

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

С.В. Ахонін (головний редактор),

В.О. Березос, Ф.К. Біктагіров, Ю.В. Костецький,

В.А. Костін, І.В. Кривцун,

А.І. Устінов, В.О. Шаповалов;

М.М. Гасик, Аалто Університет, Еспоо, Фінляндія;

М.І. Гречанюк, Інститут проблем
матеріалознавства НАНУ, м. Київ;

О.М. Івасішин, Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ;

Ю.Г. Квасницька, ФТІМС НАНУ, м. Київ;

П.І. Лобода,

НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ;

О.В. Овчинников, ЗНТУ, м. Запоріжжя;

С.В. Петров, Інститут газу НАНУ, м. Київ.

Виконавчий редактор — О.Т. Зельніченко,
Міжнародна Асоціація «Зварювання», м. Київ

Видавець

Міжнародна Асоціація «Зварювання»

Редакція

Д.М. Дяченко (відповід. секретар),

Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегірьова

Адреса редакції

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11

Тел.: (38044) 205 23 90

E-mail: patonpublishinghouse@gmail.com;

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.

Журнал зареєстровано Національною радою України
з питань телебачення і радіомовлення
9 травня 2024 року,
ідентифікатор медіа R30-04567.

ISSN 3041-2331 (Online)

ISSN 3041-2382 (Print)

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

Передплата 2025

Передплатний індекс 70693

4 випуски на рік (видається щоквартально)

Друкована версія: 1200 грн. за річний комплект
з урахуванням доставки
рекомендованою бандероллю.

Електронна версія: 1200 грн. за річний комплект.

ЗМІСТ*

ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ

<i>Кременчутський О.С., Устінов А.І.</i> Вплив високодемпфуючих покриттів на резонансні коливання титанової пластини	3
<i>Демченко С.О., Мельниченко Т.В., Устінов А.І., Руденко О.Е., Самофалов О.В.</i> Фазові та структурні перетворення при нагріванні багат шарових фольг Ti/Si евтектичного складу, отриманих методом EBPVD	13
<i>Овчинников О.В. Березос, В.О., Єфанов В.С., Ахонін Д.С., Мозуленко Д.І.</i> Розробка технології виготовлення біосумісного сплаву на основі системи цирконій–титан–ніобій для медичних імплантатів	21

ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

<i>Веретільник О.В., Біктагіров Ф.К.</i> Електрошлакова переробка стружки нержавіючої сталі X18H10T	31
---	----

ПЛАЗМОВО-ДУГОВА ТЕХНОЛОГІЯ

<i>Коржик В.М., Строгонов Д.В., Бурлаченко О.М., Грищенко О.П., Завдовєєв А.В., Войтенко О.М.</i> Розробка гібридної технології отримання сферичних порошків із дровових матеріалів з використанням високошвидкісних плазмових струменів та електричної дуги	36
--	----

**ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ
ТА ФЕРОСПЛАВІВ**

<i>Шаповалов В.О., Могилатенко В.Г., Лютій Р.В., Козін Р.В.</i> Розчинення азоту в аустенітній сталі 10X14AG15 при левітаційній плавці	45
<i>Кійко С.Г., Логозинський І.М., Федьков О.Г., Воробйова О.В., Давидченко С.В., Роговська Ю.В., Маренкова А.П.</i> Отримання кованих і катаних прутків для підшипників авіаційних двигунів зі сталі В60-ШД	53

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

<i>Демчишин А.В., Демчишин А.А., Егоров С.П.</i> Структура і механічні властивості товстих конденсатів молибдену та дисперсно-зміцнених сплавів системи Mo–ZrO ₂	58
<i>Кійко С.Г., Логозинський І.М., Федьков А.Г., Забелін А.В., Залізняк І.П.</i> Експлуатація конвертера газокисневого рафінування в умовах неритмічного виробничого завантаження	65

ІНФОРМАЦІЯ

XXII Міжнародний промисловий форум	68
--	----

*Статті з журналу «Сучасна електрометалургія» вибірково перевидуються англійською мовою в журналі «The Paton Welding Journal»:
<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj>

EDITORIAL BOARD

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

S.V. Akhonin (Editor in Chief),

V.O. Berezos, F.K. Biktagirov, Yu. V. Kostetskyi,
V.A. Kostin, I.V. Krivtsun,

A.I. Ustinov, V.O. Shapovalov;

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

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

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

Yu.H. Kvasnytska, Physico-Technological
Institute of Metals and Alloys, Kyiv;

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

O.V. Ovchynnikov, Zaporizhzhia National Technical
University, Ukraine;

S.V. Petrov, The Gas Institute of NASU, Kyiv.

Executive Editor — O.T. Zelnichenko,

International Association «Welding», Kyiv, Ukraine.

Publisher

International Association «Welding»

Editors

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

Address of Editorial Office

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

E-mail: patonpublishinghouse@gmail.com;
journal@paton.kiev.ua

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

The Journal is included into 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 by the Editorial Board
of the Journal.

The Journal was registered by the National Council
of Ukraine on Television and Radio Broadcasting
on 09.05.2024,
carrier identifier R30-04567.

ISSN 3041-2331 (Online)

ISSN 3041-2382 (Print)

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

Subscription 2025

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

- Kremenchutskyi O.S., Ustinov A.I.* Influence of high damping
coatings on the resonant vibrations of a titanium plate 3
- Demchenkov S.O., Melnychenko T.V., Ustinov A.I.,*
Rudenko O.E., Samofalow O.V. Phase and structural transformations
during heating of multilayer Ti/Cu foils
of eutectic composition obtained by the EBPVD method 13
- Ovchinnikov O.V., Berezos V.O., Yefanov V.S., Akhonin D.S.,*
Mozulenko D.I. Development of the technology of producing
biocompatible alloy based on zirconium–titanium–niobium
system for medical implants 21

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

- Veretilnik O.V., Biktagirov F.K.* Electroslag processing of Kh18N10T
stainless steel shavings 31

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

- Korzyk V.M., Stroganov D.V., Burlachenko O.M.,*
Gryshchenko O.P., Zavdoveyev A.V., Voitenko O.M.
Development of hybrid technology of producing spherical
powders from wire materials using high-speed plasma jets
and electric arc 36

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

- Shapovalov V.O., Mogylyatenko V.G., Ljuty R.V., Kozin R.V.*
Nitrogen dissolution in austenitic steel 10Kh14AG15
at levitation melting 45
- Kiyko S.G., Logozyń'sky I.M., Fedkov O.G., Vorobiova O.V.,*
Davydchenko S.V., Rohovska Yu.V., Marenkova A.P.
Producing forged and rolled rods for aircraft engine bearings
from V60-ShD steel 53

MATERIALS SCIENCE

- Demchyshyn A.V., Demchyshyn A.A., Egorov S.P.* Structure
and mechanical properties of thick molybdenum condensates
and dispersion-strengthened alloys of Mo–ZrO₂ system 58
- Kiyko S.G., Logozyń'sky I.M., Fedkov O.G., Zabelin A.V.,*
Zaliznyak I.P. Operation of gas-oxygen refining converter under
the conditions of irregular production 65

INFORMATION

- XXII International Industrial Forum 68

*Articles from «Suchasna Elektrometalurhiya» (Electrometallurgy Today) journal
are selectively translated into English and included into the contents of «The
Paton Welding Journal»: <https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj>

ВПЛИВ ВИСОКОДЕМПФУЮЧИХ ПОКРИТТІВ НА РЕЗОНАНСНІ КОЛИВАННЯ ТИТАНОВОЇ ПЛАСТИНИ

О.С. Кременчутський, А.І. Устінов

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: kremens44@gmail.com

Наведено результати дослідження впливу високодемпфуючих покриттів Co–Ni і Co–Fe на резонансні коливання системи «титанова пластина–покриття». Встановлено, що при амплітудах резонансних коливань системи, більших за деяку критичну величину, залежність характеристик коливань від параметрів зовнішнього збудження стає нелінійною. Величина критичної амплітуди коливання, при якій спостерігається зміна характеристик коливань від псевдолінійних до нелінійних, залежить від нахилу амплітудної залежності демпфуючої здатності системи: чим крутіша амплітудна залежність демпфуючої здатності, тим менша критична величина амплітуди, за якої відбувається перехід системи до нелінійних коливань. Нелінійність коливань проявляється як у стрибкоподібній зміні амплітуди при незначній зміні частоти вимушених коливань, так і у виникненні гістерезису на амплітудно-частотних залежностях. Перехід системи в стан нелінійних коливань може впливати на ефективність пригнічення у ній резонансних коливань із великою амплітудою. Бібліогр. 19, табл. 2, рис. 10.

Ключові слова: демпфуюче покриття, резонансне коливання, амплітудно-частотна залежність, демпфуюча здатність, логарифмічний декремент

Вступ. Демпфуючі покриття розглядають як ефективний спосіб зниження амплітуди резонансних коливань, які можуть виникати в механічних системах під дією вібрацій, частота яких збігається з резонансною частотою її окремих елементів [1–3]. З цією метою були розроблені демпфуючі покриття на основі різних матеріалів та методи їх осадження на поверхню деталей, що піддаються значним деформаціям під дією вібрацій [4–9].

Композиційна структура системи «пластина–покриття» забезпечує елементу конструкції поєднання високої міцності, за рахунок механічних властивостей матеріалу, з якого він виготовлений, та високого рівня демпфування за рахунок покриття. Оскільки демпфуючі властивості елемента конструкції системи проявляють себе, головним чином, при виникненні резонансних коливань, то для прогнозування ефективності впливу покриття на характеристики резонансних коливань важливо з'ясувати їх амплітудно-частотні характеристики.

Відповідно до теорії лінійних коливань механічної системи частота її резонансних коливань та амплітуда однозначно визначаються величиною логарифмічного декременту δ (ЛД) коливання або коефіцієнтом енергетичних втрат системи [10]. Однак, якщо поведінка механічної системи описується нелінійним рівнянням руху, то характеристики її резонансних коливань (частота резонансу і його амплітуда) якісно змінюються, що ускладнює їх зв'язок з частотою та амплітудою збуджуючих коливань (вібрацій) [10]. У випадку простих механічних систем, таких як пружинний маятник, нелінійна поведінка якого зумовлена нелінійною

залежністю жорсткості пружини від амплітуди коливання, були отримані рівняння руху, що дозволяють прогнозувати амплітуду коливання та частоту резонансу в залежності від амплітуди та частоти збуджуючих зовнішніх сил.

Проте теоретичні співвідношення, що встановлюють взаємозв'язок між характеристиками амплітудної залежності демпфуючої здатності (ДЗ) системи та її поведінкою поблизу резонансу, при нелінійних коливаннях відсутні. Тому для прогнозування резонансної поведінки системи та умов виникнення таких коливань застосовують ефективний коефіцієнт в'язкого тертя [11], який дозволяє використовувати рівняння для лінійних коливань з в'язким тертям для опису поведінки систем поблизу резонансу. Разом з тим, межі застосування моделі лінійних коливань маятника з в'язким тертям для прогнозування нелінійної поведінки системи при резонансних коливаннях в залежності як від рівня ДЗ системи, так і від амплітуди її коливання вимагають уточнення шляхом проведення експериментальних досліджень таких систем [12].

Загалом залежність рівня ДЗ системи від амплітуди її коливання може мати різний вигляд: монотонно збільшуватися зі зростанням амплітуди або змінюватися немонотонно. Враховуючи, що високодемпфуючі покриття розглядають як ефективний метод пригнічення резонансних коливань в елементах складних механічних систем, таких як титанові лопатки компресора газотурбінного двигуна, вивчення впливу покриття на їх амплітудно-частотну поведінку представляє практичний інтерес з точки зору вибору матеріалу для покрит-

О.С. Кременчутський — <https://orcid.org/0000-0001-7650-0122>, А.І. Устінов — <https://orcid.org/0000-0002-8855-3499>

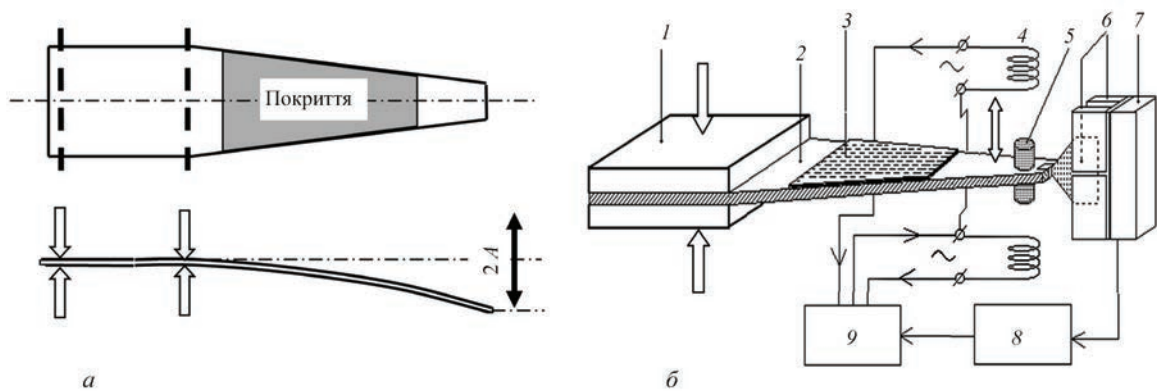


Рис. 1. Схема пластини з покриттям та її деформація при консольному згині (а) в процесі вимірювання механічної поведінки титанової пластини при її знакозмінному навантаженні (б): 1 — лещата; 2 — пластина; 3 — покриття; 4 — електромагнітні котушки; 5 — постійні магніти; 6 — обкладки конденсатора; 7 — датчик зміщень; 8 — ПК з АЦП і ЦАП; 9 — підсилювач потужності; A — амплітуда коливання пластини

тя та оцінки його впливу на динамічну поведінку системи в умовах вібраційних навантажень.

Сплави Co–Ni і Co–Fe з магніто-механічним механізмом демпфування (ММД) відносяться до високодемпфуючих матеріалів з різним видом амплітудних залежностей ДЗ: для сплаву Co–Ni характерна монотонно зростаюча амплітудна залежність рівня демпфування, а у разі сплаву Co–Fe амплітудна залежність ДЗ описується кривою з максимумом. З урахуванням цього сплави Co–Ni і Co–Fe були використані як покриття на титанові пластини для моделювання амплітудно-частотних характеристик вимушених коливань системи з різним рівнем та амплітудною залежністю ДЗ. У результаті проведеної роботи показано, що амплітудно-частотні залежності системи з покриттям Co–Fe при підвищенні амплітуди вимушених коливань зазнають якісних змін від коливань зі слабкою нелінійністю (псевдолінійні коливання) до сильно нелінійних коливань.

Методика експерименту. Покриття зі сплавів Co–35 мас. % Ni і Co–26 мас. % Fe осаджували на титанові пластини трапецієподібної форми (рис. 1, а) методом електронно-променевого осадження у вакуумі. Детальний опис методики осадження покриттів представлено в [5]. Сплави Co–35 % Ni і Co–26 % Fe були обрані в якості покриттів, виходячи з того, що вони характеризуються високим рівнем демпфування, що обумовлено їх феромагнітним упорядкуванням, завдяки якому в них реалізується механізм ММД [13].

На рис. 1, а представлено схему пластини з покриттям для дослідження характеристик ДЗ системи «пластина–покриття». Характеристики зразків для дослідження представлені у табл. 1.

Механічну поведінку консольно закріплених титанових пластин при знакозмінному навантаженні досліджували за допомогою механо-динамічного аналізатора МДА-2. На рис. 1, б представлено схему вимірювання механічної поведінки титанової пластини за допомогою МДА-2. Видно, що один кінець пластини 2 закріплювали нерухомо в лещатах 1, а на вільному кінці кріпили постійні магніти 5, які розміщували між електромагнітними котушками 4. Коливання в титановій пластині ініціювали шляхом подачі знакозмінного струму в котушки. При взаємодії постійних магнітів, закріплених на вільному кінці пластини, з магнітним полем котушок пластина відхилялася від рівноважного положення. Програмне забезпечення МДА-2 дозволяло здійснювати вимірювання характеристик амплітудно-частотних залежностей вимушених коливань (резонансні криві) і вільно згасаючих коливань зразків для визначення ЛД. Детальний опис установки МДА-2 та її функціональні можливості представлені в [14].

Результати експериментів. На рис. 2 представлені амплітудні залежності ЛД титанових пластин без покриття та з покриттями Co–Ni і Co–Fe. Видно, що ЛД титанової пластини практично лінійно зростає зі збільшенням амплітуди коливання. У випадку титанових пластин з покриття-

Таблиця 1. Характеристики зразків для дослідження

Зразок	Товщина пластини (мм)/ покриття (мкм)	Хімічний склад пластини/ покриття, мас. %	Температура осадження покриття, °C
Пластина без покриття	1,8	Ti–6Al–4V	–
Пластина з покриттям Co–Ni	1,8/120	Ti–6Al–4V/Co–35Ni	400
Пластина з покриттям Co–Fe	1,8/50	Ti–6Al–4V/Co–26Fe	500

ми рівень демпфування стає істотно вищим, ніж у пластини без покриття, а амплітудна залежність ЛД системи «пластина–покриття» стає нелінійною. Для пластини з покриттям Co–Ni вона монотонно підвищується зі зростанням амплітуди коливання, а у разі пластини з покриттям Co–Fe залежність немонотонна і може бути описана кривою з максимумом. Титанові пластини без покриття та з високодемпфуючими покриттями з різним видом амплітудної залежності ЛД були використані в роботі для визначення впливу покриттів на їх динамічну поведінку.

Покриття Co–Ni. Амплітудно-частотні залежності системи з покриттям Co–Ni характеризуються монотонним збільшенням амплітуди резонансних коливань при підвищенні амплітуди вібрацій (рис. 3, а). При цьому форма резонансної кривої по мірі підвищення амплітуди вібрацій стає асиметричною (рис. 3, б), а її ширина збільшується.

З рис. 3, а видно, що частота резонансу змінюється із збільшенням амплітуди резонансних коливань. Відповідно до теорії лінійних коливань у системі з в'язким демпфуванням частота резонансних коливань повинна змінюватися відповідно до виразу:

$$\omega_{rez} = \omega_0 \sqrt{1 - \gamma^2}, \tag{1}$$

$$\gamma = \frac{\delta}{\sqrt{4\pi^2 - \delta^2}}, \tag{2}$$

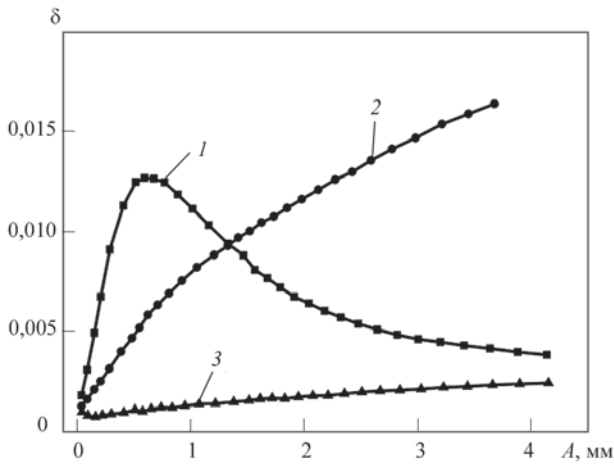


Рис. 2. Амплітудні залежності ЛД титанових пластин з покриттями Co–26 % Fe (1), Co–35 % Ni (2) та без покриття (3)
де γ — коефіцієнт демпфування; ω_0 — власна частота коливання системи.

У табл. 2 наведено порівняння зміни частоти резонансу від амплітуди коливання для титанових пластин з покриттями Co–Ni та Co–Fe і без покриття, визначеної експериментально та розрахованої за формулою (1), яка властива системі з лінійними коливаннями. Для визначення коефіцієнта демпфування скористалися співвідношенням:

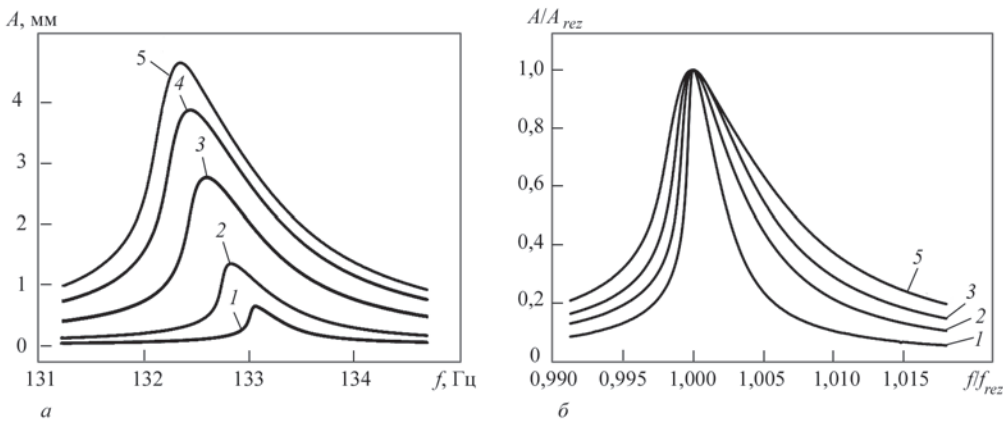


Рис. 3. Резонансні криві, отримані при різних амплітудах збудження a_0 , мм: 0,0009 (1); 0,003 (2); 0,009 (3); 0,0154 (4); 0,0196 (5) (а) і нормовані та приведені до частоти резонансу (б) у випадку зміни частоти коливань в режимі «знизу–вверх» для системи з покриттям Co–Ni (табл. 1)

Таблиця 2. Зміна частоти резонансу при амплітуді резонансних коливань, для якої характерне максимальне значення коефіцієнту демпфування титанових пластин без покриття і з покриттями Co–Ni та Co–Fe

Зразок	Амплітуда резонансних коливань, мм	Коефіцієнт демпфування	Зміна резонансної частоти коливання, Гц	
			Експериментальне значення	Розраховане значення
Ti	4,15	0,0024	–0,24	–0,001
Ti/Co–Ni	3,68	0,0164	–0,82	–0,01
Ti/Co–Fe	0,59	0,0127	–0,95	–0,01

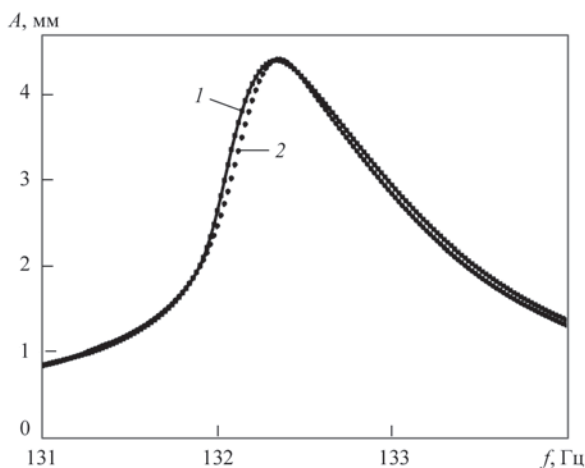


Рис. 4. Резонансні криві системи «пластина–покриття Co–Ni», отримані при зміні частоти коливання в режимі «знизу–вверх» (1) і «зверху–вниз» (2) за однакової амплітуди збудження

де δ — ЛД, вимірюваний за осцилограмою вільно згасаючих коливань зразка.

Видно, що частота резонансних коливань системи у випадку лінійних коливань згідно з (1) повинна залишатися практично незмінною, тоді як з експериментально виміряної зміни частоти резонансних коливань випливає, що частота значно зменшується зі зростанням амплітуди коливання. Враховуючи, що частота резонансних коливань титанової пластини без покриття зменшується набагато менше, ніж при наявності покриття, можна припустити, що при збільшенні рівня демпфування в системі за рахунок покриття відхилення від лінійної поведінки системи збільшується.

З наведених результатів випливає, що, якщо частота збуджуючих коливань потрапляє в інтервал частот 131...135 Гц, амплітуда коливання системи зростатиме з підвищенням амплітуди збудження до значень, які визначаються кривою амплітудно-частотної залежності з максимальною

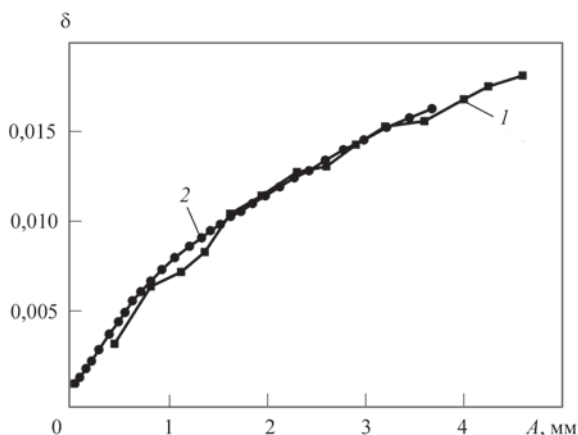


Рис. 5. Амплітудні залежності ЛД титанової пластини з покриттям Co–Ni, розраховані з резонансної кривої (1) і з діаграми вільно згасаючих коливань (2)

амплітудою коливання при заданій величині амплітуди збудження. Згідно з теорією лінійних коливань, відгук системи не залежить від напрямку зміни частоти коливання: від низьких до високих (режим «знизу–вверх») або від високих до низьких (режим «зверху–вниз»). На рис. 4 представлені резонансні криві системи «пластина–покриття Co–Ni», отримані при однакових амплітудах збудження в режимі зміни частоти коливання «знизу–вверх» і «зверху–вниз». Видно, що резонансні криві як за формою, так і за амплітудою резонансних коливань майже співпадають.

Резонансні криві, побудовані при заданій амплітуді збудження, використовували для розрахунку добротності, коефіцієнта енергетичних втрат і ЛД системи. Отримані результати порівняли з результатами, отриманими з аналізу осцилограми вільно згасаючих коливань (рис. 5). Видно, що величини, які характеризують ДЗ системи «пластина–покриття Co–Ni», такі, наприклад, як ЛД, визначені різними методами, задовільно узгоджуються між собою.

Таким чином, з одержаних результатів дослідження амплітудно-частотної залежності системи «пластина–покриття Co–Ni» випливає, що за низькою характеристик вимушені коливання не відповідають закономірностям, властивим лінійним коливанням. Це стосується насамперед впливу амплітуди збудження на частоту резонансних коливань та їх амплітуду. З іншого боку, відсутність зміни форми резонансних кривих від напрямку зміни частоти коливання в режимі «знизу–вверх» або «зверху–вниз» і співпадіння результатів вимірювання характеристик демпфування за методом вільно згасаючих коливань і за резонансною кривою характерно для лінійних коливань.

Отже, коливальні характеристики системи «пластина–покриття Co–Ni», незважаючи на ряд ознак, характерних для нелінійних коливань, можна прогнозувати, ґрунтуючись на теоретичних співвідношеннях, отриманих для лінійних коливальних систем. Такі системи можна розглядати як слабо нелінійні або квазілінійні [10].

Покриття Co–Fe. Як видно з рис. 2, амплітудна залежність ЛД коливання пластини з покриттям Co–Fe істотно відрізняється від залежності ЛД коливання пластини з покриттям Co–Ni. У разі покриття Co–Fe система «пластина–покриття» характеризується немонотонною зміною ЛД. Слід зазначити, що подібні амплітудні залежності ДЗ спостерігалися і у разі інших феромагнітних матеріалів з ОЦК структурою, таких як Fe–Cr, Fe–Al, Fe–Cr–Al та Fe–Mo [15–19]. Для встановлення взаємозв'язку немонотонної залежності ЛД

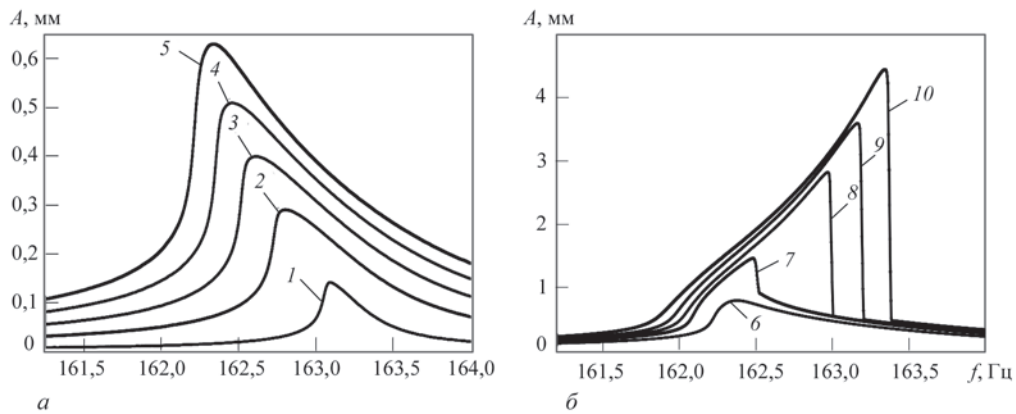


Рис. 6. Вплив амплітуди збудження α_0 , мм: 0,0003 (1); 0,0011 (2); 0,002 (3); 0,0029 (4); 0,0037 (5); 0,0048 (6); 0,0063 (7); 0,0068 (8); 0,0074 (9); 0,0086 (10) на резонансні криві системи «пластина–покриття Co–Fe» (табл. 1), отримані при зміні частоти коливань в режимі «знизу–вверх»: а — при малих амплітудах коливання (менше 0,7 мм); б — більших 0,7 мм

та динамічної поведінки системи «пластина–покриття Co–Fe» у роботі були досліджені її амплітудно-частотні залежності.

На рис. 6 представлені резонансні криві титанової пластини з покриттям Co–Fe в залежності від амплітуди збудження. Видно, що при відносно малих амплітудах збудження (рис. 6, а) резонансні криві поводяться подібно до того, як це спостерігалось у разі покриттів Co–Ni (рис. 3, а). Зі зростанням амплітуди збудження частота резонансу зміщується в область менших величин, а форма резонансної кривої стає асиметричною, спостерігається різке підвищення амплітуди коливання з боку менших частот (відносно резонансної частоти), а з боку більших частот амплітуда знижується більш плавно.

Однак, коли амплітуда резонансних коливань досягає величини близько 0,7 мм, частота резонансних коливань з підвищенням амплітуди збудження починає різко зростати (рис. 6, б). При цьому форма резонансної кривої якісно змінюється, на ній з'являється ділянка різкого зниження амплітуди коливання з боку більших частот коливання. Зі збільшенням амплітуди збудження величина падіння амплітуди коливань зростає.

З представлених результатів видно, що динамічну поведінку системи умовно можна розділити на дві області: при амплітудах коливання менше амплітуди, за якої спостерігається максимум демпфування (малі амплітуди) і більше цієї величини (великі амплітуди). В області малих амплітуд частота резонансу зміщується в бік низьких частот, а при великих амплітудах — в область високих частот.

Для резонансних коливань в області малих амплітуд коливання (до 0,7 мм) форма резонансних кривих, отриманих при плавному збільшенні частоти коливання, поступово змінюється зі збільшенням амплітуди збудження. І при досягненні амплітуди коливання близько 0,5 мм на резонансних

кривих з боку менших частот збудження утворюється ділянка з різким зниженням амплітуди коливання. На рис. 7 представлені резонансні криві системи «пластина–покриття Co–Fe» в області малих амплітуд коливання, побудовані при зміні частоти коливання в режимі «знизу–вверх» і «зверху–вниз», отримані за однакової амплітуди збудження, але з різною швидкістю сканування. Видно, що у зміні амплітуди коливання від частоти збудження спостерігається гістерезис. При цьому величина гістерезису залежить від швидкості зміни частоти вимушених коливань: при зменшенні швидкості сканування за рахунок збільшення часу вимірювання при заданій частоті і зниження кроку зміни частоти величина гістерезису зменшується. При дискретному скануванні частоти збудження, швидкість сканування визначали із співвідношення:

$$\nu_f = \Delta f / \tau, \quad (3)$$

де τ — час витримки при заданій частоті; Δf — крок зміни частоти.

На резонансні криві при великих амплітудах резонансних коливань напрям зміни частоти також впливає. Однак ці залежності не збігаються з резонансними кривими, отриманими при амплітудах коливання менше 0,7 мм. Плавне підвищення амплітуди коливань спостерігається ліворуч від резонансної частоти, а різка зміна амплітуди (стрибок) спостерігається праворуч (рис. 6, б).

На рис. 8 представлено приклад резонансних кривих системи «пластина–покриття Co–Fe» в області великих амплітуд коливання, отриманих при зміні частоти збуджуючих коливань в режимі сканування «знизу–вверх» та «зверху–вниз» за однакової амплітуди збудження. Видно, що амплітуда коливань у разі зміни частоти в режимі «знизу–вверх» характеризується плавним підвищенням амплітуди коливань при наближенні

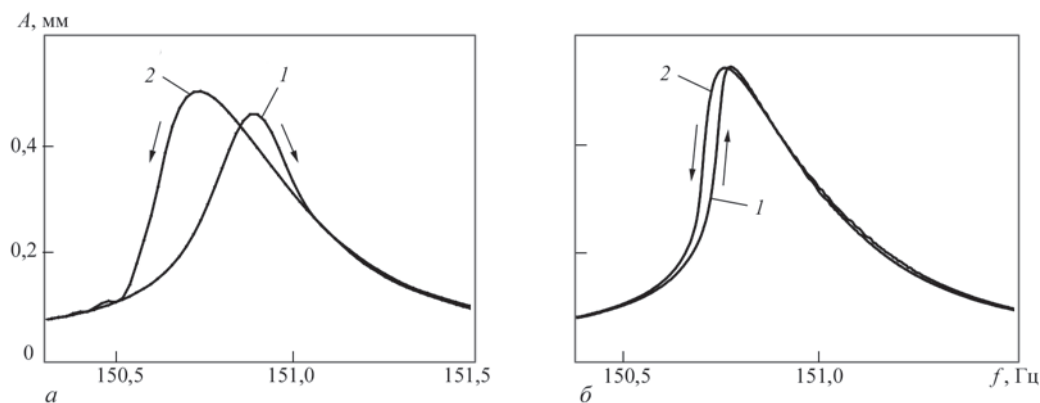


Рис. 7. Резонансні криві пластини з покриттям Co–Fe в області малих амплітуд коливання, отримані при зміні частоти коливання в режимі «знизу–вверх» (1) і «зверху–вниз» (2) зі швидкістю сканування, Гц/с: 0,04 (а) і 0,00125 (б) за однакової амплітуди збудження

частоти коливань до резонансної частоти. Однак після досягнення максимуму амплітуда коливання різко зменшується, падіння амплітуди коливання здійснюється при незначному відхиленні частоти збуджуючих коливань від резонансної. У випадку зміни частоти коливань у режимі «зверху–вниз» на початковому етапі (до частоти, за якої спостерігається різке падіння амплітуди у разі зміни частоти «знизу–вверх») амплітуда коливань змінюється подібно до того, як і на резонансній кривій, отриманій в режимі підвищення частоти. При частоті коливання дещо меншій, ніж частота, за якої спостерігається падіння амплітуди в режимі підвищення частоти збуджуючих коливань, амплітуда коливання збільшується стрибком до рівня значень амплітуди на залежності, отриманій у випадку зміни частоти «знизу–вверх». Іншими словами, на резонансних кривих спостерігається гістерезис зміни амплітуди коливання залежно від напрямку зміни частоти при постійній амплітуді збудження.

Так само як і у разі нелінійних коливань, подібних до маятника з м'якою пружиною, в діапазоні монотонно спадаючої амплітудної залежності ДЗ спостерігається залежність резонансних коливань від швидкості сканування частоти збудження. Зі зменшенням швидкості сканування частоти вимушених коливань величина гістерезису зміни амплітуди коливання системи в режимі «знизу–вверх» і «зверху–вниз» зменшується. При цьому амплітуда резонансних коливань збільшується, ширина резонансних кривих зменшується, а величина стрибків амплітуди стає більш різкою.

Якщо використовувати амплітуду резонансних коливань для визначення добротності системи «пластина–покриття Co–Fe», то в області невідзначеності отримаємо вищі значення добротності, розраховані за резонансними кривими при зміні частоти «зверху–вниз», порівняно зі значеннями, розрахованими за резонансними кривими, отриманими у випадку зміни частоти «знизу–вверх».

У роботі були розраховані значення ЛД системи «пластина–покриття Co–Fe» виходячи з експериментально виміряних в режимі «знизу–вверх» амплітуд резонансних кривих із співвідношення:

$$\delta = \frac{\pi \alpha_0}{A}, \tag{4}$$

де α_0 — амплітуда збудження; A — амплітуда резонансних коливань при заданому збудженні.

Отримані таким чином значення ЛД порівняли зі значеннями, отриманими з діаграми вільно згасаючих коливань для системи «пластина–покриття Co–Fe». Результати порівняння наведено на рис. 9. Видно, що характеристики ДЗ, розраховані виходячи з резонансних кривих і з діаграми вільно згасаючих коливань, описуються подібними залежностями, кривими з максимумом. Однак рівень значень ЛД, розрахованих з резонансних кри-

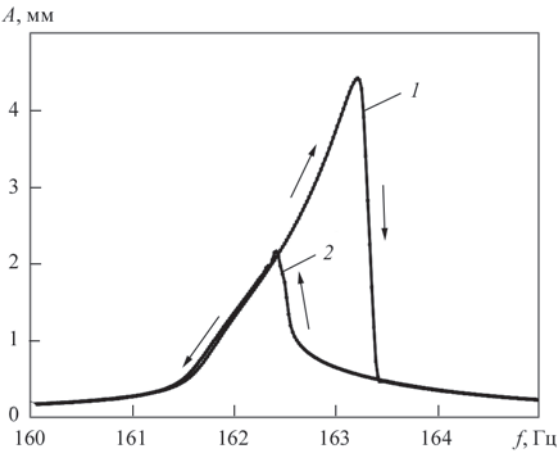


Рис. 8. Резонансні криві пластини з покриттям Co–Fe в області великих амплітуд коливання, отримані при зміні частоти коливання в режимі сканування (0,04 Гц/с) «знизу–вверх» (1) та «зверху–вниз» (2) за однакової амплітуди збудження

вих, вищий у порівнянні зі значеннями ЛД, розрахованими з діаграми вільно згасаючих коливань, у всьому діапазоні амплітуд коливання. З оцінки співвідношення значень ЛД, отриманих з аналізу діаграми вільно згасаючих коливань і резонансної кривої, випливає, що між цими залежностями існує скейлінг. Значення ЛД, розраховані за резонансними кривими, можна отримати зі значень ЛД вільно згасаючих коливань множенням останніх на масштабуючий множник, який дорівнює $\sqrt{2}$.

Встановлена відмінність значень рівня ДЗ, визначена різними методами, може бути обумовлена тим, що при вимірюванні амплітудно-частотної залежності (резонансні криві) система «пластина–покриття» піддається впливу дисипації енергії через внутрішнє тертя та взаємодію із зовнішньою збуджуючою силою. Тоді як в умовах вільно згасаючих коливань згасання обумовлено тільки внутрішнім тертям.

Відомо, що характеристики взаємодії зовнішньої збуджуючої сили та системи залежать від зсуву фаз між переміщенням пластини і силою збудження, що діє на неї. При лінійних коливаннях зсув фаз в умовах резонансу плавно змінюється в області значень, близьких до $\pi/2$, що забезпечує найефективнішу взаємодію маятника та збуджуючої сили, при цьому досягається максимальна робота збуджуючої сили щодо збільшення енергії маятника. У разі нелінійних коливань, наприклад, обумовлених залежністю жорсткості пружини від амплітуди коливань, теоретичні розрахунки показали, що оскільки частота резонансних коливань залежить від амплітуди коливань, незначне її збільшення може призводити до істотної зміни величини зсуву фаз між зовнішньою силою, і зміщенням маятника [10]. У результаті цього на амплітудно-частотну залежність системи маятника впливатиме не лише її внутрішнє тертя, а й ефективність взаємодії між системою та збуджуючою силою, яка може суттєво знижувати амплітуду резонансного коливання навіть за відсутності тертя в системі. З урахуванням цього рівень демпфування, розрахований за резонансними кривими, має вище значення в порівнянні з розрахованим з діаграми вільно згасаючих коливань.

Таким чином, з проведених досліджень динамічної поведінки системи «пластина–покриття Co–Fe» видно, що вона характеризується нелінійною поведінкою у всьому діапазоні амплітуд коливання. Разом з тим, за характером прояву нелінійної поведінки системи весь діапазон амплітуд коливання можна розділити на два інтервали — коливання з малою (до 0,7 мм) і великою (більше 1 мм) амплітудою. Для нелінійних коливань з малими амплітуда-

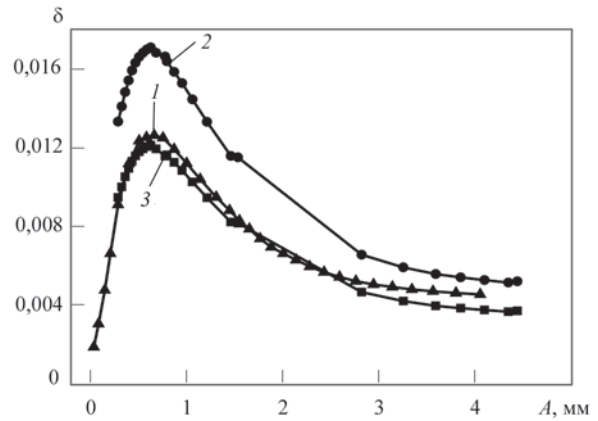


Рис. 9. Амплітудні залежності ЛД системи «пластина–покриття Co–Fe», розраховані з діаграми вільно згасаючих коливань (1), з резонансної кривої (2) і отримані масштабуванням залежності (2) на величину $1/\sqrt{2}$ по осі δ (3)

ми (область значень амплітуд, при яких спостерігається збільшення ДЗ) характеристики резонансних коливань системи змінюються наступним чином: частота резонансних коливань зміщується в область нижчих частот; резонансна крива стає асиметричною з більш різкою залежністю амплітуди коливання від частоти зі сторони низьких частот та при досягненні певної амплітуди збудження з'являється гістерезис зміни амплітуди коливання при зміні напрямку сканування частоти.

При великих амплітудах (область амплітуд, при яких значення ДЗ знижується зі збільшенням амплітуди) нелінійні коливання характеризуються такими особливостями: частота резонансних коливань зі збільшенням амплітуди вібрацій зміщується в область великих частот; амплітудна залежність коливань від частоти вібрацій асиметрична з більш різкою зміною амплітуди зі сторони великих частот, і має гістерезисну залежність від напрямку зміни частоти коливання «знизу–вверх» або «зверху–вниз». В області резонансу при зміні частоти «знизу–вверх» зміна амплітуди коливання від частоти вібрації відбувається стрибком, ступінь прояву якого залежить від швидкості зміни частоти.

Рівні ДЗ системи з покриттям Co–Fe, виміряні методом вільно згасаючих коливань, і виходячи з амплітуди резонансних коливань, у цьому випадку не відповідають один одному. Однак, як показано вище, між виміряними різними методами значеннями рівня ДЗ існує скейлінг, який дозволяє прогнозувати поведінку системи при вимушених коливаннях на основі вимірювань, проведених методом вільно згасаючих коливань.

Обговорення результатів. Нелінійні коливання механічних систем у загальному випадку можуть бути зумовлені різними причинами. Найбільш детально в літературі було розглянуто нелінійні коли-

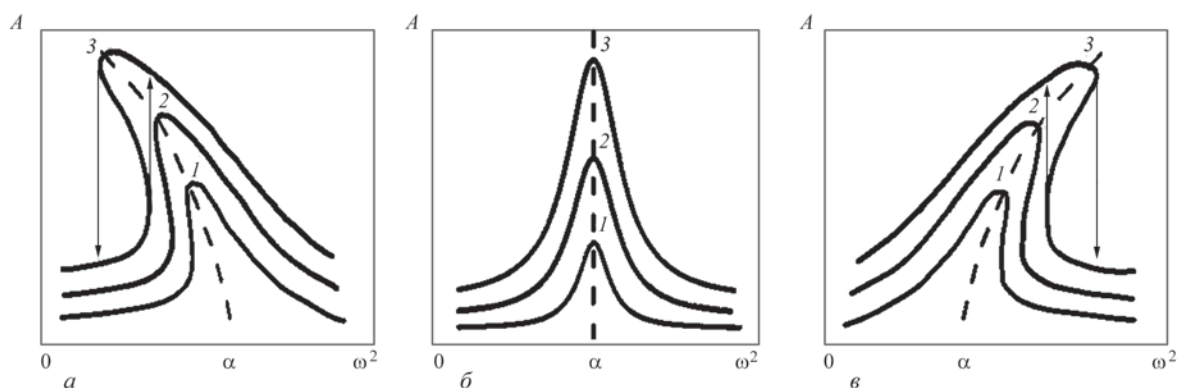


Рис. 10. Схема зміни резонансних кривих вимушених коливань для пружинного маятника з м'якою пружиною $\beta < 0$ (а), пружиною постійної жорсткості $\beta = 0$ (б) і жорсткою пружиною $\beta > 0$ (в) в залежності від амплітуди збуджуючих вібрацій величиною 1, 2, 3 відносних одиниць

вання у випадку пружинного маятника, нелінійна поведінка якого зумовлена нелінійною залежністю жорсткості пружини від амплітуди коливання. Для цього випадку різними методами було отримано аналітичні рішення нелінійного диференціального рівняння руху [10], які дозволяють прогнозувати поведінку подібних систем залежно від умов збудження у них вимушених коливань.

Якщо вважати, що жорсткість пружини можна представити як $k = \alpha + \beta A^2$, де A — амплітуда коливання маятника, β — параметр, що визначає характер відхилення жорсткості пружини від лінійної залежності, при $\beta < 0$ жорсткість пружини зменшується зі зростанням амплітуди коливання (м'яка пружина), при $\beta > 0$ — жорстка пружина. У випадку, коли $\beta = 0$, відновлювальна сила пружини пропорційна амплітуді зміщення, що відповідає лінійним коливанням. Виявилося, що при $\beta \neq 0$ (нелінійні відновлювальні сили) резонансні криві нахилиються щодо свого симетричного положення, властивого лінійним коливанням (при $\beta = 0$), як схематично показано на рис. 10.

Пунктирна лінія відповідає скелетній лінії резонансної кривої, яка встановлює зв'язок між резонансною частотою та амплітудою. Стрілками вказані стрибки амплітуди поблизу резонансу при зміні напрямку сканування частоти збудження в режимі «знизу–вверх» (стрілка вверх) та «зверху–вниз» (стрілка вниз) на (а), а на (в) стрілка вниз — при скануванні «знизу–вверх» і при скануванні «зверху–вниз» — стрілка вверх.

Згідно з теоретичними моделями [10] у випадку жорсткої відновлювальної сили скелетна крива, що визначає взаємозв'язок між амплітудою коливання і частотою резонансних коливань, нахилиється вправо (у напрямку збільшення резонансної частоти), а для м'якої відновлювальної сили — вліво. Взаємозв'язок параметрів системи у цьому випадку визначається виразом:

$$\omega^2 = \alpha + \frac{3}{4}\beta A^2, \quad (5)$$

де ω — частота резонансних коливань; α — жорсткість пружини.

На рис. 10 представлені схеми зміни форми резонансних кривих для маятника з різною залежністю жорсткості пружини від амплітуди. Видно, що нахил резонансних кривих безперервно збільшується з підвищенням амплітуди збудження. При досягненні деякої критичної величини нахилу амплітудно-частотної залежності зміна амплітуди коливання від частоти вимушених коливань стає різкою в області частот коливання, в яку нахилиється максимум резонансної кривої. При цьому похідна зміни амплітуди від частоти стає вертикальною. Подальше збільшення амплітуди збудження призводить до стрибкоподібної зміни амплітуди коливання в області резонансу. Стрибкоподібно змінюється й величина зсуву фаз між збуджуючою силою і зміщенням маятника.

Із зіставлення експериментальних результатів дослідження динамічної поведінки системи «пластина–покриття» та теоретичних результатів з дослідження коливань пружинного маятника з амплітудно-залежною жорсткістю пружини випливає, що в коливальній системі з покриттям, для якого властива монотонно наростаюча залежність рівня ДЗ від амплітуди коливання ($d\delta/dA > 0$), зміна амплітуди коливань від частоти подібно до того, яке спостерігається в пружинному маятнику з м'якою відновлювальною силою. При цьому частота резонансних коливань зменшується із збільшенням амплітуди.

Коливання системи з монотонно спадаючим рівнем ДЗ (ділянка амплітудної залежності ДЗ системи з покриттям Co–Fe розташована при амплітудах коливання більших за максимальне значення ДЗ) характеризується тим, що частота ре-

зонансних коливань збільшується зі зростанням амплітуди збудження, аналогічно маятнику з жорсткою відновлювальною силою.

Висновки

1. Високодемпфуючі покриття Co–Ni і Co–Fe на титанових пластинах з амплітудно-залежним рівнем демпфування істотно впливають на динамічну поведінку системи «пластина–покриття»: під дією зовнішнього збудження резонансні коливання системи стають нелінійними, що проявляється у суттєвій зміні амплітуди резонансних коливань від частоти (порівняно з лінійними коливаннями) та форми амплітудно-частотної залежності.

2. На основі аналізу ступеня відхилення характеристик резонансних коливань від властивих лінійним коливанням показано, що системи з монотонно наростаючим рівнем ДЗ при збільшенні амплітуди коливання поведуться подібно до маятника з м'якою пружиною, а з монотонно спадаючою залежністю — маятника з жорсткою пружиною. Для покриттів з немонотонною зміною ДЗ від амплітуди (покриття Co–Fe) зміна знаку нахилу амплітудної залежності ДЗ супроводжується переходом від поведінки системи з м'якою відновлювальною силою до поведінки, яка є характерною для жорсткої відновлювальної сили.

3. Для обох типів залежності рівня ДЗ системи від амплітуди коливання показано, що існує критична величина амплітуди коливання, при якій змінюється її поведінка від слабо нелінійного до сильно нелінійного. Встановлено, що критична амплітуда коливання змінює поведінку системи зменшується із збільшенням нахилу залежності ДЗ від амплітуди.

4. Поведінка системи зі слабкою нелінійністю задовільно описується співвідношеннями, отриманими для лінійних систем. Перехід до сильно нелінійної поведінки системи супроводжується появою на резонансних кривих ділянок з різкою зміною амплітуди коливання при незначній зміні частоти збудження, наявністю гістерезису у зміні амплітуди коливання від частоти збудження, істотним збільшенням тривалості перехідних процесів і, як наслідок цього, залежністю результатів вимірювання характеристик ДЗ системи від часу сканування.

5. Встановлено, що рівень ДЗ при амплітудах коливання, для яких характерна сильно нелінійна поведінка системи, залежить від способу його вимірювання (методами резонансної кривої або вільно згасаючих коливань). Значення рівня ДЗ, отримані методом резонансних кривих, перевищують значення, виміряні методом вільно згасаючих коливань. Показано, що між цими значеннями існує скейлінг з коефіцієнтом $\sqrt{2}$. В області амплі-

туд коливань системи, для якої характерна слабка нелінійність, значення ДЗ, виміряні різними методами, збігаються. Підвищений рівень демпфування в умовах вимушених коливань при сильній нелінійній поведінці системи пов'язується з додатковим демпфуванням через різке відхилення зсуву фаз між відхиленням системи від рівноваги та зовнішньою силою від $\pi/2$.

Список літератури/References

1. Matveev, V.V. (1985) *Vibration damping of deformed bodies*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
2. Yakovlev, A.P. (1985) *Dissipation properties of nonhomogeneous materials and systems*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
3. Torvik, J., Langley, B. (2015) Material properties of hard coatings developed for high damping. In: *Proc. of 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf., Orlando, Florida, USA, July 29, 2015*, 4195. DOI: <https://doi.org/10.2514/6.2015-4195>
4. Yen, H.-Y., Herman Shen, M.-H. (2001) Passive vibration suppression of beams and blades using magnetomechanical coating. *J. of Sound and Vibration*, 245(4), 701–714. DOI: <https://doi.org/10.1006/jsvi.2001.3561>
5. Ustinov, A.I., Movchan, B.A., Lemke, F., Skorodzievskii, V.S. (2001) Damping capacity of Co–Ni and Co–Fe coatings produced by electron-beam deposition. *Vibr. Tekh. Tekhnol.*, 20(4), 123–126 [in Russian].
6. Skorodzievskii, V.S., Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S. et al. (2019) Dissipative properties of Al–(Fe, Cr) vacuum coatings with different composite structures. *Surf. & Coat. Technol.*, 367, 179–186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.074>
7. Movchan, B.A., Ustinov, A.I. (2005) Highly damping hard coatings for protection of titanium blades. In: *Proc. of RTO AVT-121 Symp. on Evaluation, Control and Prevention of High Cycle Fatigue in Gas Turbine Engines for Land, Sea and Air Vehicles, Seville, Spain, October 3–5, 2005*, 11.
8. Tassini, N., Lambrinou, K., Mircea, I. et al. (2007) Study of the amplitude-dependent mechanical behavior of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1487–1491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.041>
9. Ustinov, A.I., Taranenko, V.M., Telychko, V.O. et al. (2011) Effect of nanocomposite coating on the damping capacity of titanium working blades of AGTE. *Vibr. Tekh. Tekhnol.*, 63(3), 74–78 [in Russian].
10. Stoker, J.J. (1950) *Nonlinear vibrations in mechanical and electrical systems*. New York, Intersci. Publ. Inc.
11. Jacobsen, L.S. (1930) Steady forced vibrations as influenced by damping. *Transact. ASME*, 52, 169–178.
12. Heitz, T., Richard, B., Giry, C., Ragueneau, F. (2017) Damping capabilities of reinforced concrete components in the beyond design range from the identification to a critical review of common best-practices. In: *Proc. of 24th Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology BEXCO, Busan, Korea, August 20–25, 2017*. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02418149>
13. Cochardt, A.W. (1953) The origin of damping in high-strength ferromagnetic alloys. *J. Appl. Mech.*, 20(2), 196–200. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4010649>
14. Ustinov, A.I., Nekrasov, A.A., Perederiy, V.A. et al. (2012) Device for dissipative properties research of metallic flat samples and coatings. *Zavod. Laboratoriya*, 10, 41–44 [in Russian].

15. Favstov, Yu.K., Shulga, Yu.N., Rakhshadt, A.G. (1980) *Metals Sci. of High-Damping Alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

16. Udovenko, V.A., Chudakov, I.B., Polyakova, N.A. (1993) The fine crystalline and magnetic structure of high-damping alloys based on the Fe–Cr system. *Fiz. Met. Metalloved.*, 75(3), 48–55 [in Russian].

17. Udovenko, V.A., Tishaev, S.I., Chudakov, I.B. (1993) Magnetic domain structure and damping in alloys of the Fe–Al system. *Physics Doclady*, 38(4), 168–170 [in Russian].

18. Karimi, A., Azcoitia, Ch., Degauque, J. (2000) Relationships between magnetomechanical damping and magnetic properties of Fe–Cr(Al, Mo) alloys. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 215–216, 601–603. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00235-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00235-3)

19. Herman Shen, M.-H. (2008) *Free layer blade damper by magneto-mechanical materials*. United States. Pat. WO 2008/127375 A1.

INFLUENCE OF HIGH DAMPING COATINGS ON THE RESONANT VIBRATIONS OF A TITANIUM PLATE

O.S. Kremenchutskyi, A.I. Ustinov
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: kremens44@gmail.com

The results of a study of the influence of high damping Co–Ni and Co–Fe coatings on the resonant vibrations of the titanium plate-coating system are presented. It has been established that when the amplitude of the resonant vibrations of the system increases to a certain critical value, the dependence of the characteristics of its resonant vibrations on the parameters of external excitation becomes nonlinear. The value of the critical vibrations amplitude, at which a transition from weakly linear to nonlinear vibrations is observed, depends on the slope of the amplitude dependence of the damping capacity (DC) of the system: the steeper the amplitude dependence of the DC, the lower the critical amplitude value, at which the system transition to nonlinear vibrations occurs. Nonlinearity of vibrations manifests itself both in an abrupt change in amplitude with a slight change in the frequency of forced vibrations, and in the occurrence of hysteresis in the amplitude-frequency dependences. The transition of a system to vibrations mode with strong nonlinearity can affect the efficiency of suppression of resonant vibrations with large amplitude in it. 19 Ref., 2 Tabl., 10 Fig.

Keywords: damping coating, resonant vibration, amplitude-frequency dependence, damping capacity, logarithmic decrement

Отримано 05.03.2024
Отримано у переглянутому вигляді 17.06.2024
Прийнято 06.09.2024

ПЕРЕДПЛАТА 2025

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.				
	місяць	два місяця	квартал	півроку	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 6 випусків на рік. ISSN 3041-2374 (Print). ISSN 3041-234X (Online). Передплатний індекс 70031	–	300	–	900	1800
«Сучасна електрометалургія», видається з 1975 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-238 (Print). ISSN 3041-2331 (Online). Передплатний індекс 70693	–	–	300	600	1200
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-2366 (Print). ISSN 3041-2358 (Online). Передплатний індекс 74475	–	–	300	600	1200
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 0957-798X (Print). ISSN 3041-2293 (Online). Передплатний індекс 21971.	600	1200	1800	3600	7200

*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою банделроллю.
** 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 каталогам передплатних агенцій «УКРПОШТА», «Прес Центр», «Меркурій» та у видавництвах. 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.
На сайті видавництва у 2024 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2023 рр.
Адреса видавництва
Міжнародна Асоціація «Зварювання»
03150, Україна, Київ, вул. Казимира Малевича, 11. Тел.: (38044) 205-23-90
E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com

ФАЗОВІ ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ НАГРІВАННІ БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГ Ti/Cu ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ EBPVD

С.О. Демченков, Т.В. Мельниченко, А.І. Устінов, О.Е. Руденко, О.В. Самофалов

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: s_demchenkov@ukr.net

Методами диференційного термічного аналізу, рентгенівської дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії досліджено фазові та структурні перетворення в багатошарових фольгах Ti/Cu евтектичного складу I (Ti50–Cu50 мас. %) та евтектичного складу II (Ti22–Cu78 мас. %), отриманих пошаровим електронно-променевим осадженням компонент у вакуумі. Встановлено, що в процесі нагрівання багатошарових фольгах в інтервалі температур 400...600 °C в результаті дифузійної взаємодії між шарами Ti та Cu утворюються інтерметалеві сполуки: в багатошарових фольгах евтектичного складу I — Cu_4Ti , Cu_4Ti_3 , CuTi та CuTi_2 , а в багатошарових фольгах евтектичного складу II — Cu_4Ti та Cu_4Ti_3 . При подальшому нагріванні в багатошарових фольгах обох евтектичних складів відбувається процес плавлення. Багатошарові фольги евтектичного складу II починають плавитися при температурі 879 °C, близькій до рівноважної температури плавлення евтектичного сплаву такого ж складу (875 °C), тоді як у багатошарових фольгах евтектичного складу I початок плавлення відбувається при температурі 915 °C, що є нижчою порівняно з температурою плавлення евтектичного сплаву складу I (960 °C). Враховуючи, що в багатошарових фольгах евтектичного складу I утворюються метастабільні фази Cu_4Ti і Cu_4Ti_3 , які є компонентами більш легкоплавкої евтектики складу II, зниження температури плавлення фольги може бути обумовлено її метастабільною структурою. Така поведінка багатошарової фольги Ti/Cu з евтектичним складом I може сприяти пом'якшенню температурних умов, необхідних для встановлення фізичного контакту в зоні з'єднання матеріалів в процесі їх реакційного паяння. Бібліогр. 14, табл. 1, рис. 9.

Ключові слова: сплави Ti–Cu, евтектика, електронно-променеве осадження, вакуумні конденсати, багатошарові структури, фазові перетворення, плавлення

Вступ. Відомо, що багатошарові фольги (БФ), які складаються з прошарків реакційних компонентів, характеризуються вираженою гетерогенною структурою і значним запасом внутрішньої енергії: надлишком хімічної енергії, енергії пружних напружень у шарах, вільною енергією міжфазових границь [1, 2]. Нагрівання БФ сприяє проходженню в ній твердофазних реакцій, які відбуваються з високою швидкістю. Характер фазових перетворень в БФ визначається реакційною взаємодією компонентів шарів, товщиною шарів, методом отримання фольги і відрізняється від рівноважного внаслідок наявності значної площі контактної зони між компонентами та великої кількості границь зерен в шарах [3]. Особливості фазових перетворень і формування специфічного структурно-фазового стану (наявність метастабільних фаз, мультифазового складу, структурних елементів наномасштабного розміру, дефектів вакансійного типу та пор) визначають фізичні властивості фольги та напрямки її практичного застосування. Так, значне тепловиділення при протіканні реакції СВС, ініційованої нагріванням фольги, що складається з шарів інтерметалідоутворюючих компонентів, дозволяє використовувати такі БФ як локальне

джерело тепла при швидкісній пайці [4, 5]. Формування наноструктурних складових і пор при нагріванні БФ забезпечує низькотемпературну пластичну деформацію фольги в умовах термомеханічного навантаження, що визначає можливість її використання в якості проміжного прошарку при дифузійному зварюванні матеріалів, що важко деформуються [6, 7]. З іншого боку, формування наноструктурованих і метастабільних складових може призводити до зниження температури фазових і структурних перетворень при нагріванні БФ [8]. Це може бути корисним при використанні БФ, що складається з шарів компонентів евтектичних систем, в якості припою при паянні матеріалів, чутливих до термічного впливу. З цієї точки зору заслуговує уваги БФ системи Ti–Cu, компоненти якої є основою відомих припоїв (наприклад, TiCuNi 70, VTi-1, MBF 5012 та ін.) для високотемпературного паяння різних матеріалів.

Автори [9] показали, що в контактній реакційній парі Ti/Cu при її нагріванні, в першу чергу, формується прошарок рідини на основі евтектики, збагаченої міддю, згідно з діаграмою стану. Враховуючи це, можна припустити, що початок плавлення БФ Ti/Cu при нагріванні буде відбуватись

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

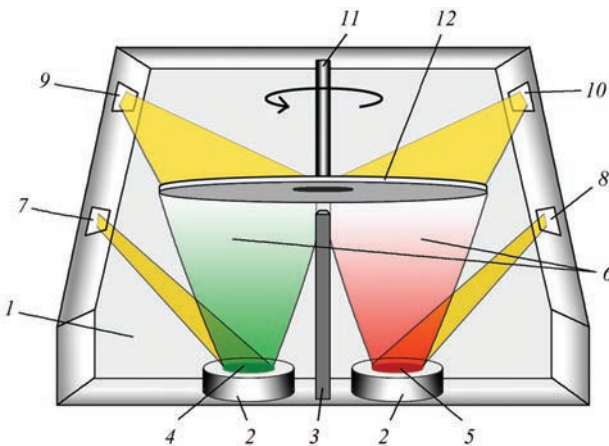


Рис. 1. Схема електронно-променевого осадження конденсатів з багатшаровою структурою: 1 — робоча камера; 2 — водоохолоджувані тиглі; 3 — непрозорий для парової фази екран; 4, 5 — зливки титану та міді, відповідно; 6 — парові потоки; 7, 8 — електронно-променеві гармати для випаровування; 9, 10 — електронно-променеві гармати для нагрівання підкладки; 11 — тримач підкладки; 12 — підкладка, що обертається

при температурі низькотемпературного евтектичного перетворення (875 °С відповідно до діаграми стану). Таким чином, можливо оптимізувати процес високотемпературного паяння: знизити температуру паяння, зменшити товщину припою за рахунок використання тонкої фольги та зменшити концентраційну неоднорідність з'єднання. З метою визначення характеру фазових перетворень в БФ Ti/Cu в роботі проведено дослідження впливу товщини шарів (періоду шарів) і хімічного складу фольги, отриманої методом електронно-променевого осадження парових фаз компонентів, на законмірності формування її структури та фазового складу при нагріванні.

Експериментальні дослідження. БФ Ti/Cu отримували методом електронно-променевого осадження компонент у відповідності до схеми, наведеної на рис. 1.

У вакуумній камері на підкладку, що обертається навколо вертикальної осі, одночасно осаджуються парові потоки, що утворюються при випаровуванні зливику Ti та Cu. Для запобігання змішуванню їх парових потоків між тиглями встановлено непрозорий екран. При обертанні підкладки кожна її

Характеристики виготовлених БФ та зливику

Тип евтектичного сплаву	Номер фольги/зливка	Період чергування шарів (Ti + Cu), нм	Ti		Cu	
			мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Евтектика I	Зливки I	—	49,9	56,9	50,1	43,1
	№ 1	500	48,7	55,8	51,3	44,2
	№ 2	150	47,5	54,6	52,5	45,4
Евтектика II	Зливки II	—	21,8	27,0	78,2	73,0
	№ 3	700	20,4	25,4	79,6	74,6

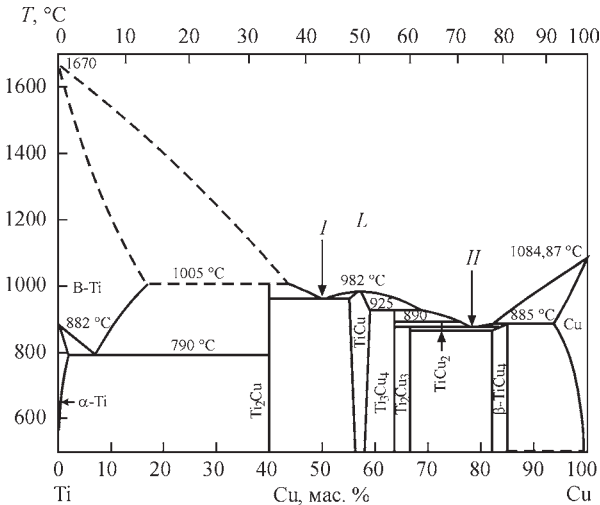


Рис. 2. Рівноважна діаграма стану системи Ti–Cu [11]

ділянка послідовно проходить над тиглями, що супроводжується осадженням на поверхню підкладки відповідного шару металу. Співвідношення товщин шарів компонентів при такій схемі осадження визначається співвідношенням їх швидкостей випаровування, а період модуляції багатшарової структури (сума товщин двох сусідніх шарів компонент) визначається швидкістю обертання підкладки. Шляхом зміни співвідношення швидкостей випаровування кожного зі зливику отримували багатшарові фольги з необхідним співвідношенням компонент, а при зміні швидкості обертання варіювали період модуляції структури. Для запобігання дифузійній взаємодії компонент в процесі осадження парових потоків температуру підкладки стабілізували на рівні 200 °С.

Характеристики мікроструктури матеріалів досліджували методом CEM за допомогою електронного мікроскопу CamScan 4, оснащеного енергодисперсійним спектрометром EDS-200, на шліфах поперечного перерізу, які готували за стандартною методикою механічної обробки поверхонь на обладнанні фірми «Struers». Дослідження фазового складу проводили методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-4М у випромінюванні K_{α} мідного аноду.

Температурні інтервали фазових і структурних перетворень у досліджуваних матеріалах вивчали методом диференційного термічного аналізу (ДТА) на установці ВДТА-2000 [10]. Нагрівання

зразків проводили в середовищі гелію зі швидкістю 20 °С/хв.

Згідно з фазовою діаграмою (рис. 2) [11], для системи Ti–Cu характерно існування двох сплавів евтектичного складу: евтектика I — при співвідношенні Ti50–Cu50 (мас. %) з температурою плавлення 960 °С і евтектика II із співвідношенням Ti22–Cu78 (мас. %) і температурою плавлення 875 °С. Зважаючи на це, для досліджень були виготовлені БФ із співвідношенням компонент, що відповідає евтектиці I та евтектиці II (таблиця).

Дослідження особливостей протікання фазових і структурних перетворень проводили в порівнянні з литими зливками сплавів Ti–Cu евтектичного складу I та II (рис. 2, таблиця). Зливки виготовляли способом подвійного електронно-променевого

переплаву у вакуумі. У якості шихти використовували мідь марки М0к і титан ВТ1-0.

Мікроструктура поперечного перерізу виготовлених зливків наведена на рис. 3, а, б. Видно, що обидва зливки мають характерну для евтектичних сплавів мікроструктуру і мають дві складові, які відрізняються за контрастом. Хімічний аналіз ділянок показав, що у випадку зливка 1 (рис. 3, а) світлі області мають склад $Ti_{43,4}Cu_{56,6}$, темні ділянки — $Ti_{60,2}Cu_{39,8}$, а у випадку зливка 2 (рис. 3, б) світлим ділянкам відповідає склад $Ti_{17,5}Cu_{82,5}$, темним — $Ti_{25,7}Cu_{74,3}$. Рентгеноструктурний аналіз показав, що злинок 1 складається з двох фаз Ti_2Cu і $TiCu$ (рис. 3, в), а злинок 2 складається з фаз Cu_4Ti та Cu_3Ti_2 (рис. 3, з). Методом ДТА встановлено, що температура плав-

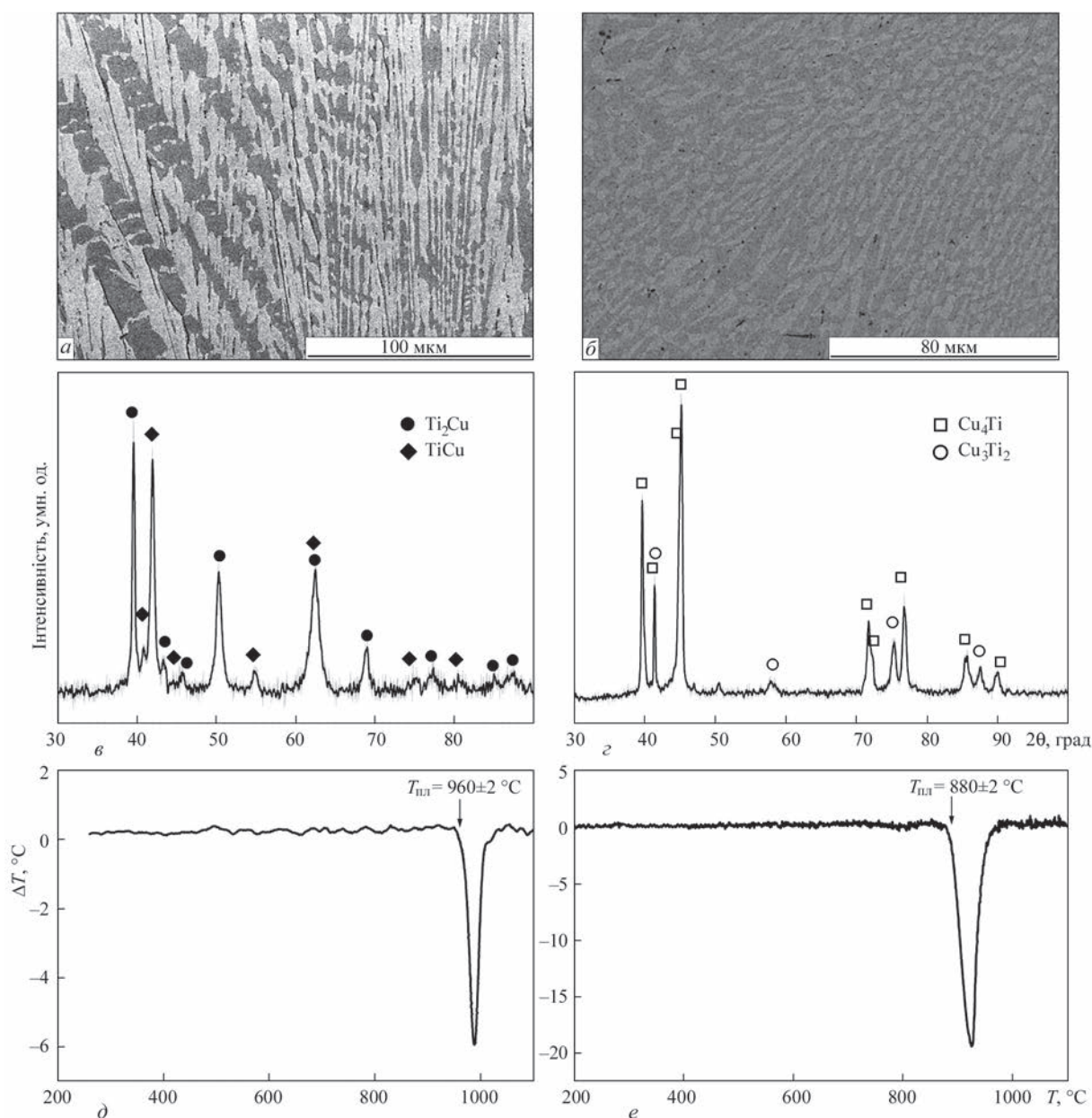


Рис. 3. СЕМ зображення (а, б), дифрактограми (в, з) і термограми ДТА (д, е) виготовлених зливків Ti–Cu евтектичного складу I та евтектичного складу II відповідно

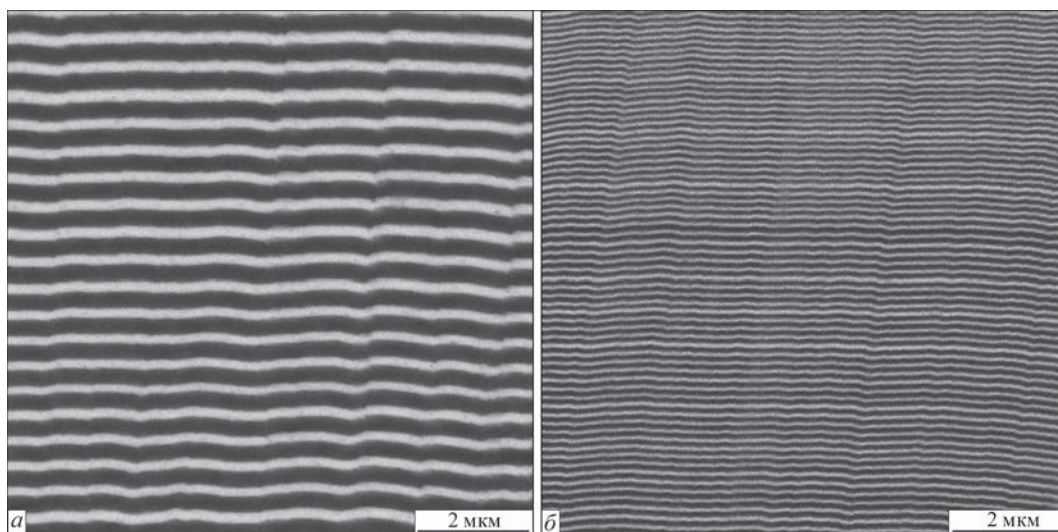


Рис. 4. СЕМ зображення поперечного перерізу БФ Ti/Cu № 1 (а) і № 2 (б): темні шари — Ti, світлі — Cu

лення зливка 1 складає 959 ± 2 °С (рис. 3, д), а зливка 2 — 880 ± 2 °С (рис. 3, е). Максимальна швидкість плавлення спостерігається при температурі близько 900 °С. Повний розплав зливка сплаву відбувається при нагріванні до температури 920 °С.

Таким чином, відповідно до рівноважної фазової діаграми системи Ti–Cu, хімічний і фазовий склад виготовлених зливок 1 і 2 відповідають евтектичним сплавам I та II відповідно (рис. 2).

Результати та їх обговорення. Електронно-мікроскопічне зображення характерної мікроструктури виготовлених БФ Ti/Cu з різним періодом

чергування шарів компонент наведено на рис. 4. Видно, що структура фольги складається з шарів з чіткими границями. На границях між шарами відсутні виділення інших фаз або структурних дефектів, таких як пори або тріщини.

Рентгеноструктурний аналіз БФ у вихідному стані виявив присутність дифракційних піків лише від міді та титану (рис. 5). Це свідчить про досконалий фізичний контакт між шарами титану та міді. Невідповідність експериментально виявленої і теоретичної інтенсивностей дифракційних піків є наслідком формування кристалографічної текстури в шарах в процесі осадження.

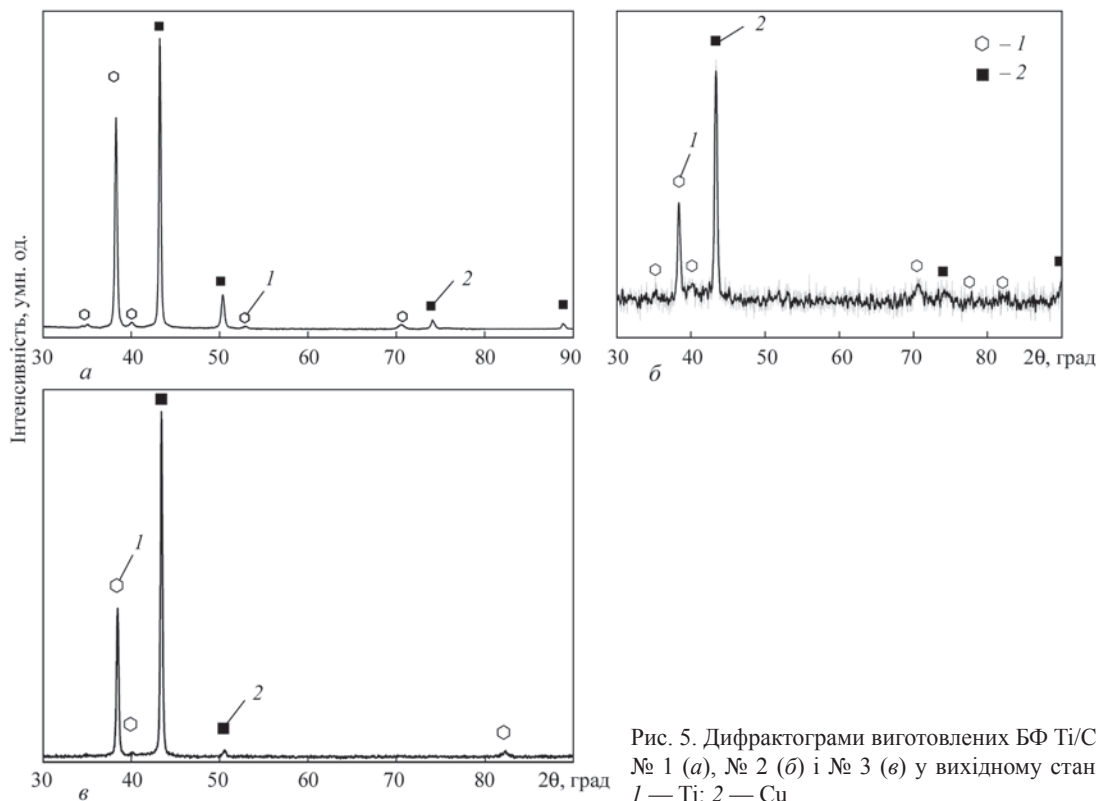


Рис. 5. Дифрактограми виготовлених БФ Ti/Cu № 1 (а), № 2 (б) і № 3 (в) у вихідному стані: 1 — Ti; 2 — Cu

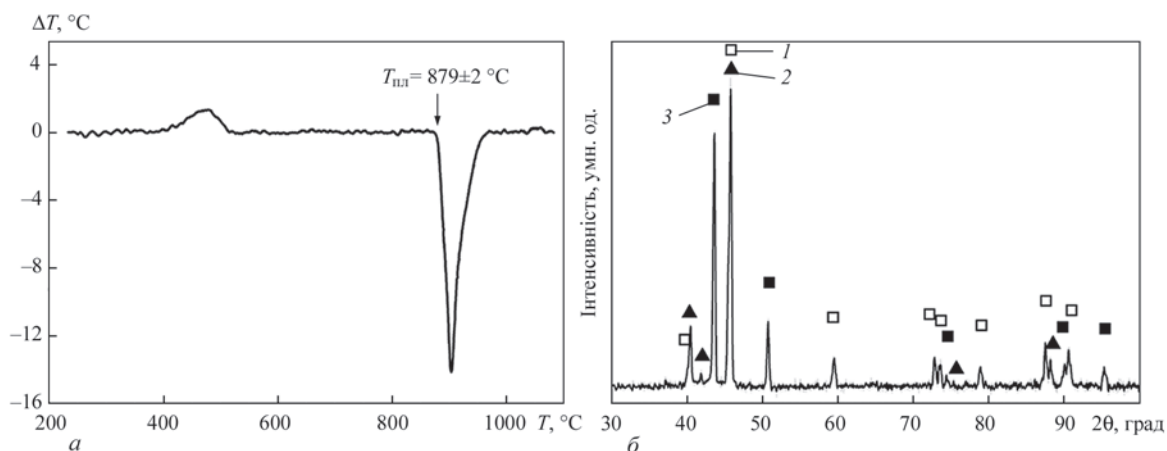


Рис. 6. Термограма ДТА БФ № 3 (а) та її дифрактограма після нагрівання до температури 700 °С (б): 1 — Cu_4Ti ; 2 — Cu_4Ti_3 ; 3 — Cu

На рис. 6, а наведено термограму БФ Ti/Cu № 3, співвідношення компонент в якій відповідає евтектичному складу II. Видно, що на відміну від термограми зливка такого ж хімічного складу (рис. 3, е), в інтервалі температур 450...520 °С спостерігається пік тепловиділення. Згідно з дифракційними дослідженнями після нагрівання фольги до температури 700 °С (вище максимуму тепловиділення) відбувається зміна її фазового складу в порівнянні з вихідним станом. Дифракційні піки від титану зникають, формуються піки, які відповідають інтерметалевим сполукам Cu_4Ti та Cu_4Ti_3 . Також на дифрактограмі присутні піки від міді, що може свідчити про неповне протікання фазових перетворень через малу тривалість відпалу чи/або необхідність у нагріванні до більш високої температури. Разом з тим, відповідно до фазової діаграми інтерметаліди Cu_4Ti_3 та Cu_3Ti_2 мають близький хімічний склад та кристалічну структуру, тому можна припустити, що більш тривалий відпал або нагрівання до більш високих температур забезпечує взаємодію залишкової міді із фазою Cu_4Ti_3 . У результаті такої взаємодії формується фазовий склад Cu_4Ti та Cu_3Ti_2 , який відповідає компонен-

там евтектики складу II. Це підтверджується даними ДТА, згідно з якими плавлення БФ № 3 відбувається при температурі 879 ± 2 °С, яка практично співпадає з температурою плавлення зливка № 2 такого ж хімічного складу.

При нагріванні БФ № 1, співвідношення компонент в якій відповідає евтектичному складу I на термограмі ДТА (рис. 7), в інтервалі температур 450...600 °С також спостерігається максимум тепловиділення. При подальшому нагріванні, на відміну від зливка такого ж хімічного складу (рис. 3, д), плавлення БФ починається при температурі 915 ± 2 °С, а при температурі 959 ± 2 °С процес плавлення значно інтенсифікується. Завершення процесу плавлення відбувається при температурі близько 1060 ± 2 °С.

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу при нагріванні БФ № 1 до температури 700 °С шляхом твердофазних реакцій відбувається синтез ряду інтерметалевих сполук: TiCu , Ti_2Cu_3 , Ti_2Cu та TiCu . Таким чином, початок плавлення БФ № 1 з усередненим хімічним складом, що відповідає евтектиці I, при більш низькій температурі (порівняно зі зливком) може бути результатом

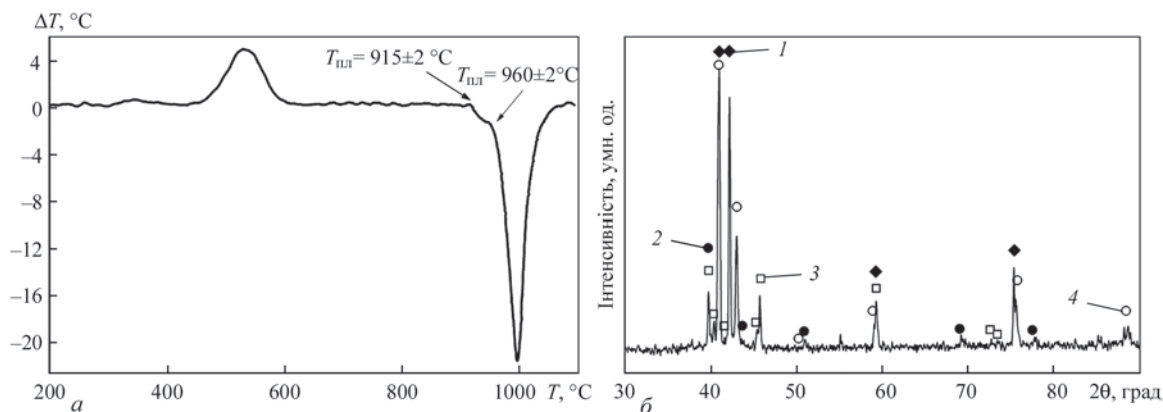


Рис. 7. Термограма ДТА БФ № 1 (а) та її дифрактограма після нагрівання до температури 700 °С (б): 1 — TiCu ; 2 — Ti_2Cu ; 3 — Cu_4Ti ; 4 — Cu_3Ti_2

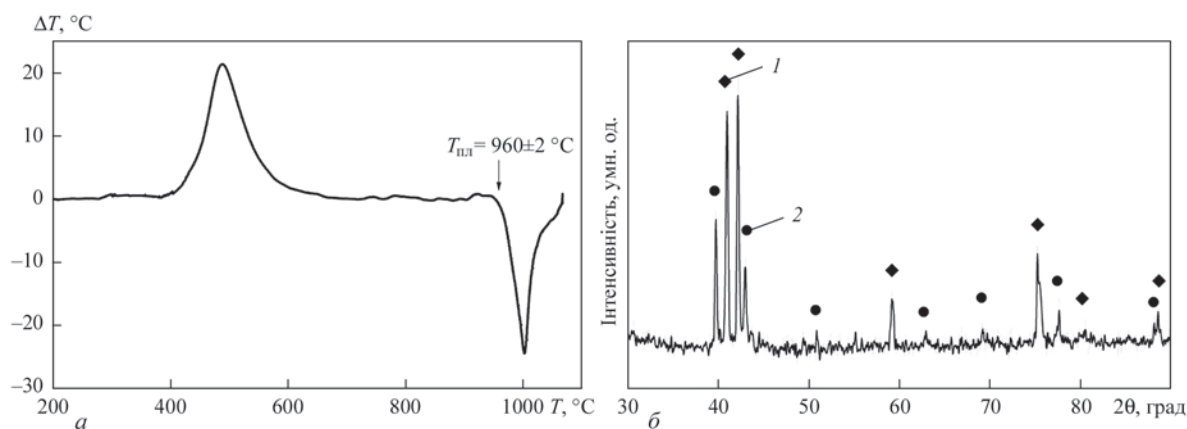


Рис. 8. Термограма ДТА БФ № 2 (а) та її дифрактограма після нагрівання до температури 700 °С (б): 1 — TiCu; 2 — Ti₂Cu

взаємодії між областями в БФ, де сформувались інтерметалеві сполуки TiCu₄ та Ti₂Cu₃, які є складовими евтектики II. Оскільки об'ємна частка цих фаз значно менша, ніж Ti₂Cu і TiCu, то об'єм розплавленого металу і відповідний тепловий ефект на термограмі будуть незначними.

Згідно з теоретичними моделями плавлення евтектичних сплавів, утворення рідкої фази відбувається в областях фізичного контакту компонент евтектики при температурі нижчій, ніж температура плавлення кожної з компонент [12, 13]. Формування областей фізичного контакту створює необхідні умови для дифузійної взаємодії між компонентами, в результаті якої на границі фізичного контакту утворюються дифузійно зв'язані об'єми цих компонент, хімічний склад яких наближений до складу евтектики [14]. При евтектичній температурі такі диполі забезпечують умови, необхідні для виникнення на їх основі зародка рідкої фази критичного розміру. При цьому немає значення в якому співвідношенні знаходяться контактуючі між собою компоненти в макрооб'ємі. Ясно, що об'ємна частка розплаву, який буде виникати в контакті, залежить від того, наскільки ефективно утворений контакт сприятиме дифузійній взаємодії між компонентами, а також площі контакту.

Беручи до уваги, що БФ Ti/Cu формуються у вакуумі, в контактах між шарами Ti та Cu відсутні перешкоди для їх дифузійної взаємодії по всій площі, а щільність контактних поверхонь на одиницю об'єму обернено пропорційна періоду модуляції шарів, було передбачено, що об'ємна частка рідкої фази може буди збільшена на порядки шляхом збільшення кількості границь між шарами компонент БФ за рахунок зменшення періоду модуляції шаруватої структури. Тобто, наявність множинних контактів між компонентами в БФ із усередненим співвідношенням компонент, що відповідає евтектиці I, сприятиме тому, що її плавлення буде

починатися при температурі, близькій до температури плавлення більш легкоплавкої евтектики II.

Для перевірки даного припущення було досліджено БФ № 2 з періодом модуляції шарів 150 нм і співвідношенням компонент, близьким до складу евтектики I.

З термограми ДТА від БФ № 2 видно (рис. 8, а), що в інтервалі температур 440...600 °С присутній пік тепловиділення подібно до БФ № 1. Проте при подальшому нагріванні БФ № 2 її плавлення відбувається при температурі 960 °С, що відповідає рівноважній температурі плавлення сплаву евтектичного складу I. У даному випадку низькотемпературного плавлення не спостерігається. Результати рентгеноструктурних досліджень БФ № 2 показали, що при нагріванні до температури 700 °С (рис. 8, б) у результаті дифузійної взаємодії формуються лише два інтерметаліди Ti₂Cu і TiCu. Дифракційних ознак формування додаткових інтерметалідів TiCu₄ та Ti₂Cu₃, які є компонентами низькотемпературної евтектики II, не виявлено.

Електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури поперечного перерізу БФ № 1 та № 2 після нагрівання до температури 700 °С наведено на рис. 9. У випадку БФ № 1 (рис. 9, а) шарувата структура після нагрівання добре проглядається, але на місці шарів титану утворилися виділення у вигляді окремих частинок і прошарків, що відрізняються за контрастом. Загалом, як видно із зображень мікроструктури БФ, після утворення в ній інтерметалевих сполук розподіл компонентів по товщині фольги є досить неоднорідним. Аналіз зображення мікроструктури БФ № 2 (рис. 9, б) свідчить, що зменшення періоду чергування шарів призводить до більш інтенсивного дифузійного перемішування компонент під час нагрівання, в результаті чого шарувата структура стає подібною до композитної (світлі області як матриця, в якій розташовані темні включення).

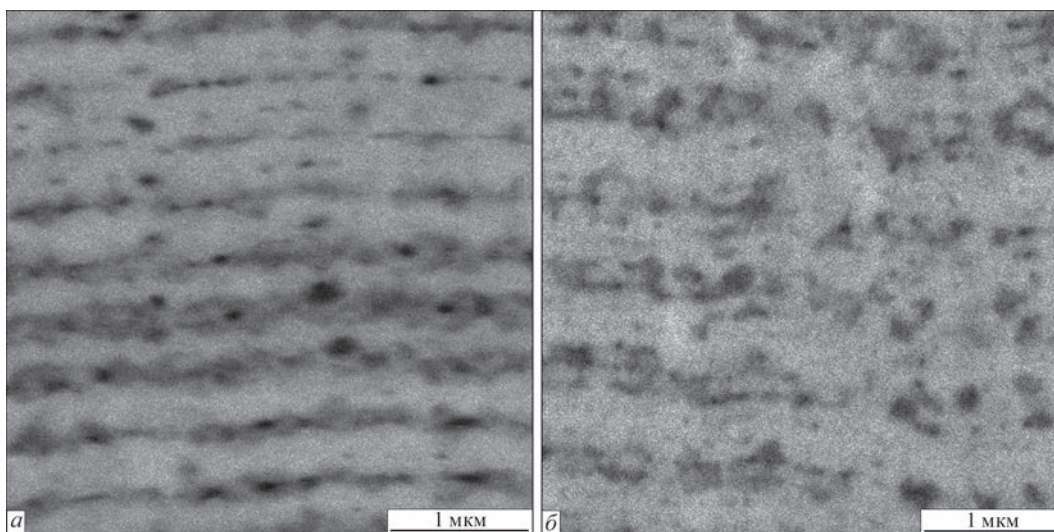


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури поперечного перерізу БФ № 1 (а) та № 2 (б) після нагрівання до температури 700 °С

Таким чином, намагання збільшити об'ємну частку утворення рідкої фази в БФ за рахунок зменшення періоду чергування шарів сприятиме більш активному протіканню дифузійної взаємодії між шарами компонент. Це може призводити до повного перемішування компонент шарів в твердій фазі і формування квазірівноважної структури з фазовим складом евтектики I ще на етапі нагрівання при температурах нижче температури плавлення евтектики II. У результаті температура плавлення БФ буде відповідати її хімічному складу, тобто початок плавлення відбуватиметься при температурі 960 °С.

Враховуючи це, можна припустити, що період модуляції шарів повинен бути більше певної величини, що дозволить забезпечити умови збереження метастабільної структури, яка виникає в зоні контакту на початкових стадіях дифузійної взаємодії компонент, до більш високих температур.

Таким чином, для забезпечення умов, необхідних для зниження температури початку плавлення в БФ Ti/Cu евтектичного складу I, треба, щоб період модуляції шаруватої структури був більший за деяку критичну величину, яка буде сприяти збереженню гетерогенного розподілу компонентів по товщині фольги аж до температури плавлення більш легкоплавкої евтектики II. Можна припустити, що критична величина періоду модуляції шаруватої структури буде залежати від швидкості нагрівання фольги. При зменшенні швидкості нагрівання критична величина періоду модуляції повинна збільшуватися.

Зниження температури початку плавлення БФ евтектичного складу I може забезпечити пом'якшення умов отримання нероз'ємних з'єднань як за рахунок зниження температури процесу з'єднання, так і часу витримки при температурі з'єднан-

ня. Останньому буде сприяти дифузійна рухливість компонент в БФ за рахунок неомогенності та інтенсивного процесу синтезу інтерметалідів. Таке пом'якшення умов отримання з'єднань буде запобігати зниженню міцності матеріалів, що з'єднуються, наприклад, для титанових сплавів після термомеханічної обробки, а зменшення часу витримки при високій температурі буде сприяти збереженню їх вихідного структурного стану.

Висновки

1. Вперше показано, що початок плавлення БФ Ti/Cu із співвідношенням компонент, що відповідає високотемпературній евтектиці складу Ti50–Cu50 (мас. %), може відбуватися при більш низькій температурі, наближеній до температури плавлення низькотемпературної евтектики складу Ti28–Cu78 (мас. %).

2. Зниження температури плавлення БФ евтектичного складу I може бути пов'язане з утворенням у процесі нагрівання неомогенного структурного стану, до складу якого входять метастабільні інтерметаліди $TiCu_4$ і Ti_2Cu_3 , які є компонентами низькотемпературної евтектики II.

3. Для забезпечення зниження температури плавлення БФ евтектичного складу I (Ti50–Cu50) період модуляції шаруватої структури повинен бути більше деякої критичної величини, яка запобігатиме повному перемішуванню шарів компонент у процесі нагрівання і формуванню гомогенної структури фольги до температури плавлення низькотемпературної евтектики.

Список літератури/References

1. Weihs, T.P. (2014) *Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils*. Eds by K. Barmak, K. Coffey. Metallic films for electronic, optical and magnetic applica-

- tions. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd, UK, 160–243. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096296.1.160>
2. Adams, D.P. (2015) Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 576(16), 98–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.042>
 3. Ustinov, A.I., Demchenkov, S.O. (2022) Influence of microstructure of multilayer Al/Ni foils on phase transformations initiated by heating. *Suchasna Elektrometal.*, 1, 16–23. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.01.02>
 4. Yupeng, Zh., Jianglong, Y., Ziyi, L. (2014) Structural view study on diamond and copper bonding with AlNi micro/nano multilayers. *Rare Metal Materials and Eng.*, 43(11), 2597–2601. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)60009-1](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)60009-1)
 5. Duckham, A., Spey, S.J., Wang, J. et al. (2004) Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium. *J. of Applied Physics*, 96, 2336–2342. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1769097>
 6. Ramos, A.S., Vieira, M.T., Simoes, S. et al. (2009) Joining of superalloys to intermetallics using nanolayers. *Advanced Materials Research*, 59, 225–229. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.59.225>
 7. Cao, J., Song, X.G., Wu, L.Z. et al. (2012) Characterization of Al/Ni multilayers and their application in diffusion bonding of TiAl to TiC cermet. *Thin Solid Films*, 520, 3528–3531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.01.001>
 8. Ustinov, A.I., Demchenkov, S.A. (2017) Influence of metastable Al9Ni2 phase on the sequence of phase transformations initiated by heating of Al/Ni multilayer foils produced by EBPVD method. *Intermetallics*, 84, 82–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.01.005>
 9. Ming-Fang, W., Chan, Y., Zhi Shuie, Y., Rui Feng, L. (2005) Formation process of liquid in interface of Ti/Cu contact reaction couple. *Transact. Nonferrous Metals Soc. China*, 15, 125–129.
 10. Kocherzhynskyi, Yu.A. et al. (1974) *Experimental-equipment samples for physico-chemical analysis at high temperatures. Devices for examination of physical properties of materials*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
 11. Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L. (1990) *Binary alloy phase diagrams*. 2nd Ed. ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
 12. Zalkin, V.M. (1987) *Nature of eutectic alloys and effect of contact melting*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 13. Gladkikh, N.T., Kryshchal, A.P., Sukhov, R.V. et al. (2010) About critical thickness of contact melting in lamellar film system Au/Ge. *Visnyk KhNU, Series Physics*, 13(914), 109–114 [in Russian].
 14. Kukushkin, S.A., Osipov, A.V. (1997) Growth, structure and morphological stability of nuclei growing from melts of eutectic composition. *Fizika Tvyordogo Tela*, 39(8), 1464–1469 [in Russian].

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING HEATING OF MULTILAYER Ti/Cu FOILS OF EUTECTIC COMPOSITION OBTAINED BY THE EBPVD METHOD

S.O. Demchenkov, T.V. Melnychenko, A.I. Ustinov, O.E. Rudenko, O.V. Samofalov

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

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: s_demchenkov@ukr.net

Phase and structural transformations in multilayer Ti/Cu foils of eutectic Composition I (Ti50–Cu50 wt.%) and Composition II (Ti22–Cu78 wt.%), obtained by layer-by-layer electron beam physical vapor deposition of components in vacuum, were investigated using differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) methods. It was found that during heating of multilayer foils in the temperature range of 400...600 °C, due to the diffusion interaction between Ti and Cu layers, the following intermetallic compounds are formed: Cu₄Ti, Cu₄Ti₃, CuTi, and CuTi₂ in Composition I foils, and Cu₄Ti and Cu₄Ti₃ in Composition II foils. Upon further heating, melting of the multilayer foils of both eutectic compositions occurs. The Composition II multilayer foils begin to melt at a temperature of 879 °C, close to the equilibrium melting temperature of the eutectic alloy of the same composition (875 °C), while in the case of Composition I multilayer foils, the onset of melting occurs at a temperature of 915 °C, which is lower compared to the melting temperature of the eutectic alloy of Composition I (960 °C). Considering that Cu₄Ti and Cu₄Ti₃ metastable phases are formed in Composition I multilayer foils, which are components of the more fusible eutectic of Composition II, the reduction in the melting temperature of the foils may be due to their metastable structure. Such behavior of multilayer Ti/Cu foil of eutectic Composition I may facilitate softening of the temperature conditions required to establish physical contact in the material bonding zone during their reactive brazing. 14 Ref., 1 Tabl., 9 Fig.

Keywords: Ti–Cu alloys, eutectic, electron beam physical vapor deposition, vacuum condensates, multilayer structures, phase transformations, melting

Отримано 05.03.2024

Отримано у переглянутому вигляді 04.04.2024

Прийнято 06.09.2024



Вперше в ЄС вітрова та сонячна енергія обігнали енергію з викопних видів палива

За перше півріччя 2024 р. вітер і сонце в Євросоюзі виробили більше електроенергії, ніж викопне паливо. Частка цих двох видів “зеленої” енергії в енергобалансі зросла до 30 %, при цьому частка енергії, отриманої з використанням викопного палива, склала 27 %. Такі результати нового аналізу, проведеного аналітичним центром Ember.

<https://minprom.ua/news>

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ БІОСУМІСНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ЦИРКОНІЙ–ТИТАН–НІОБІЙ ДЛЯ МЕДИЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ

О.В. Овчинников¹, В.О. Березос², В.С. Єфанов³, Д.С. Ахонін², Д.І. Мозуленко⁴

¹АТ «Інститут титану». 69035, м. Запоріжжя, просп. Соборний, 180.

²ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

³Український державний університет науки і технологій. 49010, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2

⁴Національний університет «Запорізька політехніка». 69063, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 64

Наведено огляд розробки і застосування біосумісних сплавів на основі цирконію, титану та ніобію, які відрізняються низьким модулем пружності. Розроблено технологію отримання біосумісного сплаву 60Zr–20Ti–20Nb і напівфабрикатів з них у вигляді прутків та порошку для адитивного виробництва, досліджено їх структуру та механічні властивості. Показано перспективність застосування розробленого біосумісного сплаву 60Zr–20Ti–20Nb для виготовлення медичних імплантатів. Бібліогр. 15, табл. 7, рис. 12.

Ключові слова: цирконій, титан, ніобій, біосумісні сплави, електронно-променева плавка, технологічні режими, хімічний склад, структура, модуль пружності, механічні властивості

Вступ. В останні десятиліття значна увага приділяється розробці та дослідженню нових матеріалів для медичної індустрії, особливо у галузі створення імплантатів. Сучасні імплантати вимагають використання матеріалів, які характеризуються не тільки високою біохімічною сумісністю та міцністю але й спеціальними функціональними властивостями, такими як пам'ять форми, низький модуль пружності та ін. [1–3]. Один з домінуючих критеріїв застосування металів медичного призначення — критерій приживаності в організмі людини імплантів, що виготовлені з таких металів.

Спочатку велика увага приділялася промисловим титановим сплавам типу Ti–6Al–4V, Ti–6Al–7Nb [4, 5], але доволі швидко проявилися негативні моменти. Сплави на основі титану мають більшу жорсткість (модуль Юнга, 110...120 ГПа), втричі перевищуючи значення жорсткості кістки (20...30 ГПа) [6]. Ця різниця призводить до так званого ефекту екранування напруги, що викликає резорбцію кістки навколо імплантату та призводить до дезінтеграційних процесів, тобто породжує високу ступінь біомеханічної несумісності. Крім того, ці сплави вивільняють токсичні іони ванадію та алюмінію в організм людини, що призводить до довгострокових процесів відновлення життєвих функцій організму.

У відокремленій множині поліфункціональних біомедичних матеріалів особливо важливе місце займають низькомодульні титанові сплави, що

відрізняються комплексом надзвичайно важливих характеристик — високою пластичністю і міцністю, корозійною стійкістю та біосумісністю завдяки своїм біомеханічним властивостям [7].

Нині дослідження в галузі створення металевих біоматеріалів сфокусовані на нових варіантах сплаву титану і цирконію, які позбавлені токсичних елементів та мають значно нижчий модуль нормальної пружності (40...80 ГПа). Низькомодульні сплави на основі композицій цирконій–титан, відповідаючи критерію біосумісності, так само забезпечують технологічні можливості у їх виготовленні способами, що доступні сьогодні, та забезпечують перспективи у напрямку застосування як традиційних технологій виготовлення серійних імплантів, так і новітніх адитивних технологій для індивідуальних імплантів [8].

Дослідження рівноважної діаграми стану системи Ti–Zr вказують на доцільність розробки сплавів медичного призначення із вмістом цирконію 35...50 ат. %. Цьому інтервалу концентрацій відповідають мінімальні температури плавлення та поліморфного перетворення. Слід відзначити, що для сплавів Ti–Zr при охолодженні характерно мартенситне перетворення, тому використовується додаткове легування, наприклад ніобієм. Таке легування забезпечує не тільки зниження температури поліморфного перетворення, а й дозволяє зафіксувати загартуванням стан з мінімальними

О.В. Овчинников — <https://orcid.org/0000-0002-5649-1094>, В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>,

В.С. Єфанов — <https://orcid.org/0000-0002-6363-4081>, Д.С. Ахонін — <https://orcid.org/0009-0000-2054-4054>,

Д.І. Мозуленко — <https://orcid.org/0000-0002-0428-9265>

Таблиця 1. Склад цирконієвої лігатури (основні легуючі елементи), мас. % (не більше)

Марка	N	O	C	Fe	S	Ni	Cl	Al	Ca	Mn	Ti	Cr
Цирконій йодидний	0,005	0,05	0,008	0,03	0,008	0,02	—	0,005	0,02	0,001	0,005	0,02
КТЦ-110	0,006	0,14	0,020	0,030	0,010	0,01	0,003	0,005	0,01	0,001	0,007	0,005

Таблиця 2. Склад титанової губки, мас. % (не більше)

Марка	N	O	C	Fe	Si	Ni	Cl
ТГ-90	0,02	0,04	0,02	0,05	0,01	0,04	0,08
ТГ-120	0,02	0,06	0,03	0,11	0,02	0,04	0,08

значеннями модуля пружності. При цьому зберігається висока пластичність.

Поширеність застосування низькомодульних сплавів Ti–Zr обмежена із-за складності та багатостадійності технологічного процесу отримання деформованих напівфабрикатів у технологічних схемах отримання імплантів — прутків діаметром 6 мм та електродів діаметром 50...60 мм для розпилення порошків, що застосовуються в адитивних процесах. Окрема задача – отримання зливоків сплавів Ti–Zr з рівномірним хімічним і фазовим складом металу в об’ємі виробу для забезпечення рівномірного розподілу деформаційних зусиль у середині наступних напівфабрикатів та кінцевих виробів. Титан, цирконій та ніобій є хімічноактивними елементами, для них необхідні способи плавлення в вакуумі. Суттєва різниця металів в щільності та температурах плавлення, а також технологічні складності в підготовці шихти обмежують можливості використання ряду методів вакуумної плавки. Згідно з аналізом робіт [9–11], найбільш доцільним є метод електронно-променевої плавки (ЕПП). Однак є низка не вирішених питань щодо технологічних режимів плавки, кількості переплавів та визначення коефіцієнтів переходу елементів.

Мета цього дослідження полягала в отриманні низькомодульного цирконієвого β-сплаву та виготовленні і дослідженні характеристик заготовок для імплантів з цього сплаву, що забезпечує необхідний рівень механічних і спеціальних властивостей, які визначаються медичним призначенням.

Сплав формується із застосуванням хімічно активних елементів, що потребує спеціальних умов одержання. Зокрема, потрібне ведення процесу плавки в умовах вакууму та спеціальних

Таблиця 3. Склад ніобієвої лігатури, мас. % (не більше)

N	O	C	Fe	Si	Ta	Ti
0,05	0,04	0,06	0,08	0,03	0,3	0,07

прийомів усереднення хімічного складу, стабілізації температурних і концентраційних параметрів формування зливка сплаву. Зазначені умови формування сплаву та зливоків з нього забезпечує електронно-променева плавка з використанням проміжної ємності.

Таким чином, дане дослідження є комплексним аналізом властивостей і застосування сплаву 60Zr–20Ti–20Nb, підкреслюючи його значущість і перспективність для медичної індустрії, особливо в контексті поліпшення якості та безпеки медичних імплантатів.

Матеріали і методи досліджень. Для розробки сплаву 60Zr–20Ti–20Nb із прогнозованими властивостями було використано дві різні шихти з наступним складом: шихта 1 — йодид цирконію, ніобій та титанова губка (ТГ-120); шихта 2 — цирконій КТЦ-110, ніобій та титанова губка (ТГ-90).

З метою зниження вартості шихтових матеріалів для одержання дослідного сплаву Zr–Ti–Nb у шихтівці 2 було використано цирконій марки КТЦ-110 замість йодиду цирконію. Зважаючи на те, що цирконій КТЦ-110 має більш високу концентрацію кисню, титанову губку ТГ-90 використовували в шихті 2 для вирівнювання кількості кисню в кінцевому сплаві. Елементний склад сировини наведено у табл. 1–3, а використані матеріали — на рис. 1.

Вміст легуючих елементів в зливках визначали способом індуктивно-зв’язаної плазми. Застосовані засоби оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES) з використанням ICP-спектрометра ICAP 6500 DUO.

Зразки для металографічних досліджень полірували за допомогою шліфувального круга (абразив 240–400–600 μm), з фінішним поліруванням по фетровому колу алмазною емульсією (3 μm). Металографічні дослідження макро- і мікроструктури нетравленого та протравленого зразків та аналіз фрактограм литого і деформованого сплавів були виконані на оптичному мікроскопі NEOPHOT-32

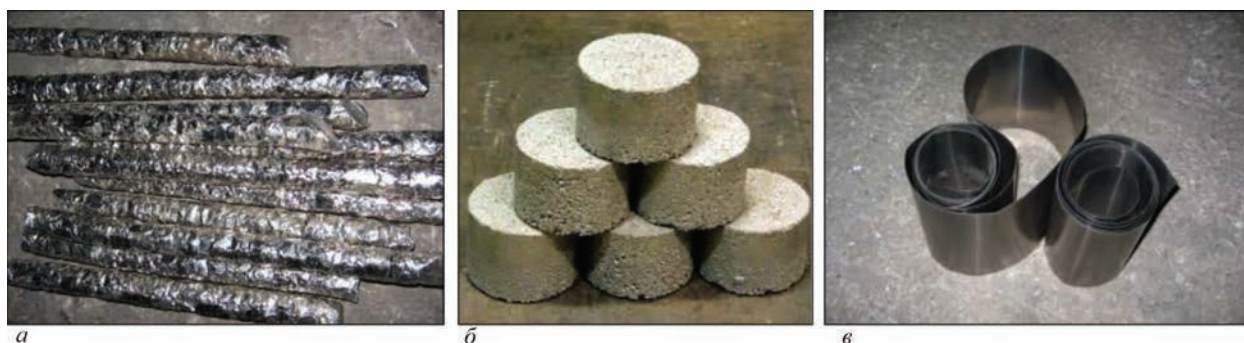


Рис. 1. Матеріали шихтування: а — цирконій йодидний ТУ 95.46–82, прути; б — титан губчастий марки ТГ-90 ДСТУ 3079–95, брикети; в — ніобій НБШ-1 ГОСТ 16100–79, лист

(Carl Zeiss Jena, Єна, Німеччина), а також на растровому електронному мікроскопі JSM-IT300LV (Je, Японія) зі збільшенням 500...5000. Для аналізу макро- і мікроструктури зразки були протрунені в розчині плавикової (20 %) та азотної (20 %) кислот з гліцериновою основою. Для кожного методу вимірювання було використано три зразки. Дослідження мікроструктури матеріалу зливка виконано з використанням оптичного мікроскопу AxioObserver 5 при збільшеннях 25...200. Травлення зразків для металографічних досліджень виконувалося в реактиві «Титан» складу $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2:6$.

Характеристики розподілу основних легуючих елементів в отриманих порошках були оцінені з використанням скануючого мікроскопа Olympus DSX 1000 з об'єктивом DSX10-SXLOB1X та аналізувалися за допомогою програми LEXT Olympus Analysis. Зображення SEM отримали на скануючому електронному мікроскопі Hitachi SU3900 за різних умов вакууму та прискорювальної напруги 15 кВ. Енергодисперсійна спектроскопія (EDS) була проведена за допомогою детектора Bruker та програмного забезпечення Esprit.

Механічні параметри розробленого сплаву та кінцевого стрижня були досліджені з використанням установки INSTRON 8801 (Instron, Норвуд, Массачусетс, США). Щоб визначити механічні властивості, оцінювали такі параметри: границю міцності при розтягуванні (σ_b , МПа), границю плинності ($\sigma_{0,2}$, МПа), пружний модуль (E , ДПа), відносне подовження (δ , %) і поперечне звуження (ψ , %).

Вимірювання модуля Юнга синтезованих сплавів здійснювали неруйнівним резонансним методом імпульсного збудження на установці RFDA Professional System 24 (Бельгія). Механічні коливання в дослідних зразках плоскої форми збуджували ударом бойка. Визначення модуля Юнга проводилося вимірюванням резонансних частот, отриманий сигнал обчислювався швидким перетворенням Фур'є.

Технічні вимоги до низькомодульного сплаву системи легування Zr–Ti–Nb та виробів з нього. Сучасна технологія отримання промислових заготовок для імплантатів є досить складним технічним завданням як щодо отримання потрібної геометрії, так і щодо механічних властивостей заготовок.

Технологічна схема отримання заготовок складається з наступних етапів: шихтовка, виплавка зливка, механічна обробка зливка, кування, прокатка, протягування, термічна обробка, відцентрове шліфування. Отримання заготовок з дослідного сплаву Zr–Ti–Nb вимагає розробки і визначення конкретної схеми і режимів деформаційної і термічної обробок:

- заготовок у вигляді прутка діаметром 6 мм для технологічної схеми отримання імплантатів;
- витратних виробів (електроди діаметром 50...60 мм) для технологічної схеми виготовлення порошків методом розпилення.

Згідно з результатами попередніх досліджень було сформульовано наступні вимоги до заготовки зі сплаву Zr–Nb–Ti: хімічний склад: Zr, ат. % $51 \pm 2,0$ (50 мас. %); Ti, ат. % $31 \pm 1,5$ (19 мас. %); Nb, ат. % $18,0 \pm 1,5$ (21 мас. %); механічні властивості: границя міцності $\sigma_b > 700$ МПа; модуль Юнга $E < 57$ ГПа (приймаючи до уваги, що для людської кістки E дорівнює 30 ГПа); вимоги до геометрії заготовки: діаметр $6 \text{ мм} \pm 2 \text{ мм}$; довжина 1500...3000 мм; шорсткість поверхні Ra 1,6...3,2; відхилення від круглості повинні відповідати класу точності h7; кривизна не повинна перевищувати 0,5 % довжини.

Порівняння отриманих характеристик дослідного сплаву Zr–Nb–Ti за діаграмою розтягу вказує, що модуль пружності E знаходиться в одному діапазоні для отриманих зразків сплавів і становить 27...29 ГПа. Отримані значення відповідають заявленим вимогам до металу для імплантатів. Однак рівень механічних властивостей знаходиться нижче, ніж для сплавів з титану, а саме, пруткової заготовки сплаву ВТ6. Висновок технологічного

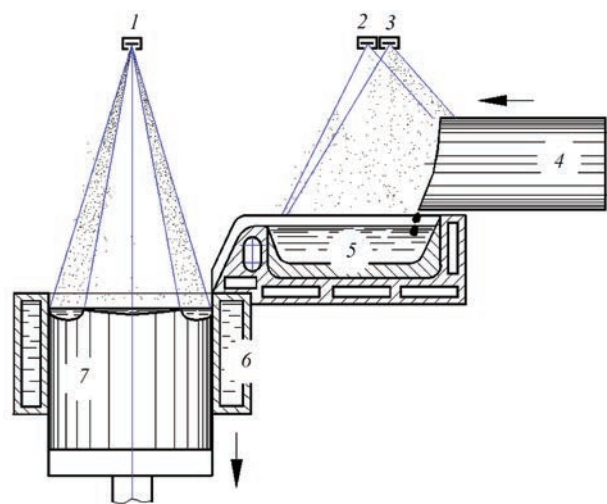


Рис. 2. Схема ЕПП з проміжною ємністю: 1–3 — електроно-променеві гармати; 4 — витратна заготовка; 5 — проміжна ємність; 6 — кристалізатор; 7 — зливков

регламенту подальшої обробки — деформації, а також режими деформаційної і термічної обробки повинні забезпечити одночасно формоутворення заготовки для імплантата (пруток діаметром 6 мм) з підвищенням механічних властивостей при одноосовому розтяганні до рівня сплаву ВТ6.

Розробка технології отримання сплаву Zr–Ti–Nb, дослідження сплаву та виробів з нього. Науково-дослідні роботи за технологією отримання низькомодульного Zr–Ti–Nb сплаву виконано з метою відпрацювання технологічних режимів отримання зливоків сплаву на основі системи Zr–Nb–Ti способом ЕПП.

Технологія ЕПП з проміжною ємністю є ефективним способом отримання бездефектних зливоків з можливістю використання високої частки відходів [12].

Застосування проміжної ємності дозволяє не тільки провести очищення від шкідливих домішок і включень різної щільності, а й отримати зливков

з однорідним хімічним складом і якісною структурою. Крім того, переплав з проміжною ємністю дозволяє здійснювати легування рідкого металу в процесі плавки, а також обробляти розплав металу різними реагентами.

При переплаві кристалізація протікає в умовах безперервного надходження металу в рідку ванну, обігріву дзеркала рідкої ванни, охолодження зливка. Ці фактори забезпечують сприятливу конфігурацію рідкої ванни і високий температурний градієнт при кристалізації, що знижує ймовірність виникнення й розвитку дефектів макроструктури.

Сутність процесу ЕПП (рис. 2) полягає в горизонтальній подачі витратної заготовки 4 із заданою швидкістю в зону плавки, її плавлення електронними променями гармат 2, 3 над проміжною ємністю 5. У міру наповнення проміжної ємності рідкий метал зливається в кристалізатор 6, де відбувається формування зливка 7 необхідної довжини.

Виплавку зливоків проводили на електроно-променевої установці УЕ-208М в кристалізатор діаметром 110 мм (рис. 3) [13].

Одержання зливоків виконували в наступній послідовності: розрахування кількості шихти з урахуванням випарювання металу; виконання робіт з підготовки вихідного матеріалу та формування витратної заготовки; підготовка (чищення камери плавки і плити гармат, чистка проміжної ємності та кристалізатора, чистка піддону, чистка від конденсату, пилу і залишків металу попередніх плавок променевого електронних гармат) та налаштування обладнання (заміна катодів електроно-променевих гармат) і оснастки; проведення плавки на визначених режимах; відбір проб для оперативного аналізу виплавленого зливка — хімічного та газового аналізу; відбір проб для механічних випробувань виплавленого зливка.

Розрахований склад шихтової заготовки наведено у табл. 4.

Під час експериментальних плавок проводили контроль технологічних параметрів: швидкість плавки і струмів променів, величини прискорюючої напруги. Чисельні значення прискорюючої напруги і струму променя вимірювали і регулюва-



Рис. 3. Зовнішній вигляд модернізованої електроно-променевої установки УЕ-208М

Таблиця 4. Склад шихти для виплавки зливоків сплаву 60Zr–20Ti–20Nb

Компонент	мас. %	кг
Zr	59	35,5
Nb	21	12,4
Ti	20	12,5
Усього	100	60,4

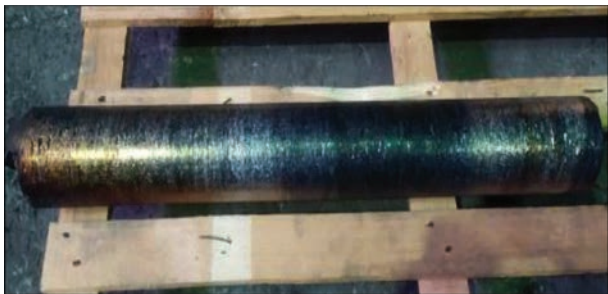


Рис. 4. Зливок діаметром 110 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb
ли за допомогою призначених для цього приладів. Швидкість плавки регулювали швидкістю подачі витратної заготовки в зону плавки.

Для визначення технологічних режимів ведення процесу ЕПП з отримання сплаву 60Zr–20Ti–20Nb була побудована математична модель турбулентних гідродинамічних і теплових процесів у циліндричному зливку діаметром 110 мм в умовах квазістаціонарного режиму електронно-променевої плавки, яка встановлює залежність форми та глибини металевої ванни в кристалізаторі від швидкості плавки та потужності електронно-променевого нагріву поверхні розплаву.

Як відомо [9], плоска та неглибока форма металевої ванни при виплавці зливка сприяє формуванню дрібнозернистої однорідної структури металу зливка та пригніченню ліквацийних процесів при кристалізації розплаву. Аналіз результатів розрахунків за побудованою математичною моделлю дозволив визначити технологічні параметри стаціонарного режиму електронно-променевої плавки, що мають забезпечити високу хімічну однорідність зливка та гомогенність його структури і вони наступні.

**Технологічні параметри
електронно-променевої виплавки зливка
діаметром 110 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb**

Загальна потужність ЕП нагріву, кВт	110
Потужність в кристалізаторі, кВт	20
Швидкість плавки, кг/год.	20

Отримані зливки після завершення плавки охолоджувалися в умовах вакууму в камері плавки. Одержаний способом ЕПП зливок діаметром 110 мм дослідного сплаву 60Zr–20–Ti20Nb наведено на рис. 4.



Рис. 5. Відбір проб від зливка діаметром 110 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb



Рис. 6. Зовнішній вигляд механічно обробленого зливка діаметром 110 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb

Якість зовнішньої поверхні зливка задовільна, гофри ливарного походження не більше 2 мм, раковин, тріщин та пор не виявлено.

Відбір проб проводили з бокової поверхні зливка при його механічній обробці шляхом свердлін-

Таблиця 5. Хімічний склад зливка діаметром 110 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb, мас. %

Зразок	Zr	Ti	Nb	O	Інші
1	57,5	19,6	22,4	0,053	<0,6
2	58,7	18,3	22,4	–	
3	60,7	18,2	20,9	–	
4	58,9	19,7	20,8	–	
Середнє значення	59,0	18,9	21,7	0,053	<0,6



Рис. 7. Зовнішній вигляд поковок діаметром 59 мм сплаву 60Zr20Ti20Nb

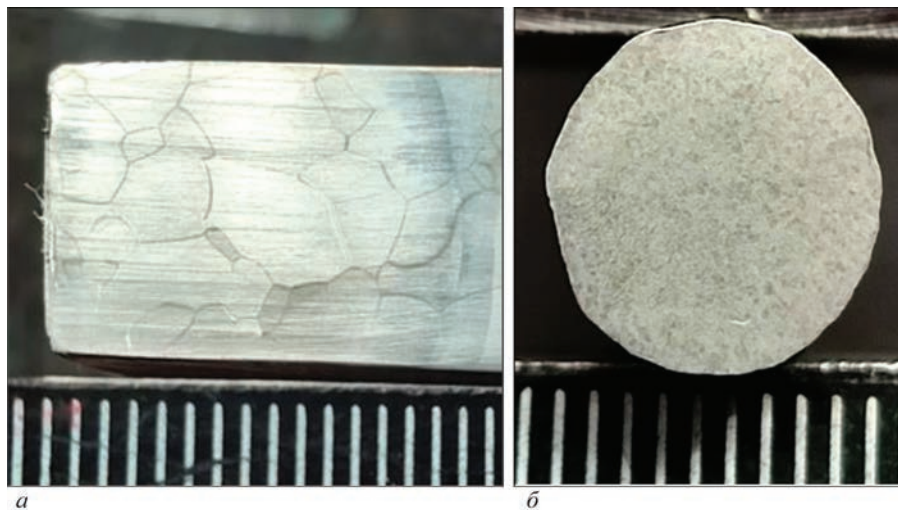


Рис. 8. Макроструктура зливка діаметром 110 після ЕПП (а) та прутків 6 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb (б)

ня на глибину 5 мм без використання мастильно-охолоджуючих рідин (рис. 5).

Оцінку якості металу отриманого зливка виконували за результатами визначення його хімічного складу (табл. 5). Аналіз отриманих результатів показав, що відхилення вмісту цирконію по довжині зливка від його середнього значення не перевищує 1,7 %; титану — 0,8 %; ніобію — 0,8 %, що практично повністю відповідає вимогам технічного завдання.

Для подальших робіт зливок піддавали механічній обробці (рис. 6).

Якість внутрішнього об'єму металу досліджували методом неруйнівного ультразвукового контролю (УЗК) з використанням дефектоскопу УД4-76. Усадкові раковини, пори та інші неоднорідності в металі одержаного зливка не виявлені.

Результати роботи дозволяють говорити про можливість одержання способом ЕПП якісних зливок низькомодульних сплавів на основі цирконію типу 60Zr–20Ti–20Nb, призначених для використання в якості біоінертних сплавів медичного призначення.

Деформаційна і термічна обробка та формування заготовки з підвищеними механічними властивостями. Деформаційну обробку виконували із застосуванням термічної підготовки на автоматичному ковальному комплексі АКП-500 з гідравлічним пресом 5 МН, маніпулятором та двома нагрівальними печами з точним регулюванням температури. Проводили триступеневий режим нагріву: 700 °С впродовж 2,5 год, потім 900 °С впродовж 1 год з наступною пересадкою в ковальну піч при температурі 1000 °С на 1 год.

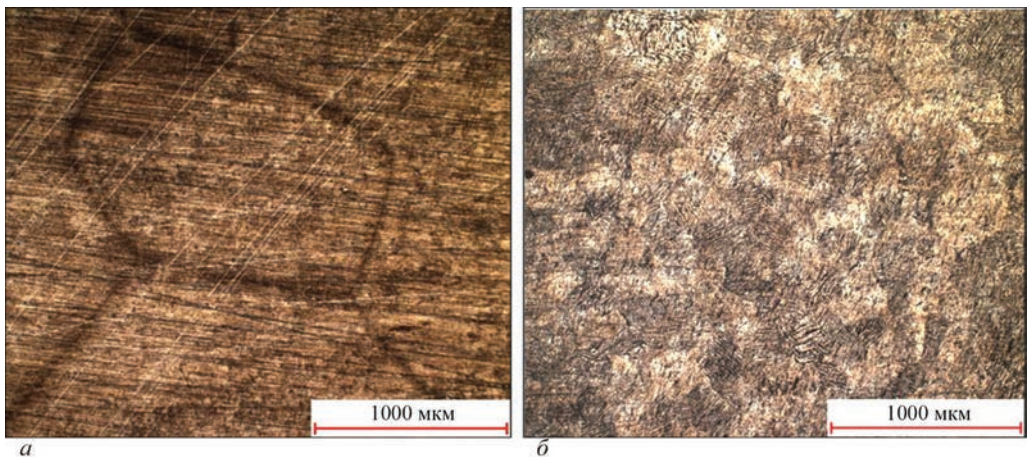


Рис. 9. Мікроструктура зливків діаметром 110 мм (а) та кінцевих пруткових заготовок 6 мм (б)

Кування велося за схемою «квадрат–круг» на наступних режимах: перехід з діаметра 106 мм на квадрат 91 мм; перехід з квадрата 91 мм на квадрат 75 мм; перехід з квадрата 75 мм на квадрат 60 мм; перехід з квадрата 60 на діаметр 59 мм; після кожного проходу прогрів металу в ковальній печі; охолодження поковки на повітрі.

Одержані поковки наведено на рис. 7.

Після ковки прутків проводили прокатку та протяжку до діаметра 6 мм. У результаті пруткові заготовки мають наступні геометричні характеристики: діаметр 6 мм; довжина — довжина до 3150 мм; клас точності — h7; шорсткість поверхні — Ra0,8. Макроструктуру прутків діаметром 6 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb наведено на рис. 8.

З аналізу макроструктури встановлено, що β-первинні зерна зливків рівноосного типу з

Таблиця 6. Порівняльна характеристика пруткової заготовки діаметром 6 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb і титанового сплаву BT6 для дентальних імплантатів

Сплав	Механічні властивості				
	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E , ГПа	δ , %	ψ , %
60Zr–20Ti–20Nb	850÷900	670÷700	28...30* 59...66**	12	40...58
BT6	830÷1254	–	115* 102...104**	10	44
Grade 5 ELI	860	795	–	10	25

Примітка. *Значення модуля пружності визначали по розрахункам з діаграми розтягу зразків для механічних випробувань.
**Значення модуля пружності визначали за методом імпульсного збудження на установці RFDA Professional System 24.

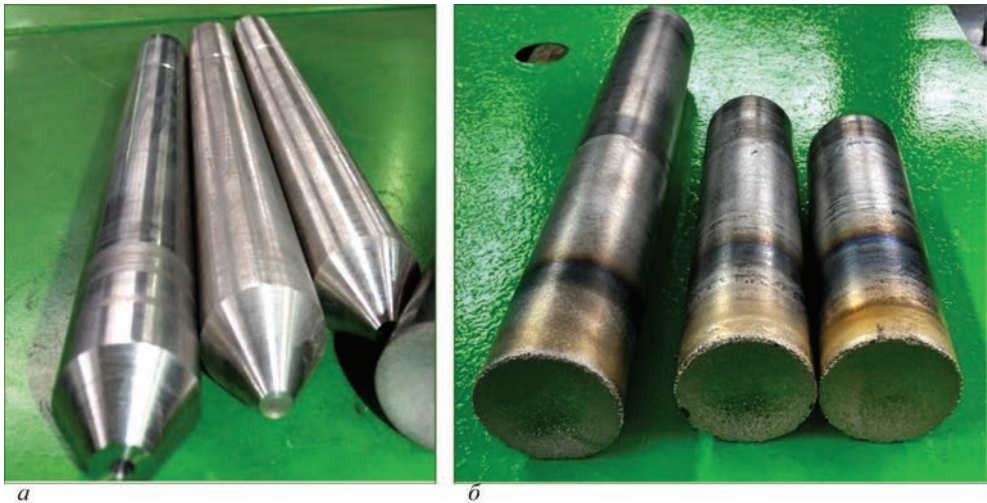


Рис. 10. Електроди діаметром 50 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb для виготовлення сферичних порошків до розпилення (а) та після розпилення (б)

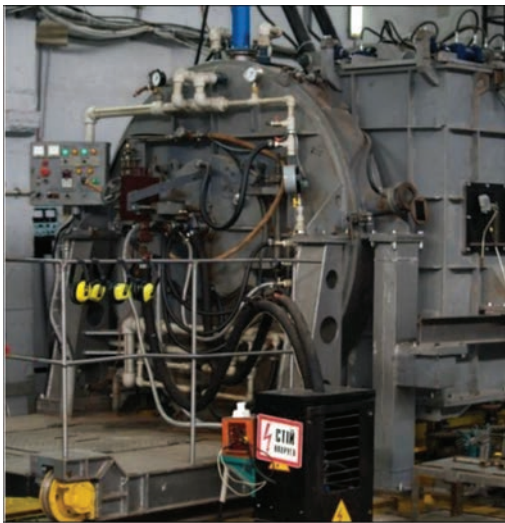


Рис. 11. Установка відцентрового розпилення УЦР-4 крупною оторочкою розміром до 5 мкм (рис. 8, а) подрібнювались на дрібнозеренну маркоструктуру в прутках (рис. 8, б).

Результати дослідження мікроструктури дозволили встановити, що мікроструктура подрібнювалась до розміру 30...60 мкм (рис. 9).

Аналіз мікроструктури показав, що вона змінюється з литої крупнозеренної 150...200 мкм первинних зерен до деформованої дрібної рівноосної з пластинчастою субмікроструктурою.

Порівняльні механічні властивості одержаного прутка діаметром 6 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb зі сплавом титану ВТ6/Grade 5 наведено в табл. 6.

З порівняльних даних видно, що пруткова заготовка зі сплаву на основі системи Zr–Ti–Nb має мінімальне значення модуля пружності (27,6 ГПа), що в 3 рази нижче, ніж у сплаву ВТ6 (115 ГПа) і

Таблиця 7. Фракційний склад отриманих металевих порошків сплаву Zr–Ti–Nb

Фракція	Насипна щільність, г/см ³	Вага, г
+200	4,2	900
+180	4,19	128
–140+125	4,00	2654
–90+56	3,97	1589
–56+40	–	95
–40 піддон	3,96	261

наближається до значення модуля пружності людської кістки (30 ГПа). Це дає підставу говорити про підвищення біосумісності. У той же час опір до навантажень відповідає аналогічному сплаву ВТ6, що підтверджує рівень механічних властивостей цирконієвих сплавів.

Отримання порошків сплаву Zr–Ti–Nb. З поковок діаметром 59 мм сплаву 60Zr–20Ti–20Nb методом механічної обробки було виготовлено дослідну партію електродів діаметром 50 мм для виготовлення методом відцентрового плазмового розпилення [14] сферичних порошків (рис. 10).

Зовнішній вигляд установки відцентрового розпилення УЦР-4 [15] неведено на рис. 11.

Отримані металеві порошки сплаву 60Zr–20Ti–20Nb просіювали на вібраційних ситах на різні фракції.

Приклад фракційного складу отриманих металевих порошків сплаву Zr–Ti–Nb наведено в табл. 7.

Основним критерієм якості порошків поряд з формою і фракційним складом є хімічний склад

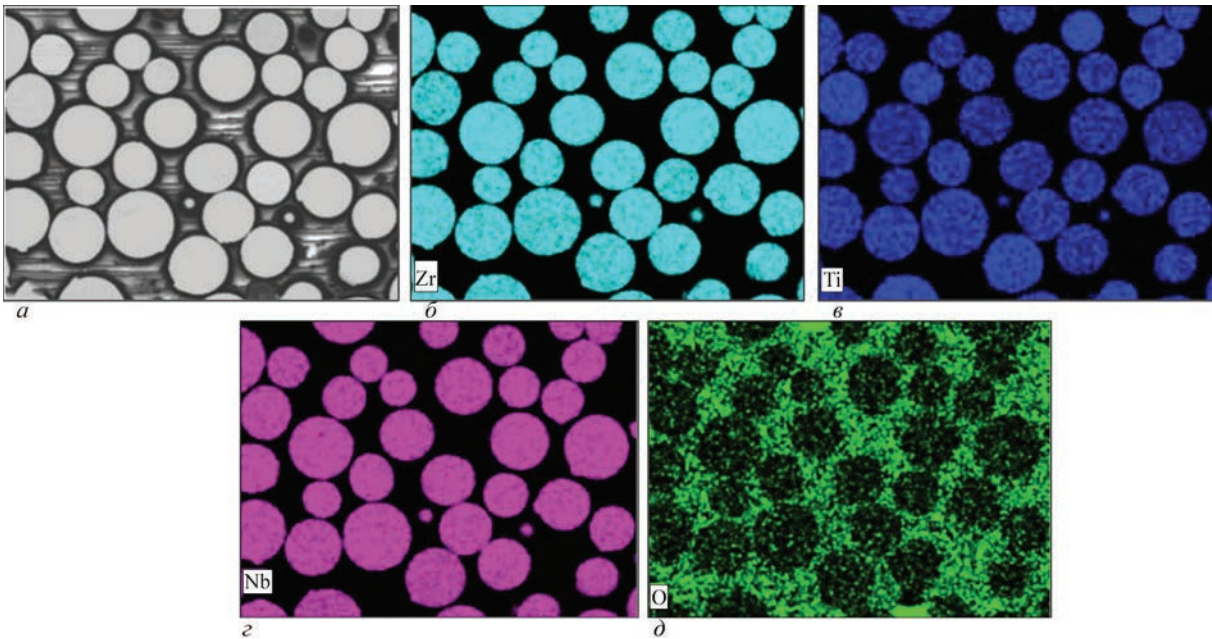


Рис. 12. Електронна фотографія порошку 60Zr–20Ti–20Nb (а) і карти розподілу цирконію (б), титану (е), ніобію (з) та кисню (д) по зоні аналізу

порошків. З аналізу результатів дослідження зроблені висновки, що мікроструктура (рис. 12, а) однорідна, без включень, пор та стуртерних неоднорідностей. З результатів аналізу хімічного складу основних елементів та домішок кисню, встановлено, що вони мають рівномірний розподіл (рис. 12, б–д). Концентраційних неоднорідностей елементів не виявлено.

Таким чином, наукові і технічні рішення з виплавки зливків сплаву 60Zr–20Ti–20Nb дозволили отримати прутки та сферичні порошки, що відповідають всім технологічним і службовим вимогам. На підставі результатів досліджень отримано технічні умови ТУ У24.4-43658421-002:2021 «Порошки зі сплаву на основі системи цирконій–титан–ніобій».

Висновки

1. Наведені результати науково-дослідних робіт свідчать про можливості одержувати способом ЕПП зливки низькомодульних сплавів на основі цирконію типу 60Zr–20Ti–20Nb, що призначені для використання в якості біоінертних сплавів медичного призначення.

2. Розроблено технологію отримання способом електронно-променевої плавки сплаву Zr–Ti–Nb з задовільним розподілом легуючих компонентів та однорідною бездефектною структурою.

3. Запропоновано схему деформаційної обробки заготовки, що дозволила отримати необхідну геометрію прутка діаметром 6 мм, довжиною 3150 мм з відхиленням від круглості відповідно до класу точності h7 та шорсткістю поверхні Ra 0,8. У результаті проведення випробувань на зразках з пруткової заготовки отримано оцінки механічних властивостей дослідного сплаву 60Zr–20Ti–20Nb: границя міцності 850... 900 МПа, подовження 12 %.

4. Отримані оцінки показали, що пруткова заготовка з дослідного β -Zr сплаву складу 60Zr–20Ti–20Nb має модуль пружності $E = 28...30$ ГПа (визначався розрахунковим способом з діаграми розтягу зразків для механічних випробувань) та модуль пружності $E = 59...66$ ГПа (визначалось за методом імпульсного збудження на установці RFDA Professional System 24), що значно нижче, ніж у сплаву ВТ6 ($E = 102...115$ ГПа) та більш близький до значення модуля пружності людської кістки ($E = 30$ ГПа).

5. Наведені результати вказують на практичні можливості отримання витратних матеріалів для імплантатів (прутки діаметром 6 мм) та сферичних порошків для адитивних технологій виготовлення високоточних імплантатів, мікроструктура яких має однорідний характер без включень, пор та структурних неоднорідностей, та які відповіда-

ють всім технологічним і службовим вимогам. За результатами проведених досліджень було отримано технічні умови ТУ У24.4-43658421-002:2021 «Порошки зі сплаву на основі системи цирконій–титан–ніобій».

Список літератури/References

1. Liu, Xuanyong, Chu, Paul K., Ding, Chuanxian (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical application. *Materials Sci. and Eng.: R: Reports*, 47(3), 49–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
2. Elias, C.N., Lima, J.H.C., Valiev, R., Meyers, M.A. (2008) Biomedical applications of titanium and its alloys. *JOM*, 60(3), 46–49. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>. S2CID 12056136
3. Niinomi, M. (2000) Development of high biocompatible titanium alloys. *Func. Mater.*, 20, 36–44.
4. Fellah, Mamoun, Labaiz, Mohamed, Assala, Omar et al. (2014) Tribological behavior of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys for total hip prosthesis. *Advances in Tribology*, 451387. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/451387>
5. Lopez, M.F., Gutierrez, A., Jimenez, J.A. (2002) In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochimica Acta*, 47(9), 1359–1364. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00860-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00860-X)
6. Ivashyshyn, O.M., Skyba, I.O., Karasevska, O.P., Markovskiy, P.E. (2013) *Biocompatible alloy with low modulus of elasticity based on zirconium-titanium system (variants)*. Ukraine, Pat. 102455 [in Ukrainian].
7. Niinomi, M. (2008) Mechanical biocompatibilities of titanium for biomedical applications. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1, 30–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mbbm.2007.07.001>
8. Mishchenko, O., Ovchynnykov, O., Kapustian, O., Pogorielov, M. (2020) New Zr–Ti–Nb alloy for medical application: Development, chemical and mechanical properties, and biocompatibility. *Materials*, 13(6), 1306. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13061306>
9. Berezos, V.O., Akhonin, D.S. (2023) Electron beam melting of titanium alloys for medical purposes. *Suchasna Elektrometal.* 2, 5–13 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.02.01>
10. Ladokhin, S.V., Levitsky, M.I., Chernyavsky, V.B. et al. (2007) *Electron beam melting in foundry*. Kyiv, Stal [in Russian].
11. Grechanyuk, N.I., Kulak, L.D., Kuzmenko, N.N. et al. (2017) Melting of ingots of Ti–Nb–Si–Zr system titanium alloys by the method of electron beam melting. *Suchasna Elektrometal.* 2, 17–20 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2017.02.03>
12. Akhonin, S., Pikulin, O., Berezos, V. et al. (2022) Determining the structure and properties of heat-resistant titanium alloys VT3-1 and VT9 obtained by electron-beam melting. *Eastern-European J. of Enterprise Technologies*, 5(12(119), 6–12. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.265014>
13. Akhonin, S.V., Pikulin, A.N., Berezos, V.A. et al. (2019) Laboratory electron beam unit UE-208M. *Suchasna Elektrometal.* 3, 15–22 [in Russian]. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2019.03.03>
14. Ovchynnykov, O.V., Khaznaferov, M.V. (2022) *Introduction to additive technologies of nonferrous metals*. Kyiv, Naukova Dumka [in Ukrainian].
15. <https://powdermet.com.ua/>

DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF PRODUCING BIOCOMPATIBLE ALLOY BASED ON ZIRCONIUM–TITANIUM–NIOBIUM SYSTEM FOR MEDICAL IMPLANTS

O.V. Ovchinnikov¹, V.O. Berezos², V.S. Yefanov³, D.S. Akhonin², D.I. Mozulenko⁴¹JSC «Institute of Titanium». 180 Sobornyy Prosp., 69035, Zaporizhzhia²E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: titan.paton@gmail.com

³Ukrainian State University of Science and Technology. 2 Lazaryan Str., 49010, Dnipro, Ukraine⁴National University «Zaporizhzhia Polytechnic». 64 Zhukovsky Str., 69063, Zaporizhzhia, Ukraine

The paper gives an overview of development and application of biocompatible alloys based on zirconium, titanium and niobium, featuring a low modulus of elasticity. The technology of producing a biocompatible 60Zr–20Ti–20Nb alloy and semi-finished products from it in the form of rods and powders for additive manufacturing was developed, and their structure and mechanical properties were studied. The potential for application of the developed biocompatible 60Zr–20Ti–20Nb alloy for manufacturing medical implants is shown. 15 Ref., 7 Tabl., 12 Fig.

Keywords: zirconium, titanium, niobium, biocompatible alloys, electron beam melting, technological modes, chemical composition, structure, modulus of elasticity, mechanical properties

Отримано 16.05.2024

Отримано у переглянутому вигляді 02.07.2024

Прийнято 09.09.2024

ІННОВАЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ: НАДМІЦНЕ ЗОЛОТО



Китайські вчені представили новий метод отримання чистого золота, яке одночасно міцне і легке. Цей метод полягає у створенні маленьких пор однакового розміру всередині твердого металу. Це відкриття може суттєво вплинути на аерокосмічну галузь, виробництво автомобілів та побутової електроніки. Саме в цих галузях промисловості є гостра потреба в матеріалах, які одночасно і легкі, і дуже міцні, пише Interesting Engineering.

Традиційні методи обробки металів тиском, як от лиття, зварювання та 3D-друк, призначені для усунення внутрішніх порожнин у металах,

оскільки їх вважають суттєвим дефектом матеріалу. Інженери завжди приділяли багато уваги тому, щоб не допускати утворення пустот усередині металів, адже вони можуть знижувати їхню міцність, довговічність і якість.

Але вчені з Китайської академії наук замість того, щоб видаляти ці порожнечі, відрегулювали їхню форму та розподіл у металі. Вчені виявили, що це не тільки знижує негативний вплив пустот на метали, а й має несподівані переваги.

Вчені для демонстрації свого методу поліпшення якості металів обрали золото. Для цього вони створили золото з однорідними опорами, які розподілені рівномірно всередині твердого металу. У результаті маніпуляцій із золотом вчені створили новий матеріал.

Випробування показали, що, якщо додати в золото крихітні порожнечі, які займатимуть від 5 до 10 % матеріалу, то міцність золота зростає на 50...100 %.

Такий поліпшений матеріал може витримувати більш високі навантаження і водночас зберігати хорошу пластичність, яка у деяких випадках навіть краща, ніж у повністю щільного золота. Правильне розміщення пустот у матеріалі допомагає збалансувати його міцність і пластичність, кажуть учені.

Новий метод створення надміцних матеріалів відрізняється від традиційних, які підвищують міцність шляхом додавання більш легких елементів, таких як алюміній або літій. Новий метод пропонує екологічно чисту та економічно ефективну стратегію поліпшення металу без додаткової ваги або забруднення.

За словами вчених, порожнечі знижують щільність чистого золота більш ніж на 10 %, що робить його легшим і більш придатним для вторинної переробки. Водночас вчені з'ясували, що їхній метод допомагає зберегти основні фізичні та хімічні властивості золота, зокрема його теплопровідність, електропровідність і стійкість до корозії. Вчені вважають, що їхній метод можна застосувати і до інших металів і сплавів.

Це відкриття може суттєво вплинути на аерокосмічну галузь, виробництво автомобілів та побутової електроніки. Саме в цих галузях промисловості є гостра потреба в матеріалах, які одночасно і легкі, і дуже міцні.

ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ПЕРЕРОБКА СТРУЖКИ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ X18H10T

О.В. Веретільник, Ф.К. Біктагіров

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

Розроблено технологію рециклінгу небрикетованої стружки сталі X18H10T способом електрошлакової тигельної плавки. Переробку здійснено шляхом плавки стружки разом з витратним металевим електродом із брухту металу тієї ж марки. Показано, що за такої плавки метал рафінується від сторонніх домішок, має низький вміст сірки і газів, втрати на вигар не перевищують 2 мас. %, а його хімічний склад відповідає вимогам на сталь X18H10T. Механічні властивості металу плит товщиною 65...100 мм, отриманих електрошлаковою плавкою стружки і брухту нержавіючої сталі X18H10T, істотно перевершують вимоги технічних умов для литих товстостінних виробів. Бібліогр. 6, табл. 4, рис. 6.

Ключові слова: стружка, нержавіюча сталь, електрошлакова тигельна плавка, рафінування, якість

Вступ. У різних галузях промисловості широко застосовуються нержавіючі сталі, обсяг світового виробництва яких нині сягає понад 10 млн т на рік. Серед даного класу металів основну частку становлять хромонікелеві сталі, у тому числі стабілізовані титаном, серед яких найбільш поширеною є сталь марки X18H10T. При виготовленні з нержавіючої сталі різних виробів утворюється велика кількість відходів, що містять сумарно близько 30 % хрому та нікелю. Тому під час переробки таких відходів важливо мінімізувати безповоротні втрати металу з максимальним збереженням цінних легуючих елементів.

Якщо переробка відходів у вигляді кускового брухту не викликає труднощів, то переробка стружки пов'язана з її низькою насипною масою, малою товщиною та забрудненістю сторонніми домішками [1]. Тому для зменшення втрат на вигар і полегшення умов плавки у широко поширених у металургії дугових та індукційних печах стружку необхідно попередньо брикетувати, а це вимагає створення відповідного обладнання і додаткових трудо- та енерговитрат. У той же час, завдяки порівняно невеликій товщині стружки, одним з ефективних способів її переробки в небрикетованому вигляді може бути електрошлакова плавка, коли метал плавиться в товщі перегрітого рідкого шлаку [2, 3]. Серед різних видів реалізації процесу електрошлакової плавки стружки найбільш підходящим для цього є спосіб електрошлакової тигельної плавки (ЕШТП) [4, 5].

Методика експериментів. Для здійснення електрошлакового процесу та нагріву шлакової ванни до необхідних температур використовується спеціальний струмопідвод — витратний або невитратний електрод. Стосовно стружки з низь-

ковуглецевої нержавіючої сталі через небезпеку науглецювання металу використання для струмопідводу графітованих електродів є небажаним. Застосування металевих невитратних електродів тієї чи іншої конструкції пов'язане зі значними витратами тепла на їх охолодження (до 40 % від виділеного в шлаці). Крім того, такі електроди мають обмежену стійкість внаслідок розчинення зануреної в шлак їх частини (наконечника) і забруднення металу, що переплавляється, матеріалом, з якого виготовлений наконечник. Тому при переробці стружки нержавіючої сталі типу X18H10T способом ЕШТП виникає необхідність використання витратного металевого електрода, який може бути виготовлений з різного за розмірами кускового брухту тієї ж марки.

Для визначення можливостей ЕШТП нержавіючої стружки було проведено експериментальні плавки за схемою, показаною на рис. 1. Як плавильну ємність використовували керамічний тигель місткістю до 120 кг рідкого металу (рис. 2). Процес переробки стружки здійснювався наступним чином. За допомогою витратного електрода масою близько 60 кг, отриманого зварюванням кускових відходів (рис. 3), в тиглі наводили шлакову ванну з флюсу АН-295 з необхідними добавками і після повного розплавлення шлаку і досягнення необхідної температури шлаку в тигель періодично подавали стружку, котра плавилась у товщі шлакового розплаву. Після повного сплавлення витратного електрода накопичений в тиглі рідкий метал зливали разом зі шлаком в круглу виливницю або прямокутну форму для отримання зливків діаметром 200 мм або плоских заготовок у вигляді плит розмірами 360×400×65...100 мм (рис. 4).

О.В.Веретільник — <https://orcid.org/0000-0002-1056-0277>, Ф.К. Біктагіров — <https://orcid.org/0000-0001-7843-4261>

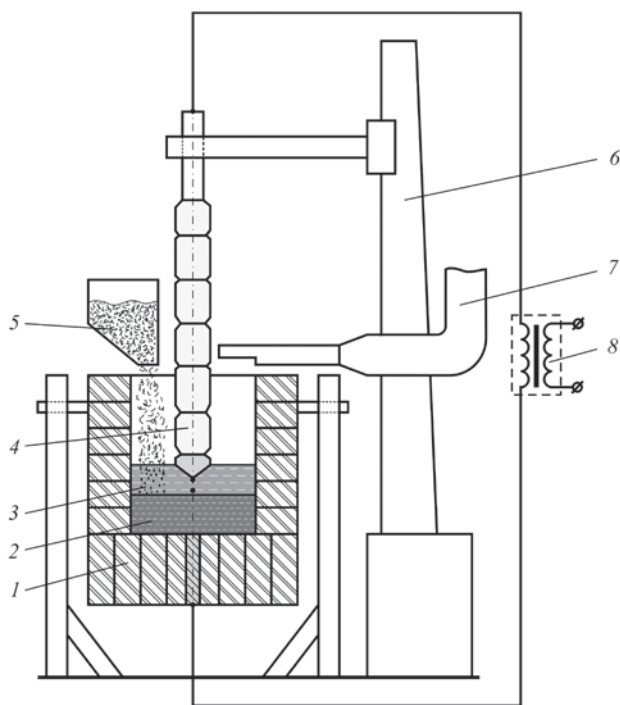


Рис. 1. Схема переробки нержавіючої стружки способом електрошлакової тигельної плавки: 1 — тигель; 2 — металева ванна; 3 — шлакова ванна; 4 — витратний металевий електрод; 5 — бункер із шихтою; 6 — направляюча колона з пересувним механізмом; 7 — патрубок системи газовідведення; 8 — джерело живлення

Результати та їх обговорення. Узагальнені результати витрат електроенергії (q) та продуктивності (P) під час проведення експериментів наведено у табл. 1.

Після уточнення параметрів технологічного процесу, таких як склад і температура шлаку, напруга на шлаковій ванні, струм плавки та ін., масова частка стружки складала близько 50 % від загальної маси металу, що переплавлявся. При цьому необхідно враховувати, що в



Рис. 2. Тигель ємністю 120 кг для проведення ЕШТП стружки

стартовий період при наведенні шлакової ванни стружка не подавалася для плавки. У цей період сплавляється приблизно 25...30 мас. % металевого електрода. Наприклад, у плавці 7 стружку почали подавати у піч, коли сплавилось 18,5 кг металевого електрода з вихідних 59,6 кг. Потім при плавці 41,1 кг електрода, що залишився, було переплавлено 60,2 кг стружки або близько 60 % від загальної кількості металу, що переплавлявся в період подачі стружки. Тобто можна збільшити ступінь використання стружки для переробки застосовуючи такі технологічні прийоми, як рідкий старт, або спочатку використовувати для наведення шлакової ванни невитратний електрод з подальшою його заміною на металевий, який переплавлятиметься.



Рис. 3. Зовнішній вигляд витратних електродів з нержавіючої сталі для проведення електрошлакової тигельної плавки



Рис. 4. Плоска заготовка та круглий зливок, отримані з лому нержавіючої сталі

Згідно з отриманими даними, при переробці в розглянутій електрошлаковій тигельній печі стружки нержавіючої сталі в кількості 49...51 % від загальної маси плавки питома витрата електроенергії (q) становить у середньому 0,54 кВт·год/кг, а продуктивність переплаву (P) — 148 кг/год. Аналіз різних способів переробки сталевих стружок показує, що при більш високій продуктивності витрата електроенергії при ЕШТП знаходиться на рівні аналогічного показника при індукційній тигельній плавці [6].

При ЕШТП плавка стружки відбувається у шарі шлаку без контакту з атмосферою. Тому втрати на вигар мінімальні і становлять 1...2 % за рахунок вигорання сторонніх домішок і залишків мастильно-охолоджувальної рідини. При електрошлаковій плавці відходів титановмісної нержавіючої сталі через обмінні реакції між металом і шлаком відбувається окислення титану. Для забезпечення у виплавленому металі необхідного вмісту титану необхідно або виключити його окислення, або компенсувати втрати. У проведених експериментальних плавках були досліджені різні технологічні прийоми, такі як коригування складу шлаку введенням оксиду титану, розкислення шлаку алюмінієм та долегування металу феротитаном або титановою стружкою.

Таблиця 2. Хімічний склад металу, мас. %

Заготовка	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	S	P	Cu
Зливков діаметром 200 мм, $h = 200$ мм	основа	0,085	0,61	1,03	11,2	16,9	1,21	0,005	0,034	0,24
Зливков діаметром 200 мм, $h = 400$ мм	—»—	0,073	0,60	1,09	10,1	17,3	0,79	0,005	0,035	0,23
Зливков діаметром 200 мм, $h = 425$ мм	—»—	0,074	0,52	1,38	11,5	17,4	0,93	0,004	0,032	0,34
Плита 1, 360×400×65	—»—	0,10	0,58	1,34	9,2	17,5	0,57	0,004	0,024	0,29
Плита 2, 360×400×100	—»—	0,09	0,53	0,90	10,1	17,5	0,65	0,004	0,023	0,20
Плита 3, 360×400×80	—»—	0,08	0,51	0,99	9,6	17,5	0,58	0,005	0,024	0,18
12Х18Н10Т ДСТУ 12344:2005	—»—	до 0,12	до 0,8	до 2,0	9...11	17...19	0,5–0,7	до 0,02	до 0,035	до 0,3

Таблиця 1. Показники ЕШТП стружки нержавіючої сталі

Плавка	Маса металу, кг		q , кВт·год/кг	P , кг/год
	Електрод	Стружка		
1	52,1	10,6	0,81	115,3
2	69,5	18,5	0,78	121,5
3	62,3	59,4	0,54	149,6
4	58,6	60,1	0,56	152,1
5	61,0	62,2	0,52	155,5
6	57,5	55,8	0,58	141,0
7	59,6	60,2	0,55	145,4
8	60,3	59,3	0,53	145,0

Примітка. Питома витрата електроенергії розрахована без урахування втрат у короткій мережі та джерелі живлення.

У результаті була відпрацьована технологія і при отриманні придатних заготовок (плит) вміст титану, як і інших елементів, був в межах, що відповідають технічним умовам на нержавіючу сталь марки Х18Н10Т (табл. 2).

Привертає увагу низький вміст сірки (0,004...0,005 %) в металі електрошлакової виплавки (табл. 2), а також кисню і водню (табл. 3). Це є результатом рафінуючої та захисної дії шлаку.

З плит, отриманих при переробці брухту та стружки нержавіючої сталі, після стандартної термічної обробки було відібрано зразки для механічних випробувань. Як видно з наведених у табл. 4 даних,

Таблиця 3. Вміст газів у металі зразків, ppm

Плавка Елемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Кисень	43,0	39,0	33,0	48,0	32,0	33,0	36,0	44,0
Водень	3,5	2,9	3,9	4,1	4,2	3,0	4,2	4,0

Таблиця 4. Механічні властивості металу

Плита	$T_{\text{випр}}, ^\circ\text{C}$	Границя плинності ($\sigma_{0,2}$), МПа	Тимчасовий опір розриву (σ_b), МПа	Відносне подов- ження (δ), %	Відносне звуження (ψ), %	Ударна в'язкість (KCU), кДж/см ²
1	20	230...232	528...542	61...63	69...70	181...842
2	—»—	231...239	517...527	61...71	71...73	176...197
3	—»—	236...249	551...597	63...64	69...77	261...273
ТУ на поковки з корозійно- стійких сталей і сплавів	—»—	196	510	38	52	—
ДСТУ 8781:2018 Виливки зі сталі	—»—	—»—	441	25	32	60



Рис. 5. Ніж для зняття грата

за всіма показниками механічні властивості металу суттєво перевищують вимоги для литих виробів товщиною до 100 мм (ДСТУ 8781:2018) та знаходяться на рівні вимог, що висуваються до товстостінних поковок. Це свідчить про високу якість металу ЕШТП, що досягається як за рахунок його рафінування, так і за рахунок утеплення верхньої частини заготовки шлаком і створення умов затвердіння, які багато в чому виключають утворення в литій заготовці дефектів усадкового і ліквідаційного походження.

З дослідно-промислової партії плоских литих заготовок сталі Х18Н10Т, отриманих при електрошлаковій переробці стружки, виготовлені ножі (рис. 5) для зняття грата при контактнo-стиковому зварюванні рейок (рис. 6). Ножі були поставлені на рейкозварювальні машини К922, К930 та К950 виробництва ДП ІЦЗТ «НТК ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ».

Виконані дослідження показують, що технологія переплаву стружки нержавіючої сталі в



Рис. 6. Вид грата після контактнo-стикового зварювання рейок електрошлаковій тигельній печі є економічно доцільною, особливо для отримання нестандартних литих заготовок високої якості. Підприємства, що спеціалізуються на виготовленні виробів з нержавіючої сталі, можуть використовувати спосіб ЕШТП для переробки стружки, що утворюється, з поверненням отриманого металу в основне виробництво.

Висновки

1. Розроблено технологію рециклінгу небрикетованої стружки нержавіючої сталі Х18Н10Т способом комбінованої плавки з витратним металевим електродом в електрошлаковій тигельній печі.
2. При плавці в тигельній печі (120 кг) кількість перероблюваної стружки становить 50 % від загальної маси металу, що переплавляється. Середня питома витрата електроенергії становить

0,54 кВт·год/кг, а продуктивність переплаву — 148 кг/год, втрати на вигар менше 2 %.

3. Виплавлена з відходів сталь X18N10T має низький вміст сірки та газів, а її хімічний склад відповідає вимогам на метал даної марки.

4. Механічні властивості металу литих плит товщиною до 100 мм, отриманих електрошлаковою плавкою стружки та брухту нержавіючої сталі X18N10T, суттєво перевищують вимоги технічних умов для товстостінних литих виробів.

Список літератури

1. Терлецкий С.В. (2005) О некоторых проблемах переработки стружки в современных дуговых печах. *Литье и металлургия*, **3**, 76–78.
2. Жеребцов С.Н. (2012) Применение технологии электрошлакового переплава стружки высоколегированных сталей и сплавов для получения мерной заготовки. *Электрометаллургия*, **4**, 32–34.
3. V.V. Satya Prasad, A. Sambasiva Rao, U. Prakash et al. (1996) Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting. *ISIJ Inter.*, **1**, 1459–1464.
4. Веретільник О.В., Біктагіров Ф.К., Шаповалов В.О. та ін. (2020) Технології переробки металевої стружки. *Сучасна електрометалургія*, **2**, 31–38. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.01.06>
5. Biktagirov F.K., Veretilnyk O.V., Shapovalov V.O. et al. (2023) Electroslag processing of high-temperature alloy

shavings. *AIST Transact.*, **20(9)**, 200–203. DOI: <https://doi.org/10.33313/TR/0923>.

6. Біктагіров Ф.К., Веретільник О.В., Шаповалов В.О. та ін. (2021) Порівняльні показники різних способів переробки стружки високолегированих сталей і сплавів. *Сучасна електрометалургія*, **4**, 11–15. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2021.04.01>

References

1. Terletsky, S.V. (2005) About some problems of shavings processing in modern arc furnaces. *Litio i Metallurgiya*, **3**, 76–78 [in Russian].
2. Zherebtsov, S.N. (2012) Application of the electroslag shavings remelting technology of high-alloy steels and alloys to produce dimensional workpieces. *Elektrometallurgiya*, **4**, 32–34 [in Russian].
3. Satya Prasad, V.V., Sambasiva Rao, A., Prakash, U. et al. (1996) Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting. *ISIJ Inter.*, **1**, 1459–1464.
4. Veretilnyk, O.V., Biktagirov, F.K., Shapovalov, V.O. et al. (2020) Metal shaving processing technologies. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 31–38 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.01.06>
5. Biktagirov, F.K., Veretilnyk, O.V., Shapovalov, V.O. et al. (2023) Electroslag processing of high-temperature alloy shavings. *AIST Transact.*, **20(9)**, 200–203. DOI: <https://doi.org/10.33313/TR/0923>
6. Biktagirov, F.K., Veretilnyk, O.V., Shapovalov, V.O. et al. (2021) Comparative indicators of various methods of shavings processing of high-alloy steels and alloys. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 11–15 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2021.04.01>

ELECTROSLAG PROCESSING OF Kh18N10T STAINLESS STEEL SHAVINGS

O.V. Veretilnyk, F.K. Biktagirov

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

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

The technology of recycling non-briquetted shavings of Kh18N10T steel by the method of electroslag crucible melting has been developed. Processing was carried out by joint melting of shavings with a consumable metal electrode from scrap metal of the same grade. It is shown that during such melting the metal is refined from extraneous impurities, has a low content of sulfur and gases, metal burning losses do not exceed 2 wt.%, and its chemical composition meets the requirements for Kh18N10T steel. Mechanical properties of metal plates with a thickness of 65...100 mm, obtained by electroslag melting of shavings and scrap of Kh18N10T stainless steel, significantly exceed the requirements of the technical conditions for cast thick-walled products. 6 Ref., 4 Tabl., 6 Fig.

Keywords: shavings, stainless steel, electroslag crucible melting, refining, quality

Отримано 05.03.2024

Отримано у переглянутому вигляді 21.06.2024

Прийнято 11.09.2024



Учені знайшли спосіб з'єднати метал і дерево без клею

Дослідники з технічного університету Граца розробили інноваційний метод з'єднання деревини з металами і полімерами без використання клею або гвинтів, застосовуючи технології 3D-друку та ультразвукового зварювання.

Другий метод використовує ультразвукове зварювання, за якого високочастотна вібрація викликає тертя і тепло, плавлячи поверхню полімеру, який потім проникає в пори деревини. Це дає змогу створити стабільне з'єднання, що ґрунтується на механічному зчепленні та адгезії.

<https://techno.nv.ua/ukr/innovations/ucheni-znayshli-sposib-z-yednati-metal-i-derevo-bez-kleyu-50446673.html>

РОЗРОБКА ГІБРИДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ СФЕРИЧНИХ ПОРОШКІВ ІЗ ДРОТОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОШВИДКІСНИХ ПЛАЗМОВИХ СТРУМЕНІВ ТА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ДУГИ

В.М. Коржик, Д.В. Строгонов, О.М. Бурлаченко, О.П. Грищенко, А.В. Завдовсєв, О.М. Войтенко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: vnkorzhyk@gmail.com

Розроблено технологічну схему і обладнання для гібридного процесу, який засновано на використанні енергії надзвукового плазмового струменя та електричної дуги для отримання якісних сферичних порошків при розпиленні дровових матеріалів. Виконані експериментальні дослідження гранулометричного складу, морфології та технологічних властивостей отриманого порошку показали, що зазначений процес дозволяє отримувати сферичні порошки в діапазоні 25...160 мкм, де доля дрібнодисперсної фракції 25...63 мкм може складати до 70 мас. % з коефіцієнтом сферичності більше 0,8, що обумовлює високі технологічні властивості (насіпну щільність, плинність та ін.) отриманих порошків і є вкрай необхідним для їх застосування у галузі адитивних технологій. Показано, що гібридний процес характеризується у 2,5...6,0 разів меншими питомими витратами газу на отримання 1 кг порошку та у 1,25...6,0 разів більшою продуктивністю у порівнянні з іншими промисловими технологіями плазмового та електродугового розпилення. Біологір. 22, табл. 4, рис. 10.

Ключові слова: гібридне розпилення, плазмовий струмінь, електрична дуга, продуктивність, сферичні порошки, адитивне виробництво

Вступ. У останні роки у світі відбувається значний розвиток адитивних технологій (АМ, Additive Manufacturing) синтезу металевих виробів, що обумовлено рядом їх суттєвих переваг у порівнянні з традиційними (субтрактивними) технологіями литва, металообробки тощо [16]: досягається повна автоматизація процесу та гнучкість виробничого циклу виготовлення виробів; значно скорочується виробничий цикл виготовлення деталей та вузлів від стадії їх проєктування до отримання кінцевих виробів; зменшується собівартість виготовлення виробів за рахунок більш раціонального використання матеріалів та виробничих ресурсів; з'являється можливість проєктувати вироби з функціонально-градієнтною структурою і властивостями з оптимізованими геометричними, міцнісними та масовими характеристиками.

Прогнозується, що світовий ринок адитивних технологій до 2032 р. збільшиться більш ніж у 6 разів, з 15 до 95,6 млрд дол (рис. 1) [7], де значну долю на цьому ринку займуть групи методів прямого енергетичного вирощування DED Direct Energy Deposition (до 5 % загального об'єму) та синтезу порошкового шару на підкладці PBF Powder Bed Fusion (до 35 % загального об'єму) [8].

У наш час зазначені групи методів синтезу металевих виробів застосовуються переважно у високотехнологічних областях промисловості при

виготовленні складних металевих компонентів авіаційної та авіакосмічної техніки і локалізовано в енергетичній промисловості та медицині. Основними чинниками, що обмежують застосування адитивних технологій синтезу металевих виробів у т.ч. і в інших областях промисловості, окрім складного високовартісного обладнання, є необхідність використання високоякісних сферичних порошків з певним гранулометричним складом у якості витратного матеріалу для формування адитивних шарів та гранульних композицій [9].

Так, до зазначеної групи методів прямого енергетичного вирощування DED відносяться процеси лазерного наплавлення (DMD Direct Metal Deposition та LENS Laser Engineered Net Shaping), холодного газодинамічного напилення (CS — Cold Spraying) та плазмового пошарового порошкового наплавлення (PPTA — Plasma Powder Transferred Arc), де застосовуються порошки переважно у фракційному діапазоні 45...160 мкм (для процесу CS 15...45 мкм), а до групи методів синтезу порошкового шару на підкладці PBF — процеси селективного та прямого лазерного плавлення і спікання (SLM — Selective Laser Melting, SLS — Selective Laser Sintering, DMLS — Direct Metal Laser Sintering) та електронно-променевого плавлення (EBM Electron Beam Melting), де для пошарового синтезу використовуються порошки

В.М. Коржик — <http://orcid.org/0000-0001-9106-8593>, Д.В. Строгонов — <http://orcid.org/0000-0003-4194-764X>,
О.М. Бурлаченко — <http://orcid.org/0000-0003-2277-4202>, О.П. Грищенко — <http://orcid.org/0000-0003-2640-8656>,
А.В. Завдовсєв — <http://orcid.org/0000-0003-2811-0765>, О.М. Войтенко — <https://orcid.org/0000-0003-4946-6517>

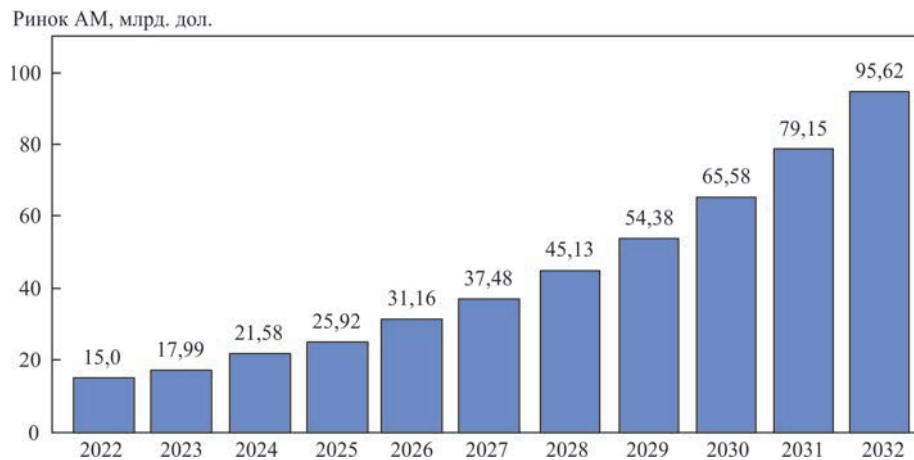


Рис. 1. Тенденції розвитку світового ринку адитивних технологій на 2022–2033 рр.

у фракційному діапазоні переважно 15...45 мкм (для процесу ЕВМ 45...160 мкм) [10]. Також ці порошки повинні мати мінімальну пористість, високий ступінь сферичності, стабільні хімічний та фазовий склад і тому найбільш перспективною групою методів, які задовольняють усім вищепереліченим вимогам, а також дають змогу регулювати гранулометричний склад порошків у широких межах в діапазоні 15...160 мкм, є технології, які використовують енергію плазмової та електричної дуги.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. Відомо, що до таких перспективних технологій сферодизації відносяться процеси плазмового та електродугового розпилення розплаву, а саме: відцентрове плазмове розпилення заготовки, що обертається (PREP — Plasma Rotating Electrode Process), електродугове розпилення (AS Arc Spraying), плазмово-дугове розпилення нейтральних та струмопровідних дрітків (РА — Plasma Atomization) [11–13].

Наразі технологія відцентрового розпилення заготовки (рис. 2, а) є одним з найрозповсюджені-

них процесів отримання високоякісних сферичних порошків, оскільки дозволяє отримувати порошки із різних матеріалів з коефіцієнтом сферичності 0,93 і більше. При цьому морфологія порошків характеризується практичною відсутністю дефектів у вигляді сателітів і частинок неправильної форми, внутрішньої пористості та ін. [14]. Проте експлуатація зазначеного обладнання характеризується значними труднощами, пов'язаними з отриманням дрібнодисперсної фракції <100 мкм, складним процесом виготовлення прецизійної розпилюваної заготовки, недостатньо ефективним використанням матеріалу цієї заготовки, невисокою продуктивністю процесу та ін.

Електродугове розпилення (рис. 2, б) є широко розповсюдженою технологією, яка наразі застосовується переважно для нанесення покриттів і відрізняється простотою та доступністю обладнання, високою продуктивністю, яка у деяких випадках може складати до 40 кг/год, виходом великої кількості дрібнодисперсної фракції (<63 мкм) та ін. Проте, незважаючи на велику кількість переваг, значним недоліком електродугового розпилення є

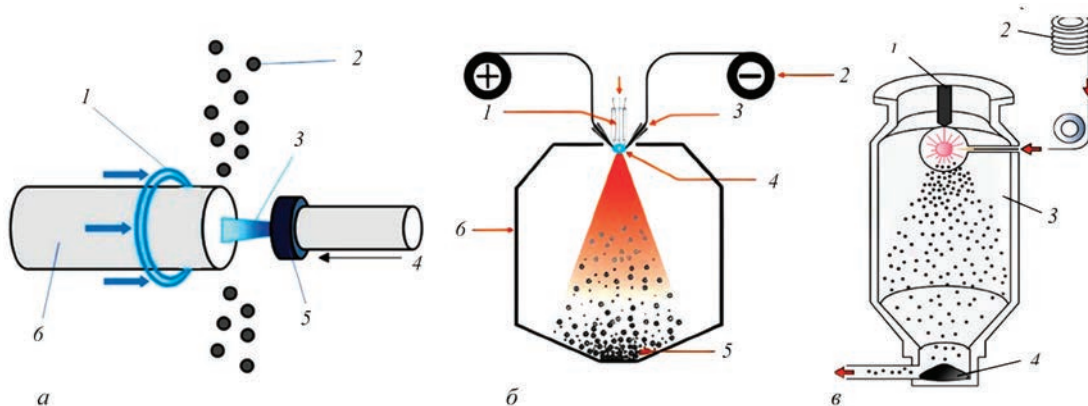


Рис. 2. Основні плазмові та електродугові технології отримання сферичних порошків для адитивних технологій: а — відцентрове плазмове розпилення заготовки, що обертається (1 — зустрічний газ; 2 — гранули; 3 — плазмова дуга; 4 — плазмотворюючий газ; 5 — катод; 6 — заготовка, що обертається); б — електродугове розпилення дроту (1 — електродуговий пальник; 2 — дріт; 3 — пристрій подачі дроту; 4 — електрична дуга; 5 — порошок; 6 — камера розпилення); в — плазмове розпилення дротових матеріалів (1 — плазматрон; 2 — дріт; 3 — робоча камера; 4 — ємність для збору порошку)

використання холодного газу для диспергування розплаву, що формується на торці розпилюваних дрітків, що призводить до утворення порошків з високим відсотком частинок неправильної форми, сателітів та зі значною внутрішньою пористістю, що унеможливує їх застосування у галузі адитивних технологій.

Іншою відомою технологією сферодизації дрітків матеріалів є процес плазмового розпилення (рис. 2, в), який існує у двох різновидах — розпилення нейтральних (PNTA Plasma Non-transferred Arc) та струмопровідних (PTWA Plasma Transferred Wire Arc) дрітків. Особливістю зазначеної технології є використання плазмотронів, які дозволяють формувати високошвидкісні, а в деяких випадках — надзвукові плазмові струмені, швидкість яких знаходиться в межах $(2,5 \dots 18,5) \cdot 10^2$ м/с, що значно інтенсифікує процеси диспергування та підвищує кількість виробленої дрібнодисперсної фракції порошку [15]. Відоме обладнання фірми Pyrogenesis (Канада), що працює за схемою плазмового розпилення, де нейтральний дріт розпилюється трьома плазмотронами, що дозволяє отримувати високоякісні сферичні порошки із титану і титанових сплавів (Grade 1, Ti6Al4V) та ін. матеріалів, які за своєю морфологією та технологічними властивостями відповідають порошкам, отриманим за технологією відцентрового плазмового розпилення [16]. Проте продуктивність процесу плазмового розпилення нейтрального дроту не перевищує 3 кг/год (до 5 кг/год у випадку додаткового нагріву розпилюваного дроту індуктором перед його подачею у плазмовий струмінь) при загальній потужності плазмотронів у 143 кВт. Іншим підходом до вирішення зазначеної проблеми підвищення продуктивності процесу плазмового розпилення є використання схеми із струмопідвідним дротом. Так, в ІЕЗ ім. Є.О. Патона спільно з ТОВ «Науково-виробничий центр «ПЛАЗЕР» (Україна) було розроблено відповідне обладнання під марками «PLAZER PL-30-W» [17] та «PLAZER PL-50-W» [18], проведено теоретичні та експериментальні дослідження ККД процесу нагріву розпилюваного дроту [19], які показали, що у випадку плазмового розпилення струмопровідного дроту має місце збільшення кількості теплоти, що вкладається у дріт, більше ніж у 4 рази, а це у свою чергу призводить до збільшення продуктивності процесу до 10...12 кг/год.

Таким чином, найбільш перспективним варіантом подальшого розвитку зазначених способів є розробка гібридної плазмово-дугової технології (НРАА Hybrid Plasma Arc Atomization), яка заснована на одночасному застосуванні процесів елек-

тродугового та плазмового розпилення для сферодизації дрітків матеріалів, оскільки це дозволяє об'єднати переваги обох способів і вийти на рівень продуктивності більший ніж при застосуванні процесу електродугового розпилення, з морфологією і гранулометричним складом порошку, притаманним для процесу плазмового розпилення. Варіант такого пристрою було запропоновано у патенті [20]. Зазначається, що цей пристрій дозволяє вийти на продуктивність до 28 кг/ч для титанового дроту марки Ti6Al4V діаметром 3,2 мм при розпиленні на загальній потужності у 113 кВт, де доля дрібнодисперсної фракції 20...63 мкм складає до 32 мас. %. Проте, окрім необхідності подальшого підвищення виходу кількості дрібнодисперсної фракції порошку, для зазначеного процесу характерні надвисокі витрати інертного газу (більше 90 м³/год), що значно перевищує відомі пристрої для надшвидкісного плазмового наплення, де зазвичай витрати плазмоутворюючого газу не перевищують 30 м³/год.

Оскільки крім зазначеного патенту у вільному доступі відсутні дані щодо конструктивних і технологічних параметрів процесу, характеристик обладнання та ін. технологічних аспектів технології гібридного розпилення — це обумовлює необхідність проведення досліджень на предмет розробки і оцінки відповідності процесу гібридного плазмово-дугового розпилення для виготовлення сферичних порошків. Для цього в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України спільно з ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» (Україна), спеціалісти яких мають багатий досвід експлуатації обладнання для електродугового розпилення тощо, розроблено обладнання для високошвидкісного («PLAZER-30», «PLAZER-50») і надзвукового плазмового розпилення («PLAZER-80») [21].

Мета та задачі дослідження. Метою даного дослідження є розробка технології розпилення і обладнання для гібридного плазмово-дугового розпилення та перевірка ефективності їх застосування для отримання сферичних порошків, де для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання: підібрати оптимальні конструктивні параметри гібридного пристрою; дослідити гранулометричний склад, морфологію та технологічні властивості отриманих порошків; визначити техніко-економічні характеристики зазначеного способу, виконати їх порівняння з іншими плазмовими та електродуговими процесами.

Матеріали і методика досліджень. У якості модельного матеріалу для дослідження гранулометричного складу порошку, отриманого за різними технологіями розпилення, використовували

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних дровових матеріалів, мас. %

Марка дроту	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr
ER70S-6	<0,07	0,9...1,4	0,4...0,7	<0,025	<0,035	<0,15	<0,15
	Mo	V	Al	Zr	Ti	Cu	–
	<0,15	<0,03	0,05...0,15	0,02...0,12	0,05...0,15	<0,5	–
МЧ	Mo		Si			Інше	
	>99,92		0,02...0,04			<0,04	

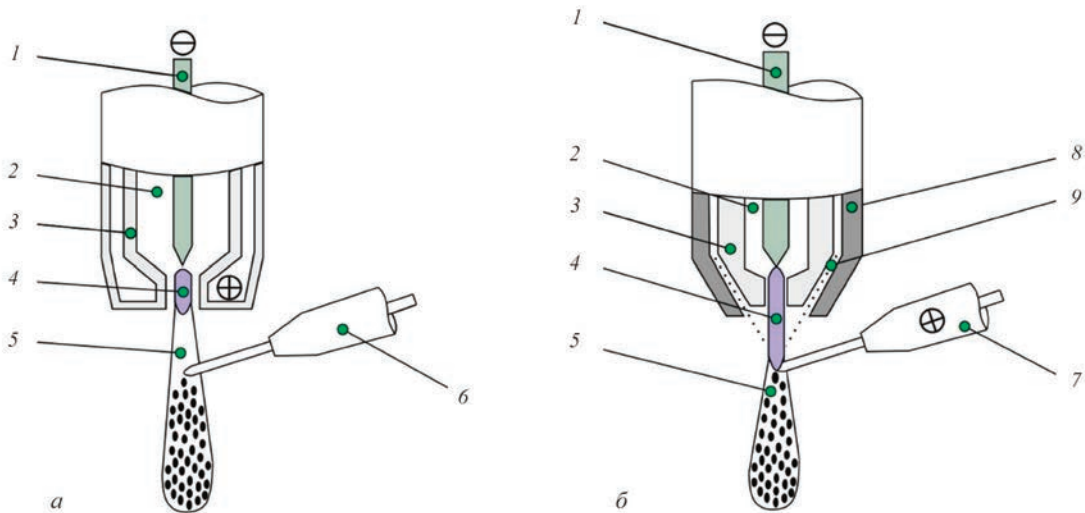


Рис. 3. Схема процесу плазмового розпилення нейтральних (а) і струмопровідних (б) дровових матеріалів: 1 — неплавкий вольфрамовий електрод (катод); 2 — введення плазмоутворюючого газу; 3 — плазмоутворююче сопло; 4 — плазмова дуга; 5 — двофазний плазмовий струмінь; 6 — нейтральний розпилюваний дріт; 7 — струмопровідний дріт (анод); 8 — обтискаюче сопло для подачі супутнього газу; 9 — введення супутнього газу

суцільний дріт із низьковуглецевої сталі марки ER70S-6 діаметром 1,6 мм, а для дослідження морфології та технологічних властивостей порошку — молібденовий дріт марки МЧ діаметром 1,6 мм. Хімічний склад зазначених дровів наведено у табл. 1.

Експерименти з розпиленням виконували на повітрі з використанням обладнання марки «PLAZER-50» і «PLAZER-80» (ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР», Україна) для плазмового розпилення струмопровідного та нейтрального дровів відповідно (рис. 3), яке дозволяє працювати в дозвуковому і надзвуковому режимах роботи плазмотронів. Для електродугового розпилення (рис. 4) використовувалася установка «PLAZER-15AS» (ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР», Україна).

Технологічні параметри процесів плазмового, електродугового та гібридного розпилення дроту наступні:

РА (PNTA) — плазмове розпилення нейтрального дроту (установка «PLAZER-80»):
потужність плазмотрона, кВт. 68
витрата плазмоутворюючого газу, л/хв. 500
РА (PTWA) плазмове розпилення струмопровідного дроту, (установка «PLAZER-50»):

потужність плазмотрона, кВт. 27
витрата плазмоутворюючого газу, л/хв. 50
витрата супутнього газу, л/хв. 800
AS — електродугове розпилення (установка «PLAZER15AS»):
потужність електродугового пристрою, кВт 14
витрата розпилюючого газу, л/хв. 1000
HPAA — гібридне плазмово-дугове розпилення «PLAZER 15AS») + «PLAZER 80»):
загальна потужність, кВт 82
витрата плазмоутворюючого газу, л/хв. 500

Примітка. Розпилення досліджуваних дровових матеріалів проводили у відкритій атмосфері.

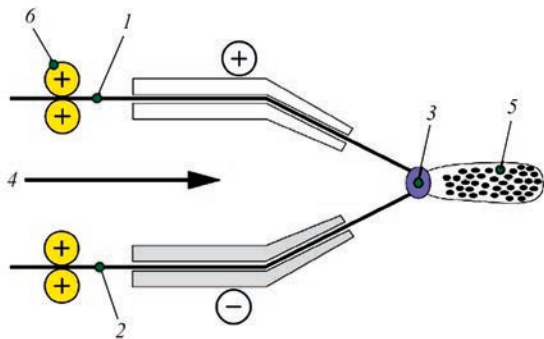


Рис. 4. Схема процесу електродугового розпилення дровових матеріалів: 1 — дріт анод; 2 — дріт катод; 3 — електрична дуга; 4 — розпилюючий газ; 5 — факел з розпилюваними частинками; 6 — механізм подачі дроту

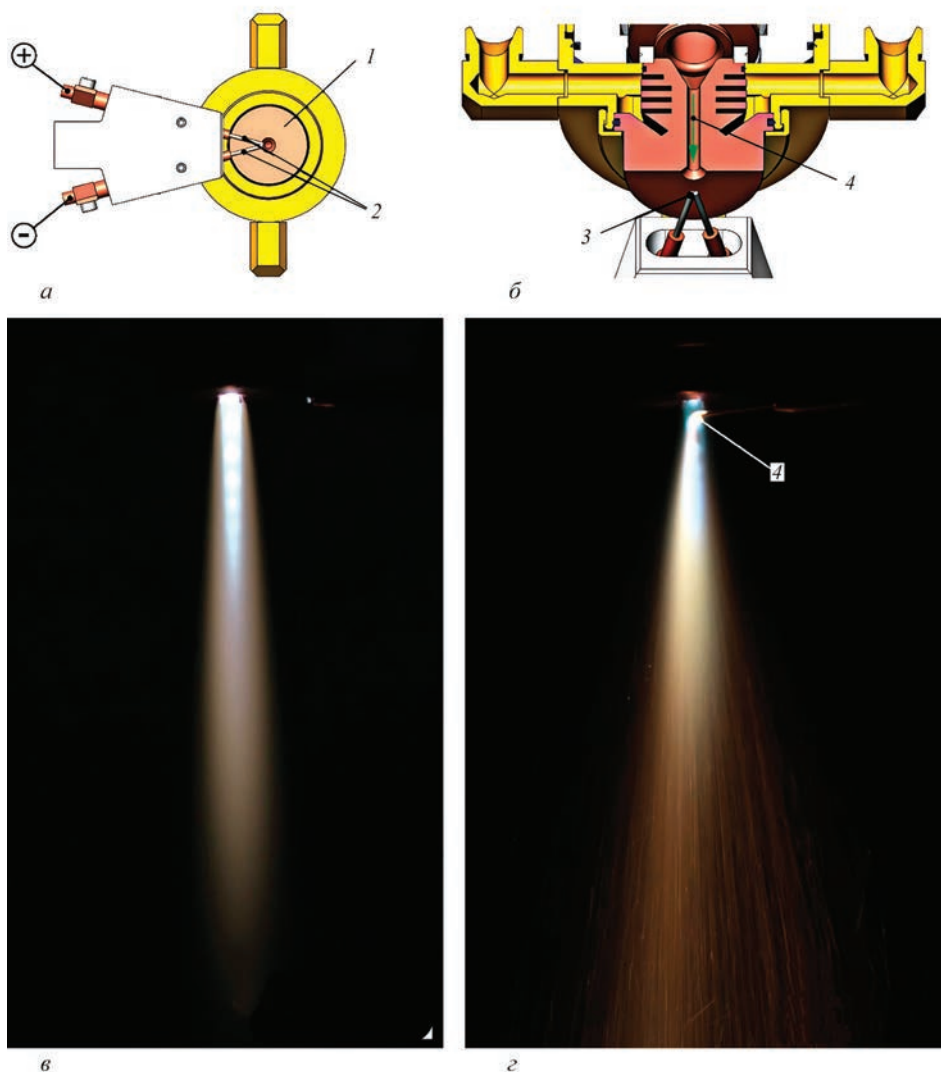


Рис. 5. Схеми розміщення плазматрона та електродугового пристрою в процесі гібридного плазмово-дугового розпилення (*а, б*), зовнішній вид надзвукового плазмового струменя 1,5 Маха без (*в*) та з введенням дротів (*г*) у зону плазмового струменя: 1 — плазмоутворююче сопло плазматрона; 2 — розпилювані дрони; 3 — сходження дротів у зоні осевого витікання плазмового струменя; 4 — напрям витікання плазмоутворюючого газу; 5 — фрагментування розплаву, що утворюється на торцях розпилюваних дротів

Гібридне плазмово-дугове розпилення виконували за наступною схемою (рис. 5): здійснювали включення плазматрона і формування надзвукового плазмового струменя (рис. 5, *в*) при протіканні газу через плазмоутворююче сопло 1, після цього вмикався механізм подачі дротів 2, які знаходились під потенціалами від джерела живлення електричної дуги, здійснювалась їх подача і сходження 3 в осевій зоні плазмового струменя на відстані 10...15 мм від торця плазмоутворюючого сопла, де відбувалось їх плавлення, формування розплаву і його подальше фрагментування внаслідок аеродинамічного впливу плазмового струменя (рис. 5, *г*).

Отримані частинки збирали в контейнер з водою відповідно до методики, яка наведена у [22], після чого відбувався відбір проб для дослідження гранулометричного складу та морфології по-

верхні порошку (маса проби становила не менше 200 г). Гранулометричний склад лабораторних партій порошку проводили методом ситового аналізу згідно з методикою ISO 25911:1988 «Test sieving Part 1: Methods using test sieves of woven wire cloth and perforated metal plate» за допомогою віброгрохота «РЛУ-3» (Україна) з набором сит: 2545, 4563, 6375, 75100, 100125, 125160, 160200, 200250, 250315, 315400. Дослідження форми частинок та пористості покриттів проводили за допомогою методів аналітичної растрової електронної мікроскопії на електронному сканувальному мікроскопі «MIRA3 LMU» (Ltd «TESCAN», Чехія) з подальшим аналізом отриманих зображень у програмному продукті «MIPAR». Хімічний склад порошку визначали за допомогою методу мікрозондового аналізу з використанням електронного

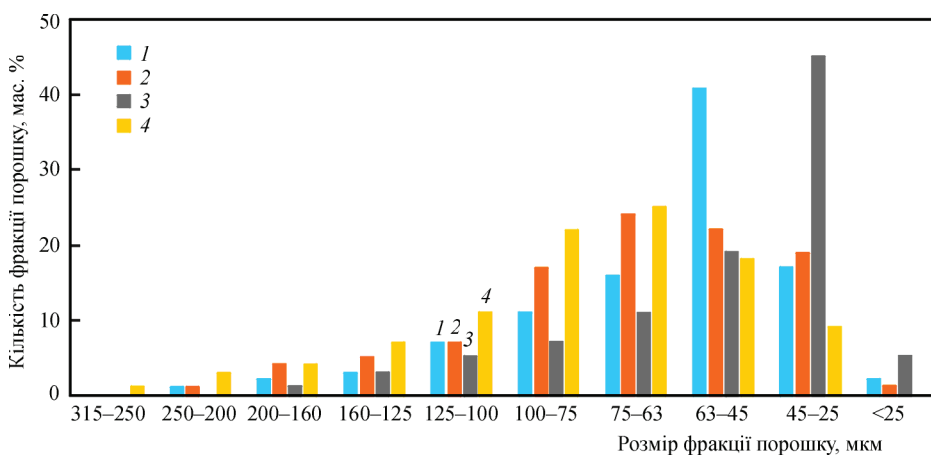


Рис. 6. Розподіл гранулометричного складу порошку, отриманого за різними технологіями плазмового та електродугового розпилення сталевго дроту марки ER70S-6 діаметром 1,6 мм: 1 — ПА (PNTA), $G = 4$ кг/год; 2 — ПА (PTWA), $G = 11$ кг/год; 3 — HPAA, $G = 24$ кг/год; 4 — AS, $G = 19$ кг/год

сканувального мікроскопа «MIRA-3 LMU», забезпеченого системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Ltd «Oxford Instruments», Великобританія). Дослідження технологічних властивостей порошку (плинності, насипної і уявної щільності) виконували за допомогою приладу Холла згідно з методиками ISO 4490:2018 «Metallic powders — Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter)» та ISO 39231:2018 «Metallic powders — Determination of apparent density Part 1: Funnel method». Продуктивність процесу (G) і коефіцієнт використання матеріалу (КВМ) визначали шляхом зважування порошку, отриманого при розпиленні дроту впродовж 5 хв, та вихідної маси дроту перед розпиленням за допомогою лабораторних ваг «ТВЕ-12-0,5-(250×300)-13Р» (Україна) з точністю до $\pm 0,5$ г.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження гранулометричного складу, морфології та технологічних властивостей отриманих порошків. На рис. 6 наведено результати досліджень гранулометричного складу порошку, отриманого при плазмовому, електродуговому та гібридному плазмово-дуговому розпиленні сталевго компактного дроту марки ER70S-6 діаметром 1,6 мм.

Дослідження гранулометричного складу отриманих порошків показало, що найбільшу кількість дрібнодисперсної фракції порошку забезпечують способи гібридного плазмово-дугового і плазмового розпилення нейтрального дроту. При цьому формуються частинки значно менших розмірів, ніж для процесів плазмового розпилення струмопровідного дроту та електродугового розпилення, з середнім діаметром 67 і 54 мкм відповідно, а кількість дрібнодисперсної фракції 25...63 мкм може досягати 70 мас. %, що пояснюється збільшеним газодинамічним напором на розплав, який формується в процесі плавлення торців розпилюваних дротів при надзвуковому характері витікання плазмового струменя, що у свою чергу сприяє зменшенню розмірів фрагментів, що утворюються [15].

На рис. 7 наведено СЕМ зображення, яке було отримано при гібридному плазмово-дуговому розпиленні молібденового дроту марки МЧ та результати його обробки у програмному продукті «MIPAR». Використання в якості розпилюваного матеріалу при гібридному плазмово-дуговому розпиленні саме тугоплавких металів було обумовлено труднощами сферодизації цих матеріалів

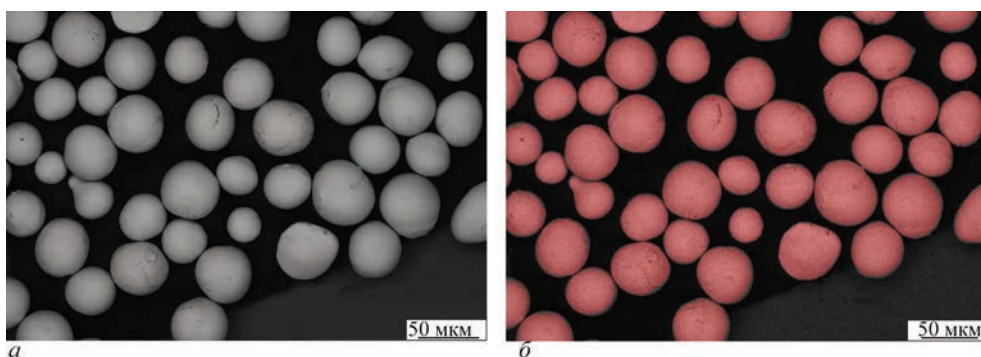


Рис. 7. СЕМ зображення порошку фракції 15–45 мкм, отриманого при гібридному плазмово-дуговому розпиленні молібденового дроту марки МЧ діаметром 1,6 мм до (а) та після (б) обробки у програмному продукті «MIPAR»

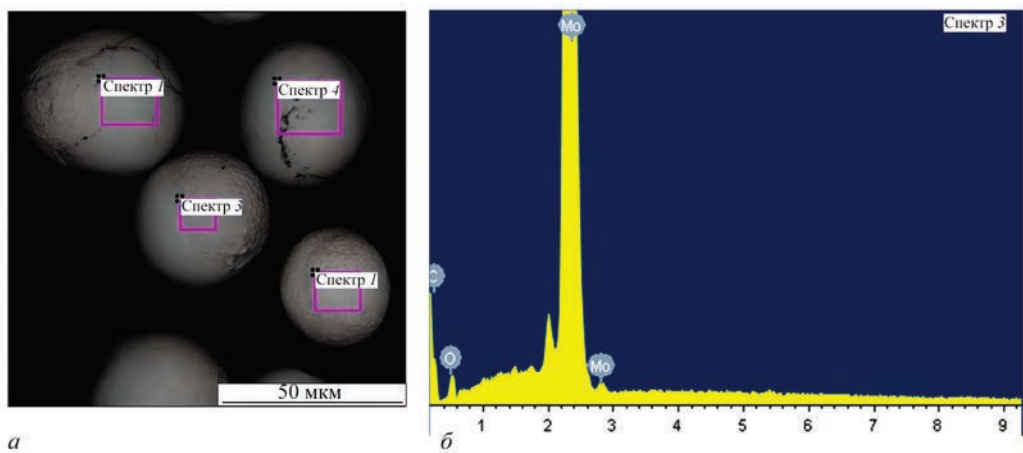


Рис. 8. СЕМ зображення (а) та результати аналізу елементного складу (б) локальних зон поверхні молібденового порошку за допомогою методу РСМА

через їх фізичні та теплофізичні властивості, такі як висока температура плавлення (2620 °С для Мо та 3420 °С для W), теплопровідність тощо.

Аналіз морфології порошку у програмному продукті «MIPAR» показав, що порошок має сферичну форму з середнім коефіцієнтом сферичності ($S = 0,84$), при цьому практично відсутні дефекти у вигляді сателітів та частинок неправильної форми. Більш детальний розгляд морфології порошку показав, що на певних локальних зонах його поверхні наявна окисна плівка, що може утворюватися в процесі руху розплавлених частинок внаслідок їх інтенсивної взаємодії з киснем, що входить до складу повітря і призводить до погіршення коефіцієнту сферичності. Для дослідження цього явища було виконано РСМА зазначених локальних зон на поверхні порошку (рис. 8, табл. 2).

Вміст кисню на поверхні досліджуваного порошку пояснюється тим, що процес розпилення молібденого дроту проводили у відкритій атмосфері із охолодженням у воді, що призвело до взаємодії поверхневих шарів розплавлених частинок з киснем із утворенням оксидів на їх поверхні.

Дослідження технологічних властивостей (насипної щільності, щільності утряски та плинності) молібденового порошку, отриманого за технологією гібридного плазово-дугового розпилення, показало, що зазначені порошки за цими характеристиками не суттєво відрізняються (табл. 3) від

Таблиця 2. Результати РСМА локальних зон на поверхні порошку, отриманого при гібридному плазово-дуговому розпиленні молібденового дроту марки МЧ діаметром 1,6 мм

Локальна зона	Хімічний склад локальних зон, атом. %	
	Мо	О
Спектр 1	97,32	2,68
Спектр 2	98,73	1,27
Спектр 3	98,29	1,71
Спектр 4	97,04	2,96

промислових порошків, виготовлених за технологією сферодизації порошків неправильної форми в індукційній плазмі ICPS (Induction Coupled Plasma Spheroidization, «Tekna», Канада). Зменшені технологічні характеристики порошку можуть бути обумовлені наявністю окисної плівки на поверхні частинок та більш вузьким діапазоном гранулометричного складу, зміщеним у бік дрібнодисперсної фракції, що погіршує показники сферичності і у подальшому може бути усунено при здійсненні розпилення в камерах із захисною атмосферою.

Визначення техніко-економічних характеристик гібридного способу плазово-дугового розпилення та його порівняння з іншими промисловими процесами. Дослідження продуктивності (рис. 6) зазначених процесів показало, що найбільші її значення досягаються при застосуванні процесів гібридного плазово-дугового і електродугового розпилення та складають 24 і 19 кг відповідно. Підвищення продуктивності гібридного плазово-дугового процесу по відношенню до електродугового розпилення на 25 % може бути обумовлено додатковим нагрівом розпилюваних дрітків внаслідок їх конвективного теплообміну з плазовим струменем [17]. Розрахунки коефіцієнта використання матеріалу для гібридного плазово-дугового процесу показали, що зазначений коефіцієнт складає 0,97, тобто в процесі розпилення випаровується до 3 % від загальної маси дроту.

Таблиця 3. Технологічні властивості молібденового порошку, отриманого за технологіями сферодизації порошків неправильної форми в індукційній плазмі (ICPS) та гібридного плазово-дугового розпилення дроту (HPAA)

Метод виготовлення	Розмір фракції, мкм	Насипна щільність, г/см³	Щільність утряски, г/см³	Текучість, с/50 г
ICPS	2553	6,25	6,80	11
HPAA	2545	6,05	6,45	14

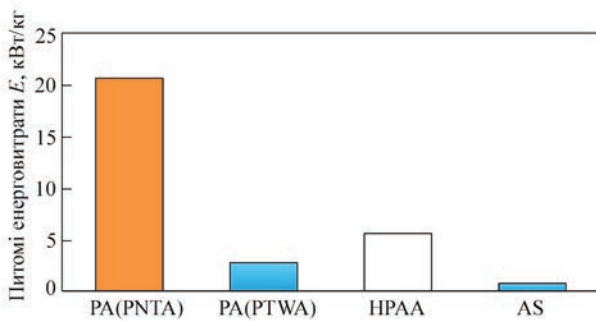


Рис. 9. Питомі витрати електроенергії E на отримання 1 кг сталевго порошку при розпиленні дроту марки ER70S-6 діаметром 1,6 мм, отриманого за різними технологіями розпилення

Визначення питомої витрати електроенергії (рис. 9) показало, що з точки зору її економії найбільш доцільним є застосування процесів електро-дугового та плазмового розпилення струмопровідного дроту, де енерговитрати складають 0,75 та 2,75 кВт/кг відповідно, а процес гібридного плазмово-дугового розпилення характеризується більшими значеннями використання енергії, які складають 5,5 кВт/кг.

Визначення питомих витрат газу (GMR — Gas to Metal Ratio) на отримання 1 кг сталевго порошку марки ER70S-6 при HPAА розпиленні (рис. 10) показало, що найменшими витратами газу характеризуються процеси гібридного плазмово-дугового та електро-дугового розпилення, де показник питомих витрат газу складає 1,25 та 3,25 м³/кг відповідно.

Висновки

1. Розроблено схему та обладнання гібридного процесу плазмово-дугового розпилення, при якому використовується електрична дуга для нагріву і плавлення розпилюваного матеріалу, а надзвуковий плазмовий струмінь використовується переважно для фрагментування розплаву, що утворюється на торці розпилюваних дротів при їх радіальній подачі у нього.

2. На прикладі компактного сталевго і молібденового дротів марок ER70S-6 та МЧ діаметром 1,6 мм підтверджено перспективність застосування гібридного процесу плазмово-дугового розпилення для отримання високоякісних сферичних порошків, що відповідають вимогам за гранулометричним складом та технологічними властивостями до порошків, які використовуються в адитивних технологіях (SLM/SLS, CS, EBM, PPTA та LENS). Показано, що зазначений процес дозволяє отримувати порошки з середнім діаметром (менше 70 мкм), де доля дрібнодисперсної фракції 25...63 мкм може досягати до 70 мас. %.

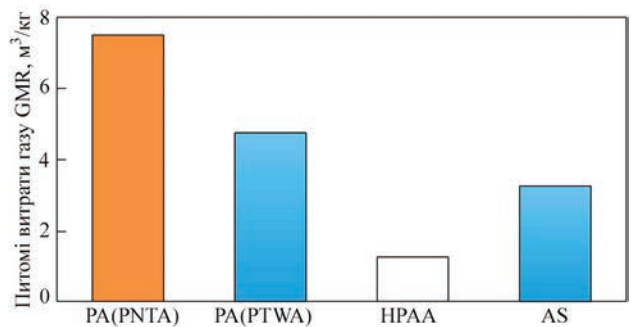


Рис. 10. Питомі витрати газу GMR на отримання 1 кг сталевго порошку при розпиленні дроту марки ER70S6 діаметром 1,6 мм, отриманого за різними технологіями розпилення

Дослідження морфології порошку показало, що зазначений процес дозволяє отримувати порошки з коефіцієнтом сферичності більше 0,8. Це у свою чергу обумовлює високі технологічні характеристики порошку (насіпну щільність, щільність утряски та плинність), у порівнянні з технологічними властивостями порошків, отриманих способом сферодизації порошків неправильної форми в індукційній плазмі.

3. Дослідження техніко-економічних характеристик гібридного процесу плазмово-дугового розпилення показало, що зазначений процес має ряд переваг по відношенню до інших плазмових та електро-дугових способів розпилення, а саме: досягається збільшення продуктивності на 25 % у порівнянні з процесом електро-дугового розпилення, яка може досягати 24 кг/год за сталлю та зменшення питомих витрат газу на отримання 1 кг порошку у 2,5 рази — з 3,25 до 1,25 до м³/кг.

Список літератури/References

- Dev Singh, D., Mahender, T., Raji Reddy, A. (2021) Powder bed fusion process: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, **46**, 350–355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.415>
- Ahn, D.G. (2021) Directed energy deposition (DED) process: State of the Art. *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.*, **8**, 703–742. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
- Svetlizky, D., Das, M., Zheng, B. et al. (2021) Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications. *Materials Today*, **49**, 271–295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mat-tod.2021.03.020>
- Dezaki, M., Serjouei, A., Zolfagharian, A. et al. (2022) A review on additive/subtractive hybrid manufacturing of directed energy deposition (DED) process. *Advanced Powder Materials*, **1**, 100054. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ap-mate.2022.100054>
- Vaz, R.F., Garfias, A., Albaladejo, V. et al. (2023) A review of advances in cold spray additive manufacturing. *Coatings*, **13**, 267. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13020267>
- Dimitrov, D. (2018) Manufacturing of high added value titanium components. A South African perspective. *Proc. of IOP*

- Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 430012009. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/430/1/012009>
7. *Additive manufacturing market size, trends, report by 2032*. <https://www.precedenceresearch.com/additive-manufacturing-market>
 8. Shanthar, R., Chen, K. Abeykoon, C. (2023) Powder-based additive manufacturing: A critical review of materials, methods, opportunities, and challenges. *Adv. Eng. Mater.*, **25**, 2300375. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202300375>
 9. Sun, P., Fang, Z., Zhang, Y. et al. (2017) Review of the methods for the production of spherical Ti and Ti alloy powder. *JOM*, **69**, 1853–1860. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5>
 10. Korzhyk V.M., Strogonov D.V., Burlachenko O.M. et al. (2023) Development of plasma-arc technologies of spherical granules production for additive manufacturing and powder metallurgy. *Avtomatychne Zvaryuvannya*, **11**, 37–52. DOI: <https://doi.org/10.37434/as2023.11.04>
 11. Chen, G., Zhao, S., Tan, P. et al. (2018) A comparative study of Ti6Al4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. *Powder Technology*, **333**, 38–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.013>
 12. Chen, D., Daoud, H., Scherm, F. et al. (2020) Stainless steel powder produced by a novel arc spray process. *J. of Materials Research and Technology*, **9**, 8314–8322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.076>
 13. Yurtukan, E., Unal, R. (2022) Theoretical and experimental investigation of Ti alloy powder production using low-power plasma torches. *Transact. of Nonferrous Metals Society of China*, **32**, 175–191. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65786-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65786-2)
 14. Cui, Y., Zhao, Y., Numata, H. et al. (2020) Effects of plasma rotating electrode process parameters on the particle size distribution and microstructure of Ti6Al4V alloy powder. *Powder Technology*, **376**, 363–372. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.027>
 15. Yin, Z., Yu, D., Zhang, Q. et al. (2021) Experimental and numerical analysis of a reverse-polarity plasma torch for plasma atomization. *Plasma Chem Plasma Process*, **41**, 1471–1495. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10181-8>
 16. Entezarian, M., Allaire, F., Tsantrizos, P. et al. (1996) Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders. *JOM*, **48**, 53–55. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03222969>
 17. Korzhik, V.N., Korab, M.F. (2012) Mechanized line PLAZER 30PL-W for plasma-arc wire deposition of coatings on large-sized parts of “shaft” type. *Svarshchik*, **4**, 13–15 [in Russian].
 18. Korzhyk, V.M., Strogonov, D.V., Burlachenko, O.M. et al. (2023) New generation unit for plasma-arc deposition of coatings and spraying of current-conducting wire materials. *Suchasna Elektrometal.*, **3**, 19–27. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.03.04>
 19. Korzhyk, V.M., Strogonov, D.V., Burlachenko, O.M. et al. (2023) Effectiveness of the process of plasma-arc spheroidization of current-conducting titanium wire. *Suchasna Elektrometal.*, **1**, 33–42. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.01.05>
 20. Proulx, F., Dion, C., Carabin, P. (2023) *Method and apparatus for producing high purity spherical metallic powders at high productions rates from one or two wires*. Pat. US, 11839918 B2. Dec. 12, 2023.
 21. Petrov, S.V., Korzhik, V.N. (2012) PLAZER 80-PL unit for plasma surfacing. *Svarshchik*, **4**, 22–25 [in Russian].
 22. Strogonov, D.V., Korzhyk, V.M., Jianglong, Yiet al. (2022) Influence of the parameters of the process of plasma-arc spheroidization of current-conducting wire from low-carbon steel on the granulometric composition of the produced powders. *Suchasna Elektrometal.*, **3**, 29–37. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.03.05>

DEVELOPMENT OF HYBRID TECHNOLOGY OF PRODUCING SPHERICAL POWDERS FROM WIRE MATERIALS USING HIGH-SPEED PLASMA JETS AND ELECTRIC ARC

V.M. Korzhyk, D.V. Strogonov, O.M. Burlachenko, O.P. Gryshchenko, A.V. Zavdoveyev, O.M. Voitenko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: vnkorzhyk@gmail.com

A technological scheme and equipment for hybrid process were developed, which is based on application of the energy of supersonic plasma jet and electric arc to produce high-quality spherical powders at wire material sputtering. Performed experimental studies of the granulometric composition, morphology and technological properties of the produced powder showed that the above-mentioned process allows producing spherical powders in the range of 25...160 μm, where the share of finely dispersed fraction of 25...63 μm can be up to 70 wt.% with the coefficient of sphericity higher than 0.8, which results in high technological properties (bulk density, flowability, etc.) of the produced powders, and is extremely necessary for their application in adaptive technology sector. It is shown that the hybrid process is characterized by 2.5...6.0 times smaller specific flow rates of gas for producing 1 kg of powder and 1.25...6.0 times higher productivity, compared to other industrial technologies of plasma and electric arc sputtering. 22 Ref., 4 Tabl., 10 Fig.

Keywords: hybrid sputtering, plasma jet, electric arc, productivity, spherical powders, additive manufacturing

Отримано 13.03.2024

Отримано у переглянутому вигляді 17.06.2024

Прийнято 06.09.2024

СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ

Передплата доступна
у друкованому
та цифровому форматах!
ПІДПИШІТЬСЯ СЬОГОДНІ

Тел.: (38044) 205-23-90; E-mail: journal@paton.kiev.ua; patonpublishinghouse@gmail.com;
<https://patonpublishinghouse.com>

РОЗЧИНЕННЯ АЗОТУ В АУСТЕНІТНІЙ СТАЛІ 10X14AГ15 ПРИ ЛЕВІТАЦІЙНІЙ ПЛАВЦІ

В.О. Шаповалов¹, В.Г. Могилатенко^{1,2}, Р.В. Лютий², Р.В. Козін¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

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

²НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

03056, м. Київ, Берестейський, просп., 37

Представлено порівняння різних методів розрахунку розчинності азоту в сталі 10X14AГ15. Виконано порівняння методів Вагнера, Чипмана і Корригана, розрахунків В.І. Лакомського із співавторами, аналітичного і експериментального матеріалу J. Pitkälä із співавторами та ін. Одержані розрахункові дані розчинності азоту в сталі 10X14AГ15 в температурному інтервалі 1873...2300 К показали найменшу розбіжність між методами Чипмана і Корригана та В.І. Лакомського і найменшу розбіжність експериментально визначеної розчинності азоту в сталі 10X14AГ15 при 1923 К з даними, що одержані В.І. Лакомським в ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Рекомендовано при технологічних розрахунках плавки сталі 10X14AГ15 підтримувати тиск в системі 0,3...0,7 атм. Бібліогр. 21, табл. 5, рис. 3.

Ключові слова: азотовмісні сталі, хром-манганові сталі, азот, розрахунок розчинності, розчинність азоту

Вступ. Хром-нікелеві та хром-манганові сталі є одними з найбільш поширених корозійностійких аустенітних сталей. Вони можуть працювати при температурах до 600 К в таких агресивних середовищах, як розчини солей лугів і кислот. Хром-нікелеві та хром-манганові сталі мають високу пластичність у широкому діапазоні температур і можуть використовуватися в криогенній техніці. Нікель і манган є аустенізаторами сталі, тобто вони стабілізують аустенітну структуру при кімнатній і нижчих температурах. Манган — дешевший за нікель, але менш ефективний аустенізатор. Тому часто ці елементи використовуються разом, а для підвищення механічних властивостей їх додатково легують титаном, молібденом та ін. Замінюючи певну частку нікелю манганом, одержують або аустенітні (10X14Г14НЗ, 10X14Г14Н4Т, 08X18Г8Н2Т), або аустенітно-мартенситні корозійностійкі сталі (20X13Н4Г9).

Взагалі, переважна більшість корозійностійких сталей є стабільними аустенітними, причому приблизно половина з них — це нержавіючі хромо-нікелеві сталі. Прагнення знизити вміст або повністю виключити нікель зі складу нержавіючих сталей пов'язане як із високою вартістю нікелю, так і його властивістю викликати алергію при застосуванні сталей у якості медичних матеріалів. У зв'язку з цим безнікелеві аустенітні сталі на основі системи Fe–Cr–Mn набувають все більшого значення. Легування таких сталей азотом дозволяє підвищити як міцність хром-манганових сталей, так і їх корозійну стійкість.

Азот, як заміник нікелю, є значно сильнішим аустенізатором і його додавання у хром-нікель-манганові сталі допомагає заощаджувати дорогий нікель і навіть переводити аустенітно-мартенситні сталі у клас аустенітних. Причому навіть невеликий вміст азоту в сталях дозволяє вивільнити велику кількість нікелю. Так, вміст азоту в кількості 0,1 % в хромо-нікелевих сталях еквівалентний 1,5...2,5 % Ni [1].

Аустенітна нержавіюча сталь, що не містить нікелю, з високим вмістом азоту [2] системи Fe–Cr–Mn–Mo–N стала важливим медичним металевим матеріалом. Азот успішно використовується для заміни нікелю у нержавіючих сталях, тому що значно покращує механічні властивості, стійкість до корозії і, головне, підвищує біологічну сумісність. Така нержавіюча сталь може стати надійною заміною традиційній медичній нержавіючій сталі.

На сьогодні з'явилася велика кількість досліджень мікроструктури, властивостей, механізмів деформації, зміцнення та руйнування аустенітних хром-манганових сталей, у тому числі і легованих азотом [3–9].

Так, автори [8] показали, що за рахунок оптимізації співвідношення таких легувальних елементів, як Cr, Mn, Ni, Si, і зміцнення сталі за рахунок дисперсних нітридів можливе створення малонікелевих (3...7 % Ni) Cr–Mn–Ni аустенітних сталей як заміновачів аустенітних сталей з 18...24 % Ni. Такі сталі за жароміцністю, жаростійкістю та термостійкістю при температурах експлуатації не поступаються, а іноді і перевищують стандартні Cr–Ni сталі.

В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.Г. Могилатенко — <https://orcid.org/0000-0002-6550-2058>, Р.В. Лютий — <https://orcid.org/0000-0001-6655-6499>, Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>

Високоазотисті аустенітні хром-манганові сталі (22 % Cr–12 % Mn–1,0 % N і 19 % Cr–15 % Mn–0,8 % N) показують високу міцність, пластичність та ударну в'язкість при кімнатній температурі [9]. Однак при криогенних температурах збільшується границя плинності і міцність сталей, а в'язкість та пластичність помітно знижуються. Навіть спостерігається перехід від пластичного до крихкого руйнування. Але хром-манганові сталі, порівняно з хром-нікелевими, досить привабливі для використання, оскільки розчиняють у собі більшу кількість азоту. Подібні результати були отримані на сталі Fe–Cr–Mn–0,66 % N [6] при температурах 293...77 К.

Представлене дослідження присвячене вивченню поглинання азоту аустенітною хром-мангановою сталлю 10X14AГ15, яка призначена для роботи в слабо агресивних середовищах і є заміником хром-нікелевих сталей з високим вмістом нікелю. Легування азотом передбачає розробку або пристосування певної технології плавки до хімічного складу сталі, оскільки наявність тих чи інших легувальних елементів визначає розчинність азоту в металі. У зв'язку з цим метою дослідження було визначення можливості якомога точнішого термодинамічного розрахунку розчинності азоту в сталі 10X14AГ15, експериментальне визначення розчинності і порівняння одержаних результатів.

Стан питання. Розробці технології плавки азотованої сталі передують теоретичний розрахунок розчинності азоту в рідкому сплаві. Існує декілька способів розрахунку, хоча всі вони подібні один до одного, але з певними вдосконаленнями. Розрахунок розчинності будь-якого елемента, у даному випадку азоту, в матричному матеріалі пов'язаний з впливом кожного легувального елемента сталі і їх можливих комбінацій на поглинання цього елемента.

Метод Вагнера. Перші розрахунки були проведені із застосуванням параметрів взаємодії Вагнера. Якщо є розплав заліза і розплав сталі, які знаходяться в рівновазі з азотом при його тиску (P_N) над розплавом 1 атм і сталій температурі, то відносно активностей азоту в цих розплавах буде виконуватися рівняння [10]:

$$(f_N \cdot [\% N])_{Fe} = (f_N [\% N])_{стл}, \quad (1)$$

де f_N — коефіцієнт активності азоту; $[\% N]$ — вміст азоту в розплаві, %.

Зафіксуємо температуру на рівні 1873 К, тому що для цієї температури є багато експериментальних даних щодо параметрів взаємодії (Вагнера) для сталі. Врахуємо, що стандартним станом при цьому є розбавлений 1%-й розчин азоту в залізі і $f_{N(Fe)} = 1$. Після логарифмування одержимо, що

$$\lg [\% N]_{стл} = \lg [\% N]_{Fe} - \lg f_{N_{стл}}. \quad (2)$$

Виходячи з визначення параметрів взаємодії, які є коефіцієнтами ряду Тейлора, в який можна розкласти логарифм коефіцієнта активності i -го компонента розчину ($\lg f_i$) поблизу точки, що відповідає чистому розчиннику, не враховуючи другу і більш високі похідні.

Можна записати:

$$(\lg f_N)_{стл} = \left\{ \sum_j (e_N^j [\% j]) + \sum_j (r_N^j [\% j]^2) + \left\{ \sum_{j,k} (r_N^{j,k} [\% j][\% k]) \right\}_{стл} \right\}, \quad (3)$$

де e_N^j , r_N^j , $r_N^{j,k}$ — параметри взаємодії першого і другого порядку; $[\% j]$, $[\% k]$ — вміст компонентів розплаву.

Хоча урахування параметрів взаємодії 2-го порядку дає можливість підвищити точність розрахунків.

Але залишається не врахованим залежність параметрів взаємодії від температури і такий розрахунок може використовуватися тільки для умов конкретних температури і тиску. Для температури 1873 К для сталі при тиску 1 атм маємо рівняння:

$$\lg [\% N]_{стл} = \lg 0,044 - \left\{ \sum_j (e_N^j [\% j]) + \sum_j (r_N^j [\% j]^2) + \sum_{j,k} (r_N^{j,k} [\% j][\% k]) \right\}_{стл}, \quad (4)$$

Рівняння Чипмана–Корригана. Чипман і Корриган [11] припустили, що параметри взаємодії залежать від температури і мають однакову температурну залежність. Це було великим кроком уперед. Вони запропонували для визначення стандартної розчинності азоту (при тиску азоту 1 атм) в сталях формулу:

$$\lg [\% N]_{стл} = -\frac{188}{O} - 1,25 - \left[\left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \times \left\{ \sum_j (e_{N(1873)}^j [\% j]) + \sum_j (r_{N(1873)}^j [\% j]^2) + \sum_{j,k} (r_{N(1873)}^{j,k} [\% j][\% k]) \right\} \right] \quad (5)$$

Так, у [12] було показано, що визначення кількості азоту, яка додається в розплав сталі 30X14Г8Ю2Л при температурі 1873 К з метою забезпечення аустенітної структури, повинно проводитись за допомогою параметрів Вагнера або рівняння Чипмана–Корригана, що дає ідентичні результати. Дійсно, добуток $\left\{ \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \right\}$, що враховує температуру у рівнянні Чипмана–Корригана, при 1873 К дорівнює одиниці, оскільки це вихідна точка для цього рівняння. Тобто одержуємо триви-

альний результат. Перевірити рівняння Вагнера при інших температурах не можна, якщо немає експериментальних даних для іншої температури.

Урахування температурних залежностей ($e_N^j, r_N^j, r_N^{j,k} = f(T)$). Надалі розрахунок розвивався у напрямку визначення впливу температури на окремі параметри взаємодії. Що стосується розчинності азоту в сталях, то великий внесок у це питання надали вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Зокрема це були: В.І. Лакомський, В.В. Лакомський, Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарін та ін., результати досліджень яких наведено у монографіях [5, 10, 11].

Цим напрямком йшло достатньо багато дослідників. Наприклад, у [13] наводиться в якості термодинамічної моделі для прогнозування вмісту азоту в рідких нержавіючих сталях рівняння, яке має вигляд:

$$\lg[\%N] = \frac{1}{2} \lg P_{(N_2)} + \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) - \left\{ \sum (e_N^j [\%j]) + \sum (r_N^j [\%j]) + \sum_j \sum_k (r_{N(1873)}^{j,k} [\%j] [\%k]) \right\}, \quad (6)$$

де e_N^j — параметр взаємодії, який може бути як константою (за відсутності температурної залежності), так і залежним від температури у вигляді $\left(\frac{A}{T} - B \right)$; $P_{(N_2)}$ — парціальний тиск азоту над металом.

Рівняння (6), як вказують автори, можна використовувати у якості моделі для визначення розчинності тому, що його вірогідність оцінювалась для діапазонів складу до 27 % Cr, 35 % Ni, 16 % Mn і 7 % Mo при тиску азоту в одну атмосферу і в діапазоні температур 1723...2023 K [13].

У випадку відсутності температурних залежностей або при відомих значеннях параметрів взаємодії за температури, відмінної від 1873 K [14, 15], можна проводити приблизний їх розрахунок при будь-якій температурі за формулою

$$e_i^j(T) = \frac{T_0}{T} e_i^j(T_0), \quad (7)$$

де T_0 — температура, при якій є відомим значення параметра взаємодії $e_i^j(T_0)$; T — температура, при якій визначається параметр взаємодії $e_i^j(T)$; з наступним використанням методу Вагнера або Чипмана–Корригана для розрахунку розчинності азоту в сталях при необхідній температурі.

Детально розглянувши еволюцію методики розрахунку розчинності азоту в сталях у [16], автори дійшли висновку, що, незважаючи на можливість застосування різних формул для аналізу зміни розчинності азоту в звичайних нержавіючих і деяких високолегованих сталях, розбіжностям між розрахунковими і вимірними значеннями

розчинності сприяють низька температура розплаву (<1873 K), високий вміст Cr (>20 %), Mn (>5 %), Ni (>25 %) та особливо їх комбінації. На підставі уточнених коефіцієнтів активності для Cr, Ni, Mn, Mo, Si, C та аналізу великої кількості літературних даних автори запропонували наступну формулу для розрахунку розчинності:

$$\begin{aligned} \lg[\%N] = & \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) - \left\{ \left(\frac{-81}{T} - 0,00709 \right) [\%Cr] + \right. \\ & + 0,000403 [\%Cr]^2 + \left(\frac{-65,1}{T} + 0,0264 \right) [\%Mo] - \\ & - 0,000048 [\%Mo]^2 + \left(\frac{-43,5}{T} + 0,01898 \right) \times \\ & \times [\%Mn] - 0,000958 [\%Mn]^2 + 0,00617 [\%Ni] + \\ & + 0,25 [\%C] + 0,025 [\%Si] + 0,009 [\%Cu] + 0,012 [\%Co] - \\ & - \{ 0,002 [\%W] - 0,123 [\%V] - 0,068 [\%Nb] \} \}. \end{aligned} \quad (8)$$

За даними авторів найбільша різниця між вимірами інших дослідників і наведеною (8) моделлю становить 0,03 % азоту.

Таким чином, ураховуючи можливість проведення розрахунків розчинності азоту різними способами, є сенс розрахувати, зіставити і проаналізувати одержані результати на прикладі конкретної сталі 10X14AГ15, провести експериментальне визначення розчинності та надати необхідні рекомендації для технологічних розрахунків з її одержання.

Методика дослідження. Плавка у зваженому стані. Для визначення розчинності азоту використовували левітаційну плавку (плавку у зваженому стані). Лабораторне обладнання для цього було розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона [1]. Метод плавки металів у зваженому стані має основні переваги, тому що крапля металу має малий об'єм і, відповідно, градієнт температур по перерізу краплі дуже малий, а сама крапля у металевій виливниці швидко твердіє і розчинений в краплі азот надійно фіксується. Окрім цього, немає контакту і взаємодії металу з матеріалом тигля і за рахунок поглинання газу усією поверхнею швидко досягається рівновага розплаву з газовою атмосферою.

На рис. 1 показано схему експериментального устаткування для плавки металів у зваженому стані.

В експериментах використовували циліндричний індуктор зі зворотним витком. Контроль температури рідкого металу є найбільш важким у технології плавки металу у зваженому стані. Використання термопар не тільки утруднене, але й просто не бажане через високу температуру рідкого металу і його високу хімічну активність, що призводить до взаємодії матеріалу термопари з рідким металом. Оптичні пірометри мало придатні для подібних вимірів, тому що в цьому випадку необхідно знати випромінювальну здатність рідкого металу. Тому застосували пірометр частко-

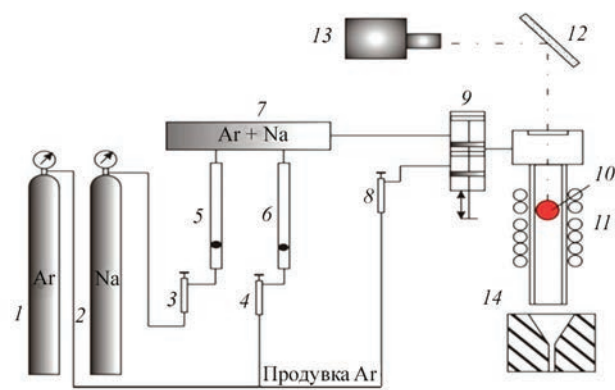


Рис. 1. Схема експериментального устаткування для плавки металів у зваженому стані: 1, 2 — балони з N₂ і Ar; 3, 4, 8 — вентилі регульовальні; 5, 6 — ротаметри; 7 — змішувач; 9 — перемикач газових потоків; 10 — зразок; 11 — індуктор; 12 — дзеркало; 13 — пірометр; 14 — мідна виливниця

вого випромінювання, який складається з датчика і блоку реєстрації. Діапазон виміру пірометра складає 1173...2673 К, принцип дії базується на використанні залежності енергетичної яскравості випромінювання в обмеженому діапазоні довжин хвиль від температури об’єкта вимірювання.

Дослідження проводили в атмосфері аргону з азотом при загальному тиску в системі 1 атм і парціальному тиску азоту 0...1 атм. Розплавлення зразка проводили із застосуванням захисного газу — аргону. По розплавленні металу й досягненні ним необхідного значення температури (1923 К) переходили на газову суміш (Ar + N₂) з витримкою протягом 60 с при температурі експерименту, що виявляється достатнім для встановлення рівноваги. Після закінчення експерименту вимикали індуктор і крапля металу падала у клиновий кокіль, що дозволяло швидко фіксувати розчин азоту в металі.

Визначення хімічного складу. Для проведення хімічного аналізу сталей спектральним методом використовували модернізований дифракційний фотоелектричний спектрометр з вакуумним поліхроматором і системою продувки аргонем ДФС-51. У ньому електронний пристрій для реєстрації було замінено контролером багатоканальних фотометричних систем КМС-1-1, який поєднаний з комп’ютером для здійснення автоматичного керування роботою спектрометра. Досліджувані проби порівнювали зі стандартними зразками з відомим хімічним складом.

Вміст азоту визначали як на аналізаторі TN-114 фірми Лесо, так і на устаткуванні за методикою К’ельдаля [17].

Матеріал для дослідження. Для проведення дослідів використали сталь 10X14AG15 аустенітного класу корозійностійку звичайну, яка призначена для роботи в слабо агресивних середовищах і є заміником хром-нікелевих сталей 12X18H9, 08X18H10, 12X18H9T, 12X18H10T. З неї виготовляють легкі конструкції, що з’єднуються точковим зварюванням, предмети домашнього вжитку, немагнітні деталі [18].

Стандартний хімічний склад сталі та результати хімічного аналізу дослідженої сталі наведено у табл. 1.

Експериментальні результати та їх обговорення. Розрахуємо розчинність азоту в розплаві сталі 10X14AG15 за допомогою параметрів взаємодії різними способами.

Метод Вагнера. Параметри взаємодії першого і другого порядку для компонентів сталі 10X14AG15 [10, 19] наведені у табл. 2.

Розчинність азоту в рідкому залізі за даними багатьох авторів наведено в [20] і рекомендовано прийняти за стандартну розчинність азоту величину 0,044 % при температурі 1873 К і тиску 1 атм. Тоді з рівняння (4), враховуючи дані табл. 1 і 2, одержимо:

$$\begin{aligned} \lg[\%N]_{10X14AG15} = & \lg 0,044 - e_N^C [\%C] - \\ & - e_N^{Mn} [\%Mn] - e_N^{Cr} [\%Cr] - e_N^{Si} [\%Si] - \\ & - e_N^{Ni} [\%Ni] - r_N^{Mn} [\%Mn]^2 - r_N^{Cr} [\%Cr]^2 - \\ & - r_N^{Ni} [\%Ni]^2 - r_N^{Cr, Ni} [\%Cr][\%Ni]. \end{aligned} \tag{9}$$

Розрахунок за формулою (9) дає наступний результат для температури 1873 К:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4592 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,347 \text{ \%}.$$

Якщо враховувати тільки параметри взаємодії першого порядку, як було зроблено Вагнером, то одержуємо дещо вищу і, як ми вважаємо, менш вірогідну оцінку розчинності азоту:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4063 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,392 \text{ \%}.$$

Рівняння Чипмана–Корригана [11]. Підстановка значень з табл. 1 і 2 у рівняння (5) дозволила одержати для температури 1873 К наступні дані:

Таблиця 1. Хімічний склад сталі 10X14AG15 [18] і результати хімічного аналізу, мас. %

Стандартний хімічний склад									
C	Mn	Cr	N	Si	Ni	S	P	Ti	Cu
до 0,1	14,5...16,5	13...15	0,15...0,25	до 0,8	до 0,6	до 0,03	до 0,045	до 0,2	до 0,3
Хімічний склад сталі 10X14AG15 за результатами хімічного аналізу									
0,1	16,5	14	—	0,49	0,46	—	—	—	—

Таблиця 2. Параметри взаємодії азоту з компонентами сталі при температурі 1873 К

Елемент j , розчинений в залізі	C	Mn	Cr	Si	Ni	Cr–Ni
Параметр взаємодії: 1-го порядку e_N^j	0,118	–0,02	–0,047	0,047	0,0063	–
2-го порядку $r_N^j(r_N^{j,k})$	–	0,000032	0,00032	–	0,00007	–0,00008

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4586 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,338 \text{ \%.}$$

Одержані ідентичні значення розчинності азоту в сталі 10X14AG15 пов'язані з тим, що розрахунок проводився для температури 1873 К і, як було показано вище, за цих умов рівняння Чипмана–Корригана переходить у рівняння Вагнера. Перевагою застосування рівняння Чипмана–Корригана залишається можливість розрахунку розчинності при будь-якій реальній температурі.

Порівняння результатів розрахунку з урахуванням використаної в [21] формули для розчинності азоту в чистому залізі при тиску газу 1 атм:

$$\lg[\%N] = -\frac{850}{T} - 0,905,$$

і врахованої залежності у рівнянні (5):

$$\lg[\%N] = -\frac{188}{T} - 1,25,$$

показало, що при температурі 1873 К різниці між одержаними результатами не спостерігається. Але при зростанні температури до 2300 К різниця у визначенні розчинності складає у найгіршому випадку 12,5 % (0,053 і 0,047 % N). Тому використання тієї чи іншої формули для визначення розчинності азоту в залізі визначається суб'єктивно і точністю експериментально одержаних формул.

Розрахунки В.І. Лакомського. Урахування температурних залежностей параметрів взаємодії було систематично проведено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона у роботах В.І. Лакомського і В.В. Лакомського, що знайшло своє відображення у монографії [20]. Автори провели і проаналізували велику кількість досліджень, ретельно перевірили їх на практиці і у випадку вмісту хрому в аустенітній сталі до 10 % запропонували для розрахунку розчинності азоту використання рівняння першого порядку, що враховують температурну залежність параметрів взаємодії (табл. 3).

Таблиця 3. Температурні залежності параметрів взаємодії азоту з компонентами аустенітної сталі першого порядку [20]

Компонент сталі, j	C	Cr	Mn	Ni	Si	V
Параметр взаємодії, e_N^j	$\frac{274}{T} - 0,060$	$-\frac{167}{T} + 0,042$	$-\frac{73}{T} + 0,022$	$\frac{18,4}{T} + 0,00042$	$\frac{171}{T} - 0,031$	$-\frac{348}{T} + 0,070$

У випадку вмісту хрому в межах 10...40 % слід враховувати параметр взаємодії другого порядку $r_N^{Cr} = \frac{1}{2} \left(\frac{3,3}{T} - 0,0010 \right)$. Окрім цього, розчинність азоту в залізі автори розраховували за формулою $\lg[\%N]_{Fe} = -\frac{293}{T} - 1,16$.

Таким чином, за результатами [20] у випадку сталі 10X14AG15 розрахунок проводиться за формулою:

$$\lg[\%N]_{\text{спл}} = -\frac{293}{T} - 1,16 - \left[\sum_j \left(e_{N(T)}^j [j] \right) + \left(r_{N(T)}^{Cr} [j]^2 \right) \right]. \quad (10)$$

З рівняння (10) з урахуванням даних табл. 1 і 3 для температури 1873 К при тиску азоту 1 атм одержано:

$$\lg[N]_{10X14AG15} = -0,4936 \text{ і } [N]_{10X14AG15} = 0,321 \text{ \%.}$$

Порівняння результатів, одержаних за формулами (5, 9, 10) при температурі 1873 К, показує, що помилка визначення розчинності відносно середнього значення не перевищує ± 9 % і вони можуть використовуватися для технологічних розрахунків. Однак формула (10) дає можливість визначати температурний режим плавки при застосуванні азотатії розплаву з газової фази.

Формула Вагнера з урахуванням температурної залежності параметрів взаємодії (7) для сталі 10X14AG15 має наступний вигляд:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -\frac{188}{T} - 1,25 - \left[\left(\frac{1873}{T} \right) \left(e_N^C [C] + e_N^{Mn} [Mn] + e_N^{Cr} [Cr] + e_N^{Si} [Si] + e_N^{Ni} [Ni] + r_N^{Mn} [Mn]^2 + r_N^{Cr} [Cr]^2 + r_N^{Ni} [Ni]^2 + r_{N,Ni}^{Cr,Ni} [Cr][Ni] \right) \right], \quad (11)$$

А розрахунок за результатами [16] проводився за формулою:

Таблиця 4. Розрахункова розчинність азоту в сталі 10X14AГ15 в інтервалі температур 1873...2300 К, %

Температура, К	Метод Вагнера з урахуванням впливу температури (9)	Метод Чипмана–Корригана (5)	Формули В.І. Лакомського (10) [20]	Формула (12) [16]
1873	0,392	0,348	0,321	0,368
2000	0,351	0,285	0,258	0,323
2300	0,281	0,188	0,168	0,254

$$\lg[\%N] = \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) -$$
$$- \left\{ \left(\frac{-81}{T} - 0,00709 \right) [\%Cr] + 0,000403 [\%Cr]^2 + \right.$$
$$+ \left(\frac{-43,5}{T} + 0,01898 \right) [\%Mn] - 0,000958 [\%Mn]^2 +$$
$$0,00617 [\%Ni] + 0,25 [\%C] + 0,025 [\%Si] \}.$$

(12)

Рівняння (12) було спрощено відносно [16] і відповідає хімічному складу сталі 10X14AГ15. Загальне рівняння, наведене в першоджерелі [16], було одержано шляхом регресійного аналізу даних, які є в науковій літературі та власних експериментальних даних авторів. Тобто автори одержали усереднену залежність.

Для визначення розбіжностей у значеннях розчинності, що одержані різними методами, провели розрахунок для температур 2000 і 2300 К, результати якого наведено у табл. 4, а температурні залежності розчинності азоту, розраховані різними методами, — на рис. 2.

Провели апроксимацію одержаних даних в інтервалі температур 1873...2300 К аналітичними залежностями, що відповідають графікам на рис. 2. Так, залежність 1 (рис. 2) має вигляд:

$$[N]_{10X14AГ15}^I = 1,65833e^{-0,000772768T};$$

залежність 2

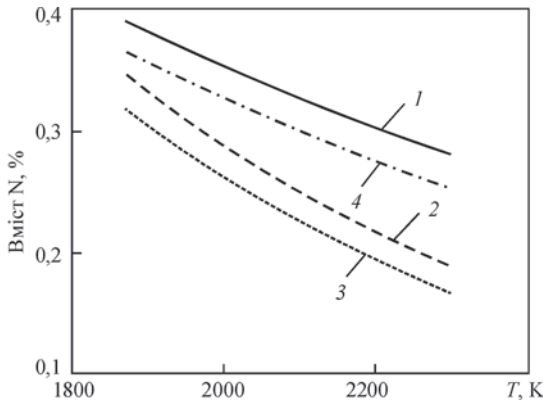


Рис. 2. Вплив температури на розрахункову розчинність азоту в сталі 10X14AГ15: 1 — метод Вагнера з урахуванням впливу температури за формулою (7); 2 — метод Чипмана–Корригана; 3 — розрахунок за формулами В.І. Лакомського [20]; 4 — за формулою (12) [16]

$$[N]_{10X14AГ15}^2 = 5,05034e^{-0,00143212T};$$

залежність 3

$$[N]_{10X14AГ15}^3 = 5,27609e^{-0,0015008T};$$

залежність 4

$$[N]_{10X14AГ15}^4 = 1,813e^{-0,000856172T}.$$

Як видно з рис. 2, використання методу Вагнера навіть з урахуванням температурного впливу (7) на параметри взаємодії дає явно завищені результати порівняно з іншими методами розрахунку. Розрахунків за даними Н. Wada і R.D. Pehlke, які були наведені в [16], дали дуже завищені результати. Зокрема при температурі 1873 К розчинність азоту в сталі 10X14AГ15 складала 0,78 %, а при 2300 К — 0,63 %. Тому усереднене значення розчинності (рис. 2, залежність 4) теж можна вважати завищеним. Окрім цього, у формулі (8) враховано вплив температури для параметрів взаємодії 1-го порядку тільки для мангану, хрому і молібдену, а в параметрах взаємодії 1-го і 2-го порядку всіх інших елементів не враховується вплив температури.

Аналіз одержаних результатів показав, що різниця між залежностями 2 і 3 (рис. 2) у температурному інтервалі 1873...2300 К знаходиться в межах 10...12 % і збільшення різниці до 12 % пов'язано, скоріш за все, з різними температурними залежностями параметрів взаємодії. Привабливим є те, що характер впливу температури, як впливає

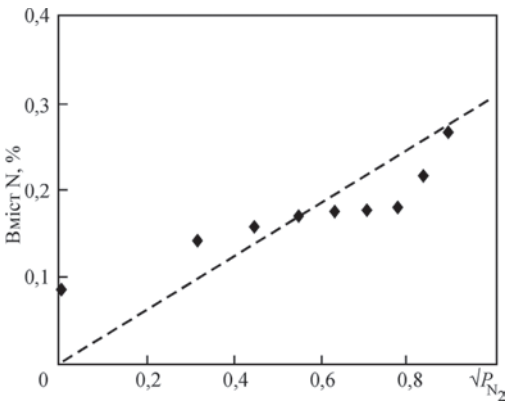


Рис. 3. Вплив тиску на вміст азоту в рідкій сталі 10X14AГ15 при левітаційній плавці

Таблиця 5. Вміст азоту [N] в рідкій сталі 10X14AG15 при різному парціальному тиску азоту P_{N_2} над розплавом

P_{N_2} , атм	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
[N], %	0,085	0,144	0,158	0,17	0,176	0,177	0,182	0,217	0,267	0,348	0,35

з рис. 2, для цих залежностей однаковий. Це дає можливість застосовувати для розрахунків з достатньою точністю як метод Чипмана–Корригана, так і В.І. Лакомського. Залежність 4 знаходиться ближче до 1 і за абсолютними величинами розчинності, і за характером впливу температури, але, оскільки метод Вагнера на сьогодні вважається найменш точним з відомих причин, слід віддавати перевагу методам Чипмана–Корригана і В.І. Лакомського. Хоча останню крапку у цьому питанні може поставити тільки статистика у вигляді розрахунку і паралельного експериментального визначення розчинності азоту в різних марках сталей при різних температурах.

Результати проведених експериментальних досліджень розчинності азоту в сталі 10X14AG15 в умовах левітаційної плавки при температурі 1923 К наведено у табл. 5 і на рис. 3.

Виходячи з того, що кількість азоту, який розчиняється в сталях, що не вміщують нітридоутворювальні легувальні елементи, визначається законом Сівертса, провели апроксимацію одержаних даних. Основні результати статистичної обробки наступні. Константа Сівертса для умов експерименту складає 0,307, а одержана залежність має вигляд:

$$[\%N] = 0,307 \sqrt{P_{N_2}}. \quad (13)$$

Коефіцієнт детермінації (R^2) має значення 0,959898, а середньоквадратичне відхилення складає 0,00216. Близькість коефіцієнта детермінації до 1 свідчить про те, що модель має високу значимість.

Нульова точка на рис. 3 і у табл. 5 відповідає вихідному металу. Вміст азоту 0,085 % наведено для характеристики вихідної сталі і певний вміст азоту при його нульовому парціальному тиску не має фізичного сенсу. Тому апроксимація експериментальних точок графіку проведена функцією, яка проходить через початок координат. Оскільки в умовах проведених експериментів відбувалося розплавлення і витримка розплаву в аргоні, то для малих наважок сталі за декілька хвилин підготовчого процесу дегазація відбувається швидко. Таким чином, кожний експеримент з азотом починався за його відсутності в розчиненому стані в розплавленій сталі. Слід зауважити, що за нульового вихідного вмісту азоту апроксимація результатів залежністю $y = ax$ (13) і $y = ax + b$ дає

практично однаковий результат з дещо меншим коефіцієнтом детермінації (0,851124), але і меншим середньоквадратичним відхиленням (0,00159463). Одержана залежність має вигляд:

$$[\%N] = 0,300 \sqrt{P_{N_2}} + 0,005. \quad (14)$$

Залежність (14) на графіку не наводиться, тому що вона практично співпадає з залежністю (13). Відхилення точок від апроксимуючої лінії можуть бути пов'язані зі складностями підтримання сталої температури невеликої краплі металу, яка швидко як нагрівається, так і охолоджується.

Відповідно до моделі (13) розчинність азоту в сталі 10X14AG15 при температурі 1873 К і його тиску 1 атм дорівнює 0,307 %. Таким чином, цілком виправдано можна оцінювати розчинність азоту в сталі 10X14AG15 за формулами В.І. Лакомського (див. табл. 4). Похибка розрахунку в цьому випадку знаходиться на рівні 5 %.

Висновки

1. На прикладі сталі 10X14AG15 показано, що при розробці технологій азотування краще визначати розчинність азоту в сталях за формулами В.І. Лакомського, оскільки вони більш точно враховують температурну залежність параметрів взаємодії. При відсутності деяких таких залежностей можна використовувати у формулах В.І. Лакомського приблизний розрахунок параметра взаємодії за формулою (7). Застосування методу Вагнера навіть з поправкою на температуру дає значно завищені результати.

2. Установлено, що розчинність азоту в сталі 10X14AG15 у рівноважних умовах при 1923 К при парціальному тиску азоту 1 атм складає 0,307 %.

3. Застосування температурних залежностей, одержаних В.І. Лакомським із співробітниками в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, дає найменшу розбіжність з експериментом у 5 % для сталі 10X14AG15.

4. Для одержання сталі 10X14AG15 з вмістом азоту 0,15...0,25 % при азотуванні розплаву з газової фази при температурі плавки 1923 К достатньо підтримувати парціальний тиск азоту в системі на рівні 0,3...0,7 атм.

Список літератури/References

1. Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M. (1989) *Hydrogen and nitrogen in metals during plasma melting*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].

2. Talha, Mohd, Behera, C.K., Sinha, O.P. (2013) A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng.: C*, 33(7), 3563–3575. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.06.002>
3. Kamali Hamidreza, Xie Haibo, Bi Hongyun et al. (2022) Void formation and crack propagation in a Cr–Mn–N metastable austenitic stainless steel during bending. *Advanced Eng. Materials*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adem.202200891>. <https://www.researchgate.net/publication/365583982>
4. Lefor, K., Walter, M., Weddeling, A. et al. (2015) Influence of the PM-processing route and nitrogen content on the properties of Ni-free austenitic stainless steel. *Theisen. Metallurgical and Materials Transact. A*, 46, 1154–1167. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2701-7>
5. Minha Park, Moon Seok Kang, Geon-Woo Park et al. (2019) The effects of recrystallization on strength and impact toughness of cold-worked high-Mn austenitic steels. *Metals*, 9, 948. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/met9090948>
6. Wei Wang, Wei Yan, Ke Yang et al. (2010) Temperature dependence of tensile behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels. *J. Materials Eng. and Perform.*, 19, 1214–1219. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11665-010-9603-7>
7. Syahwira Taqwa Triadi, Cherly Selindiana, Hermawan Judawisastra, Aditianto Ramelan (2022) Dynamic plastic deformation induced by repetitive hammering on Cr–Mn austenitic stainless steel. *Metalurgi*, 37(1), 7–14. DOI: <http://dx.doi.org/10.14203/metalurgi.v37i1.618>
8. Shypytsyn, S.Y., Kirchu, I.F., Stepanova, T.V., Kucherenko, P.M. (2019) Mechanical and functional properties of Cr–(Ni)–Mn–N austenitic high-strength and heat-resistant steels. *Metaloznavstvo ta Obrobka Materialiv*, 91(3), 23–29. DOI: <http://doi.org/10.15407/mom2019.03.023>
9. Risto Juhani Ilola, Hannu Eelis Hanninen, Kari Martti Ullakko (1996) Mechanical properties of austenitic high-nitrogen Cr–Ni and Cr–Mn steels at low temperatures. *ISIJ Inter.*, 36(7), 873–877. DOI: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.36.873>
10. Grigoryan, V.A., Stomakhin, A.Ya., Utochkin, Yu.I. et al. (2007) *Physico-chemical calculations of electric steel-making process*: Coll. of Problems with Solutions. Moscow, MISiS [in Russian].
11. Chipman J., Corrigan, D.A. (1965) Prediction of the solubility of nitrogen in molting steel. *Transact. AIME*, 233(7), 1249–1252.
12. Panchenko, A.N., Suslo, N.V. (2015) To problem of improvement of operational properties of 30Kh14G8Yu2L steel. *Teoriya i Praktika Metallurgii*, 3(6), 13–15 [in Russian].
13. Pitka Jyrki, Holappa Lauri, Jokilaakso Ari (2024) Nitrogen control in production of N-alloyed stainless steels in AOD converter: Application of sieverts law. *Metall. Transact. B*, 55, 524–536. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02974-3>
14. Kengo Kato, Hideki Ono (2023) Thermodynamic analysis on slag/metal reactions in steelmaking process using direct reduced iron and steel scraps. *ISIJINT*, 64(6), 398. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-398>
15. Kengo Kato, Hiroki Ito, Hideki Ono (2022) Interaction coefficients of Cu and Sn with Mn in molten iron at 1873 K. *ISIJ Inter.*, 62(12), 2599–2609. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-112>
16. Pitkala, J., Holappa, L., Jokilaakso, A. (2022) A study of the effect of alloying elements and temperature on nitrogen solubility in industrial stainless steelmaking. *Metallurgical and Materials Transact. B: Process Metallurgy and Materials Proc. Sci.*, 53(4), 2364–2376. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-022-02534-1>
17. GOST 12359–99 (ISO 4945–77): *Carbon, alloyed and high-alloyed steels. Methods for determination of nitrogen*. <https://dnaop.com/get/71394/>
18. http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=318
19. Zhouhua Jiang, Huabing Li, Zhaoping Chen et al. (2005) The nitrogen solubility in molten stainless steel. *Steel Research Inter.*, 76(10), 730–735. DOI: <http://doi.org/10.1002/srin.200506090>
20. Lakomsky, V.I., Lakomsky, V.V. (2012) *Nitrogen in liquid steels and slags*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
21. Shapovalov, V.O., Mogylatenko, V.G., Lyutyi, R.V., Kozin, R.V. (2023) Nitrogen absorption by 04Kh18N10 steel in plasma-arc melting under slag of CaO–Al₂O₃ system. *Suchasna Elektrometal.*, 3, 35–43. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.04.05>

NITROGEN DISSOLUTION IN AUSTENITIC STEEL 10Kh14AG15 AT LEVITATION MELTING

V.O. Shapovalov¹, V.G. Mogylatenko^{1,2}, R.V. Ljutyi², R.V. Kozin¹¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: shapovalov@paton.kiev.ua²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute».37 Prospect Beresteiskiy, 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: vmogilatenko@gmail.com

The paper presents a comparison of different methods of calculation of nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15. A comparison of Wagner, Chimpan, and Corrigan methods, calculations by V.I. Lakomsky with co-authors, analytical and experimental material of J. Pitkala with co-authors, etc, was made. Obtained calculation data of nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15 in the temperature range of 1873...2300 K showed the smallest discrepancy between Chimpan and Corrigan and V.I. Lakomsky methods and the smallest discrepancy of experimentally determined nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15 at 1923 K with the data derived by V.I. Lakomsky at PWI. At technological calculations for melting steel 10Kh14AG15 it is recommended to maintain the pressure of 0.3...0.7 atm in the system. 21 Ref., 5 Tabl., 3 Fig.

Keywords: nitrogen-containing steels, chromium-manganese steels, nitrogen, solubility calculation, nitrogen solubility

Отримано 22.03.2024

Отримано у переглянутому вигляді 17.07.2024

Прийнято 09.09.2024

ОТРИМАННЯ КОВАНІХ І КАТАНИХ ПРУТКІВ ДЛЯ ПІДШИПНИКІВ АВІАЦІЙНИХ ДВИГУНІВ ЗІ СТАЛІ В60-ШД

**С.Г. Кійко, І.М. Логозинський, О.Г. Федьков, О.В. Воробйова,
С.В. Давидченко, Ю.В. Роговська, А.П. Маренкова**

ПрАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь».
69008, м. Запоріжжя, Південне шосе, 81. E-mail: info@dss.com.ua

Визначено можливість виробництва нової марки сталі В60-ШД замість сталі ЕІ347-Ш методом виплавки: індукційна плавка (ІП) + електрошлаковий переплав (ЕШП) + вакуумно-дуговий переплав (ВДП). Проведено дослідження впливу технології виплавки за схемою ІП–ЕШП–ВДП та технології деформаційного переділу на якісні характеристики нової марки сталі. Бібліогр. 4, табл. 5, рис. 4.

Ключові слова: теплостійка сталь, виплавка, кування, прокатка, макроструктура, неметалеві включення, мікроструктура, карбідна неоднорідність

В Україні протягом багатьох років ПрАТ «Дніпроспецсталь» здійснює виробництво катаних та кованих прутків підшипникових, легованих і високолегованих марок сталей для різних галузей промисловості, у тому числі в авіабудуванні.

До якості матеріалів для спеціальних підшипників кочення для авіаційної промисловості пред'являються вимоги, які значно перевершують ті, що пред'являються до матеріалів, котрі застосовуються в інших галузях машинобудування. Підшипники, що працюють в умовах агресивних корозійних середовищ та екстремальних температурних навантажень (короткочасно при 500 °С), виготовляють із високолегованих корозійностійких і теплостійких інструментальних сталей.

В Україні для виготовлення теплостійких авіаційних підшипників використовують інструментальну сталь мартенситного класу марки 8Х4В9Ф2-Ш (ЕІ347-Ш), яка має високу міцність і достатню твердість (не нижче 56 HRC) при роботі в умовах до 500 °С. Однак через наявність великої кількості вольфраму, що утворює тугоплавкі карбіди, сталь ЕІ347-Ш має грубу карбідну евтектику.

За кордоном, незважаючи на різноманітність розроблених підшипникових сталей, з метою забезпечення високої зносостійкості та контактної витривалості для великогабаритних підшипників авіаційного призначення застосовують сталь М50, розроблену в США. Основна перевага якої це однорідність структури та відсутність великих карбідних включень, що позитивно впливає на експлуатаційні властивості підшипників.

Хімічний склад сталі М50 практично без зміни використовується як основа для розробки теплостійких підшипникових марок сталей і в інших країнах, зокрема у Франції — сталь 80DCV40.

Висока міцність і термостійкість сталі М50 роблять її ідеальною для підшипників авіацій-

них двигунів, газотурбінних приводів наземних енергетичних установок та в інших галузях відповідального призначення. Підвищений рівень механічних властивостей забезпечується високою якістю металу по газонасиченості (низьким вмістом азоту, кисню, водню), чистотою по забрудненості неметалевими включеннями, відсутністю шкідливих домішок, що забезпечується застосуванням у виробництві вакуумно-індукційної плавки і подальшого вакуумно-дугового переплаву.

Для вирішення завдання забезпечення сучасних вітчизняних авіаційних двигунів теплостійкою підшипниковою сталлю з високими властивостями замість сталі ЕІ347-Ш на ПрАТ «Дніпроспецсталь» було впровадженно у виробництво аналогу зарубіжної сталі М50, а саме теплостійкої молібденової сталі 80CrMoV42–16 (В60) [1–4].

Для забезпечення чистоти металу була обрана схема виробництва ІП+ЕШП+ВДП, яка дозволяє значно знизити вміст у сталі В60-ШД сірки, фосфору, кисню і азоту.

Структура інструментальних сталей, а з нею і службові властивості багато в чому визначаються технологією обробки тиском: поєднанням способів деформування, ступенями поодиноких обтискань, швидкостями, температурою та сумарним ступенем деформації. Переробку литих зливків ВДП на сортові прутки виконували за розробленою на заводі технологічною схемою, використовуючи маршрут, що включає кування зливків на першому етапі та прокатку сорту — на другому.

Структурно-технологічну схему виробництва прутків представлено на рис. 1.

Контроль якості сортового металу виконували за такими параметрами:

- макроструктура на протравлених, відпалених поперечних макротемплетах з оцінкою за ASTM А604;

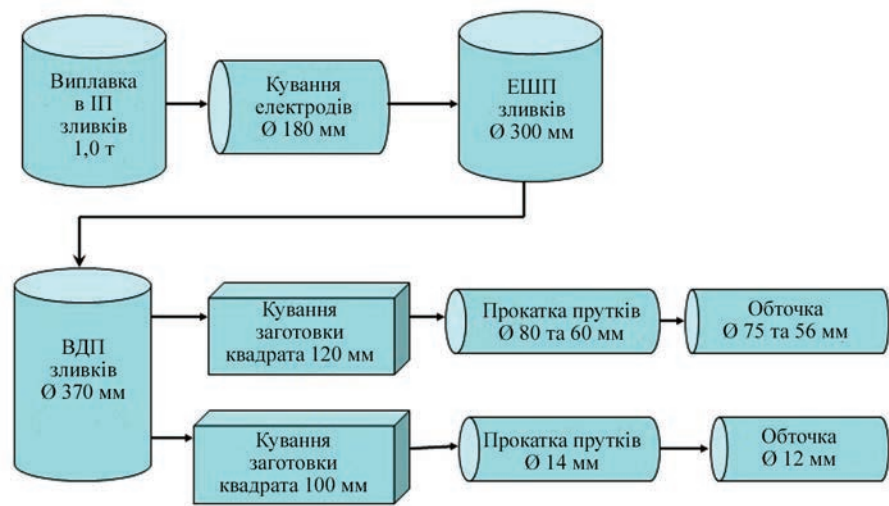


Рис. 1. Схема виробництва прутків сталі В60-ШД на ПрАТ «Дніпроспецсталь»

- мікроструктура та твердість за Брінеллем на поперечних шліфах відпаленого металу;
- розмір зерна на загартованих зразках з оцінкою за ASTM E112;
- забрудненість неметалевими включеннями за методом А ДСТУ ISO 4967:2017 на загартованих поздовжніх зразках;
- карбідна неоднорідність на поздовжніх і поперечних термооброблених (загартованих і відпущених) та поперечних відпалених зразках за шкалами ТУ 14-1-2244–2005 та ДСТУ ISO 5949;
- твердість за Роквеллом на зразках після загартування та подальшого відпускання.

Сталь марки В60-ШД для наступного ЕШП та ВДП виплавляли в ІП ємністю 8 т. Для виплавки сталі використовувалася власна спеціально виплавлена паспอร์ตна шихта.

Для легування та розкислення сталі при виплавці використовували чисті матеріали та феросплави — металеві марганець, хром, молібден, алюміній первинний чушковий, ферованадій та алюмінієвий порошок. Як модифікуючі добавки використовували ферробор, мішметал церієвої підгрупи, кальцій металевий.

Таблиця 1. Хімічний склад сталі В60-ШД

Марка сталі за ДСТУ ISO 683–17	Плавка за способом виплавлення	Масова частка хімічних елементів, %						
		C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Al
В60-ШД	ІП+ЕШП+ВДП	0,83	0,26	0,10	4,16	4,25	1,00	0,018
Вимоги протоколу постачання		0,80	0,20	н.б.	3,90	4,00	0,90	–
		0,85	0,35	0,30	4,30	4,50	1,10	–

Закінчення табл. 1

Марка сталі за ДСТУ ISO 683–17	Плавка за способом виплавлення	Масова частка хімічних елементів, %							
		P	S	Ni	W	Cu	Co	N	O
В60-ШД	ІП+ЕШП+ВДП	0,005	0,002	0,06	0,03	0,07	0,010	0,006	0,0015
Вимоги протоколу постачання		Не більше						–	–
		0,015	0,008	0,15	0,25	0,10	0,250	–	–



Рис. 2. Зливки ЕШП діаметром 300 мм зі сталі В60-ШД

Деформаційну переробку зливоків В60-ШД виконували в ковальському цеху на радіально-кувальній машині моделі SX-55 (РКМ-1000) фірми GFM (Австрія). Технологічні параметри радіального кування забезпечують високу деформованість зливоків, максимальну інтенсивність протяжки та високу якість отриманих прутків. При куванні на радіально-кувальній машині за рахунок одночасного обтискання зливка з чотирьох сторін в осередку деформації створюється сприятлива схема напруженого стану, що зменшує ймовірність виникнення або розвитку поверхневих дефектів.

Висока швидкість деформування зливка бойками викликає достатній деформаційний розігрів металу в ході обтиснення, що дозволяє здійснити процес кування з великим коефіцієнтом витяжки при ковці без додаткових проміжних підігрівів. За рахунок цього для поліпшення опрацювання внутрішніх шарів та зменшення карбідної неоднорідності зливки ВДП з максимальними одиничними обтисканнями прокували з одного нагріву (за один переділ) на квадратні заготовки стороною квадрата 125/120 мм для стана 550 і за два переділа на квадратні заготовки стороною квадрата 105/100 мм для стана 280.

Відомо, що руйнуванню карбідної фази сприяє зміцнена матриця, для отримання якої необхідно зменшити паузи між одиничними обтисканнями і мінімізувати статичне розміщення аустеніту. Такі умови забезпечуються прокаткою, так як вона проводиться за короткий проміжок часу і в певних проходах забезпечується максимальне зміцнення аустеніту, подальша деформація якого призводить до руйнування карбідів, їх переміщення вздовж лінії прокатки та зменшення карбідної неоднорідності. На другому етапі переділу ковані заготовки прокатали на сортові прутки на станах 550 і 280. Для отримання оптимальної структури ковані заготовки перед прокаткою також пройшли гомогенізуюче нагрівання шляхом додаткового одноразового проходження заготовок по печі.



Рис. 3. Зливки ВДП діаметром 370 мм зі сталі В60-ШД

Катані прутки після відпалу при 890 °С були обточені на кінцевий діаметр 75, 56 та 12 мм. Твердість відпаленого металу відповідала значенням: 170...184 *HB* — для прутків діаметром 75 мм; 180...184 *HB* — для прутків діаметром 56 мм; 187...180 *HB* — для прутків діаметром 14/12 мм; 229...211 *HB* — для прутків діаметром 12 мм, за вимоги протоколу постачання не більше 248 *HB*.

Прутки пройшли ультразвуковий контроль, внутрішніх дефектів не виявлено.

Макроструктуру сталі контролювали за методикою ASTM A604 на протравлених поперечних темплетях.

Результати контролю наведено у табл. 2. Регламентовані методикою дефекти, а саме: плямиста ліквация (чорні точки), білі плями, ліквацийний квадрат при оцінці за шкалами відповідають вимогам узгодженого протоколу постачання.

У макроструктурі проб відсутні сліди усадкової раковини, розшарування, підусадкова рихлість, пузири, шлакові включення, тріщини та пористість, видимі неозброєним оком.

Мікродослідження зразків проводили на мікроскопі OLYMPUS IX70.

Забрудненість неметалевими включеннями оцінювали на шести загартованих та відпущених зразках для кожного профілю за ДСТУ ISO 4967:2017, метод А. Результати контролю представлені в табл. 3. При дослідженні зразків встановили, що метал чистий щодо неметалевих

Таблиця 2. Результати контролю макроструктури

Діаметр прутків, мм	Номер зразка	Макроструктура за ASTM A604, клас			
		1	2	3	4
75	1	0	0	0	0
	2	0	0	0	0
56	1	0	0	0	0
	2	0	0	0	0
12	1	0	0	0	0
	2	0	0	0	0
Вимоги протоколу постачання		Не гірше фотоеталонів			
		A	A	A	A

Таблиця 3. Результати контролю забрудненості неметалевими включеннями

Діаметр прутків, мм	Тип включень, середній бал							
	A _{тон}	A _{тов}	B _{тон}	B _{тов}	C _{тон}	C _{тов}	D _{тон}	D _{тов}
75	0,5	0	1,0	0,5	0	0	1,0	1,0
56	0,5	0	1,0	0,5	0	0	1,0	0,5
12	0,5	0	1,0	0	0	0	0,5	0,5
Вимоги протоколу постачання	Не більше							
	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0
<i>Примітки.</i> A _{тон/тов} — сульфідні включення тонкої та товстої серій. B _{тон/тов} — оксидні включення тонкої та товстої серій. C _{тон/тов} — силікатні включення тонкої та товстої серій. D _{тон/тов} — глобулярні оксидні включення тонкої та товстої серій.								

включень. Основним видом включень є оксидні включення, та їх бал не перевищує допустимий за протоколом поставки.

Мікропористість у прутках діаметром 75, 56 та 12 мм відсутня.

Мікроструктура відпаленого металу на шліфах після травлення являє собою сферодизований дрібнозернистий перліт з рівномірно розподіленими карбідами.

Контроль величини зерна проводили на термічно оброблених (загартованих) зразках за шкалою ASTM E112. Структура металу дрібнозерниста, різнозернистість відсутня. Весь метал має зерно дев'ятого номера.

Оцінку карбідної неоднорідності проводили у поздовжньому та поперечному напрямках на двох термооброблених зразках за шкалами ТУ 14-1-2244–2005 (рис. 4) та ДСТУ ISO 5949 при збіль-

шеннях $\times 100 \dots 1000$. Результати оцінки карбідної неоднорідності представлені у табл. 4, 5.

Карбідна неоднорідність у зразках всіх профілерозмірів має вигляд рядковості допустимого балу. Залишки комірчастої структури виявлені у зразках перерізом 75 та 56 мм у поодиноких полях зору на всіх досліджуваних площах шліфів.

У всіх проконтрольованих прутках не виявлено залишків евтектик специфічної форми у вигляді так званих «риб'ячих скелетів» та «бджолиних гнізд», а також карбідів завдовжки або розміром понад 50 мкм, ланцюжків ниткоподібних карбідів по межах аустенітних зерен, які неприпустимі за протоколом поставки. Зрідка у зразках від прутків діаметром 75 та 56 мм зустрічаються поодинокі роздроблені карбіди та скупчення карбідів довжиною понад 75 мкм.

Твердість зразків, вирізаних із прутків усіх профілерозмірів, після загартування та подаль-

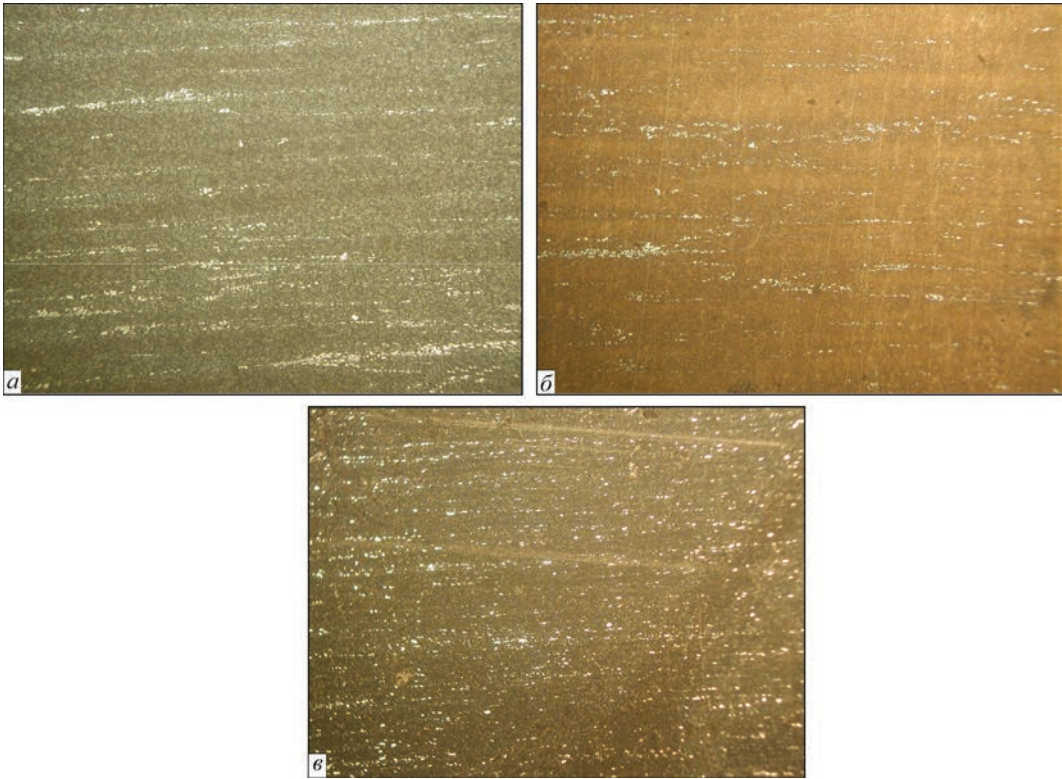


Рис. 4. Карбідна неоднорідність у зразках від прутків діаметрами: а — 75 ($\times 100$); б — 56 ($\times 100$); в — 12 мм ($\times 100$)

Таблиця 4. Результати контролю карбідної неоднорідності за шкалою ТУ 14-1-2244-2005

Діаметр прутків, мм	Номер зразка	Карбідна неоднорідність, бал	
		1/2R	Центр
75	1	3	3
	2	3	3
56	1	3	3
	2	3	3
12	1	1	1
	2	1	1
Вимоги протоколу постачання	Прутки до 80 мм	Не більше 3 бала	—
	Прутки до 20 мм	Не більше 3 бала	—

шого відпускання становить 62 HRC при нормі не менше 61 HRC.

Знеуглецьований шар на прутках у стані поставки відсутній.

Висновки

1. На ПрАТ «Дніпроспецсталь» розроблено наскрізну технологію виробництва теплостійкої інструментальної сталі В60-ШД, яка використовується для виготовлення підшипників сучасних авіаційних двигунів.

2. Реалізовано схему виплавки ПП–ЕШП–ВДП із забезпеченням вимог щодо вмісту неметалевих включень, газів та шкідливих домішок. Зливки ВДП відповідають вимогам під деформаційну переробку.

3. Технологія деформаційного переділу, що включає в себе кування злиwkів з подальшою прокаткою на сортові прутки, забезпечує необхідні показники якості макроструктури, твердості, мікроструктури (сферодезованого перліту, карбідної сітки, карбідної неоднорідності), розміру зерна.

Таблиця 5. Результати оцінки карбідної неоднорідності за шкалою ДСТУ ISO 5949

Діаметр прутків, мм	Номер зразка	Карбідна сітка, серія NA, номер еталона	Карбідна сітка, серія NH, номер еталона
75	1	0	1
	2	0	1
56	1	0	0
	2	1	0
12	1	0	0
	2	0	0
Вимоги протоколу постачання	Прутки до 80 мм	Не гірше еталонів	
		1	1

Список літератури

1. (2008) ДСТУ ISO 683–17: *Стали термообработанные, легированные и автоматные стали*. Ч. 17: Подшипниковые стали. Киев, Госпотребстандарт Украины.

2. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. (1980) *Структура и свойства подшипниковых сталей*. Москва, Металлургия.

3. Тюрин В.А., Лазоркин В.А., Поспелов И.А. и др. (1990) *Ковка на радиально-обжимных машинах*. Москва, Машиностроение.

4. Тумко О.М., Бринза В.В., Коровин О.В. и др. (1992) Улучшение качества деформированных заготовок из стали типа 8Х4В9Ф2-Ш. *Сталь*, **9**, 70–74.

References

1. (2008) DSTU ISO 683–17: *Heat-treated steels, alloy steels and free-cutting steels*. Pt 17: Ball and roller bearing steels. Kyiv, Gospotrestandart Ukrainy [in Russian].

2. Spektor, A.G., Zelbet, B.M., Kiselyova, S.A. (1980) *Structure and properties of ball and roller bearing steels*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

3. Tyurin, V.A., Lazorkin, V.A., Pospelov, I.A. et al. (1990) *Forging on radial-pressing machines*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].

4. Tumko, O.M., Brinza, V.V., Korovin, O.V. et al. (1992) Quality improvement of wrought billets from steel of 8Kh-4V9F2-Sh type. *Steel*, **9**, 70–74 [in Russian].

PRODUCING FORGED AND ROLLED RODS FOR AIRCRAFT ENGINE BEARINGS FROM V60-ShD STEEL

S.G. Kiyko, I.M. Logozyn'sky, O.G. Fedkov, O.V. Vorobiova, S.V. Davydchenko, Yu.V. Rohovska, A.P. Marenkova PJSC «Electrometallurgical plant «Dniprospecstal».

81 Pivdenne Highway, 69008, Zaporizhzhya, Ukraine. E-mail: info@dss.com.ua

The possibility of producing new steel grade V60-ShD instead of EI347-Sh steel by the following melting scheme: induction melting (IM) + electroslag remelting (ESR) + vacuum-arc remelting (VAR) was determined. Investigations of the influence of the technology of production by IM–ESR–VAR scheme and technology of deformational processing on the quality characteristics of the new steel grade were conducted. 4 Ref., 5 Tabl., 4 Fig.

Keywords: heat-resistant steel, production, forging, rolling, macrostructure, nonmetallic inclusions, microstructure, carbide heterogeneity

Отримано 01.07.2024

Отримано у переглянутому вигляді 07.08.2024

Прийнято 03.09.2024

СТРУКТУРА І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОВСТИХ КОНДЕНСАТІВ МОЛІБДЕНУ ТА ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Mo–ZrO₂

А.В. Демчишин¹, А.А. Демчишин^{1,2}, С.П. Егоров¹

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

03142, м. Київ, вул. Омеляна Прицака, 3. E-mail: demch@ipms.kiev.ua

²НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

03056, м. Київ, просп. Берестейський, 37. E-mail: ntuu.kpi@ukr.net

Досліджено структуру і механічні властивості товстих вакуумних конденсатів молібдену і дисперсно-зміцнених сплавів системи молібден–оксид цирконію завтовшки 0,8...1,2 мм, отриманих електронно-променевим випаровуванням обраних матеріалів з подальшою конденсацією їх парової фази на плоскі молібденові підкладки. Показано, що характер структури і рівень міцності конденсатів залежать від температури підкладки та об'ємної долі зміцнювальної фази для двофазних конденсатів. Бібліогр. 5, табл. 1, рис. 12.

Ключові слова: електронно-променева парофазна технологія, товстий вакуумний конденсат, молібден, система молібден–оксид цирконію, мікроструктура, твердість, міцність

Вступ. Процеси випаровування і конденсації у вакуумі привертають увагу дослідників з точки зору отримання товстих (до 1,0 мм і більше) конденсатів з метою створення матеріалів із заданою структурою і властивостями у вигляді покриттів, біметалевих та багатошарових композицій, напівфабрикатів і готових виробів. Розробка основ технології одержання таких матеріалів неможлива без установлення основних залежностей між їх структурою, властивостями і параметрами конденсації. У цій роботі в якості об'єкта дослідження обрані молібден і дисперсно-зміцнені сплави системи Mo–ZrO₂ оскільки вони, включаючи і оксид цирконію, мають такі позитивні властивості як висока температура плавлення, високий модуль пружності, корозійна стійкість в різних агресивних газових і рідких середовищах, висока зносостійкість. У зв'язку з цим у роботі проведені дослідження впливу дисперсної фази оксиду цирконію на структуру і механічні властивості молібдену.

Матеріали і методика експерименту. Конденсати молібдену та дисперсно-зміцнених конденсатів системи молібден–оксид цирконію завтовшки 0,8...1,2 мм у вигляді пластин розмірами 200×120×(0,8...1,2) мм зі змінним вмістом дисперсної фази для двофазних композицій по їх довжині були отримані шляхом одночасного електронно-променевого випаровування молібдену або молібдену та діоксиду цирконію з двох незалежних водоохолоджуваних мідних тиглів з подальшою конденсацією парової фази на молібденові підкладки. В якості вихідних матеріалів використовували зливки молібдену діаметром 69 мм і довжиною 160...200 мм, отримані елек-

тронно-променевим переплавом пресованих спечених штабиків молібдену марки МШ-6, а також пресовані з технічно чистого порошку ZrO₂ + 5 % CaO та спечені штабіки діаметром 49 мм і висотою 60 мм. Температура підкладки становила 1050, 1250 та 1350 °С, вибір яких було обумовлено метою отримати оптимальні механічні властивості та практично рівноважну структуру металеві матриці. Рівномірність нагріву підкладок досягали шляхом сканування електронного променя на їх поверхнях за заданою програмою за допомогою спеціального генераторного пристрою. Швидкість конденсації становила 5...7 мкм/хв для молібдену і 1,6...2,4 мкм/хв для оксиду цирконію. Величина вакууму складала (1,33·10⁻²)...(0,66·10⁻³) Па. На підкладки, щоб відділити від них конденсати, попередньо наносили тонкий підшар діоксиду цирконію. Кількість другої фази в композитах визначали хімічним методом.

Металографічне дослідження структури конденсатів проводили за допомогою оптичних мікроскопів МІМ-7 і МІМ-8. Форму і розміри частинок другої фази досліджували на електронному мікроскопі JEM-120 шляхом аналізу тонких фольг. Механічні властивості конденсатів на вигин проводили за триточковою схемою навантаження з базою 18 мм і із записом діаграми зусилля–стріла прогину при швидкості навантаження 1,67·10⁻³ с⁻¹. При дослідженнях на вигин використовували плоскі зразки 30×5×1 мм. Механічні властивості конденсатів на розтяг визначали шляхом розтягу плоских зразків з шириною робочої частини 3 мм і довжиною 10 мм. Відносна швидкість деформа-

А.В. Демчишин — <https://orcid.org/0000-0002-1572-9385>, А.А. Демчишин — <https://orcid.org/0000-0001-7754-0185>

Хімічний склад вихідного зливка молібдену, мас. %

Основа	Ni	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	C	O ₂	H ₂	N ₂
Mo	< 0,005	< 0,03	< 0,03	< 0,005	0,004	0,001	0,0004	0,005

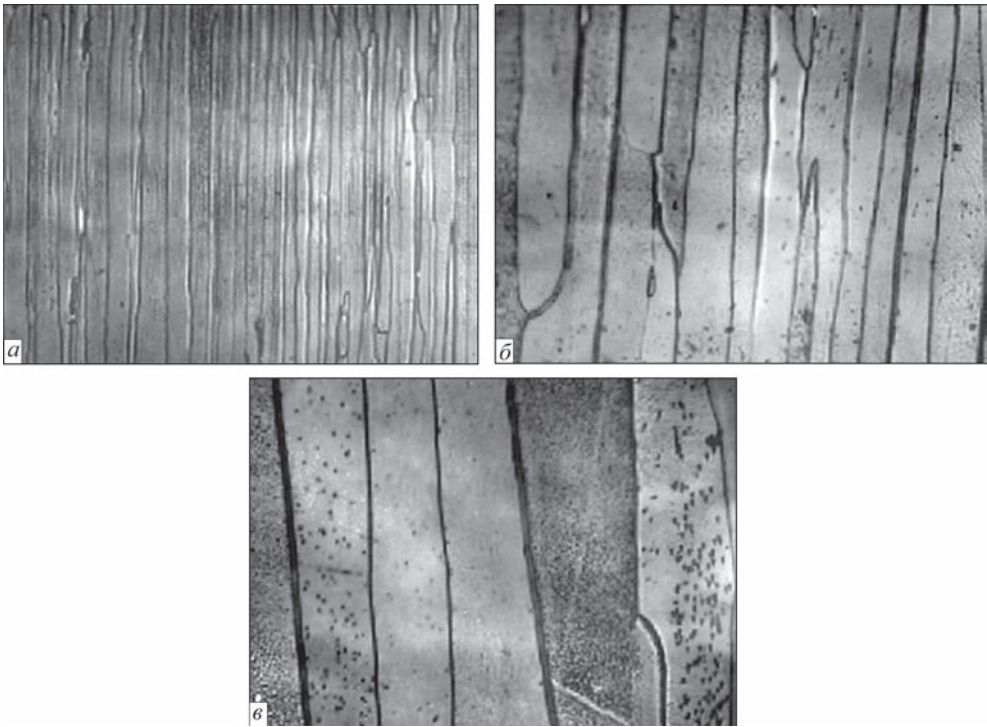


Рис. 1. Мікроструктура (×200) вакуумних конденсатів молібдену, отриманих при температурах підкладки: *a* — 1050; *б* — 1250; *в* — 1350 °С

ції становила $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Зразки для дослідження структури і властивостей виготовляли звичайними способами механічної або електроіскрової обробки з наступним шліфуванням та поліруванням. Фазовий склад конденсатів вивчали на електронографі ЕВР-1. Вимірювання мікротвердості проводили на шліфах поперечного перерізу конденсатів при навантаженні 50 г на приладі ПМТ-3. Твердість за Віккерсом вимірювали на приладі ХПО-250 при навантаженні 10 кг протягом 30 с.

Результати досліджень. Хімічний склад вихідного зливка молібдену після електронно-променевого переплаву наведено в таблиці.

Характерна мікроструктура вакуумних конденсатів молібдену, отриманих при температурі підкладки 1050, 1250 і 1350 °С, зображена на рис. 1. При всіх температурах кристаліти мають стовпчастий характер, які орієнтовані уздовж парового потоку та ширина яких збільшується з ростом температури підкладки (рис. 2).

Хімічний аналіз отриманих конденсатів показав деяке зниження кількості шкідливих домішок впровадження в порівнянні з вихідним матеріалом. Наприклад, вміст азоту зменшився з 0,005 до 0,003 %, вміст вуглецю — з 0,004 до 0,003 %. Вміст кисню не зменшився і становив 0,001 %.

Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що параметр кристалічної ґратки отриманих конденсатів не залежить від температури підкладки і дорівнює 0,3140 нм.

Щільність конденсатів молібдену зростає при підвищенні температури підкладки і при 1350 °С наближається до щільності масивного молібдену, яка складає 10,2 г/см³ (рис. 3).

Одним з критеріїв міцностних властивостей металу є твердість. Значення мікро- і макротвер-

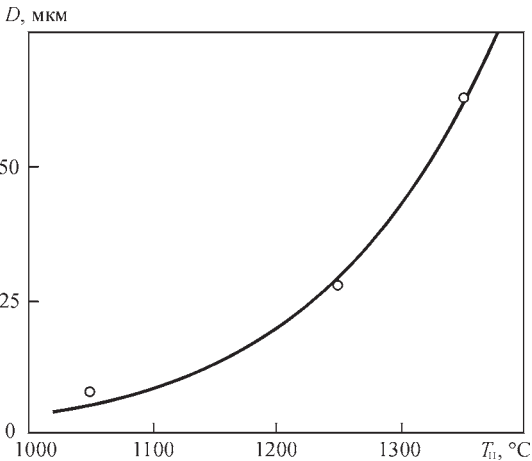


Рис. 2. Залежність ширини кристалітів конденсатів молібдену від температури підкладки

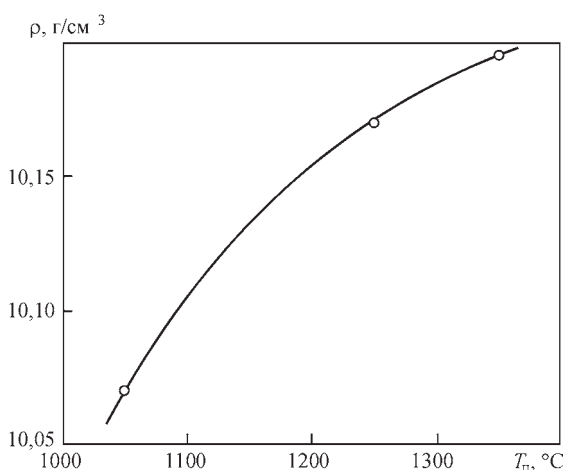


Рис. 3. Залежність щільності конденсатів молибдену від температури підкладки

дості отриманих конденсатів в залежності від температури підкладки представлено на рис. 4. Як видно з наведеного графіку, збільшення температури підкладки супроводжується зменшенням твердості конденсатів до значень твердості масивного молибдену.

Відпал конденсатів при температурі 1350 °C протягом 1 год показав, що мікротвердість молибденових конденсатів, сформованих при 1050 °C, дещо знизилась (з 2,2 до 2,0 кг/мм²), а твердість конденсатів, отриманих при температурі підкладки 1250 і 1350 °C, залишилась на попередньому рівні. Збільшення щільності і зниження твердості конденсатів з ростом температури підкладки пов'язано з формуванням більш рівноважної структури внаслідок росту дифузійної рухомості атомів молибдену на підкладці.

Механічні властивості молибдену є важливою характеристикою, оскільки ці дані застосовуються при виготовленні відповідальних деталей або у вигляді функціональних покриттів, які працюють в умовах високих температур і напружень та в

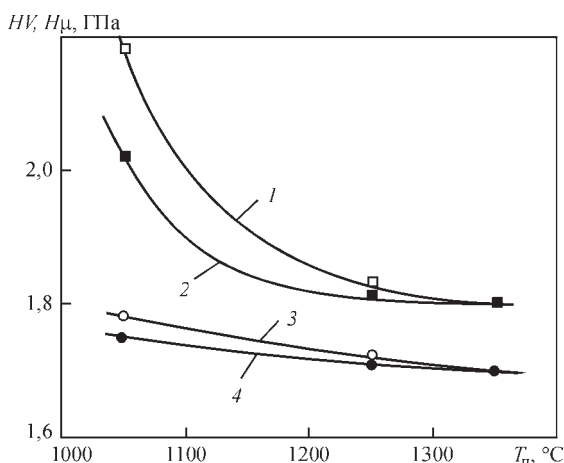


Рис. 4. Залежність мікротвердості (1, 2) і макротвердості (3, 4) конденсатів молибдену від температури підкладки в початковому стані (1, 3) і після відпалу (2, 4)

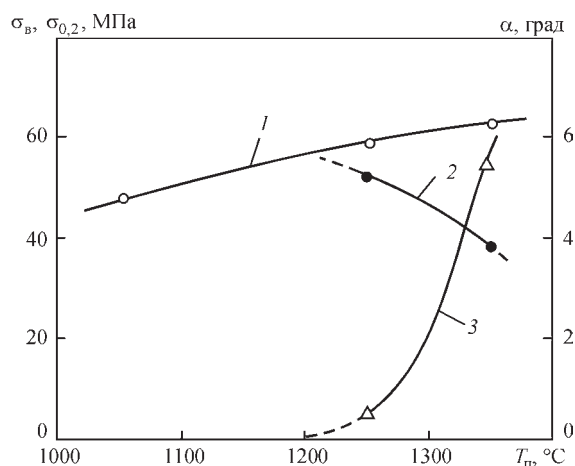


Рис. 5. Залежність границі міцності (1), границі плинності (2), кута вигину (3) конденсатів молибдену від температури підкладки

умовах агресивних середовищ. Границя міцності (σ_b), границя плинності ($\sigma_{0,2}$) і кут вигину (α) конденсатів молибдену в залежності від температури підкладки представлені на рис. 5. Наведені дані свідчать, що конденсати, отримані при температурі підкладки 1050 °C, руйнуються крихко.

Подальше збільшення температури підкладки веде до росту границі міцності, зниження границі плинності і деякому зростанню пластичності конденсатів. Зниження границі плинності супроводжується зростанням розміру зерна і узгоджується із співвідношенням Холла–Петча. Випробування зразків на розтяг свідчать, що границя міцності конденсатів також зростає з ростом температури підкладки від 250 до 320 МПа (рис. 6). Проте в усіх випадках зразки руйнувались крихко, подовження дорівнювало нулю.

Вплив оксидної фази ZrO_2 на структуру і механічні властивості конденсатів молибдену вивчали на зразках, отриманих при температурах підкладки 1250 і 1350 °C, оскільки конденсати молибдену,

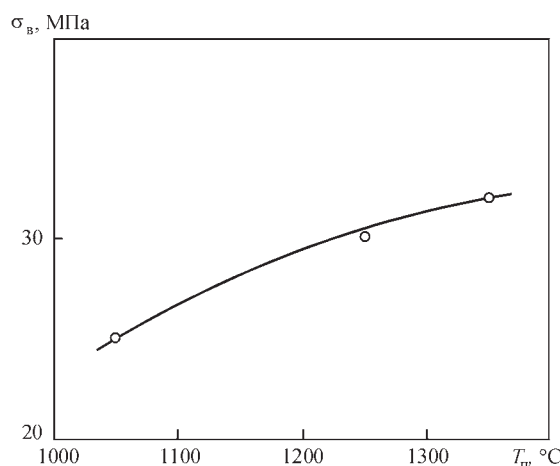


Рис. 6. Залежність границі міцності конденсатів молибдену від температури підкладки

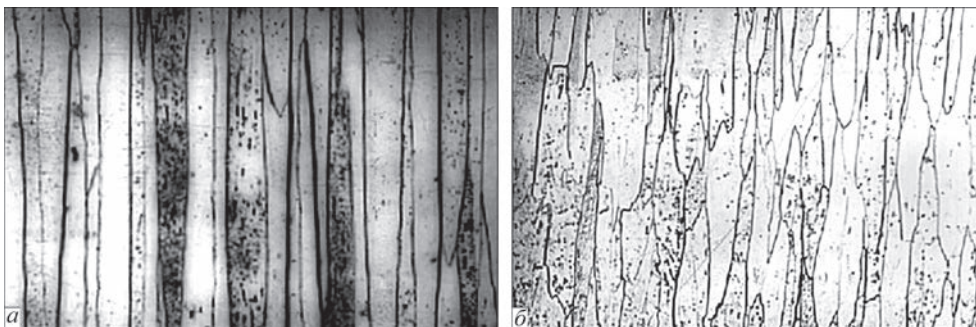


Рис. 7. Структура двофазних конденсатів Mo–ZrO₂, отриманих при температурі підкладки 1250 °C: *a* — 0,05 об. % ZrO₂; *б* — 0,14 об. % ZrO₂, ×200

сформовані при температурі підкладки 1050 °C, не показали оптимальних механічних властивостей.

Металографічне дослідження шліфів поперечних перерізів конденсатів Mo–ZrO₂ дозволило визначити вплив кількості зміцнюючої оксидної фази на характер мікроструктури двофазних конденсатів. На рис. 7, 8 показано структуру вакуумних конденсатів молібден–оксид цирконію із вмістом ZrO₂ від 0,05 до 0,14 об. % для конденсатів, отриманих при температурі підкладки 1250 °C (рис. 7), та від 0,1 до 0,75 об. % для конденсатів, сформованих при температурі підкладки 1350 °C (рис. 8).

Порівняння даних структур з мікроструктурою конденсатів чистого молібдену, отриманих при тих же температурах, свідчать, що введення в молібден двооксиду цирконію призводить до зменшення величини кристалітів матриці і руйнування стовпчастої структури.

Електронно-мікроскопічні дослідження на про- світ спеціально приготовлених фольг конденсатів

Mo–ZrO₂ свідчать, що дисперсні частинки другої фази мають округлу форму, а їх розмір збільшується зі зростанням кількості двооксиду цирконію (рис. 9). Наприклад, у конденсатах, отриманих при температурі підкладки 1350 °C і які містять 0,15 об. % ZrO₂, оксидні частинки мають середній розмір 40 нм, тоді як при вмісті 0,70 об. % ZrO₂ — 72 нм.

Проведені дослідження параметра кристалічної ґратки молібденової матриці в конденсатах Mo–ZrO₂ свідчать, що він не змінюється в залежності від кількості другої фази і складає 0,3140 нм, що співпадає з аналогічним параметром для однофазного молібденового конденсату. Цей факт підтверджує відсутність взаємодії оксидної фази з матрицею. При цьому слід відзначити, що на рентгенограмах двофазних конденсатів лінії фази ZrO₂ не виявлені в досліджуваному діапазоні концентрацій оксиду. Цей результат можна пояснити високим ступенем дисперсності частинок двооксиду цирконію.

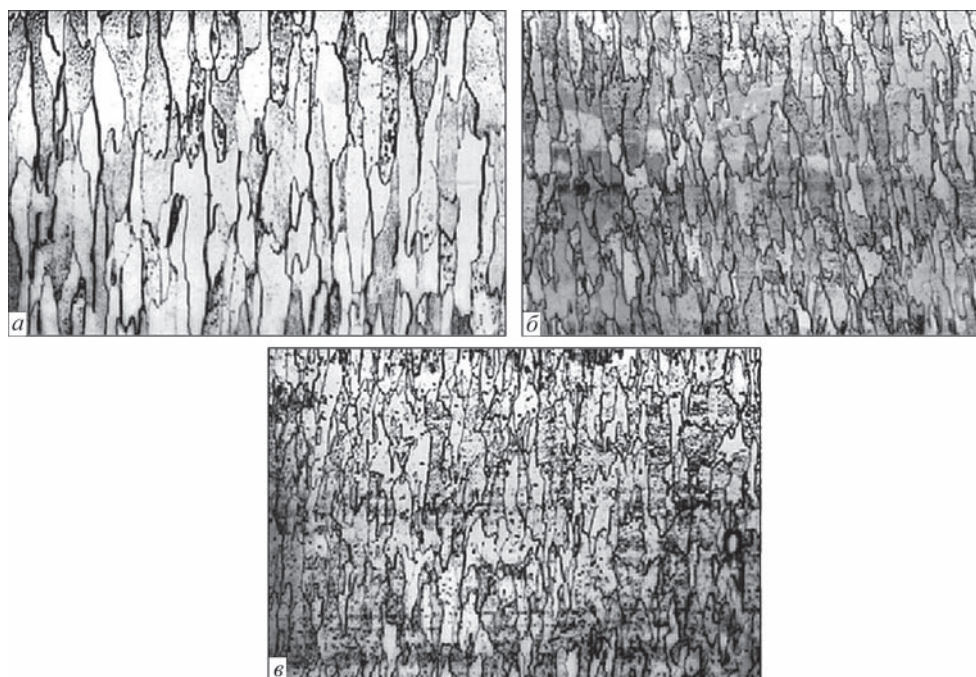


Рис. 8. Структура двофазних конденсатів Mo–ZrO₂, отриманих при температурі підкладки 1350 °C: *a* — 0,1 об. % ZrO₂; *б* — 0,4 об. % ZrO₂; *в* — 0,75 об. % ZrO₂, ×200

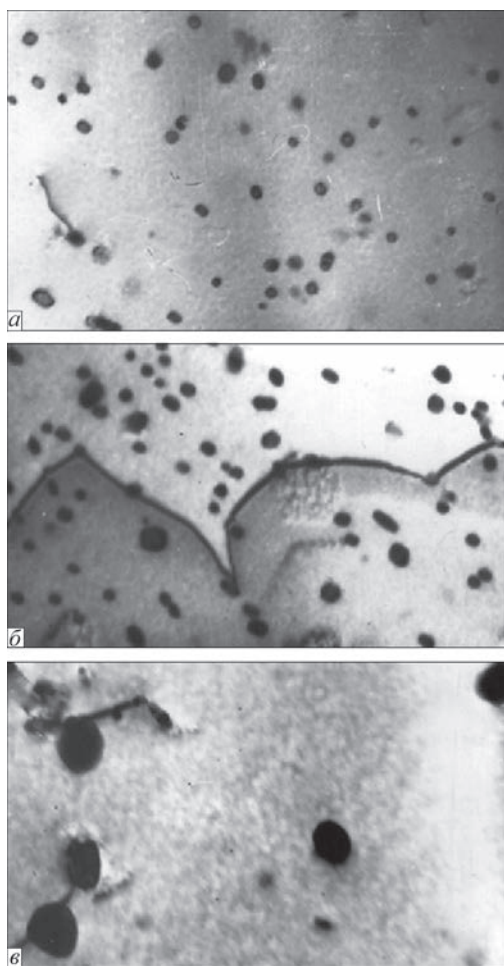


Рис. 9. Електронно-мікроскопічна структура конденсатів Mo-ZrO_2 , отриманих при температурі 1350°C : а — 0,35 об. % ZrO_2 , $\times 40000$; б — 0,55 об. % ZrO_2 , $\times 40000$; в — 0,70 об. % ZrO_2 , $\times 100000$

Твердість двофазних конденсатів у залежності від вмісту другої фази наведено на рис. 10. Як видно з приведених графіків, зі збільшенням кількості двооксиду цирконію твердість зростає.

Разом з тим, на концентраційних залежностях твердості спостерігаються аномальні мінімуми при вмісту оксиду 0,09...0,10 і 0,45...0,50 об. % для конденсатів, отриманих при температурі підкладки 1250 і 1350°C відповідно. Твердість двофазних конденсатів трохи знижується після вакуумного відпалу при 1300 і 1350°C протягом 1 год конденсатів, сформованих при температурі підкладки 1250 і 1350°C відповідно, що слід пов'язувати зі зменшенням внутрішніх напружень в конденсатах.

Механічні властивості на вигин двофазних конденсатів у залежності від вмісту оксиду наведені на рис. 11. Як свідчать отримані дані, невеликі кількості оксиду (до 0,03 об. %) для зразків, сформованих при температурі підкладки 1250°C , і до 0,20 об. % для зразків, отриманих при температурі підкладки 1350°C , спричиняють велике окрихчування конденсатів. Подальше збільшення вмісту другої фази

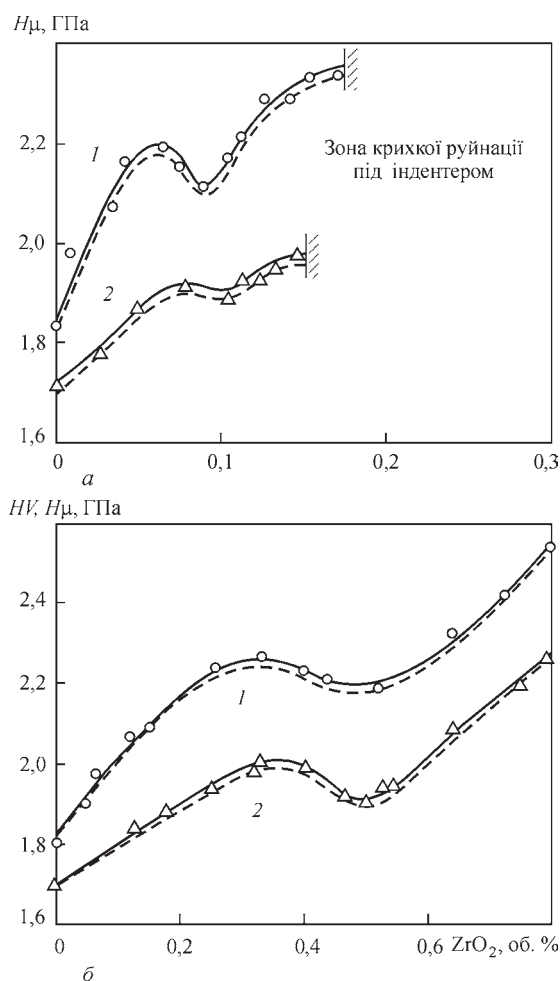


Рис. 10. Змінення мікротвердості (1) і макротвердості (2) в залежності від вмісту двооксиду цирконію в конденсатах Mo-ZrO_2 , отриманих при температурах підкладки, $^\circ\text{C}$: а — 1250 ; б — 1350 ; суцільна — початковий стан; пунктир — після відпалу

до 0,1 і до 0,5 об. % для конденсатів, отриманих при 1250 і 1350°C відповідно, призводить до зростання механічних властивостей, а далі границя міцності і кут вигину знову знижуються.

Результати випробувань на розтяг конденсатів Mo-ZrO_2 представлені на рис. 12. Слід відзначити, що характер змінення границі міцності двофазних конденсатів Mo-ZrO_2 , отриманий при дослідженнях на вигин і розтяг, ідентичний при однаковій кількості другої фази (0,10 і 0,45 об. % ZrO_2).

Для сформованих при температурі підкладки 1350°C конденсатів Mo-ZrO_2 в інтервалі вмісту оксиду 0,45...0,50 об. % видовження складало в середньому 5 %, проте при меншому і більшому вмісті ZrO_2 видовження практично дорівнювало нулю. Конденсати, отримані при температурі підкладки 1250°C , руйнувались крихко в усьому інтервалі вмісту оксиду цирконію.

Обговорення результатів. Дослідження в області пошуку складу і способів отримання матеріалів на основі молібдену, а також вивчення їх

властивостей продовжують бути актуальними і в теперішній час внаслідок подальшого розширення їх використання в різних галузях сучасної техніки у вигляді конструкційних матеріалів і в якості функціональних покриттів. Отримані в цій роботі відомості про структуру та властивості конденсатів молібдену товщиною 0,8...1,2 мм свідчать про формування за допомогою електронно-променевої парофазної металургії матеріалів, які мають характерну стовпчасту структуру, щільність якої і розмір кристалітів зростають з підвищенням температури підкладки, а твердість знижується, що пояснюється наявністю умов для формування більш рівноважної структури.

Підвищення міцності молібдену здійснювали шляхом введення в молібденову матрицю дисперсної фази оксиду цирконію, що дозволило зруйнувати стовпчасту структуру і зменшити величину кристалітів матриці. Це дало можливість вплинути на структурно-чутливі властивості конденсованих матеріалів і визначити межі легування молібденової матриці високодисперсними некогерентними частинками зміцнюючої фази з метою збереження мінімуму технологічної плас-

тичності. Отримані концентраційні залежності механічних властивостей характеризуються наявністю чітких максимумів значень твердості, границі міцності і пластичності (кута вигину). Наприклад, максимальні значення твердості сплаву Mo–ZrO₂ спостерігаються в діапазоні 0,07...0,08 об. % ZrO₂ при температурі підкладки 1250 °С і 0,37...0,38 об. % ZrO₂ при 1350 °С (рис. 10), а границі міцності при випробуванні на вигин і розтяг та кута вигину при 0,1 об. % ZrO₂ при температурі підкладки 1250 °С і 0,5 об. % ZrO₂ при 1350 °С (рис. 11, 12). Вигляд отриманих залежностей пояснюється характером взаємодії дислокацій в матриці з частинками зміцнюючої фази та домішок втілення з частинками другої фази. Отримані в [1] результати, які базуються на моделі Орована, свідчать про те, що зміцнення металевих матриць дисперсними частинками другої фази відбувається внаслідок зростання в них щільності дислокацій, зумовленої утворенням дислокаційних петель навколо частинок другої фази при русі лінійних недосконалостей в матриці під дією прикладеного зусилля. При цьому, як відмічається в [2], спостерігається відтиснен-

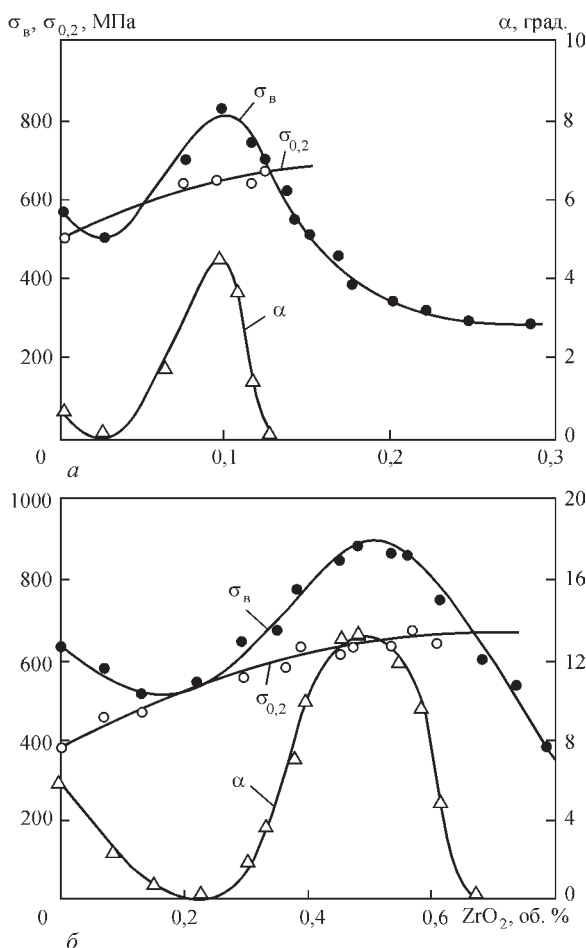


Рис. 11. Залежність границі міцності, границі плинності і кута вигину від вмісту оксиду конденсатів Mo–ZrO₂, отриманих при температурах підкладки, °С: а — 1250; б — 1350

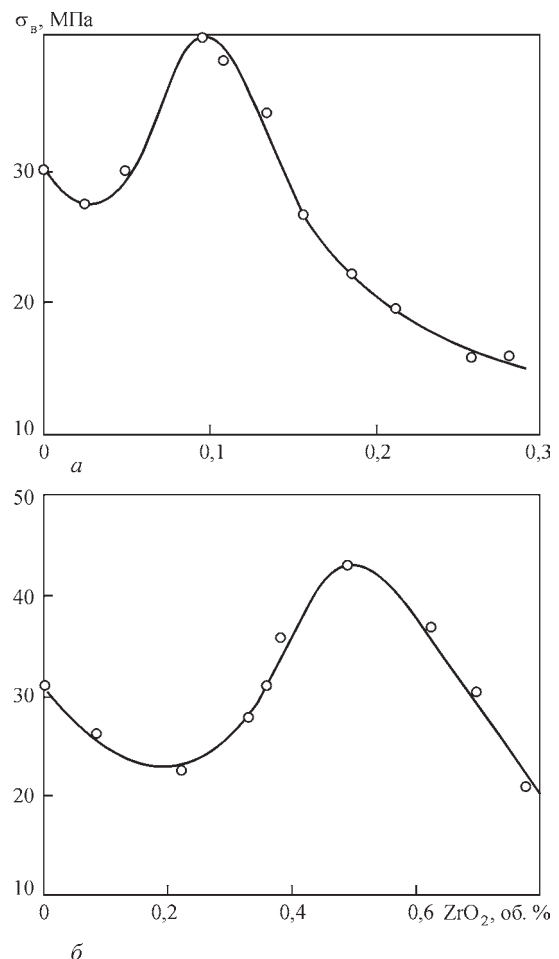


Рис. 12. Залежність границі міцності конденсатів Mo–ZrO₂ від кількості другої фази при температурі підкладки 1250 °С (а); 1350 °С (б)

ня домішок втілення від границь в об'єм матриці за рахунок виводу на границі зерен конкуруючої другої фази і подрібнення зерна, що призводить до збільшення протяжності границь зерен, зменшуючи таким чином питому концентрацію шкідливих домішок втілення. Збільшення в сплаві об'ємної долі частинок другої фази призводить до зменшення розміру зерна (D_3) і ефективної відстані між дислокаційними скупченнями навколо частинок зміцнюючої фази ($\lambda_{\text{эф}}$). Внаслідок цього в структурі двофазних конденсатів можуть бути отримані наступні стани: $D_3 > \lambda_{\text{эф}}$, $D_3 < \lambda_{\text{эф}}$ і $D_3 = \lambda_{\text{эф}}$. За умови, коли $D_3 = \lambda_{\text{эф}}$, на концентраційних залежностях твердість, міцність, кут вигину — кількість другої фази з'являються характерні максимуми значень механічних властивостей, що було відмічено раніше в [3–5]. Оптимальними параметрами формування конденсованих сплавів системи Mo–ZrO₂ із задовільними механічними властивостями, визначеними в цій роботі, є температура підкладки (1350 °C) та кількість зміцнюючої оксидної фази (0,5 об. %).

Висновки

1. Введення в молибден ZrO₂ призводить до зменшення величини кристалітів матриці і руйнування стовпчастої структури.

2. Збільшення температури підкладки і кількості другої фази в молибденовій матриці призводить до росту розмірів зміцнюючих частинок ZrO₂, впливаючи таким чином на структурно чутливі властивості конденсованих матеріалів.

3. Визначену оптимальну температуру підкладки та кількість зміцнюючої оксидної фази для отримання двофазних конденсатів із задовільними механічними властивостями.

4. Розглянуті максимуми механічних властивостей двофазних конденсатів молибден–оксид цирконію

функціонально пов'язані з розміром зерна матриці і ефективною відстанню між дислокаційними скупченнями навколо частинок зміцнюючої фази.

Список літератури

1. Демчишин А.В., Кулак Л.Д., Явор В.А. (2021) Структура і механічні властивості товстих металевих конденсатів, зміцнених дисперсними частинками різного типу. *J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 60(1), 112–127. DOI: 10.1007/s 11106-021-00232-2
2. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. (1975) *Физические основы прочности тугоплавких металлов*. Киев, Наукова думка.
3. Мовчан Б.А., Демчишин А.В., Бадиленко Г.Ф. (1978) Максимум пластичности, явления упрочнения и разупрочнения в двухфазных металлических материалах. *Проблемы прочности*, 2, 61–64.
4. Мовчан Б.А., Бадиленко Г.Ф., Демчишин А.В. (1980) Влияние второй фазы на структуру и механические свойства вакуумных конденсатов. *Металлофизика*, 2(1), 77–84.
5. Мовчан Б.А. (2008) Механические размерные эффекты двухфазных неорганических материалов. *Автоматическая сварка*, 11, 166–170.

References

1. Demchyshyn, A.V., Kulak, L.D., Yavor, V.A. (2021) Structure and mechanical properties of thick metal condensates strengthened with various dispersed particles. I. Structure and yield strength of dispersion-strengthened thick metal condensates. *J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 60(1), 112–127. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00221-5>
2. Trefilov, V.I., Milman, Yu.V., Firstov, S.A. (1975) *Physical basis of the strength of refractory metals*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
3. Movchan, B.A., Demchishyn, A.V., Badilenko, G.F. (1978) Ductility maximum and weakening and strengthening phenomena in two-phase metallic materials. *Strength Mater.*, 10(2), 187–190. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF015246374>
4. Movchan, B.A., Badilenko, G.F., Demchishyn, A.V. (1980) Influence of the second phase on the structure and mechanical properties of vacuum condensates. *Metallfizika*, 2(1), 77–84.
5. Movchan, B.A. (2008) Mechanical dimensional effects in two-phase inorganic materials. *The Paton Welding J.*, 11, 145–148.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THICK MOLYBDENUM CONDENSATES AND DISPERSION-STRENGTHENED ALLOYS OF Mo–ZrO₂ SYSTEM

A.V. Demchyshyn¹, A.A. Demchyshyn^{1,2}, S.P. Egorov¹

¹I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine.

3 Omelyan Pritsak str., 03680, Kyiv, Ukraine. E-mail: demch@ipms.kiev.ua

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

37 Prospect Beresteyskyi, 03056, Kyiv, Ukraine

The structure and mechanical properties of thick vacuum condensates of molybdenum and dispersion-strengthened alloys of the Mo–ZrO₂ system with a thickness of 0.8...1.2 mm produced by electron beam evaporation of chosen components with subsequent condensation of their vapor phase onto flat molybdenum substrates was investigated. It was shown that the structure features and the level of condensate strength depend on the substrate temperature and volumetric content of the strengthening phase for two-phased condensates. 5 Ref., 1 Tabl., 12 Fig.

Keywords: electron beam vapor phase technology, thick vacuum condensate, molybdenum, of Mo–ZrO₂ system, microstructure, hardness, strength

Отримано 04.12.2023

Отримано у переглянутому вигляді 12.03.2024

Прийнято 11.09.2024

ЕКСПЛУАТАЦІЯ КОНВЕРТЕРА ГАЗОКИСНЕВОГО РАФІНУВАННЯ В УМОВАХ НЕРИТМІЧНОГО ВИРОБНИЧОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ

С.Г. Кійко, І.М. Логозинський, А.Г. Федьков, А.В. Забелін, І.П. Залізняк

ПрАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь».
69008, м. Запоріжжя, Південне шосе, 81. E-mail: info@dss.com.ua

На ПрАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ» визначено та розроблено стратегію роботи заводу та електросталеплавильного цеху № 2 (ЕСПЦ-2) при неритмічному виробничому завантаженні. Відпрацьовано технологію циклічного виробництва сортаментних нержавіючих сталей у конвертері газокисневого рафінування. Бібліогр. 5, табл. 1, рис. 2.

Ключові слова: конвертер газокисневого рафінування, футерування, доломітові вогнетриви, нержавкі сталі

Історія розвитку конвертерного виробництва нержавіючої сталі ПрАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ» розпочалася 22 червня 1987 року урочистим пуском в експлуатацію агрегату аргонно-кисневого рафінування та виплавою в конвертері перших плавок нержавіючих сталей 40X13 та 08X18N10T. Пізніше, при освоєнні нового сортаменту нержавіючих сталей із заданими технологічними властивостями та рафінуванням металу не лише аргонном, а й азотом, виробничий процес і конвертер перейменували на газокисневе рафінування (ГКР).

На перших плавках стало зрозуміло, що проєктне футерування вимагає вдосконалення, що й було зроблено негайно. У продувних фурмах внутрішню нержавку трубу замінили на мідну; товщину футерівки конвертера збільшили з 690 до 920 мм; хромітоперіклазові вогнетриви у відповідальних зонах корпусу замінили на періклазошпінелідні марки та періклазографітові марки у фурменній зоні днища.

Стійкість проєктного футерування конвертера становила не більше 20 плавок і проведене удосконалення дозволило збільшити стійкість футерування більш ніж у 3 рази та збільшити тривалість кампаній виплавки до 58–74 плавок.

Перший період розвитку конвертерного виробництва в ЕСПЦ-2 — період освоєння магnezитового футерування тривав 15 років до 2002 року, до початку наступного періоду — періоду доломітового футерування.

Високі питомі витрати та витрати магnezитових вогнетривких матеріалів, освоєння нового сортаменту низьковуглецевих нержавіючих сталей, орієнтування на закордонний ринок збуту сортової металопродукції визначили необхідність переходу на доломітове футерування конвертера на підставі європейського досвіду [1].

Постійне вдосконалення періклазовапняного (доломітового) футерування конвертера, що

комплектно поставляється фірмою «Magnesita Refractories» (Німеччина), за рахунок зміни її конструкції, застосування диференційованої по товщині кладки і більш зносостійких вогнетривів у зонах максимального зносу [2], для зниження зносу футерівки [3], дозволили виплавляти в конвертері до 110 плавок (рис. 1).

Залучення з 2012 року альтернативних постачальників доломітових футерівок китайського виробництва (компанії FY CO Ltd, Yingkou Qinghua Group), освоєння та вдосконалення нового типу футерування конвертера, технологічного процесу та прийомів виробництва нержавіючих сталей різнопланових сортаментних груп забезпечили підвищення нормативного рівня [4].

У 2018 році технологічними заходами нормативна стійкість футерівки конвертера була встановлена в кількості 120 плавок. Проте, стабільних показників нормативної стійкості на кампаніях конвертера з низки об'єктивних та суб'єктивних причин не було.

Основні причини зупинки та виведення конвертера з експлуатації, як і раніше, були: випереджаючий локальний знос футерівки корпусу сторони «повалення» та/або «привідної» цапфи; знос футерівки фурменної зони днища [5].

Аналіз технологічних параметрів експлуатації конвертера за кампаніями дозволив визначити

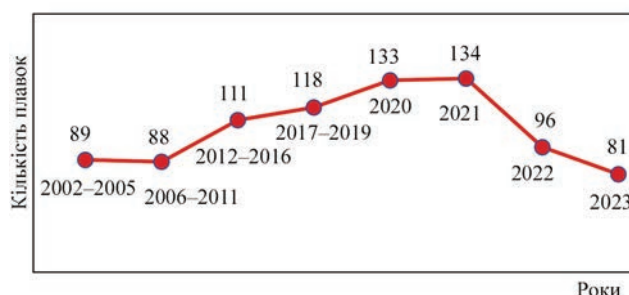


Рис. 1. Динаміка стійкості футерівки (кількість плавок) конвертера ГКР ЕСПЦ-2 за періодами з 2002 р. по 2024 р.

Характеристика кампаній виплавки сталей

Найменування параметрів	Фірми		
	«RHI Magnesita»	ТОВ «РЕФРАМАТ»	«RHI Magnesita»
Футерівка			
Дата експлуатації	19.10.2022 р.–07.02.2023 р.	17.02.2023 р.–14.04.2023 р.	12.05.2023 р.–12.10.2023 р.
Стійкість футерівки (за фактом), плавов	81	88	78
Тривалість кампанії, днів	114 (3,6 міс.)	57 (1,8 міс.)	156 (5 міс.)
Тривалість експлуатації, днів/%	33/29	25/44	22/14
Тривалість простою, днів/%	81/71	32/66	134/86
Кількість холодних простоїв	3	2	5
Завантаженість конвертера, плавов/доба	0,7	1,3	0,5



Рис. 2. Вид футерівки фурменної зони відпрацьованого днища кампанії 480 ТОВ «РЕФРАМАТ». Стійкість футерівки 88 плавов

низку наступних факторів, що впливають на знос локальних зон футерування конвертера:

- кількість добавок в конвертер металовідходів для коригування ваги плавки (ерозійне/механічне зношування футерівки сторони «повалення»);
- якість випалу вапна — «недопал» (зниження основності шлаку, додатковий розігрів металу та шлаку, підвищена витрата феросиліцію ФС65, хімічне зношування футерівки);
- присадка феросиліція ФС65 (від 1,5 до 3,5 т) з бункера (хімічне та ерозійне/механічне зношування футерівки сторони «привідної» цапфи);
- застосування у футеруванні фурменної зони днища вогнетривів периклазовуглецевого складу (сколювання фурменних блоків при тривалих міжплавкових простоях).

Зміна виявлених факторів при комплексному виконанні розроблених і впроваджених технологічних заходів у діючих виробничих умовах ЕСПЦ-2 забезпечили у 2020 та 2021 роках:

- стабільне та 100 % виконання показників нормативної стійкості футерування конвертера ГКР;

- підвищення середньої стійкості футерівки конвертера на 12 % (від 119 плавов до 134 плавов) та збільшення тривалості кампанії виплавки нержавіжних сталей від 124 плавов (мінімум) до 145 плавов (максимум);

- зниження питомої витрати вогнетривких матеріалів на 5,6 кг/т.

З особливостей експлуатації конвертера відзначено випалку нержавіжних сталей окремими серіями плавов/циклами в міру надходження замовлень на поставку сортової металопродукції, накопичення шихтових матеріалів, феросплавів. У ці періоди конвертер зупиняли на холодні простой з відключенням подачі електроенергії, що збільшувало загальну тривалість кампаній виплавки. Характеристика кампаній представлена у таблиці.

Для порівняння: тривалість кампаній виплавки при стабільному завантаженні виробництва у 2015–2016 рр. становила 25–26 днів, при підвищенні стійкості футерівки у 2017–2021 рр. — 28–29 днів.

Умови циклічної експлуатації конвертера з тривалими простоями позначалися на стані вогнетривкої футерівки агрегату: при збільшенні кількості «холодних» зупинок конвертера на футерівці корпусу відзначалося обсіпання («лущення») гарнісажного шару; стан футерування днища характеризувався сколами доломітової цегли, локальним руйнуванням цегляної кладки (рис. 2).

Зношування доломітової футерівки конвертера ГКР «лущенням» гарнісажного шару і сколами цегли в умовах неритмічної експлуатації сприяло зниженню стійкості футерівки до 78–88 плавов.

Висновки

В умовах неритмічного виробничого завантаження, тривалості кампаній виплавки від двох до п'яти місяців, з тривалими перервами виробництва та багаторазовими зупинками на холодні простой, зниження стійкості доломітової футерівки кон-

вертера ГКР ЕСПЦ-2 становило від 28 до 39 %; показано, що якість вогнетривких матеріалів, що застосовуються у футерівці та відпрацьована технологія виплавки сортаментних нержавіючих сталей, забезпечують можливість досягнення стійкості футерівки конвертера ГКР на рівні 80 плавов.

Список літератури

1. Барков Е.Н., Логозинский И.Н., Сальников А.С. и др. (2005) Применение доломитовых изделий для футеровки конвертера газокислородного рафинирования при выплавке коррозионностойких нержавеющей сталей на заводе «Днепропетросталь». *Новые огнеупоры*, **11**, 76–78.
2. Старшиков Р.В., Кузьменко А.Ю., Булат В.А. и др. (2012). Повышение технико-экономических показателей эксплуатации конвертера газокислородного рафинирования. *Сталь*, **9**.
3. Корниевский В.Н., Логозинский И.Н., Сальников А.С. и др. (2013) Применение высокомагнезильного флюса в конвертере ГКР. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, **6**, 22–24.
4. (2019) Эксплуатация конвертера газокислородного рафинирования в производственных условиях ЧАО «ДНЕПРОСПЕЦСТАЛЬ»: Сб. тр. 4-й Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов ООО «МЕТІВЕСТ ХОЛДІНГ», 2019 г., г. Запорожье.
5. Федьков А.Г., Максис Н.Ю., Гараба М.С. та ін. (2021) Вдосконалення технології експлуатації конвертера ГКР

у виробничих умовах ЕСПЦ № 2 ПРАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ»: Тез. доп. Міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», 2021 р., м. Харків, сс. 9–11. Харків, Діса плюс.

References

1. Barkov, E.M., Logozytsky, S.N., Salnikov, A.S. et al. (2005) Utilisation of dolomite products for lining of converter of gas-oxygen refining in melting of corrosion-resistant stainless steels at Dnipropetsstal plant. *Novye Ogneupory*, **11**, 76–78 [in Russian].
2. Starshykov, R.V., Kuzmenko, A.Yu., Bulat, V.A. et al. (2012) Improvement of technical and economic indices of operation of gas-oxygen refining converter. *Stal*, **9** [in Russian].
3. Kornievsky, V.M., Logozytsky, I.M., Salnikov, A.S. et al. (2013) Utilisation of high-manganese flux in converter. *Metallur. i Gornorudnaya Promyshlennost*, **6**, 22–24 [in Russian].
4. (2019) Operation of gas-oxygen refining converter under service conditions of PJSC Dnipropetsstal. In: *Proc. of 4th Int. Conf. on Refractory Material Specialists and Metallurgists of LLC "Metinvest Holding"*. Zaporizhzhya [in Russian].
5. Fedkov, A.G., Maksis, N.Yu., Garaba, M.S. et al. (2021) Improvement of operation technology of gas-oxygen refining converter under service conditions of ESPC No. 2, PJSC Dnipropetsstal. In: *Abstr. of Pap. of Int. Sci.-Tekhn. Conf. on Technology of Refractory Materials Utilisation and Technical Ceramics in Industry*. Kharkiv, DICA plus [in Ukrainian].

OPERATION OF GAS-OXYGEN REFINING CONVERTER UNDER THE CONDITIONS OF IRREGULAR PRODUCTION

S.G. Kiyko, I.M. Logozytsky, O.G. Fedkov, A.V. Zabelin, I.P. Zaliznyak
PJSC «Electrometallurgical plant «Dnipropetsstal».

81 Pivdenne Highway, 69008, Zaporizhzhzha, Ukraine. E-mail: info@dss.com.ua

PJSC «DNIPROSPETSSTAL» defined and developed the strategy of operation of the plant and steel-melting shop No. 2 (ESPTs-2) under the conditions of irregular production load. Technology of cyclic production of sectional stainless steels in gas-oxygen refining converter has been optimized. 5 Ref., 1 Tabl., 2 Fig.

Keywords: gas-oxygen refining converter; lining, dolomite refractories, stainless steels

Отримано 18.06.2024

Отримано у переглянутому вигляді 16.07.2024

Прийнято 16.09.2024

ЕФЕКТИВНЕ ЗВАРЮВАННЯ TIG БЕЗ ЗУСИЛЬ

Зварювання TIG — це справжнє мистецтво і вершина майстерності у справі з'єднання елементів. Назва Artis походить від латинського слова arte — мистецтво, і Fronius Artis цілком гідний такого імені.



Позаяк зварні шви мають відповідати найвищим стандартам за виглядом та якістю, до ваших послуг зручний, легкий та компактний апарат із повсякчас стабільною зварювальною дугою. У лінійках потужності від 170 до 210 А постійного струму пристрої Artis надають цілий спектр функцій, якими зазвичай оснащено лише великі професійні апарати TIG.

Стабільну зварювальну дугу Artis можна ске-рувати так точно, як художник виводить контури пензлем, і в результаті виходять бездоганні шви TIG.

XXII МІЖНАРОДНИЙ ПРОМИСЛОВИЙ ФОРУМ

28–30 травня 2024 р. на території Міжнародного виставкового центру під егідою XXII Міжнародного промислового форуму — найбільшого в Україні щорічного заходу з машинобудування — відбулися в єдиному форматі Міжнародні спеціалізовані виставки: Металообробка; УкрЗварювання; УкрВторТех; УкрЛитво; Гідравліка. Пневматика; Підшипники; Автоматизація і робототехніка; Підйомно-транспортне, складське обладнання; Зразки, стандарти, еталони, прилади; Безпека виробництва; VII Міжнародна спеціалізована виставка ADDIT EXPO 3D.



Стенд інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона, директор інституту акад. Ігор Кривцун (в центрі) з співробітниками

Аудиторія тих, що цікавиться виставками, — це вузькопрофільні фахівці в галузях машинобудування, металообробки, оборонної промисловості, будівельної, автомобільної та електронної індустрії, створення прототипів, медицини та протезування, легкої промисловості та сфери реклами. Цього року Міжнародний промисловий форум відновив свій статус наймасштабнішої події країни і вразив відвідувачів кількістю та технологічністю представленого обладнання. Підприємства продовжують розвиватись попри складні умови, не зупиняючи нові перспективні проекти. Ключовою особливістю стала вражаюча кількість українських виробників з інноваційними розробками металообробних верстатів, твердосплавного інструменту, станків плазмової різки, зварювального обладнання, установок з нанесення покриттів, високоякісних вимірювачів, лабораторного обладнання, гідравлічних і пневматичних компонентів, компресорів, кранового устаткування та автоматизованих систем. Виставку відвідали представники різних галузей з конкретними завданнями та амбітними проектами. Це створило сприятливу атмосферу для обміну досвідом. Компанії отримали зворотний зв'язок з замовниками, що допомагає вдосконалювати товари та послуги і задовольняти потреби партнерів.

Загальна площа, на якій розмістились п'ять виставкових заходів — 21000 м², у виставках взяли участь 347 компаній з восьми країн світу (Китай, Литва, Туреччина, Нідерланди, Німеччина, Польща, Румунія, Україна). Виставки відвідали понад 7258 осіб. У рамках форуму відбулися численні презентації, семінари, круглі столи та дискусії, що охоплювали актуальні питання, які постали перед учасниками ринку.

Продукцію українських виробників на форумі у роботі виставки УкрЗварювання взяли участь такі відомі фірми як Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, ПАО «ПлазмаТек», ТОВ «ДНІПРОМЕТИЗ ТАС», ТОВ «СУМИ-ЕЛЕКТРОД», ТОВ «ТМ.ВЕЛТЕК», ТОВ «ПАТОН ІНТЕРНЕТІОНЛ», ТОВ «ФРОНІУС УКРАЇНА», ПП ТОВ «Бінцель Україна ГмбХ», ТОВ «ТРИАДА-ЗВАРКА», ТОВ НВФ «Ультракон», ТОВ НВФ «ДІАГНОСТИЧНІ ПРИЛАДИ» та ін.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона традиційно взяв участь у роботі виставки та презентував наступні розробки: комплекс обладнання для проведення електронно-променевого зварювання в умовах космосу, обладнання для пресового зварювання труб магнітокерованою дугою, обладнання та технологію 3D друку металевих виробів із порошкових матеріалів, а також зразки зварних з'єднань з алюмінієвих і титанових сплавів отримані в умовах високого вакууму.

Дякуємо ЗСУ! Завдяки незламності та мужності наших захисників ми маємо змогу працювати і проводити наші виставки! Наступна виставка відбудеться 27–29 травня 2025 р.

За матеріалами пост-релізу ТОВ «МВЦ»
<https://www.iec-expo.com.ua>