(6), 30–35.
6. Firstov S.O., Kulak L.D., Kuzmenko M.M., Shevchenko O.M. (2019) Alloys of the Ti–Al–Zr–Si system intended for operation at high temperatures. *Materials Sci.*, 54(6), 783–788.
7. Ахонин С.В., Березос В.О., Пікулін О.М. та ін. (2022) Отримання жароміцних титанових сплавів системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn способом електронно-променевої плавки. *Сучасна електрометаллургія*, 2, 3–9. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.02.01>
8. Солонина О.П., Глазунов С.Г. (1976) *Титановые сплавы. Жаропрочные титановые сплавы*. Москва, Металлургия.
9. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. (2009) *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. Справочник. Москва, ВИС-МАТИ.

10. (2000) *Діаграми стану подвійних металевих систем*. Справочник. Т. 3. Кн. 2. Москва, Машиностроение, сс. 330–332.

References

1. Paton, B.E., Trigub, N.P., Akhonin, S.B., Zhuk, G.V. (2006) *Electron beam melting of titanium*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
2. Akhonin, S.V., Firstov, S.A., Severin, A.Yu. et al. (2019) Electron beam melting of heat-resistant titanium composites of Ti–Si–Al–Zr–Sn system. *Suchasna Elektrometal.*, 2, 7–12 [in Ukrainian]. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.02.02>
3. Wu, T., Beaven, P., Wagner, R. (1990) The $Ti_3(Al, Si)-Ti_5(Si, Al)_3$ eutectic reaction in the Ti–Al–Si system. *Scripta Metallurgica*, 24, 207–212.
4. Shevchenko, O.M., Kulak, L.D., Kuzmenko, M.M., Firstov, S.O. (2020) Influence of zirconium alloying on structure and hardness of hardened cast biocompatible alloy Ti–18Nb–1Si. *Metalo fizyka i Novitni Tekhnologii*, 42(2), 237–249 [in Ukrainian].
5. Firstov, S.O., Kulak, L.D., Kuzmenko, M.M., Shevchenko, O.M. (2018) Alloys of Ti–Al–Zr–Si system for operation at high temperatures. *Fiz.-Khimich. Mekhanika Materialiv*, 54(6), 30–35 [in Ukrainian].
6. Firstov, S.O., Kulak, L.D., Kuzmenko, M.M., Shevchenko, O.M. (2019) Alloys of the Ti–Al–Zr–Si system intended for operation at high temperatures. *Materials Sci.*, 54(6), 783–788.
7. Akhonin, S.V., Berezos, V.O., Pikulin, O.M. et al. (2022) Producing high-temperature titanium alloys of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system by electron beam melting. *Suchasna Elektrometal.*, 2, 3–9 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.02.01>
8. Solonina, O.P., Glazunov, S.G. (1976) *Titanium alloys. Heat-resistant titanium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
9. Iliin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties*: Refer. Book. Moscow, VILS-MATI [in Russian].
10. (2000) *State diagrams of binary metal systems*: Refer. Book, Vol. 3, Book 2. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE TITANIUM ALLOY OF Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn SYSTEM AFTER DEFORMATION TREATMENT

S.V. Akhonin¹, A.Yu. Severin¹, O.M. Pikulin¹, M.M. Kuzmenko², L.D. Kulak², O.M. Shevchenko²

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

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

²Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine.

3 Acad. Krzhizhanovskiy Str., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: rapid@materials.kiev.ua

The structure and mechanical properties of high-temperature titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system after hot deformation treatment by various modes were studied. It was found that metal deformation treatment performed in the upper part of the region of ($\alpha+\beta$)-phase existence, ensures an increase of material ductility by almost 30 times, compared with lithium, and high strength values, both at room and at working temperature of 600 °C. Ref. 10, Tabl. 2, Fig. 5.

Key words: high-temperature titanium alloy; electron beam melting; silicides; mechanical properties; ingot; chemical composition; deformation treatment; structure; phase

Надійшла до редакції 06.09.2022

Співпраця ІЕЗ та «СМНВО-Інжиніринг»



У жовтні цього року директор Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України академік І.В. Кривцун з колегами відвідали акціонерне товариство «Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання – Інжиніринг». У рамках візиту вони провели нараду з генеральним директором підприємства В.М. Лук'яненком, ознайомились з діяльністю «СМНВО-Інжиніринг» та визначили перспективні напрямки співробітництва відповідно до нових викликів часу і потреб промисловості України. За результатами зустрічі була підписана генеральна угода про науково-технічне довгострокове співробітництво в галузі енергетичного, нафтохімічного та атомного машинобудування, зварювання, металургії й розробки нових матеріалів, в т.ч. електродів для зварювання. В рамках угоди передбачається також спільна участь ІЕЗ та «СМНВО-Інжиніринг» в національних та міжнародних промислових виставках та співробітництво по актуалізації контенту журналів «Автоматичне зварювання» і «The Paton Welding Journal» відповідно до вимог часу.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ФТОРФЛОГОПІТОВОГО РОЗПЛАВУ В ДУГОВІЙ ЕЛЕКТРОПЕЧІ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА МАСИВНИХ КОРОЗІЄСТІЙКИХ ВИРОБІВ ДЛЯ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

В.М. Коржик^{1,2}, В.О. Щерецький^{2,3}, А.Г. Малявін³, Цзянлун І¹, А.О. Альошин⁴, А.А. Альошин⁴

¹China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology. 510650, Guangzhou, China. E-mail: patonjournal@gwi.gd.cn

²ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

³Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України.

03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 34/1. E-mail: metal@ptima.kiev.ua

⁴ТОВ «Зовнішньоекономічне представництво Китайсько-українського ІЕЗ ім. Є.О. Патона».

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: an_alex@i.ua

Розкрито проблеми проведення електродугової плавки неметалічних систем, таких як оксидні розплави, з метою синтезу та лиття фторфлогопітових виробів, що знаходять своє застосування в якості корозієстійких гідрот- та газощільних виробів для роботи в умовах підвищених температур та агресивного впливу хлору, аміаку, металевих розплавів та ін. Показані переваги та недоліки плавильних агрегатів з водоохолоджуванним тиглем та футерованим графітом при приготуванні фторсилікатних розплавів. Досліджено зв'язок між параметрами плавки і особливостями плавильного агрегату та їх вплив на структуру і фазовий склад фторфлогопітового литва. Встановлено раціональні температурні режими одержання фторфлогопітового розплаву, що мінімізують енерговитрати і втрати летких компонентів з розплаву. Показано ефективність використання технологічних проб для експрес аналізу якості фторфлогопітового литва, що дозволяє по вигляду зламу оперативно регулювати шихтовий склад. Таким чином можна безпосередньо під час плавки контролювати якість розплаву і використовувати вторинну сировину в якості шихтових матеріалів в кількості до 50...60 %. Запропоновано технологічні та конструкційні рішення, що дозволяють одержувати кількість фторфлогопітового розплаву достатньою для одержання масивних виливків більше 150 кг. Бібліогр. 5, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: електродугова плавка; фторфлогопіт; кам'яне литво; експрес аналіз; технологічні проби

Вступ. Фторфлогопіт, який отримують кристалізацією розплаву, має склад природнього флогопіту із введенням фтору (відповідає формулі $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$), характеризується унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, чого не мають вогнетривкі та корозійностійкі матеріали, які застосовуються в металургії кольорових металів і хімічній промисловості в процесах хлорування та відновлення. Фторфлогопітовий матеріал характеризується відсутністю поліморфних перетворень і може оброблятися на металообробному устаткуванні, справжня щільність литого фторфлогопіта складає 2750 кг/м^3 , межа міцності на стиск — $69,90 \text{ МПа}$, на згин — $10,25 \text{ МПа}$, ТКЛР ($0...950^\circ\text{C}$) — $7,6...8,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, питомий об'ємний електроопір (20°C) — $2 \cdot 10^{10}...4 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, при цьому його діелектричні властивості зберігаються як при підвищених, так і при низьких температурах до рівня криогенних [1]. Суттєвою перевагою литих виробів від класичних (спечених) вогнетривких, що одержують шляхом спікання оксид-

них компонентів, є їх щільна лита структура без відкритої пористості. При цьому фторфлогопітове литво в якості вогнетривів може працювати при температурах $1000...1200^\circ\text{C}$ в умовах агресивних середовищ тривалий час та є стійким до термоударів. Що особливо важливо для металургійних та хімічних агрегатів, які працюють в умовах постійного контакту з агресивними елементами, такими як хлор в рідкому, паро- або газоподібному станах. В процесі тривалої експлуатації металургійних хлораторів та електролізерів агресивне середовище просочує спечені вогнетриви руйнуючі зв'язуючу складову, що врешті призводить до руйнування їх цілісності. Тому при використанні каменелитих фторфлогопітових виробів в промисловості необхідно створювати нові установки, підвищувати термін служби та скорочувати матеріальні і експлуатаційні витрати на утримання і ремонт обладнання, що дає суттєвий економічний ефект [2]. Однак розробка технології лиття масивних виробів із таких складних неметалевих оксид-

В.М. Коржик — <https://orcid.org/0000-0001-9106-8593>, В.О. Щерецький — <https://orcid.org/0000-0002-8561-4444>,

А.Г. Малявін — <https://orcid.org/0000-0003-0004-2393>, Цзянлун І — <https://orcid.org/0000-0002-2018-7138>,

А.О. Альошин — <https://orcid.org/0000-0001-9696-6800>, А.А. Альошин — <https://orcid.org/0000-0001-9222-1078>

них систем вимагає врахування особливостей, що витікають зі складу мінеральних шихтових компонентів, та властивостей оксидних розплавів. При плавці фторфлогопітового розплаву з мінеральних шихтових матеріалів формування розплаву основного мінералу (фторфлогопіту) відбувається безпосередньо в печі. Мінеральні складові містять леткі компоненти (фтор), що можуть виходити з розплаву у вигляді газоподібних сполук. Крім того, в'язкість алюмосилікатного розплаву при формуванні фторсилікатних сполук сильно змінюється, що може призводити до суттєвих локальних перегрівів розплаву [1]. Тому плавка мінеральних шихтових компонентів та одержання фторфлогопітового розплаву є більш складним процесом до умов нагрівання та режимів плавки порівняно до плавки металевих сплавів.

За даними газового аналізу найбільш летким компонентом розплаву є фтористий водень (HF). До менш летких належать луги (K, Na), підвищене випаровування яких у вигляді фторидів пов'язано з відносно високою їх рухливістю у розплаві [2]. Леткість окремих компонентів розплаву (F, K) приводить до порушення хімічної однорідності розплаву, розшаруванню і виділенню високотемпературних кристалічних мінералів (фаз).

Раціональний підхід до синтезу фторфлогопітового матеріалу, який має володіти певним комплексом властивостей, може бути здійснений лише на основі досліджень залежностей склад–структура–властивості, а також вивчення впливу параметрів плавки на процес одержання фторфлогопітового розплаву.

Технологічні властивості фторфлогопітового розплаву в період плавки перед заливанням в ливарні форми і в процесі переходу з рідкого стану в твердий мають важливе значення для одержання високоякісних виливків, так як процес формування структури, утворення усадкових і газових раковин у виливках починається ще в рідкому стані, а закінчується в період кристалізації і тверднення розплаву.

Методика досліджень та результати. Для дослідження особливостей електродугової плавки фторфлогопітового матеріалу з мінеральних шихтових компонентів проводили дослідні та промислово-дослідні плавки в умовах відновлюваної атмосфери в флюсоплавильних електрошлакових печах [3]. Конструктивно електродугові печі, в яких проводились плавки, складаються з водоохолоджуваного металевого або футерованого графітом тиглів, електродотримача і колони з електро-механічним приводом для пересування електрода. Рухомий графітовий електрод включений в елек-

тричний ланцюг силового трансформатора послідовно за схемою електрод–подина.

Вибір плавильного агрегату (електродугової печі) був визначений особливостями розробленої технології виготовлення виливків з фторфлогопітового литва, яка передбачає періодичне одержання певної кількості фторфлогопітового розплаву з заданим хімічним складом, температурою та в'язкістю.

Основні параметри режиму роботи плавильних печей — температура і час — знаходяться в тісній залежності одне від одного. Чим вища температура плавки, тим менше часу необхідно для приготування фторфлогопітового розплаву. З іншого боку, підвищення температури лімітується леткістю компонентів шихти, що потребує розробки оптимального температурного режиму приготування розплаву. Цей фактор суттєво відображається на раціональному виборі необхідного температурного режиму плавки, при якому одержання розплаву високої якості поєднується з можливістю приготування його за заданий час.

Дослідні плавки проводили на дослідно-виробничій ділянці ФТІМС НАН України в флюсоплавильній печі, створеній в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, з однофазним трансформатором типу ТШС-3000-1 в якості джерела живлення. Характеристики печі (піч № 1) приведено нижче, а схему — на рис. 1.

Характеристики флюсоплавильної печі (піч № 1)

Номінальна потужність, кВт	138
Робоча напруга, В	45
Діаметр рухомого електрода, мм	150
Об'єм водоохолоджуваного тигля, м³:	
повного	0,07
робочого	0,06

Піч № 2 було створено на основі печі № 1 за проектом ПКО «ЗТМК» на базі печі ДСП-0,5 з графітовим футеруванням печі (рис. 2). Вдосконалений проект плавильної печі призначений для промислової плавки і являє собою електродугову однофазну піч з графітовою струмопровідною подиною та графітовою футерівкою. Технічні характеристики електродугової печі для промислового отримання фторфлогопітового розплаву наступні:

номінальна потужність, кВт:	
мінімальна	160
максимальна	3000
робоча напруга, В	100
діаметр рухомого електрода, мм	150
об'єм графітового тигля, м³:	
повного	0,2
робочого	0,17

При одержанні фторфлогопітового розплаву відбуваються як фізичні процеси (нагрів шихти, плавлення її компонентів, розчинення периклазу

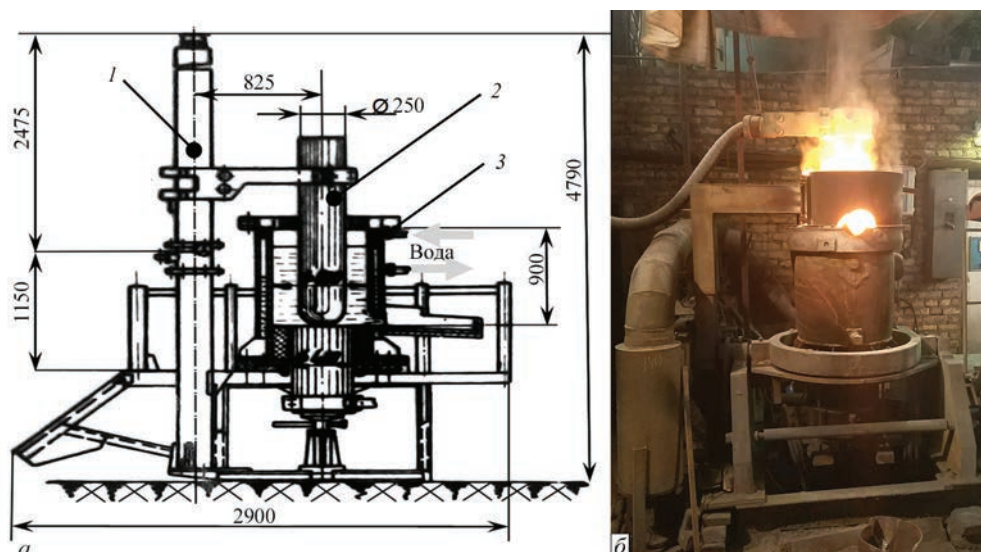


Рис. 1. Схема (а) та зовнішній вигляд (б) флюсоплавильної печі № 1: 1 — колона; 2 — електрод; 3 — водоохолоджуваний тигель

та інших складових в утвореній рідині, випаровування фторидів), так і хімічні реакції розпаду кремнефтористого калію, взаємодії різних компонентів і утворення силікатів. У відновлюваних умовах плавки (в присутності графітових електродів і подини) відбувається відновлення домішкових речовин (оксидів заліза та марганцю), що містяться в шихтових матеріалах.

Процес одержання фторфлогопітового розплаву вивчали при проведенні серії плавок (маса розплаву складала приблизно 70 кг для кожної). Аналіз результатів плавок на ділянці ФТМС НАН України в металевому тиглі показав, що їх температурний режим не завжди був задовільним, так як в процесі плавки частина розплаву тверднула, кристалізуючись на подині та боковій поверхні тигля. Затверділий шар фторфлогопітового матеріалу, товщина якого при різних плавках складала від 10...15 до 100...120 мм, як діелектрик порушував електричний, а відповідно і тепловий режими печі. Про нестабільність плавок (піч № 1) свідчить також відносно широкий інтервал їх тривалості. Під час плавки в металевому тиглі струм мав значення в межах від 800 до 1400 А, а їх тривалість складала від 180 до 400 хв. Аналіз енергоспоживання при проведенні початкових плавок показує, що в їх першій половині електричний режим печі нестійкий, потужність змінюється в широких межах (від 106 до 170 кВт). Завантаження холодної шихти в цей час призводить до різкого падіння струму, а відповідно і потужності. Так, завантаження шихти і бою при рівні розплаву в печі від 100 до 150 мм знижує потужність на 30...35 кВт. В другій половині плавки, коли масова частка розплаву складає більше половини ванни (від 50 до 60 % від загальної ваги плавки), тепловий режим

стабілізується, а завантаження шихти і бою не порушують електричний режим плавки.

В процесі одержання фторфлогопітового розплаву в печі № 2 тривалість початкових плавок складала від 60 до 63 хв, наступних — від 26 до 32 хв. Аналіз енерговитрат наступних плавок показав, що їх енергетичний режим на початку більш стабільний порівняно до першої плавки. Потужність протягом плавки змінювалася від 110 до 215 кВт, наступні плавки проходили більш інтенсивно, ніж початкова.

Використання графітової футерівки призводить до зміни характеру процесу плавки і скороченню її тривалості. Використання графітової футерівки сприяло збільшенню показників струму першої плавки від 1100 до 1900 А, а тривалість скоротилася до 120...150 хв. Про стабілізацію режиму плавки свідчить відсутність гарнісажу на боковій поверхні тиглю.

Стабілізацію та інтенсифікацію процесу при плавці в печі № 2 можна пояснити тим, що використання графітової футерівки змінює електричний та тепловий режими плавильної печі. В металевому тиглі на водоохолоджуваних стінках із розплаву утворюється неелектропровідний гарнісаж і електричний струм переважно проходить між електродами та графітовою подиною. В печі із графітовою футерівкою на бічній поверхні гарнісаж не утворюється, а футерівка розігрівається як за рахунок тепла розплаву, так і за рахунок струму. Відносно велика, у порівнянні з площею подини, струмопровідна поверхня стінок печі і відсутність на ній гарнісажу призводить до того, що основна частина струму протікає між електродами і боковою поверхнею тигля [4]. Це підтверджується також тим, що підвищення рівня розплаву

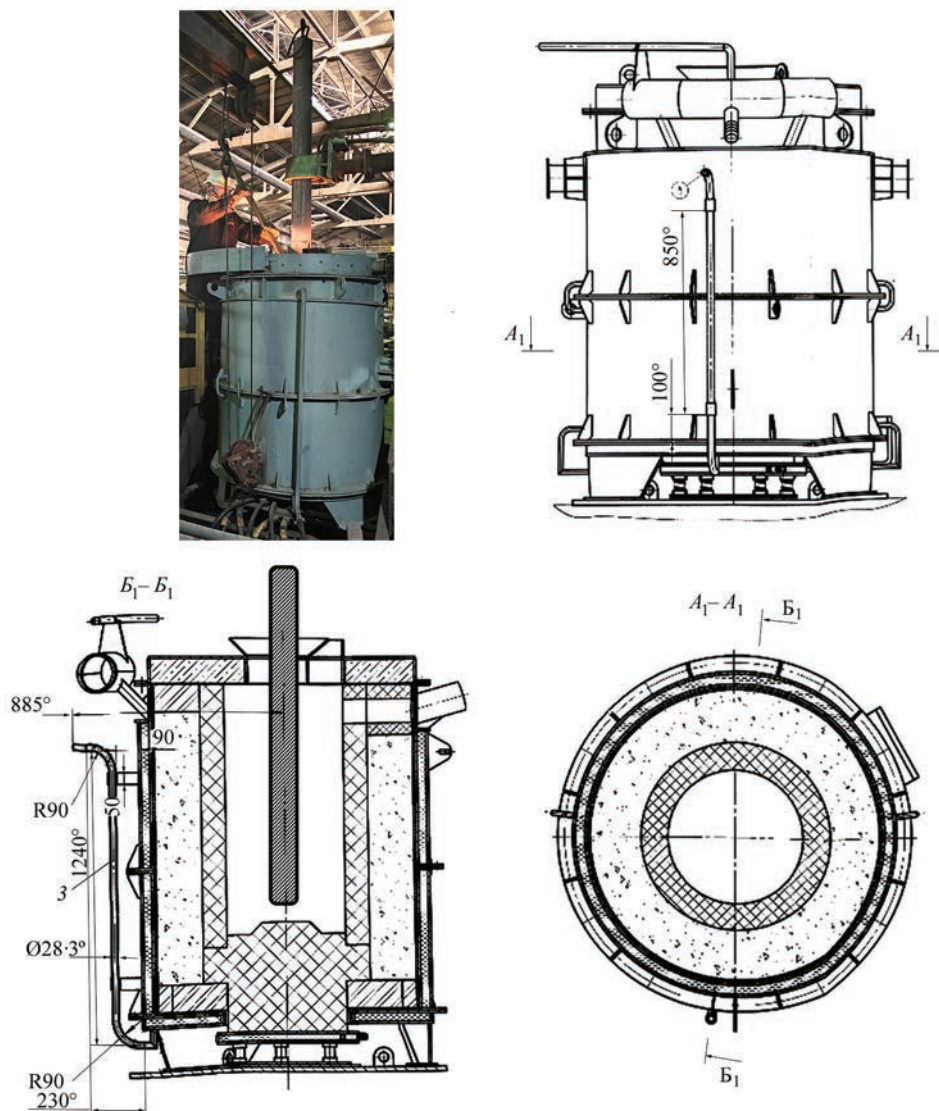


Рис. 2. Зовнішній вигляд та схема електродугової печі № 2 для одержання фторфлогопітового розплаву

при постійному зануренні електрода призводить до збільшення струмового навантаження, а це, в свою чергу, забезпечує необхідний температурний рівень процесу плавки і сприяє її інтенсифікації.

Стабілізація і скорочення тривалості плавки дозволила організувати процес плавлення в циклічному режимі. При тій же кількості одержуваного розплаву тривалість наступних плавки складала від 60 до 70 хв. Це пояснюється тим, що в початковий період наступних плавки виключається електродуговий режим роботи за рахунок використання стартової кількості розплаву попередньої плавки, а також акумуляцією тепла футерівкою і подиною печі. Внаслідок цього затрати електроенергії в наступних плавках скорочуються і вона витрачається безпосередньо на процес плавлення шихти, який в цьому випадку йде при підвищених струмових навантаженнях (від 1600 до 2000 А).

Проте складність керування технологічним режимом плавки в існуючих плавильних агрега-

тах приводить до неодноразового перегріву і охолодження розплаву в процесі його приготування (наприклад, при завантаженні чергової порції шихти), в результаті чого з шихти одного і того ж складу можуть бути одержані матеріали, що відрізняються за будовою і фазовим складом. Температура розплаву, що заміряли в печі перед випуском, при проведенні плавки в металевому тиглі складала від 1350 до 1550 °С, а з використанням графітової футерівки — від 1550 до 1620 °С.

Підвищення температури процесу плавки призводить, з одного боку, до зменшення тривалості процесу приготування розплаву, а з іншого, до збільшення кількості домішкових фаз. При вивченні процесу одержання фторфлогопітового розплаву досліджували вплив температурного режиму і тривалості плавки на будову литого матеріалу (таблиця). Оптимальним температурним інтервалом приготування фторфлогопітового розплаву є 1400...1500 °С, при цьому фазовий склад матеріа-

Параметри плавки і фазовий склад синтезованих матеріалів, об. %

Температура розплаву, °С	Тривалість плавки, хв	Фторфлогопіт	Норбергіт	Енстатит	Шпінель	α-кристоболіт	Склофаза
1400...1450	360	80...90	5...10	—	—	—	5...10
	420	—»—	—»—	—	—	—	—»—
1450...1500	240	—»—	—»—	—	—	—	—»—
	300	—»—	—»—	3...5	—	—	—»—
1500...1600	120	75...85	—»—	5	—	—	—»—
	180	—»—	3...5	5...10	—	—	—»—
>1600	120	70...80	5	5	3...5	—	10...15
	150	60...75	—	5...10	5	5...10	—»—

лу представлений фторфлогопітом (80...90 об. %) і домішками: норбергітом (5...10 об. %) та склофазою (5...10 об. %).

Зростання температури плавки від 1500 до 1600 °С значно зменшує її тривалість (від 120 до 180 хв), при цьому процес утворення фторфлогопіту суттєво не порушується, хоча його кількість незначно зменшується (від 75 до 85 об. %) і з'являється енстатит в кількості від 5 до 10 об. %. Подальше підвищення температури плавки (вище 1600 °С) незначно знижує її тривалість (до 150 хв), але приводить до помітного порушення процесу синтезу: кількість фторфлогопіту знижується (від 60 до 80 об. %), збільшується кількість склофаз (від 10 до 15 об. %) і домішкових мінералів (15...25 об. %), серед яких спостерігаються алюомагнезіальна шпінель і α-кристоболіт. Це свідчить про суттєву зміну хімічного складу розплаву, обумовлену значними втратами фтору — найбільш леткого компоненту розплаву фторфлогопіту. Втрати фтору, а також утворення таких домішкових мінералів, як шпінель та α-кристоболіт, призводять до утворення дуже дрібнокристалічного матеріалу, макроструктура якого нагадує фарфороподібну, а величина кристалів фторфлогопіту складає 0,3...0,5 мм.

Для стабільного отримання розплаву з необхідними будовою та фазовим складом треба, щоб у розплаві був оптимальний вміст фтору. Керувати процесом плавки, регулюючи вміст фтору у розплаві в негерметичному електродуговому плавильному агрегаті, проблематично. Експрес методи контролю вмісту фтору у розплаві нині відсутні [5]. Єдиним способом, що дозволяє оперативно робити висновок про вміст фтору у розплаві у процесі плавки, є візуальний метод контролю, який оснований на визначенні будови матеріалу у зламі технологічної проби (рис. 3, 4). Критеріями оцінки проби являються наступні характеристики зламу матеріалу: колір, блиск, зональність, середній розмір кристалів фторфлогопіту в центральній зоні проби. У процесі дослідження визначили, що характеристики

будови виливок та технологічної проби ідентичні та не відрізняються одна від одної.

При оптимальному співвідношенні основних компонентів у розплаві злам матеріалу проби має наступну характеристику: рівномірну кристалічну будову з розміром кристалів фторфлогопіту 0,5...3,0 мм, колір — від світло- до темно-сірого, блиск — скляний, а на площинах спайності — сріблястий (рис. 4).

На основі вивчених особливостей приготування фторфлогопітового розплаву процес плавки умовно можна розділити на 2 періоди: плавлення шихти і утворення заданого об'єму розплаву; доводки і корегування складу і температури розплаву.

Таким чином, дослідження процесу одержання фторфлогопітового розплаву в дугових електропечах показало, що інтенсивність проведення плавки можна регулювати за допомогою використання графітової футерівки. Ефективність і економічність процесу приготування розплаву підвищуються при проведенні циклічних плавки, а також зі збільшенням потужності використаного трансформатора і місткості плавильного агрегату, так як при цьому зростає питома продуктивність печі.

На протязі першого періоду плавки проводили наплавлення 70...80 % необхідного об'єму розплаву, потім відбирали технологічну пробу. По характеру злому матеріалу визначали якість розплаву і проводили, в разі необхідності, корегуван-

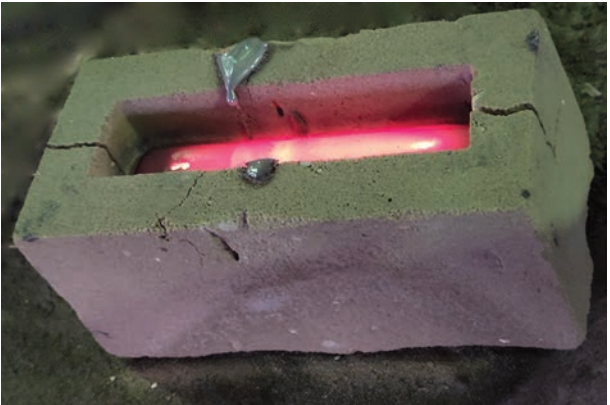


Рис. 3. Вигляд залитої технологічної проби в піщано-глиняній ливарній формі

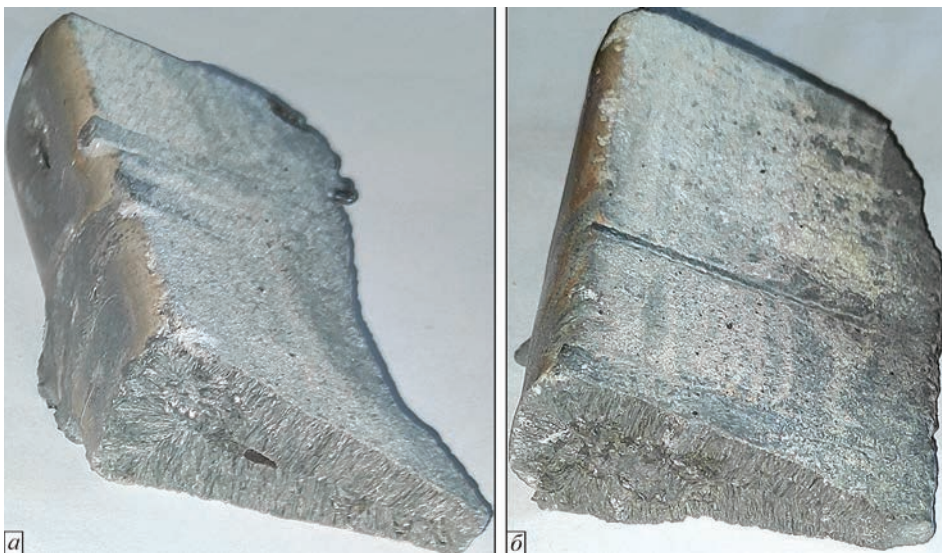


Рис. 4. Вигляд зламу технологічної проби до (а) та після (б) коригування складу фторсилікатного розплаву



Рис. 5. Одержання масивних фасонних фторфлогопітових виливків: а — піщано-глиняна форма; б — фторфлогопітовий виливок для хлоратору «камінь льотки» загальною вагою 150 кг

ня його складу. Перевірку корегування проводили по контрольним пробам, які відбирали після проплавлення шихтової добавки.

Таким чином, проведене регулювання складу розплаву у період плавки дозволило перейти від способу приготування по розрахованому складу шихти до контрольованого методу з періодичним відбором технологічних проб у процесі плавки і корегуванням складу розплаву з метою одержання матеріалу зі стабільними будовою і властивостями.

Застосування вдосконаленої плавильної печі та оптимізація режимів плавки дозволили виготовляти масивні (більше 150 кг) корозієстійкі вироби для металургійних агрегатів ТОВ «ЗТМК» (рис. 5). При цьому собівартість одержання 1 тонни розплаву для такого литва склала (в розрахунок

на вартість, грн: матеріалів — 46800, електроенергії — 9072, заробітної плати — 4914 на жовтень 2021 р.) 66 686,00 грн.

Висновки

1. В результаті проведених досліджень вивчено процес отримання фторфлогопітового розплаву в електродугових плавильних печах, створено метод експрес аналізу якості фторфлогопітового розплаву по зламу технологічних проб, а також спосіб корегування складу розплаву шихтою та відходами фторфлогопітового литва.

2. Процес плавлення фторфлогопітового розплаву потребує поступового розчинення партій мінеральної шихти в наплавленому розплаві печі, що призводить до підвищеної витрати електрое-

нергії порівняно з плавкою металевих розплавів в дугових печах. Завдяки застосуванню нового плавильного агрегату з графітовим футеруванням, а також оптимізації режимів плавки собівартість одержання фторфлогопітового розплаву складала 66686,00 грн за тонну. При тому частку електроенергії в собівартості вдалось знизити з 28 до 13 % і в абсолютному вираженні вона складала 2700 кВт·ч/т.

3. Показано, що оптимальна температура одержання фторфлогопітового розплаву лежить в межах 1400...1500 °С, при цьому обладнання та режим плавки повинні запобігати локальним перегрівам розплаву, що ведуть до втрати летких сполук фтору. Підвищення температури процесу призводить до зменшення часу плавки, а з іншого боку до збільшення кількості небажаних домішкових мінералів та склофаз. Результатом значної втрати фтору розплавом стає формування небажаних фаз шпінелі та α -кристобаліту, які призводять до утворення фарфороподібної макроструктури матеріалу, що негативно впливає на його механічні та функціональні властивості.

4. Розроблена технологія методу оперативного контролю якості фторфлогопітового литва за злами технологічної проби дозволяє використовувати до 50...60 % вторинного фторфлогопітового матеріалу з відходів литва та відпрацьованих виробів, що підвищує екологічність виробництва та дозволяє економити шихтові матеріали.

5. В цілому, встановлені особливості одержання фторфлогопітового розплаву разом з раціональними режимами плавки та конструкції плавильних агрегатів в поєднанні з запропонованим методом експрес аналізу макроструктури литого кам'яного литва, дозволяють наплавляти в умовах електродугової плавки необхідну кількість розплаву для

промислового литва масивних (більше 150 кг) корозієстійких виробів для металургійних агрегатів.

Робота виконувалась при підтримці проектів: The National Key Research and Development Program of China — in the framework of the strategy «One Belt — One Road» (grant number 2020YFE0205300);

International Science and Technology Cooperation Project of Guangzhou Economic and Technological Development Zone(2019GH15);

GDAS' Project of Science and Technology Development (2021GDASYL-20210302006;

Project of the Guangzhou Economic and Technological Development Zone (2019GH19).

Список літератури

1. Лейзерзон М.С. (1962) *Синтетическая слюда*. Москва, Госэнергоиздат.
2. Белякова Ю.А., Голенко В.П., Горбунов Л.В. и др. (1987) *Синтез минералов: Т. 2*. Москва, Недра.
3. Патон Б.Е., Забарилло О.С., Убель В.Г. (1956) Применение водоохлаждаемых металлических кокилей для плавки флюса в электропечах. *Автоматическая сварка*, 1, 65–69.
4. Платонов Г.Ф. (1965) *Параметры и электрические режимы металлургических электродных печей*. Москва, Энергия.
5. Николаев Н.С., Суворова С.Н. Гурович Е.И. и др. (1970) *Аналитическая химия фтора*. Москва, Наука.

References

1. Lejzerzon, M.S. (1962) *Synthetic mica*. Moscow, Gosenergoizdat [in Russian].
2. Belyakova, Yu.A., Golenko, V.P., Gorbunov, L.V. et al. (1987) *Synthesis of minerals*. Vol. 2. Moscow, Nedra [in Russian].
3. Paton, B.E., Zabarilo, O.S., Ubel, V.G. (1956) Application of water-cooled metallic chill molds for flux melting in electric furnaces. *Avtomatich. Svarka*, 1, 65–69 [in Russian].
4. Platonov, G.F. (1965) *Parameters and electric modes of metallurgical electrode furnaces*. Moscow, Energiya [in Russian].
5. Nikolaev, N.S., Suvorova, S.N., Gurovich, E.I. et al. (1970) *Analytical chemistry of fluorine*. Moscow, Nauka [in Russian].

EXPLORATION OF THE OBTAINING PROCESS OF FLUOROPHLOGOPITE MELT BY ELECTRIC ARC MELTING FOR THE PRODUCTION OF MASSIVE CAST CORROSION-RESISTANT PRODUCTS FOR NON-FERROUS METALLURGY

V.M. Korzhyk^{1,2}, V.O. Shcheretskyi^{2,3}, A.G. Maliavin³, Yi Jianglong¹, A.O. Alosyn⁴, A.A. Alosyn⁴

¹China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology. Guangzhou, 510650, China. E-mail: patonjournal@gwi.gd.cn

²E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

³Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine.

34/1 Vernadskyi Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: metal@optima.kiev.ua

⁴«Foreign Trade office of the Chinese-Ukrainian E.O. Paton Institute of Welding» Ltd.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: an_alex@i.ua

The work reveals the issues of electric arc melting of non-metallic systems, such as oxide melts, for synthesis and casting of fluorophlogopite products, which are used as corrosion-resistant hydro- and gas-tight products for conditions of elevated temperatures and aggressive effects of chlorine, ammonia, metal melts, etc. The advantages and disadvantages of arc melting furnaces with a water-cooled crucible and graphite lining in the preparation of fluorosilicate melts are

revealed. The effect of melting parameters and furnace design on the structure and phase composition of fluorophlogopite casting was investigated. The rational temperature regimes for obtaining fluorophlogopite melt were developed to minimize energy consumption and loss of volatile components from the melt. The effectiveness of technological sample application for express analysis of the fluorophlogopite casting quality is shown, which allows quickly correcting the charge composition by analyzing the technological sample fracture. This also allows using recycled material as raw material in the amounts of up to 50...60 %, in addition to mineral charge components. The proposed technological and design solutions allow obtaining fluorophlogopite melt in the amount sufficient for the production of massive castings over 150 kg. Ref. 5, Tabl. 1, Fig. 5.

Key words: electric arc melting; fluorophlogopite; stone casting; express analysis; technological sample

Надійшла до редакції 28.02.2022

ВИСТАВКА ОБОРОННОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ MSPO-2022

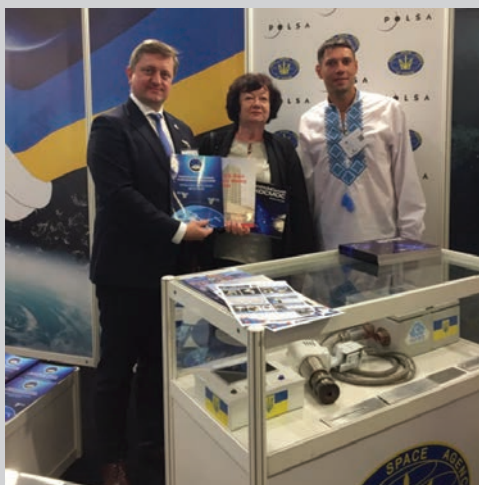
З 4 по 10 вересня 2022 р. в м. Кельце (Польща) була проведена щорічна XXX Міжнародна виставка оборонної промисловості MSPO-2022 (Międzynarodowy Salon Przemysłu Obronnego). Цього року виставка зібрала 613 експонентів із 33 країн світу, серед яких 312 польських компаній. Захід відвідало 60 делегацій із 39 країн світу, у тому числі вісім на міністерському рівні. 25000 гостей з усього світу відвідали MSPO 2022, ще 10500 відвідали День відкритих дверей. Окрім почесного гостя – президента Анджея Дуди, захід відвідали також прем'єр-міністр Матеуш Моравецький, віце-прем'єр-міністр національної оборони Маріуш Блашак та голова Бюро національної безпеки Павел Солох. Участь у заході взяв також керівний склад Війська Польського.

Турецьку делегацію, яка цього року була одним з основних інвесторів виставки, очолив міністр національної оборони Хулусі Акар. Серед учасників з Туреччини 30 компаній. Серед них компанія Baykar з висотними безпілотними літальними апаратами Bayraktar далекої дії.

Американська компанія Lockheed Martin представила реактивні системи залпового вогню Хаймерс (M142 HIMARS), переносні протитанкові ракетні комплекси Джавелін (FGM-148 Javelin) та відомий літак F-35 LIGHTNING II.

Крім того, зі своєю продукцією прибули такі компанії, як Hensoldt Roketsan, Boeing, Rotem та інші. Warszawska Politechnika, яка проводить величезну кількість наукових досліджень для оборонної промисловості Польщі, представила результати своїх досліджень.

Польська космічна агенція POLSA виділила Державному космічному агентству України (ДКАУ) безкоштовно площі для розміщення експонатів. Так, за підтримки Польського космічного агентства в рамках MSPO-2022, організовано експозицію ДКАУ, на якій представлено зразки продукції 5 українських компаній космічної галузі, в тому числі експозицію Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона.



На стенді ІЕЗ: співробітники ІЕЗ з послом України в Польщі паном Василем Зваричем

Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона.

Відділ «Космічних технологій» ІЕЗ підготував і представив макети обладнання для зварювання у відкритому космосі та інформаційні матеріали щодо перспективних робіт ІЕЗ в цьому напрямку. Крім того, були представлені рекламні буклети ІЕЗ та журнал «The Paton Welding Journal».

Під час виставки відбулися також зустрічі з представниками багатьох інших підприємств, в тому числі з польською компанією, яка займається випуском танків. Їх цікавлять питання зварювання лопаток з титанових сплавів, що використовуються в танкових котлах. Компанії, яких цікавлять сплави для оборонної промисловості, звернули увагу на зразки інтерметалідного сплаву системи титан-алюміній.

Д.т.н. Наталія Піскун