

В. Лакомський

ПРІОРИТЕТ – ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Внесок Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона
в теорію металургійних процесів

Упродовж уже багатьох років після ознайомлення з черговим щорічним звітом Відділення фізико-технічних проблем матеріалознавства Національної академії наук України створюється враження, що наукова тематика Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона складається тільки з технологічних (прикладних) тем, а теоретичні (фундаментальні) дослідження, які повинен проводити кожен академічний інститут, згідно із Статутом НАН України, у його діяльності не передбачено. Проте насправді це не так. На прикладі робіт, котрі належать до загальної теорії пірометалургійних процесів, зокрема, проблеми газів у рідких металах, розглянемо стан фундаментальних досліджень, які проводять в Інституті електрозварювання.

Теоретичні розроблення щодо проблеми газів у металах Інститут розпочав ще в 1956 році, коли член-кореспондент Арсеній Мартинович Макара, який під час війни спеціалізувався на зварюванні корпусів танків Т-34, почав досліджувати роль водню у виникненні пришовних тріщин у зварних з'єднаннях броньових і гартованих сталей. За часи війни тріщини в пришовній зоні були чи не найчастішою вадою зварних швів. Тоді цю проблему було розв'язано шляхом простої заміни феритного зварного дроту на аустенітний, оскільки на той час було не до досліджень — фронту потрібні були бойові машини.

Англійський учений, співробітник Британського інституту зварювання Д. Гопкінс (J. Hopkins) з цього приводу висловив думку, що тріщини в пришовній зоні зварного шва гартованих сталей виникають через водень, який із металу шва дифундує в пришовну зону гартованого металу і здебільшого в місцях неметалевих включень молізується, створюючи мікрозони високого тиску цього газу, що й призводить до порушення щільності металу в мікромасштабі. Таким чином, у своїй робочій гіпотезі Д. Гопкінс основну причину виникнення тріщин пов'язав із воднем.

Розпочинаючи своє дослідження, А.М. Макара вирішив перевірити цю гіпотезу, і тому

© ЛАКОМСЬКИЙ Віктор Йосипович. Член-кореспондент НАН України. Головний науковий співробітник Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона (Київ). 2010.

директор Інституту Б.Є. Патон запросив у листопаді 1956 року мене, як учня професора В.І. Явойського — одного з відомих учених Радянського союзу, який уперше звернув увагу фахівців зі сталеваріння на проблему газів у металах, для організації досліджень із аналізу металів на вміст розчинених у них газових домішок. Тоді я і А.М. Макара розробили такі методи, які допомогли безпосередньо визначати вміст водню не тільки в металі зварного з'єднання взагалі, а й проаналізувати метал пришовної зони, товщина якої на наших зразках була 1–2 мм. Це було зроблено вперше у світовій практиці аналізу металів на вміст у них водню — газу з дуже високою швидкістю дифузії у твердих сталях.

Досліджуючи наявність водню в металі пришовної зони швів, виконаних феритними і аустенітними електродами, ми показали, що зі шва, виконаного аустенітними електродами, у пришовну зону потрапляє набагато більше водню, ніж із феритного шва, а тріщини при цьому не утворюються. Далі були заплановані й виконані знову ж таки вперше у світі оригінальні як за схемою, так і за апаратним оформленням експерименти, які переконливо довели, що тріщини в пришовній зоні — це наслідок механічних напружень якраз у металі пришовної зони під час її охолодження в процесі зварювання, а водень, молізуючись у мікротріщинах пришовної зони, лише завершує руйнування металу. Результати дослідження були опубліковані в часописі «Автоматическая сварка». Цей журнал перекладали у Великобританії, завдяки чому він був доступний англomовному читачеві. Зауважимо, що тоді в Інститут приїздили вчені з лєнінградської та уральської наукових шкіл зварників для ознайомлення з нашими роботами. Ми отримали схвальні відгуки від багатьох науковців, промовчали лише англійці.

Невдовзі Б.Є. Патон доручив мені дослідити взаємодію металів із газовою атмосферою електричної дуги. З того часу й почалися систематичні дослідження головної проблеми в теорії електродугового зварювання — проблеми газів у металах зварних з'єднань.

Не треба доводити надзвичайну складність цієї проблеми. До того часу ніхто у світі не думав над її розв'язанням. Були лише окремі праці, у яких детально проаналізовано наслідки взаємодії зварюваного металу з газами, але не вивчено процесів їхньої взаємодії, не розкрито її суті. Я розумів важливість цього доручення й усвідомлював свою відповідальність за становлення на сучасному рівні тоді ще молодого напряму в пірометалургії — науки про гази в рідких металах. Було складено план робіт із розв'язання проблеми у фундаментальному, а не прикладному аспекті. Спочатку було заплановано отримати за допомогою детальних лабораторних досліджень термодинамічні дані систем «рідкий метал — газ», зокрема для тих металів, на базі яких створені сучасні конструкційні сплави (сталі): залізо, нікель, алюміній, титан, цирконій, мідь та інші менш поширені в сучасній промисловості метали. Після отримання термодинамічних даних необхідно було перейти до другого етапу досліджень — вивчення механізмів взаємодії газів у плазмовому стані з рідкими металами, а також кінетики процесів високотемпературної взаємодії «рідкий перегрітий метал — газ у стані плазми».

ВИВЧЕННЯ РІВНОВАГИ СИСТЕМ МЕТАЛ—ГАЗ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, ХАРАКТЕРНИХ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДУГОВОГО ЗВАРЮВАННЯ

Наприкінці 50-х років ще не було розроблено методів нагрівання металів у прецизійних умовах плавлення до трьох і вище тисяч градусів, не було і досі немає тигельних матеріалів, у яких можна було б

перегрівати такі метали, як титан і цирконій, не допускаючи їхньої взаємодії з матеріалом тигля. Тому ми почали з розроблення методу плавлення і перегрівання різних металів в умовах газової атмосфери заданого складу.

Спираючись на досвід співробітників Інституту електрозварювання, було створено спеціальний високочастотний індуктор і розроблено технологію левітаційного плавлення краплі металу, вагою 4–5 г, перегріваючи її вище від 3000° С. Зв'язок із КБ Львівського приладобудівного заводу допоміг нам одним із перших придбати їхню розробку — двокольоровий пірометр «Цепір-010» для безконтактного вимірювання температури з достатньою на той час точністю. Розроблений індуктор пізніше передали Інституту металургії АН СРСР та Московському інституту сталі і сплавів для досліджень кінетики рафінування рідкого чавуну киснем та випаровування заліза.

Спочатку було досліджено систему Fe–N₂. Результати, на пропозицію академіка Б.Є. Патона, опубліковано в Доповідях АН СРСР за 1962 р. (Т. 147. — Вип. 33). На той час в Інституті вже була створена спеціалізована лабораторія газів у металах і розпочато систематичні дослідження цієї проблеми. Вивчено розчинність водню в перегрітих розплавах нікелю, титану, алюмінію, ніобію, міді, паладію. Користуючись тією ж апаратурою, ми вивчили розчинність азоту в рідких металах у широкому діапазоні температур від точки плавлення до нормальної точки кипіння. Почали з чистого заліза, оскільки щодо ентальпії розчину азоту в рідкому залізі на той час у дослідників не було одностайної думки, наступні роботи були присвячені впливу різних легуючих елементів сталі на розчинність азоту в перегрітих сплавах заліза. Було вивчено вплив хрому, нікелю, марганцю, кремнію, ванадію, ніобію і вуглецю. Чимало дослі-

джень було присвячено впливу загального тиску газу на вміст азоту в сталях.

Отримані результати досліджень надруковано як у журналах АН СРСР та збірниках праць Інституту «Проблеми спецелектрометаллургії», «Рафинирующие переплавы», так і в зарубіжних часописах. Найповніше матеріли з цієї проблеми подано в моїй монографії «Плазменно-дуговой переплав», виданій за редакцією Б.Є. Патона в 1974 році. Її, до речі, представники московської металургійної школи, може й переоцінивши, характеризували в російському журналі «Известия ВУЗов. Черная металлургия» як класичну монографію з металургії.

Узагалі розчинність водню та азоту було вивчено в семи чистих металах. Це допомогло розробити фізичну модель системи «газ — рідкий перегрітий метал» і на її основі запропонувати універсальну формулу для розрахунку стандартної розчинності газу в різних металах при температурах від $T_{пл.}$ до $T_{кип.}$, за яких спостерігаємо стандартну розчинність газу в металі; А і В — емпіричні константи для кожної із систем, Т — температура, К — пружність пари металу (атм.).

Сьогодні, використовуючи цю формулу та математичний вираз закону Сівертса, можна розраховувати рівноважний вміст газу при будь-яких показниках парціального тиску газу й температурі в межах $T_{пл.} - T_{кип.}$.

Проведені експерименти допомогли довести, що:

- процес розчинення діатомних газів (водень, азот) у рідких дуже перегрітих металах відбувається згідно із законом Сівертса, як і в рідких металах, у межах температури їх плавлення;
- для систем «метал — газ» при сильному перегріванні треба розрізняти *уявну* й *реальну* розчинність;
- для будь-якої системи уявна стандартна розчинність газів, на яку впливає випа-

ровування металу, у точці кипіння металу дорівнює нулю;

- реальна розчинність теж може досягати нульового значення, але вже поза межами металургійної практики, при критичній температурі металу, яка для заліза, наприклад, дорівнює 10000 К.
- для ендотермічних систем «метал — газ» у межах температур $T_{пл.} - T_{кип.}$ можливий максимальний екстремум стандартної розчинності газу (до речі, у системі Fe — H₂ він становить 40,5 см³/100 г при 2450°).

Науковці-зварники до початку 60-х років минулого століття у своїх розрахунках щодо взаємодії рідкої сталі в процесі зварювання з газами атмосфери електричної дуги користувалися термодинамічними даними систем «газ — метал», які були одержані для температур 1600, рідко — 1650° С, тобто даними, необхідними для розрахунків процесів сталеваріння, а не зварювання.

Відомо, що при електродуговому зварюванні краплі електродного металу перегріваються до 2200–2500°. Тому дослідники були змушені екстраполювати дані сталеплавильників вище на 600–850°. Зрозуміло, що це допустимо тільки в разі прямолінійної залежності розчинності газів від температури, яка (залежність) на той час була невідома. Тому термодинамічні дані систем «водень — метал» при температурах у межах нормальної точки кипіння були конче потрібні дослідникам зварювальних процесів.

Зауважимо, що сьогодні, після вивчення розчинності водню в перегрітих залізних розплавах, настав час, коли не зварники в металургів, а, навпаки, металурги запозичають у зварників дані щодо високотемпературної розчинності газів у сталях. Це стосується тих металургів, які вивчають хімічні процеси в кисневому конвертері, зокрема локальні процеси окислення кремнію та марганцю чистим киснем на межі розподілу «кисень — чавун».

Вивчивши розчинність газів у багатьох металах, як в ендотерміках, так і в екзотерміках, і отримавши більш надійні, ніж були відомі до того часу кількісні значення теплоти утворення розчинів водню і азоту, співробітники Інституту експериментально довели, що відоме положення з теорії розбавлених розчинів, згідно з яким політерми розчинності газів у металах при 0 Кельвіна незалежно від різновиду металу сходяться в одну точку (або в досить вузьку область), є реальним. Це означає, що парціальна стандартна ентропія розчиненого в рідкому металі газу — стала величина, яка не залежить від різновиду металу. Це було зроблено вперше в науці про гази в металах.

ПОГЛИНАННЯ РІДКИМ МЕТАЛОМ ГАЗУ З АТМОСФЕРИ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ДУГИ

Вивчаючи поглинання газів металом у процесі його нагрівання та плавлення електричною дугою незалежно від того, чи це електродугове зварювання, чи електродугове плавлення сталі, треба обов'язково зважати на вплив електричного поля на взаємодію газів із металами. Інакше кажучи, необхідно відрізнити дві ситуації — прианодну і прикатодну, тому що вони істотно відрізняються одна від одної.

На межі розподілу метал — анод наявне слабке електричне поле, яке за довжиною дорівнює вільному пробігу електронів в умовах дугового розряду, а спад електричної напруги перебуває в межах 2–8 В. Напруженість цього поля невелика. Через це поле електричний струм із стовпа дуги на анод переносять виключно електрони. Електронний потік вносить у метал через його анодну пляму теплову енергію і на процеси перенесення газу з плазми в метал не впливає. Водночас на прикатодній межі дуги наявне сильне електричне поле напруженістю 10⁶ В/см, а спад електричної напруги сягає 26 В. Через прикатодне поле електричні заряди з металу катода в стовп

дуги переносять електрони, а зі стовпа дуги в катод — іони, причому іонний потік переносить від 0,5 до 0,98 всієї кількості зарядів. Звичайно, серед іонів-переносників зарядів є й іони газів, які поглинаються металом.

Ці питання давно вивчали в Інституті, але тільки мені разом із Г.М. Григоренком (на той час здобувач кандидатського наукового ступеня, а сьогодні академік НАН України) вдалося встановити, що поглинання азоту сталевим катодом із електричної дуги здійснюється шляхом не фізико-хімічного, а електричного поглинання. Ефект електричного поглинання газів металом відкрив американський учений І. Ленгмюр (I. Langmuir) ще на початку ХХ ст. Електричний механізм поглинання газу з електродугової плазми набагато сильніший за фізико-хімічний, за його допомогою можна одержувати тверді розчини інертних газів у металах, незважаючи на те, що між ними відсутні сили хімічного зв'язку, наприклад розчин аргону в золоті та паладії. Сучасна техніка широко використовує цей ефект, з'явився навіть новий напрям розвитку поверхневого оброблення сталевих деталей. Таким чином сьогодні здійснюють поверхневе легування деяких металів. Цю технологію використовують в авіа-та машинобудуванні, у хімічній промисловості. Фізики за допомогою цієї технології виготовляють ядерні мішені та інші необхідні їм препарати.

Ми експериментально довели, що при електродуговому зварюванні метал анода взаємодіє з газами дуги в плазмовому стані згідно із звичайним механізмом фізико-хімічної взаємодії, тобто вміст газу в одиниці маси металу визначаємо за його стандартною розчинністю, парціальним тиском і температурою. Вміст газу в металі катода визначаємо насамперед за силою електричного струму дуги, або, точніше, його кількістю (Кулонів).

Питанню взаємодії рідкого перегрітого металу з газами в плазмовому стані в Інституті електрозварювання давно приділяли значну увагу, але перші дослідження щодо виявлення азоту в сталях провели американські вчені. Однак далі цього експериментально-го відкриття вони не розвинули.

Ми створили спеціальну апаратуру, яка допомогла нагріти краплю металу на мідній водоохолоджуваній поверхні плазмою регульованого складу і за декілька мілісекунд перетворити її в тоненьку пробу клиновидної форми. Таким чином, у будь-який період реакції у твердій пробі можна було зафіксувати вміст розчиненого в рідкому металі газу і зробити висновки про стан процесу взаємодії газової плазми з металом залежно від часу.

Використовуючи цю апаратуру, ми вивчили взаємодію рідкого металу з газовою плазмою і встановили, що при малому парціальному тиску азоту в плазмі розчинення газу в металі відбувається за законом Сівертса, але константа реакції розчинення газу в сотні разів перевищує відому константу Сівертса при однаковій температурі металу. Одержані результати трактуємо таким чином: азот вступає у взаємодію з металом у молекулярній формі, але внутрішня коливальна енергія цих молекул набагато більша, ніж в умовах недугового нагрівання металу. При такій енергетичній ситуації розчинення азоту в металі відбувається легко, тому він швидко насичується газом. Логічно цю константу реакції, на відміну від закону Сівертса, назвати інакше, а саме — коефіцієнтом плазмової сорбції K^* .

Азот у збудженому стані (такі молекули в плазмохімії називають «гарячими») швидко і у великій кількості розчиняється в рідкому металі. Попри малий парціальний тиск азоту, його розчин досягає стану насиченості, і рідкий метал закипає дрібними азотними бульбашками. Це один із найефективніших механізмів дегазації рідкого металу.

Детальний аналіз процесу взаємодії металу з азотом і воднем у плазмовому стані дає змогу зробити висновок, що в цьому разі термодинамічної рівноваги між газом у газовій фазі і газом, розчиненим у металі, не може бути досягнуто, оскільки система «рідкий метал — плазма» в цих умовах ніколи не стає ізотермічною, що необхідно для досягнення стану термодинамічної рівноваги.

Якщо при достатній тривалості процесу взаємодії газу в плазмовому стані з рідким металом вміст газу в металі стає незалежним від часу, то це ще не означає, що досягнуто термодинамічної рівноваги, а свідчить лише про встановлення сталого характеру взаємодії, коли за одиницю часу однакова кількість газу потрапляє в метал і видаляється з нього.

Аналізуючи процеси, що відбуваються на межі розподілу метал — плазма, ми скористалися теоретичними розробленнями вчених, які розв'язували проблему повернення на Землю космічних апаратів. Недарма всі дослідження в процесі створення матеріалів, якими облицьовують конус на апараті, що має повернутися на Землю, проводили в лабораторіях за допомогою плазмотронів незалежної дії. Аналізуючи процеси, що відбуваються в граничному прошарку з боку газової фази, здебільшого за допомогою феноменологічних методів та критеріальних оцінок, зокрема критерію Дамкелера, ми дійшли до таких висновків:

- у термічній плазмі електродугового розряду такі гази, як азот, водень, кисень, значною мірою дисоційовані;
- наближаючись до поверхні металевого розплаву, який набагато холодніший за плазму, компоненти газопарової плазми в межах граничного прошарку при нормальному тиску газу охолоджуються, і в плазмі відбуваються процеси молізації газів;

- молекули газів, утворені з атомів у результаті молізації, характеризуються високою внутрішньою енергією, наприклад: для азоту — 225, для водню — 103 ккал/моль, яка поступово, шляхом зіткнення з іншими компонентами газопарової суміші, релаксується. Що товстіший граничний прошарок у газовій фазі, то довший шлях повинні пройти молекули газу до поверхні металу, то більша кількість міжчасткових зіткнень і повніший перебіг процесів релаксації внутрішньомолекулярної коливальної енергії;
- реальні процеси взаємодії плазми з рідкими металами, які відбуваються при атмосферному тиску, характеризуються тим, що повної релаксації внутрішньомолекулярної коливальної енергії не відбувається і поверхні металу досягають молекули в збудженому стані;
- для розчинення газу в металі в атомарному стані на дисоціацію молекул у збудженому стані на поверхні металу витрачаємо значно менше енергії, ніж за звичайних умов взаємодії, а тому процес розчинення газу в металі полегшується.

Результати цих досліджень були опубліковані в моїй монографії «Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах» (1992).

Подальшого розвитку дослідження проблеми газів у металах набули в процесі вивчення впливу легуючих елементів сталі на розчинність і вміст азоту в нержавійних сталях та феросплавах, а також впливу загального тиску газів на вміст азоту в сталях. Вони перспективні для виробництва високоазотних сталей, у яких би азот виконував функцію не шкідливої домішки, а самостійного легуючого елемента.

Цей цикл робіт становить теоретичне підґрунтя для нового вітчизняного способу переплавлення сталей у водохолоджувано-

му мідному кристалізаторі та в плазмових печах із керамічним піддоном. Результати досліджень викладено в моїй монографії «Alloing Liquid Metal with Nitrogen From Electric Arc Plasma», виданій у Кембриджі в 1999 році. Група співробітників Інституту отримала свого часу Державну премію УРСР за створення нового вітчизняного способу планово-дугового переплавлення металів та сталей і запровадження його у виробництво високоякісних сталей, а я вдоволюється честі (за поданням Міжнародного біографічного центру в Кембриджі) потрапити в склад «2000 outstanding intellectuals of the World in 2007» і до інтернаціонального довідника «Who is who in the World», який із 1899 року видає всесвітньо відома американська фірма «Marguis».

Плазмово-дугові печі з мідним водоохолоджуваним кристалізатором за проектами Інституту були встановлені на декількох заводах міністерств чорної, кольорової металургії та оборонпрому СРСР. На Іжевському заводі змонтовано найбільшу у світі піч (5-тонний злиток). Коли за нашою технологією на цьому заводі почали виробляти сталі з високим вмістом азоту, вони дуже зацікавили металознавців та машинобудівників. З цього приводу відбулося кілька міжнародних конференцій. Створено новий клас сталей — «високоазотні сталі». Сьогодні їх виробляє Іжевський завод. Найбільшим попитом на зарубіжних ринках користуються сталеві високоміцні канати для надглибоких шахт, а для внутрішнього ринку завод виробляє високоазотисті штампові сталі та сталі для вихлопних клапанів двигунів внутрішнього згорання.

Окремо слід сказати про плазмово-водневе розкислення металевих сплавів у рідкому стані, запропоноване на початку

нашої роботи з плазмово-дугового переплавлення. Будь-яке розкислення металу пов'язане з використанням металу розкислювача, тобто металу, який має більшу спорідненість із киснем, ніж метал сплаву. У такому разі після введення в сплав розкислювача вміст кисню, розчиненого в металі, знижується, але продукти реакції розкислення у вигляді твердих або рідких оксидів залишаються. Незважаючи на досить малий розмір неметалевих включень (5–50 мікрметрів), для деяких об'єктів нової техніки, як, скажімо, приладні кулькові вальниці діаметром 5 мм чи металеві стрічки для магнітного запису інформації, метал із такими включеннями непридатний. Тому в Інституті винайдено спосіб плазмово-водневого розкислення металу. У цьому разі продукти розкислення у вигляді водяної пари виводяться з металу, і він залишається чистим. На відміну від звичайного водневого розкислення, тут із металом взаємодіє молекулярний водень у збудженому стані, що зумовлює активацію реакції розкислення металу, а також реакції з'єднання з киснем, розчиненим у металі. У цьому разі вміст залишкового кисню в металевому розчині значно менший, ніж при звичайному розкисленні.

За розробленою технологією із спеціальних сплавів було виготовлено біметалеву стрічку завтовшки 10 мкм (що в 5 разів тонша за волосину), причому її активний прошарок, на якому відбувається магнітне записування інформації, становить лише 3 мкм. Такий унікальний виріб застосовували на автоматичних супутниках Землі. Його було виготовлено завдяки нашим технологічним розробкам, в основу яких покладено результати досліджень Інституту електрозварювання з теорії металургійних процесів.