

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

**С.В. Ахонін** (головний редактор),**В.О. Березос, В.А. Костін, І.В. Кривцун,****Л.Б. Медовар, Г.П. Стовпченко, А.І. Устінов,****В.О. Шаповалов;****М.М. Гасик**, Аалто Університет,

Еспоо, Фінляндія,

**М.І. Гречанюк**, Інститут проблем

матеріалознавства НАНУ, м. Київ,

**М. Зініград**, Аріельський університет,

Центр матеріалознавства, Ізраїль,

**О.М. Івасішин**, Інститут металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ,

**П.І. Лобода**, НТУУ

«КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ,

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

## Засновники

Національна академія наук України,

Інститут електрозварювання

ім. Є.О. Патона НАНУ,

Міжнародна Асоціація «Зварювання» (видавець)

## Редакція

Д.М. Дяченко (відповід. секретар),

Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегірьова

## Адреса

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,

03150, Україна, Київ,

вул. Казимира Малевича, 11

Тел./факс: (38044) 200 82 77, 205 22 07

E-mail: journal@paton.kiev.ua

www.patonpublishinghouse.com

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

Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020

Рекомендовано до друку

редакційною колегією журналу

Свідоцтво про державну реєстрацію

КВ № 24212-14052 ПР від 03.12.2019

ISSN 2415-8445

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

## Передплата 2022

Передплатний індекс 70693

4 випуски на рік (видається щоквартально)

Друкована версія: 960 грн. за річний комплект

з урахуванням доставки

рекомендованою бандероллю.

Електронна версія: 960 грн. за річний комплект

## ЗМІСТ

 Спільна навчально-наукова лабораторія зварювання та  
 споріднених процесів ..... 3

## ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ

*Ахонін С.В., Северин А.Ю., Березос В.О., Пікулін О.М., Єрохін О.Г.*  
 Отримання зливків алюмініду титану Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr  
 способом електронно-променевої плавки ..... 11

*Устінов А.І., Демченков С.О.* Вплив мікроструктури  
 багатошарових фольг Al/Ni на фазові перетворення, ініційовані  
 нагріванням ..... 16

## ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

*Полішко Г.О., Стовпченко Г.П., Костін В.А., Тунік А.Ю.,*  
*Лісова Л.О., Медовар Л.Б.* Формування зони з'єднання шарів  
 в композитному зливку, наплавленому електрошлаковим  
 процесом з рідким металом, для роторів енергетичних  
 турбін ..... 24

*Білоник Д.І., Овчинников О.В., Білоник І.М., Капустян О.Є.,*  
*Шумикін С.О., Распорня Д.В., Савонов Ю.М.* Електрошлакова  
 виплавка у відкритому кристалізаторі зливків з відходів  
 листових обрізків титану VT1-0 ..... 34

## ВАКУУМНО-ДУГОВИЙ ПЕРЕПЛАВ

*Капустян О.Є., Овчинникова І.А., Ждан В.А., Савонов Ю.М.*  
 Технологія виплавки зливків цирконієвого сплаву способом  
 вакуумно-дугового переплаву з витратним електродом ..... 40

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Білоус В.Ю., Пашинський В.В., Березос В.О., Селін Р.В.,*  
*Вржижевський Е.Л.* Структура і властивості зварних з'єднань  
 сталі 20, модифікованої наночастинками на основі карбиду  
 вольфраму ..... 47

*Козін Р.В., Лакомський В.В., Калинюк М.М.* Аналіз  
 металургійних і зварювальних флюсів, шлаків, аерозолей  
 на вміст гідрогену, нітрогену, оксигену ..... 56

## EDITORIAL BOARD

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

**S.V. Akhonin** (Editor in Chief),

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Founders

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

## Editors

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

## Address

E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,  
03150, Ukraine, Kyiv,  
11 Kasymyr Malevych Str.  
Tel./Fax: (38044) 200 82 77, 205 22 07  
E-mail: [journal@paton.kiev.ua](mailto:journal@paton.kiev.ua)  
[www.patonpublishinghouse.com](http://www.patonpublishinghouse.com)

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

Recommended for printing editorial board  
of the Journal

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

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

## Subscription 2022

Subscription index 70693

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

\$72, subscriptions for the printed (hard copy) version,  
air postage and packaging included.

\$60, subscriptions for the electronic version  
(sending issues of Journal in pdf format  
or providing access to IP addresses).

## CONTENTS

Joint Training-Scientific Laboratory for Welding and Related  
Processes ..... 3

## ELECTRON BEAM PROCESSES

*Akhonin S.V., Severin A.Yu., Beresos V.O., Pikulin O.M.,  
Erokhin O.G.* Producing ingots of Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr  
titanium aluminide by electron beam melting ..... 11

*Ustinov A.I., Demchenkov S.O.* Influence of microstructure of  
multilayer Al/Ni foils on phase transformations initiated by  
heating ..... 16

## ELECTROSLAG TECHNOLOGY

*Polyshko G.O., Stovpchenko G.P., Kostin V.A., Tunik A.Yu.,  
Lisova L.O., Medovar L.B.* Formation of the zone of joining the  
layers in a composite ingot, surfaced by the electroslag process  
with liquid metal, for power turbine rotors ..... 24

*Bilonik D.I., Ovchynnikov O.V., Bilonik I.M., Kapustian O.Ye.,  
Shumikin S.A., Raspornia D.V., Savonov Yu.M.* Electroslag  
melting in an open mould of ingots from sheet scrap wastes of  
titanium VT1-0 ..... 34

## VACUUM-ARC REMELTING

*Kapustian O.Ye., Ovchynnykova I.A., Zhdan V.A., Savonov Yu.M.*  
Technology for smelting zirconium alloy ingots by vacuum arc  
remelting with consumable electrode ..... 40

## MATERIALS SCIENCE

*Bilous V.Yu., Pashynskiy V.V., Berezos V.O., Selyn R.V.,  
Vrzhzhevskiy E.L.* Structure and properties of welded joints of steel  
20 modified by nanoparticles of tungsten carbide ..... 47

*Kozin R.V., Lakomskiy V.V., Kalynyuk M.M.* Analysis of  
metallurgical and welding fluxes, slags, and aerosols for hydrogen,  
nitrogen and oxygen content ..... 56

## СПІЛЬНА НАВЧАЛЬНО-НАУКОВА ЛАБОРАТОРІЯ ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНИХ ПРОЦЕСІВ

Сучасні умови розвитку прогресивних технологій потребують інтеграції певних процесів для одержання нової якості продукції. Базовою умовою таких інтеграційних процесів є поєднання наукового досвіду дослідників, які працюють в різних наукових підрозділах над близькими задачами. Такий підхід дозволяє більш повно аналізувати та розв'язувати проблеми, що постають перед дослідниками через невинний плин науково-технічного прогресу.

Необхідність поєднання зусиль науковців при вирішенні задач плазмового і гібридного зварювання та адитивних дугових технологій постала вже досить давно. Кілька десятиріч тому ця необхідність призвела до інтенсивного розвитку й розгалуженню діяльності Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона. Проте сучасні реалії потребують пошуку нових підходів. У 2017 р. основа для їх створення була знайдена. За ініціативою Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та при підтримці академіка Б.Є. Патона п'ять науково-технічних організацій взяли участь у створенні спільної навчально-наукової лабораторії зварювання та споріднених процесів. До складу засновників увійшли:

- Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України;
- Зовнішньо-економічне представництво Китайсько-українського інституту зварювання ім. Є.О. Патона;
- Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;
- ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР»;
- Корпорація «Укрспецтехнології».

Створення спільної навчально-наукової лабораторії, при підтримці академіка Б.Є. Патона, було юридично оформлено угодою про співробітництво №2500/17-0 від 13.06.2019.

Мета створення лабораторії – побудова науково-технологічної експериментальної бази колективного користування із залученням найбільш передового обладнання для проведення науково-дослідних робіт в галузях плазмових, лазерних і гібридних технологій зварювання та споріднених процесів, адитивних технологій, дифузійного зварювання та паяння.

Для досягнення цієї мети планується вирішення наступних завдань:

1. Створення нових форм науково-технічної кооперації шляхом об'єднання створення наукової експериментальної бази колективного користування із залученням сучасного обладнання для проведення науково-дослідних робіт в галузях передових технологій зварювання та споріднених процесів із використанням матеріально-технічної бази науково-дослідних, учбових та науково-виробничих організацій.

2. Залучення інвестицій, в тому числі від іноземних партнерів.



Головний корпус НТУУ КПІ імені Ігоря Сікорського



Головний корпус Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона

3. Розширення міжнародного науково-технічного співробітництва та співробітництва між науково-дослідними установами і промисловими підприємствами в Україні, залучення провідних українських та міжнародних вчених і спеціалістів до участі в науково-технічних розробках.

4. Виховання наукових кадрів, залучення студентів закладів вищої освіти України бакалаврського, магістерського та Ph-D рівнів навчання до участі в реальних науково-технічних та виробничих проектах.

В даний час структура спільної лабораторії включає дві експериментально-технологічні площадки: «Плазмового і гібридного зварювання та адитивних дугових технологій» (Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона КНУ імені Ігоря Сікорського) та «Демонстраційно-технологічна дільниця плаз-

мових, гібридних та адитивних технологій» (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР», Зовнішньо-економічне представництво Китайсько-українського інституту зварювання ім. Є.О. Патона). Науковий керівник спільної лабораторії – чл.-кор. Національної академії наук України, д-р техн. наук професор В.М. Коржик.

В рамках Угод про співробітництво, укладених із Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, вказана спільна лабораторія є базою для міжнародного науково-технічного співробітництва із Науково-дослідним інститутом зварювальних технологій в провінції Чжецзян (КНР) та Чжецзянським науково-дослідним Інститутом спеціального обладнання (КНР).

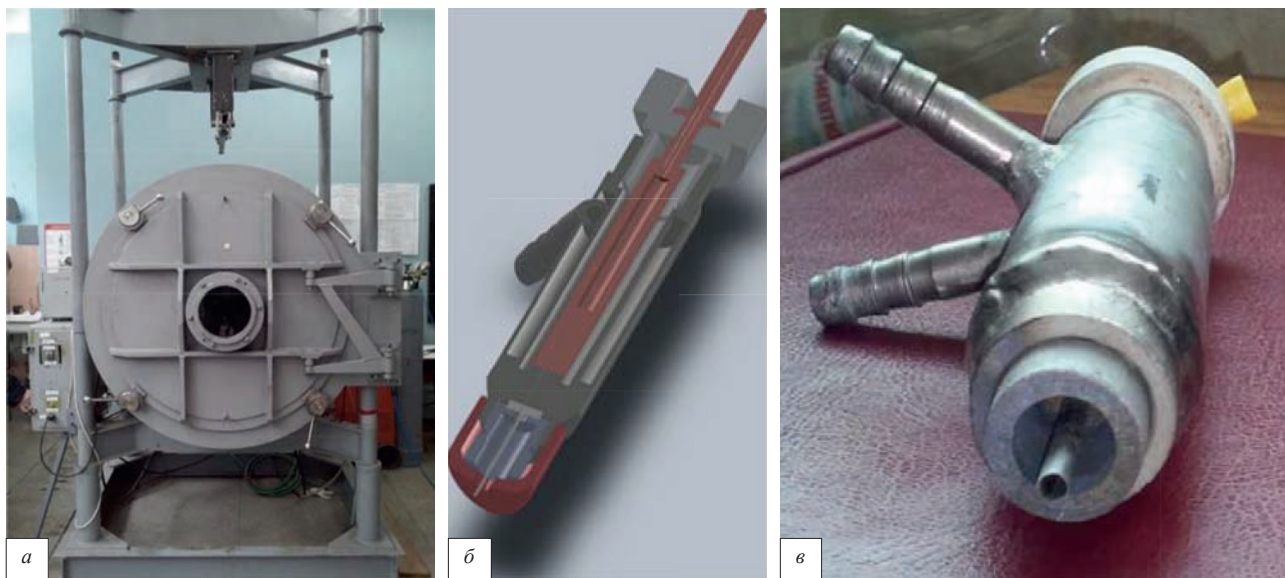


Рис.1. Зовнішній вигляд вакуумної камери (а) та плазмотрону (модель (б) і виготовлений за нею зразок (в)) для зварювання плазмово-емісійним розрядом у вакуумі

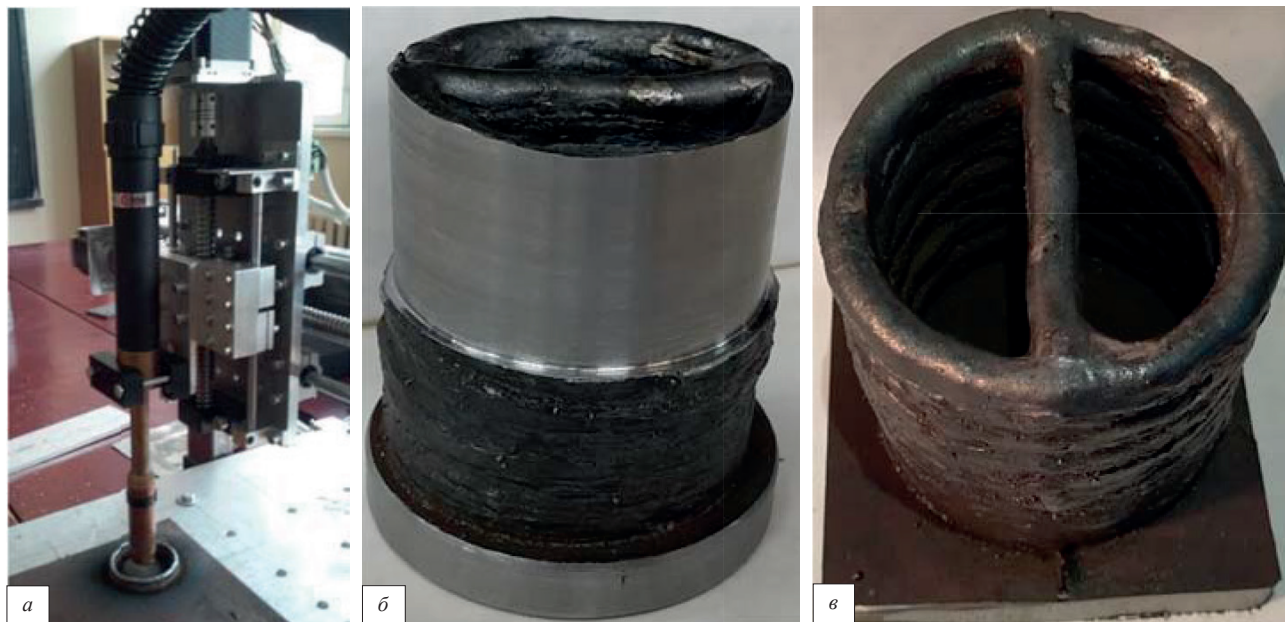


Рис.2. Головка (а) з плавким електродом для адитивного вирощування деталей із внутрішніми ребрами жорсткості (б, в)

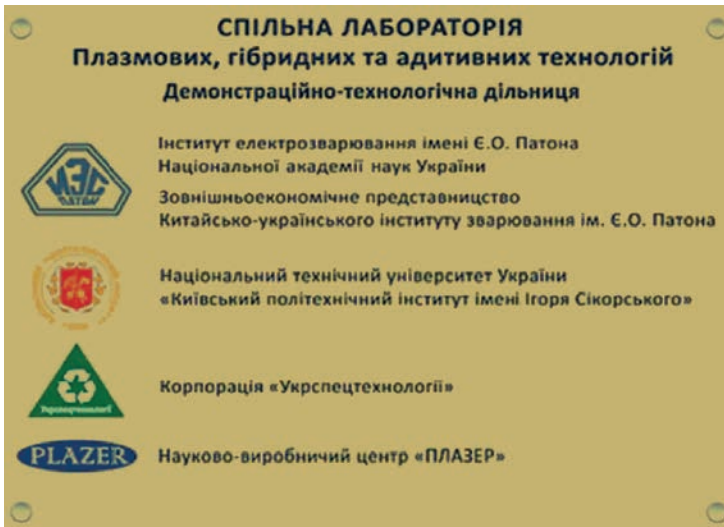


Рис. 3. Макет титульної дошки демонстраційно-технологічної дільниці та її відкриття міжнародним науково-дослідним колективом

В Лабораторії плазмового і гібридного зварювання та адитивних дугових технологій проводяться дослідження по розробці та подальшому розвитку таких прогресивних процесів, як:

- зварювання плазмово-емісійним розрядом постійним струмом прямої полярності порожнинним катодом у вакуумі;
- дифузійне зварювання у вакуумі;
- паяння у вакуумі;
- адитивне вирощування деталей за допомогою плавкого електрода.

Для виконання досліджень створено комплекси відповідного вакуумного обладнання (рис.1). Дослідження плазмово-емісійного розряду (плаз-

мо-дугового розряду з порожнинним катодом) у вакуумі довели можливість його успішного використання при зварюванні титанових сплавів товщиною до 16 мм без розробки крайок. При цьому одержані шви за якістю і продуктивністю виконання наближаються до результатів, отриманих електронно-променевим зварюванням при значно меншій собівартості.

Також в даному підрозділі спільної лабораторії досліджується адитивне вирощування деталей за допомогою плавкого електрода. Зокрема, розроблюються технології виготовлення металевих деталей складної просторової форми із внутрішніми ребрами жорсткості (рис.2).



Рис. 4. Одне з лабораторних приміщень демонстраційно-технологічної дільниці

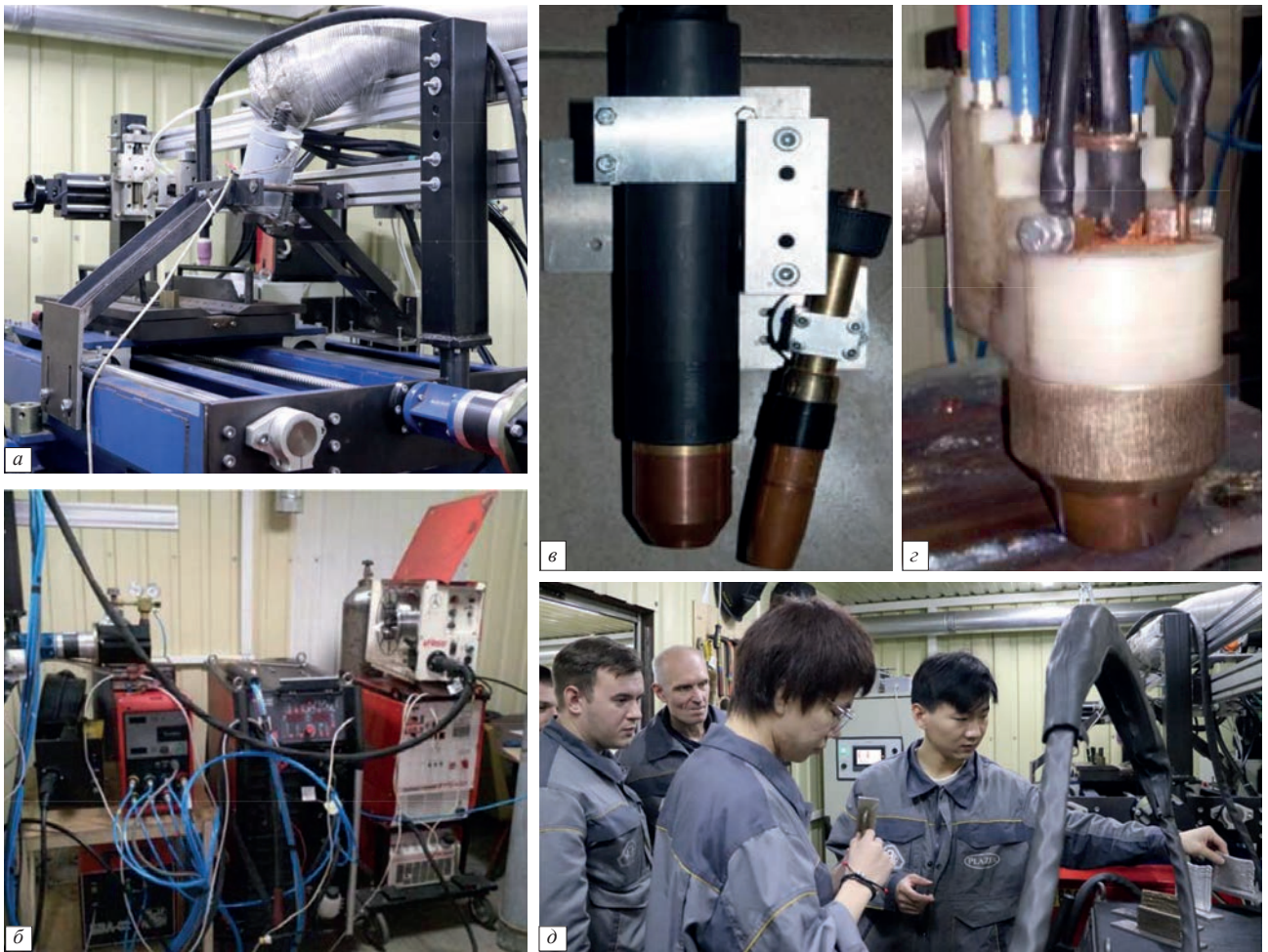


Рис. 5. Універсальний технологічний комплекс плазово-дугових та гібридних технологій, автоматичного комбінованого і гібридного зварювання «плазма + дуга плавкого електрода»: а – маніпулятор для зварювання в різних просторових положеннях; б – зварювальне обладнання; в – моноблок комбінованого Plasma+MIG/MAG зварювання; г – плазмотрон для гібридного Plasma-MIG/MAG зварювання; д - ознайомлення з обладнанням та технологією іноземних партнерів в рамках міжнародного науково-технічного співробітництва

На Демонстраційно-технологічній дільниці плазових, гібридних та адитивних технологій (рис.3) виконується розробка таких технологій, як:

- роботизоване шовне і точкове плазове зварювання постійним струмом прямої полярності;
- роботизоване шовне і точкове плазове зварювання різнополярним асиметричним струмом алюмінієвих та магнієвих сплавів;
- роботизоване (автоматизоване) плазово-пошкове наплавлення постійним струмом прямої полярності та різнополярним асиметричним струмом (для алюмінієвих та магнієвих сплавів);
- роботизоване (автоматизоване) зварювання в режимі «м'яка плазма» постійним струмом прямої полярності та різнополярним асиметричним струмом (для алюмінієвих та магнієвих сплавів);
- роботизоване (автоматизоване) зварювання та наплавлення за допомогою процесу зварювання плавким електродом із короткими замиканнями (CMT - Cold Metal Transfer);
- роботизоване (автоматизоване) аргонодугове зварювання постійним струмом прямої поляр-

ності та різнополярним асиметричним струмом (для алюмінієвих та магнієвих сплавів);

- лазерне зварювання в контрольованій атмосфері та в динамічному вакуумі;
- роботизоване (автоматизоване) лазерне різання і зварювання;
- гібридні процеси зварювання (плазма-MIG/MAG, плазма-TIG, лазер-плазма, лазер-MIG/MAG, лазер-TIG);
- гібридне лазерно-плазове різання;
- плазове різання на зворотній полярності металевих листів підвищених товщин;
- плазове різання із різними типами плазмотворюючих газів і з добавкою води;
- надзвукове плазове порошкове напилювання покриттів;
- високошвидкісне плазово-дугове напилювання покриттів струмопровідними дротами;
- високошвидкісне електродугове дводротове напилювання покриттів із активацією вуглеводневими газами;

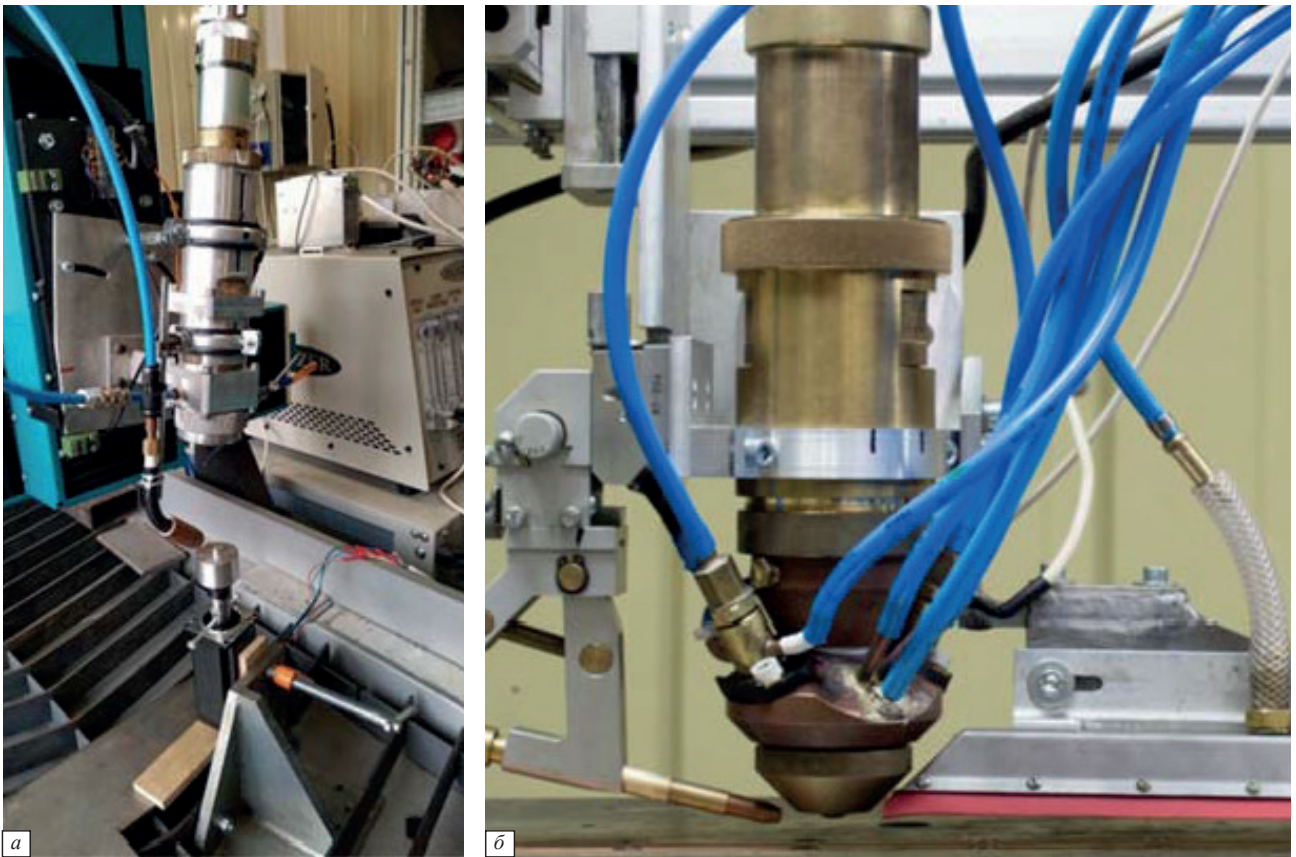


Рис. 6. Створені в спільній лабораторії головки для лазерного (а) і гібридного лазерно-плазмового зварювання (б)



Рис. 7. Макроструктури з'єднань товщиною 6 мм (а) і 10 мм (б), одержаних лазерно-плазмовим зварюванням за один і два проходи, відповідно, та зовнішній вигляд стикових з'єднань товщиною 10 мм (в). Матеріал – нержавіюча сталь AISI304

- гібридне надзвукове електродугове-газополуменеве дводротове напилювання покриттів;
- надзвукове газополуменеве напилювання покриттів порошками та дротами (HVOF);
- плазмові технології сферодизації порошків;
- вирощування тривимірних виробів адитивним пошаровим мікроплазмовим, плазмовим та дуговим наплавленням (3D-друк).

Для дослідження зазначених технологій наявні відповідні лабораторні приміщення із необхідним технологічним обладнанням (рис. 4). Також передбачено офісні приміщення, сучас-

ний конференц-зал з можливістю проведення он-лайн конференцій, ділянки механічної обробки з фрезерним і токарним верстатами, побутові та складські приміщення тощо. Зокрема, демонстраційно-технологічна дільниця плазмово-дугових та гібридних технологій була сертифікована Сертифікатом на систему менеджменту якості ISO 9001:2015.

Окремо слід відмітити інноваційні гібридні технології, що розробляються на демонстраційно-технологічній дільниці. Так, розроблені обладнання і технології автоматичного та роботи-



Рис. 8. Універсальний технологічний комплекс лазерного та гібридного лазерно-плазмового різання



Рис. 9. Комплекс для лазерного, мікроплазмового і лазерно-мікроплазмового зварювання в контрольованій атмосфері та в динамічному вакуумі



Рис. 10. Зовнішній вигляд установки (а) і процесу (б) мікроплазмового 3D-друку порошковими матеріалами

зованого комбінованого (Plasma+MIG/MAG) і гібридного (Plasma-MIG/MAG) зварювання стисненою дугою неплавкого електрода із дугою плавкого електрода дозволяють з'єднувати листи алюмінієвих сплавів товщиною до 16 мм за один прохід, мінімізувати схильність до утворення внутрішніх пор в швах, підвищувати продуктивність зварювання за рахунок усунення операції розробки крайок, підвищувати швидкість зварювання до 2 разів порівняно із традиційним MIG/MAG-зварюванням (рис. 5).

Створене в спільній лабораторії обладнання і технології лазерного та гібридного лазер-

но-плазмового зварювання дозволяють одержувати з'єднання сталей і сплавів з високою термічною локальністю і швидкістю зварювання. Яскравим прикладом досягнень в галузі лазерно-плазмового зварювання є одержання одно- і двопрхідних стикових з'єднань нержавіючої сталі AISI304 товщиною 6 і 10 мм, відповідно, зі швидкістю 60 м/год. при використанні потужності випромінювання волоконного лазера 1,8 кВт (рис. 6, 7).

До перспективних технологічних розробок, створених на базі спільної лабораторії, можна віднести універсальний технологічний ком-

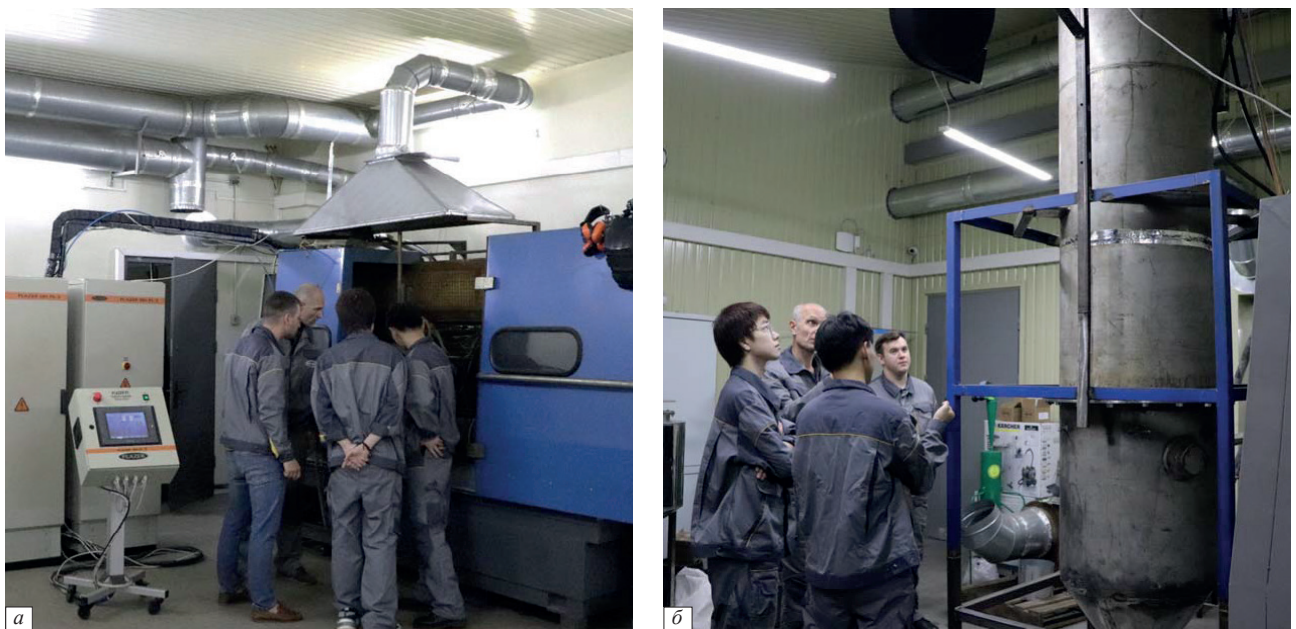


Рис. 11. Обладнання для реалізації плазмово-дугових технологій нанесення покриттів та обробки матеріалів: а – універсальний технологічний комплекс плазмово-дугового напилювання та різання; б – дослідна установка для плазмово-дугової сфероїзації дротових матеріалів та прутків і порошків неправильної форми



Рис. 12. Ознайомлення директора ІЕЗ ім. Є.О. Патона академіка НАНУ І.В. Кривцуна з можливостями спільної лабораторії

плекс лазерного і гібридного лазерно-плазмового різання (рис. 8), лазерного, мікроплазмового і лазерно-мікроплазмового зварювання в контрольованій атмосфері та в динамічному вакуумі (рис. 9), установку (3D-принтер) для 3D-друку порошковим мікроплазмовим пошаровим наплавленням (рис. 10).

Наразі активно продовжуються роботи по розробці та індустріалізації плазмово-дугових технологій напилювання покриттів та обробки матеріалів, отримання сферичних порошків плазмово-дуговим розпилюванням дротів та прутків, плазмово-дугова сферодизація порошків неправильної форми. З цією метою створено необхідне обладнання і технологічна база (рис. 11).

Після відкриття спільної лабораторії її демонстраційно-технологічну дільницю відвідали провідні співробітники НАН України, зокрема, академіки НАНУ І.В. Кривцун і Л.М. Лобанов (рис. 12). Ними було схвалено технічне оснащення лабораторії та надано високу оцінку науково-технічним розробкам, що в даний час проводяться її співробітниками. В подальшому плануються відвідання спільної лабораторії делегаціями закордонних науковців і менеджерів, які

мають зацікавленість у науковому співробітництві та промислового впровадженні розроблених технологій.

Керівництво спільної лабораторії пропонує застосування описаного передового інноваційного обладнання усіма бажаними науковими дослідниками, студентами і аспірантами. Дослідження можуть проводитися як в межах спільних проєктів, так і за окремими договорами. Окремим завданням є навчання студентів та аспірантів. Лабораторія радо відчиняє двері не лише вітчизняним учням, але й закордонним – усім бажаним підвищити власну кваліфікацію в рамках виконання спільних проєктів та програм. Для цього можуть бути задіяні як спеціалісти лабораторії, так і сторонні спеціалісти. Останні можуть залучатися на окремо встановлених засадах. В цілому, спільна навчально-наукова лабораторія побудована як науково-технологічна експериментальна база колективного користування. Накопичений передовий досвід і наявне інноваційне обладнання спрямовані для залучення в проведенні науково-дослідних робіт в галузях передових технологій зварювання та споріднених процесів.

В.М. Коржик<sup>1</sup>, В.В. Квасницький<sup>1,2</sup>, В.Ю. Хаскін<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,

<sup>2</sup>НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

# ОТРИМАННЯ ЗЛИВКІВ АЛЮМІНІДУ ТИТАНУ Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ПЛАВКИ

С.В. Ахонін, А.Ю. Северин, В.О. Березос, О.М. Пікулін, О.Г. Єрохін

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

Досліджено можливість отримання способом електронно-променевої плавки зливків алюмініду титану системи Ti–Al, додатково легованих тугоплавкими елементами — ніобієм, хромом та молібденом. Розроблено способи введення тугоплавких елементів та розраховані технологічні режими, що дозволяють мінімізувати випаровування легуючих елементів під час плавки. Проведено дослідну плавку зливка інтерметалідного сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr на електронно-променевій установці УЕ-121. Одержано зливки діаметром 200 мм та досліджено його якість, структуру та механічні властивості. Бібліогр. 11, табл. 2, рис. 5.

*Ключові слова:* електронно-променева плавка; інтерметаліди; зливки; хімічний склад; структура; механічні властивості; жароміцність

**Вступ.** Сучасний розвиток авіабудівної галузі вимагає використання нових класів матеріалів. Сьогодні до числа найбільш перспективних для авіакосмічної і двигунобудівної областей промисловості відносяться інтерметалідні сплави на основі системи Ti–Al з робочими температурами вище 650 °C, що мають високі показники жароміцних властивостей. Використання сплавів на основі інтерметалідів титану для виготовлення лопаток турбін, а також деталей гарячого газового тракту (камери згорання, дифузори, вихлопні системи) газотурбінних двигунів авіаційного та іншого призначень дозволить підвищити робочу температуру ГТД на 100...150 °C, зменшити вагу двигуна на 20...40 % та підвищити ресурс двигуна у 2...3 рази [1–5].

На теперішній час на підприємствах України освоєно виробництво лопаток газотурбінних двигунів з титанових сплавів способами фасонного лиття в вакуумно-дугових печах. Це ж обладнання може бути використане для виробництва виробів з інтерметалідних сплавів на основі алюмініду титану. Але в ливарних вакуумно-дугових печах різних типів діаметр витратного електрода складає від 200 до 350 мм, що обумовлює необхідність створення виробництва зливків інтерметалідів на основі алюмініду титану таких діаметрів [6–8].

**Матеріали та способи досліджень.** На електронно-променевій установці УЕ-121 проведено дослід з одержання зливка діаметром 200 мм інтерметалідного складноголегованого сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr. Зливки піддавали подвійному електронно-променевому переплаву. При першому переплаві до сплаву вводили тугоплавкі

легуючі елементи (ніобій, хром та молібден), а при другому — алюміній, що дозволило мінімізувати втрати алюмінію на випаровування і забезпечило гарантоване розчинення тугоплавких легуючих елементів та рівномірний їх розподіл по довжині та поперечному перерізу зливка [9].

При виплавці зливка шихтову заготовку для першого переплаву готували наступним чином: у невитратний короб рівномірно вкладали титанову заготовку та легуючі елементи з пружністю пари нижчою за пружність пари титану — ніобій, молібден і хром. Титанова заготовка являла собою мірний компактний зливки, отриманий з титанової губки марки ТГ-110. Використання титанової заготовки у вигляді зливка-сляба було обумовлено тим, що для виплавки зливків алюмінідів титану заданого хімічного складу необхідна однорідна за хімічним складом шихтова заготовка.

Перший переплав здійснювали на технологічному режимі, який забезпечував повне розчинення тугоплавких елементів сплаву. На цьому стаціонарному режимі виплавляли зливки необхідного розміру (рис. 1, а).

Для другого переплаву шихтову заготовку формували у невитратний короб, у який вкладали зливки-заготовки першого переплаву та легуючий елемент з пружністю пари вищою за пружність пари титану — алюміній марки А7 з урахуванням втрат на випаровування. На підставі математичних розрахунків визначено режими електронно-променевої плавки, які дозволяють мінімізувати випаровування легколетючих елементів сплаву [10]. Виплавку зливка здійснювали відповідно до роз-

С.В. Ахонін — <https://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, А.Ю. Северин — <https://orcid.org/0000-0003-4768-2363>,  
В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>, О.М. Пікулін — <https://orcid.org/0000-0001-6327-3848>,  
О.Г. Єрохін — <https://orcid.org/0000-0003-2105-5783>

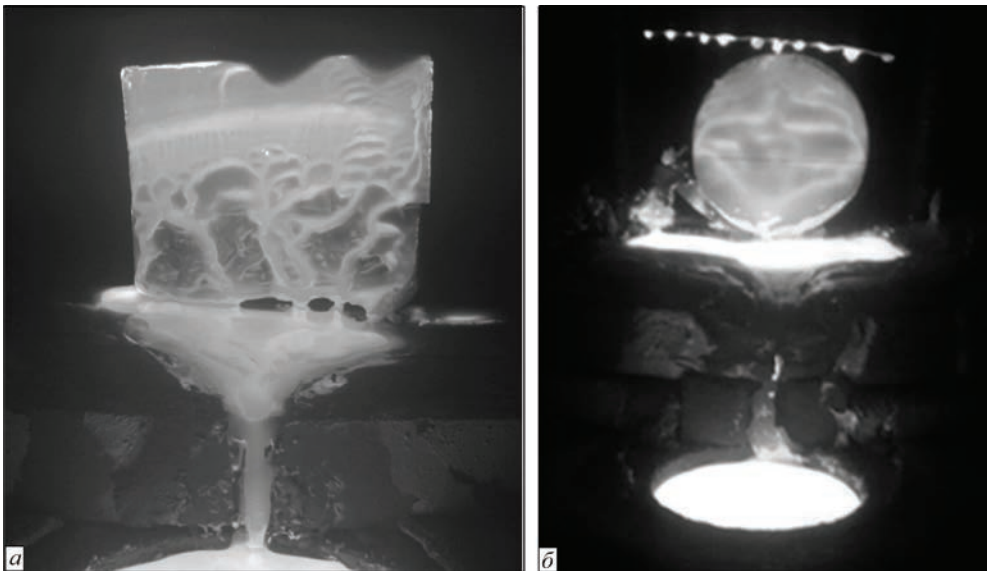


Рис. 1. Процес першого (а) та другого (б) переплаву зливка алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr способом ЕПП



Рис. 2. Зливоч ЕПП діаметром 200 мм алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr

рахованих потужностей і конфігурації нагрівання торця зливка в кристалізаторі. Процес другого переплаву показано на рис. 1, б.

**Параметри плавки зливків алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr діаметром 200 мм**

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Загальна потужність ЕП нагріву, кВт                                          | 145 |
| Потужність в кристалізаторі, кВт                                             | 55  |
| Швидкість плавки, кг/год.                                                    | 105 |
| Питома витрата електроенергії (без урахування вакуумної системи), кВт·год/кг | 1,4 |

На рис. 2 представлено зливоч алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr діаметром 200 мм. Досліджено якість отриманого зливка. Проведено

відбір проб вздовж зливка на глибині 10 мм від поверхні. Досліджували три зони — верхню, нижню і середню зливка. Вміст легуючих елементів сплаву визначали способом індуктивно зв’язаної плазми оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES) на ICP-спектрометрі ICAP 6500 DUO. Результати досліджень хімічного складу металу показали достатньо рівномірний розподіл легуючих елементів по довжині зливка (табл. 1).

Від зливка були відрізані зразки та виготовлені поперечні темплеті для вивчення макроструктури. Порізки темплетів проводили на малих швидкостях з метою запобігання руйнуванню зразків при виготовленні. Макроструктуру зливків виявлено шляхом травлення відрізнаних темплетів водним розчином кислот 2 % HNO<sub>3</sub> + 2 % HF. Визначено, що у зливках формується щільна однорідна макроструктура, яка не має дефектів у вигляді пор, раковин, тріщин, розшарувань, видимих неозброєним оком. Відсутні металеві та неметалеві включення, а також зональна ліквіація. Макроструктура сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr характеризується зернами, близькими до рівноосних (рис. 3). Величина зерна, що визначається за 10-бальною шкалою макроструктур Інструкції № 1054-76 ВІАМ, відповідає 8–9 балам (присутні ділянки з балом зерна 6–7). Істотної різниці у характері кристалізації по довжині зливка не спостерігається.

Проведено дослідження мікроструктури металу сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr. Мікрострук-

**Таблиця 1.** Хімічний склад зливка алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr діаметром 200 мм, отриманого способом ЕПП, мас. %

| Сплав               | Місце відбору зразків в зливку | Al   | Nb  | Mo  | Cr  | Ti     |
|---------------------|--------------------------------|------|-----|-----|-----|--------|
| Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr | Голова (1)                     | 27,6 | 7,6 | 2,0 | 1,5 | Основа |
|                     | Середина (2)                   | 28,7 | 7,5 | 2,1 | 1,8 |        |
|                     | Дно (3)                        | 29,5 | 7,2 | 2,2 | 1,7 |        |

тура металу середньої зони зливка показана на рис. 4. Вона складається з матричної світлої  $\gamma$ -фази, що чергується з ділянками двофазної ламельної ( $\gamma+\alpha_2$ )-структури з товщиною ламелей близько 1 мкм, та темної фази, яка утворює сітчастий візерунок на тлі матриці з товщиною фази від 1 до 5 мкм, ймовірно кубічної В2-фази. У середній зоні зливка структура темної фази відрізняється тим, що лінійна фаза утворює ніби сітчасту структуру з різною величиною сіток від 30 до 100 мкм (рис. 4, а), іноді на тлі ламелярної структури (рис. 4, б) з подвійним ламелям (рис. 4, в). Місцями спостерігається світла фаза, яка містить інші частинки (рис. 4, б). Фаза, що утворює сітчасту структуру, включає як прямолінійні, так і криволінійні ділянки (рис. 4, в) і виглядає темною або світлою (рис. 4, з). Часто такі частинки мають поперечну субструктуру (рис. 4, д). Дисперсні виділення розташовуються як на фоні матричної фази (рис. 4, з), так і декорують інші компоненти структури: межі зерен, ламеле-

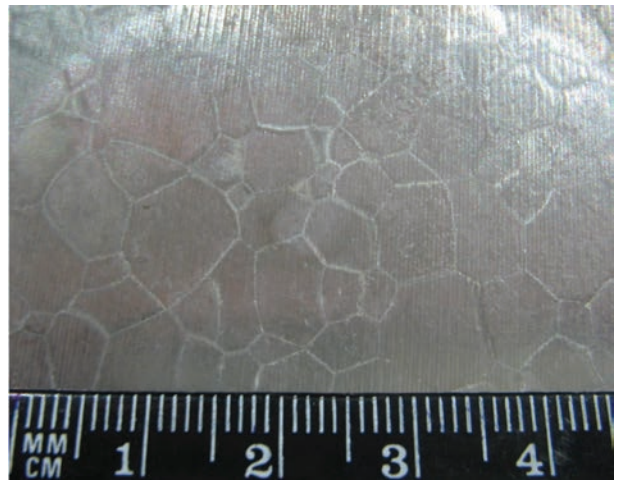


Рис. 3. Макроструктура поперечного перерізу зливка алюмініду титану Ti–Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr діаметром 200 мм

лей (рис. 4, в). Товщина лінійної фази, що утворює сітку, коливається від 1 до 5 мкм (рис. 4, д).

Випробування зразків на стиск проводили по ГОСТ 8817–82 і ГОСТ 25.503–97. На практиці

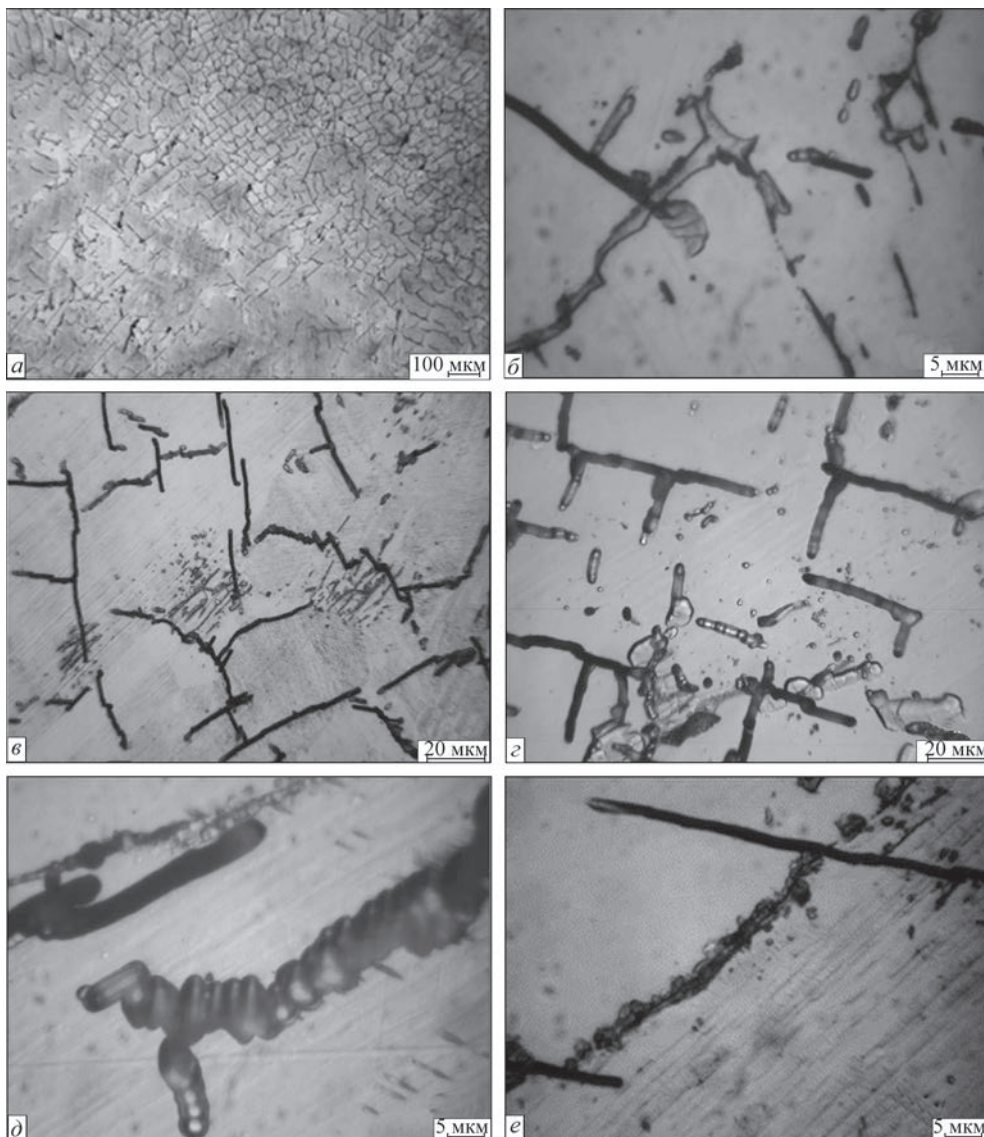


Рис. 4. Мікроструктура зразків зливка алюмініду титану Ti–Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr діаметром 200 мм

Таблиця 2. Результати механічних випробувань на стиск зразків сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr

| Зразок | Розмір зразка, мм |      |      | Температура випробувань (T), °C | Швидкість навантаження (V), мм/хв | Навантаження (P <sub>02</sub> ), кг | Межа плинності (σ <sub>02</sub> ), МПа |
|--------|-------------------|------|------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|
|        | a                 | b    | h    |                                 |                                   |                                     |                                        |
| 3      | 1,99              | 1,99 | 2,02 | 700                             | 0,5                               | 414,2                               | 010                                    |
| 1      | 3,95              | 3,97 | 3,97 | 800                             | —»—                               | 1033,6                              | 646                                    |
| 2      | —»—               | —»—  | —»—  | 900                             | —»—                               | 921,9                               | 576                                    |

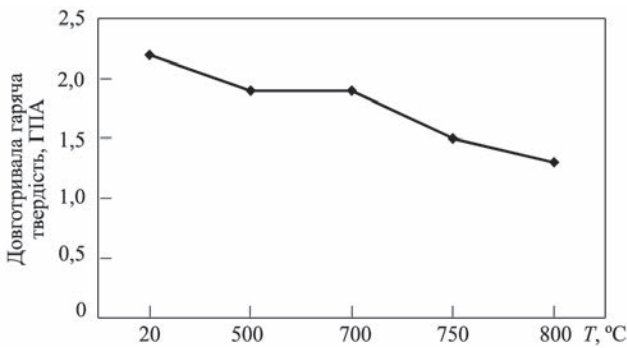


Рис. 5. Залежність довготривалої гарячої твердості від температури для сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr в литому стані

в якості основних стандартних способів випробувань для визначення механічних властивостей металів в умовах деформації застосовуються випробування на розтягнення, вигин, крутіння і стиснення. При дослідженні зразків матеріалів, що мають порівняно малі геометричні розміри, випробування на стиск є кращими, найбільш точними і інформативними.

Дослідження механічних властивостей сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr показали, що руйнування матеріалу відбувається близько до межі текучості при 700 і 800 °C. При 900 °C є значна деформація (10...12 %). При 700 та 800 °C пластичність матеріалу складає близько 2 %. Вказане значення напруги у всіх випадках відповідає межі плинності (σ<sub>02</sub>). Дослідження механічних властивостей на стиск показали хороші показники міцності (до температури 900 °C) (табл. 2). При цьому спостерігалось істотне підвищення пластичності матеріалу з 1...2 до 12 %.

Жароміцність сплавів оцінювали способом виміру твердості матеріалу в інтервалі температур 20...900 °C. Способ гарячої твердості використовується для експрес оцінки жароміцності сплавів. При використанні даного способу у дослідних зразках не утворюються напруги розтягу, тому для крихких матеріалів цей спосіб дає зовсім інші результати, ніж випробування на розтягування. Таким чином, зразок з максимальною жароміцністю той, який має максимальну твердість (HV) при заданій температурі [11].

Довготривалу гарячу твердість визначали на підставі результатів вимірювання діагоналі відбитка алмазної піраміди Віккерса після охолодження

зразка, що індентується. Індентування проводили у вакуумі 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. при навантаженні 10 Н. Нагрівання в робочій камері здійснювали молібденовим стрічковим нагрівачем. Температуру вимірювали платино-платинородієвою термопарою з використанням постійного струму.

На рис. 5 представлена залежність довготривалої гарячої твердості від температури для сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr в литому стані.

Проведені дослідження жароміцності литого сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr показали зниження значень гарячої твердості в інтервалі температур 20...800 °C з 2,2 до 1,4 ГПа.

Висновки

1. Запропоновано схему виплавки зливків інтерметалідних сплавів, легованих тугоплавкими елементами, суть якої полягає в тому, що при першому переплаві сплаваються тугоплавкі компоненти сплаву та його основа — титан, а вже при другому переплаві додається легуючий елемент з високою пружністю пари — алюміній.

2. Визначено, що в отриманому способом ЕПП зливку діаметром 200 мм сплаву Ti-29Al-7Nb-2Cr-2Mo формується щільна однорідна структура, при цьому відсутні металеві та неметалеві включення, а також зональна ліквіація, структура представлена зернами, близькими до рівновісних, величина зерна відповідає 8–9 балам згідно інструкції № 1054-76 ВІАМ, ділянки з грубою стовпчастою структурою відсутні, істотної різниці у характері кристалізації по довжині зливка не спостерігається.

3. Мікроструктура зливка ЕПП алюмініду титану Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr складається з матричної світлої γ-фази, що чергується з ділянками двофазної ламельної (γ+α<sub>2</sub>)-структури з товщиною ламелей близько 1 мкм, та темної фази, яка утворює сітчастий візерунок на тлі матриці з товщиною фази від 1 до 5 мкм, ймовірно кубічної γ<sub>2</sub>-фази.

4. Дослідження механічних властивостей на стиск литого сплаву Ti-28Al-7Nb-2Mo-2Cr показали хороші показники міцності (до температури 900 °C), при цьому відбувається зниження межі плинності (σ<sub>02</sub>) з 1010 МПа при 700 °C до 576 МПа при 900 °C та підвищення пластичності з 2 % при 700 і 800 °C до 12 % при 900 °C.

4. Проведені оцінки жароміцності литого металу ЕПП сплаву алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr показали високі значення жароміцності отриманого сплаву в діапазоні температур 500...700 °С, зафіксовано зниження значень гарячої твердості в інтервалі температур 700...800 °С з 1,9 до 1,4 ГПа. Підвищення значень показників жароміцності можливо при проведенні додаткової деформаційної та термічної обробки.

#### Список літератури

1. Appel F., Ohring M., Paul J.D.H. et al. (2001) Proc. of 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Structural Intermetallics. *The Minerals, Metals & Mater. Soc.*, 63–72.
2. Peters M., Leyens C. (2003) *Titanium and titanium alloys*. Wiley–VCH, Weinheim, Germany.
3. Павлинич С.П., Зайцев М.В. (2018) Применение интерметаллидных титановых сплавов при литье узлов и лопаток ГТД с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей новых поколений. *Вестник УГАТУ*, 15(4), 200–202.
4. Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. (2002) Тенденция развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения. *Технология легких сплавов*, 4, 72–76.
5. Куликовский Р.А., Пахолка С.Н., Павленко Д.В. (2015) Перспективы промышленного применения алюминидов титана в авиадвигателестроении. *Строительство, материаловедение, машиностроение*, 80, 369–372.
6. Каблов Д.Е., Панин П.В., Ширяев А.А., Ночовная Н.А. (2014) Опыт использования вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 для выплавки слитков жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана. *Авиационные материалы и технологии*, 2, 27–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
7. Guthrie V., Chatterjee A., Kettner H. (2003) Status and prospects of gamma-TiAl ingot production. *Gamma Titanium Aluminides 2003*, Clements, Kim, Rosenberger. TMS, 241–247.
8. Мусатов М.И., Фридман А.И. (1993) Технологические схемы производства слитков из титановых сплавов с использованием гарнисажной плавки. *Титан*, 1, 35–38.
9. Ахонин С.В., Северин А.Ю., Березос В.А. (2015) Разработка технологии введения тугоплавких легирующих элементов в сплавы на основе интерметаллида Ti<sub>2</sub>AlNb при электронно-лучевой плавке. *Современная электрометаллургия*, 3, 12–15.

10. Ахонин С.В., Северин А.Ю., Березос В.А. та ін. (2020) Одержання великогабаритних зливків алюмінідів титану способом ЕПП. *Сучасна електрометалургія*, 2, 18–22.
11. Поварова К.Б. и др. (2003) Экспрессная оценка жаропрочности литейных сплавов на основе TiAl. *Металлы*, 1, 91–98.

#### References

1. Appel, F., Ohring, M., Paul, J.D.H. et al. (2001) Proc. of 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Structural Intermetallics. *The Minerals, Metals & Mater. Soc.*, 63–72.
2. Peters, M., Leyens, C. (2003) *Titanium and titanium alloys*. Wiley–VCH, Weinheim, Germany.
3. Pavlinich, S.P., Zaitsev, M.V. (2018) Application of intermetallic titanium alloys in casting of assemblies and GTE blades with lightweight heat-resistant structures for aircraft engines of new generation. *Vestnik UGATU*, 4, 200–202 [in Russian].
4. Antashov, V.G., Nochovnya, N.A. Ivanov, V.I., (2002) Tendency of development of heat-resistant titanium alloys for aircraft engine construction. *Tekhnologiya Lyogkikh Splavov*, 4, 72–76 [in Russian].
5. Kulikovskiy, R.A., Pakholka, S.N., Pavlenko, D.V. (2015) Prospects of commercial application of titanium aluminides in aircraft engine construction. *Stroitelstvo, Materialovedenie, Mashinostroenie*, 80, 369–372 [in Russian].
6. Kablov, D.E., Panin, P.V., Shiryayev, A.A., Nochovnya, N.A. (2014) Experience of use of vacuum-arc furnace ALD VAR L200 for melting of heat-resistant alloy ingots based on titanium aluminide. *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*, 2, 27–33 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
7. Guthrie, V., Chatterjee, A., Kettner, H. (2003) Status and prospects of gamma-TiAl ingot production. *Gamma Titanium Aluminides 2003*, Clements, Kim, Rosenberger. TMS, 241–247.
8. Musatov, M.I., Fridman, A.I. (1993) Technological schemes of production of titanium alloy ingots using skull melting. *Titan*, 1, 35–38 [in Russian].
9. Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Beresoz, V.A. (2015) Development of technology of adding the refractory alloying elements into alloys on the base of Ti<sub>2</sub>AlNb intermetallic in electron beam melting. *Sovrem. Elektrometall.*, 3, 12–15 [in Russian].
10. Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Beresoz, V.A. et al. (2020) Producing large-sized ingots of titanium aluminides by EBM method. *Suchasna Elektrometall.*, 2, 18–22 [in Russian].
11. Povarova, K.B. et al. (2003) Express evaluation of heat-resistance of cast alloys based on TiAl. *Metally*, 1, 91–98 [in Russian].

### PRODUCING INGOTS OF Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr TITANIUM ALUMINIDE BY ELECTRON BEAM MELTING

S.V. Akhonin, A.Yu. Severin, V.O. Beresoz, O.M. Pikulin, O.G. Erokhin  
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

The possibility of producing by electron beam melting the ingots of titanium aluminide of Ti–Al system, additionally alloyed by refractory elements, namely niobium, chromium and molybdenum, was studied. A procedure of adding the refractory elements was developed, and technological modes were calculated, which allow optimizing the alloying element evaporation during melting. Test melting of Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr intermetallic alloy was conducted in UE-121 electron beam unit. An ingot of 200 mm diameter was produced and its quality, structure and mechanical properties were studied. Ref. 11, Tabl. 2, Fig. 5.

*Key words:* electron beam melting; intermetallics; ingot; chemical composition; structure; mechanical properties; high-temperature strength

Надійшла до редакції 24.01.2022

# ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГ Al/Ni НА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ІНІЦІЙОВАНІ НАГРІВАННЯМ

А.І. Устїнов, С.О. Демченков

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

При нагріванні багатошарової фольги Al/Ni дифузійна взаємодія між компонентами супроводжується фазовими перетвореннями, які можуть відбуватися по двоканальній багатостадійній або одноканальній одностадійній схемам. Показано, що тип схеми, за якою протікають фазові перетворення в досліджуваних багатошарових фольгах, пов'язаний з процесом формування метастабільної  $Al_9Ni_2$ -фази на границях розділу шарів. В роботі проведено дослідження впливу характеристик мікроструктури багатошарових фольг на утворення метастабільної  $Al_9Ni_2$ -фази. Встановлено, що товщина прошарків  $Al_9Ni_2$ -фази визначається товщиною шарів алюмінію у вихідній багатошаровій фользі. При товщині шарів Al 70...80 нм і більше товщина прошарків  $Al_9Ni_2$ -фази практично не змінюється і становить близько 30...35 нм; при зменшенні товщини шарів Al товщина прошарків  $Al_9Ni_2$ -фази різко зменшується, а при товщині шарів Al менше 10...12 нм прошарки метастабільної  $Al_9Ni_2$ -фази не утворюються. Процес утворення прошарків метастабільної  $Al_9Ni_2$ -фази характеризується високою швидкістю та наявністю інкубаційного часу. На основі отриманих результатів запропонована структурно-кінетична діаграма, яка дозволяє визначити умови запобігання багатостадійному процесу досягнення рівноважного стану фольги в процесі її нагрівання. Бібліогр. 15, табл. 1, рис. 8.

*Ключові слова:* багатошарові фольги; електронно-променеве осадження; фазові перетворення; інтерметаліди; реакція СВС

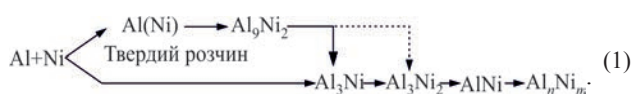
**Вступ.** Відомо, що багатошарові фольги (БФ), що складаються із шарів Al та Ni, можуть бути використані як проміжні прошарки при отриманні нероз'ємних з'єднань. Процес з'єднання матеріалів за допомогою БФ реалізують або шляхом ініціювання реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), що забезпечує локальний розігрів зони з'єднання, або за рахунок протікання в БФ твердофазних реакцій, ініційованих безперервним нагріванням, які активують дифузійні процеси у зоні з'єднання [1, 2]. Тому можливість прогнозування кінетики протікання фазових перетворень в БФ в залежності від їхнього хімічного складу та періоду модуляції як у процесі безперервного нагріву, так і в результаті протікання реакції СВС є необхідною умовою їх ефективного практичного застосування.

Феноменологічні моделі, що описують поширення фронту реакції СВС в БФ ґрунтуються на припущенні про існування на границі розділу шарів тонкого проміжного прошарку зі структурою інтерметаліду, який виникає в процесі приготування БФ. Розрахунки на основі цих моделей показують, що товщина прошарку в кілька нанометрів може істотно впливати на характеристики реакції СВС [3]. На цій підставі припускають, що цим обумовлена висока чутливість характеристик реакції СВС до методу приготування БФ.

З іншого боку, у ряді робіт показано, що метод приготування БФ впливає на початкові стадії фазо-

вих перетворень, ініційованих безперервним нагріванням. Наприклад, при нагріванні БФ, отриманих методами магнетронного [4] або електронно-променевого осадження, замість стабільної фази  $Al_3Ni$  першою утворюється метастабільна фаза  $Al_9Ni_2$  [5], тоді як при нагріванні БФ, отриманих методами холодної прокатки ламінатів [6], першою спостерігається формування стабільної фази  $Al_3Ni$ . Таку відмінність у фазоутворенні при безперервному нагріванні БФ ряд авторів [4] пов'язують з різною структурою границь між шарами компонент, яка залежить від методу приготування фольги.

У роботі [5] на прикладі БФ Al/Ni, отриманих методом електронно-променевого осадження, з різним співвідношенням вихідних компонент і періодами модуляції від 50 до 500 нм було показано, що початкові стадії фазових перетворень при безперервному нагріванні характеризуються утворенням фази  $Al_9Ni_2$  в області температур 200...250 °C. При подальшому підвищенні температури фазові перетворення в БФ реалізуються за двоканальною схемою:



Крім того, на утворення метастабільної фази  $Al_9Ni_2$  суттєво може впливати також і період модуляції шарів [7]. Так, при безперервному нагріванні Al/Ni фольг, отриманих методами магнетронного осадження, формування фази  $Al_9Ni_2$  спостеріга-

А.І. Устїнов — <https://orcid.org/0000-0002-8855-3499>, С.О. Демченков — <https://orcid.org/0000-0002-2412-4214>

ли тільки у випадку фольг з періодом модуляції більше 20...25 нм, а в БФ з періодом модуляції менше 20...25 нм — формування інтерметаліду, що відповідає стехіометрії фольги без утворення проміжних фаз:



Подібна одноканальна схема перетворень на БФ, як припускають автори роботи [8], реалізується також при ініціюванні в реакції СВС.

Таким чином, результати проведених досліджень показують, що послідовність фазових перетворень у БФ залежить від ряду факторів, які умовно можна розділити на три групи чинників: метод виготовлення БФ, характеристики мікроструктури БФ (хімічний склад, період чергування шарів тощо), режим протікання реакції синтезу (швидкість нагрівання).

Разом з тим, дотепер у літературі відсутні роботи, спрямовані на встановлення параметрів, що визначають зміну режимів перебігу реакції синтезу залежно від характеристик мікроструктури БФ та природи цього явища.

В зв'язку з вищезазначеним, в роботі проведено дослідження впливу характеристик мікроструктури БФ Al/Ni на закономірності протікання фазових перетворень, ініційованих у них нагріванням, з метою встановлення факторів, що визначають зміну схеми фазових перетворень з двоканальної багатостадійної на одноканальну одностадійну.

**Експериментальні дослідження.** Багатошарові фольги були отримані методом електронно-про-

меневого випаровування елементів у вакуумі з їх пошаровим осадженням на підкладку, який детально описаний в роботі [9]. В якості вихідних компонентів служили зливки Al (99,95 %) і Ni (99,98 %). Температура підкладки у процесі осадження становила 150...170 °С, швидкість осадження — близько 2...5 нм/с. Вибір певного співвідношення між щільністю парового потоку та швидкістю обертання підкладки дозволяв отримувати фольги з різним співвідношенням елементів та різними товщинами шарів Al та Ni. Загальна товщина фольг становила від 30 до 150 мкм, а період чергування ( $\lambda$ ) шарів Al та Ni — від 25 до 600 нм. Хімічний склад фольг варіювали від  $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75}$  до  $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$  (ат. %).

Температурні інтервали фазових перетворень при нагріванні БФ вивчали методом ДТА на установці ВДТА-8 при швидкості нагрівання фольг порядку 0,8 град/с. Для кількісної оцінки теплових ефектів у роботі використовували диференціальний скануючий калориметр (ДСК) DuPont 1090 Thermal Analyser. Рентгендифракційні вимірювання проводили в геометрії  $\theta$ - $2\theta$  на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні  $\text{Cu-K}\alpha$ . Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа CamScan-4, оснащеного енергодисперсійним спектрометром Energy200, для визначення хімічного складу.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження процесу формування метастабільної фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  проводили методом рентгеноструктурного аналізу після ізотермічних відпалів БФ

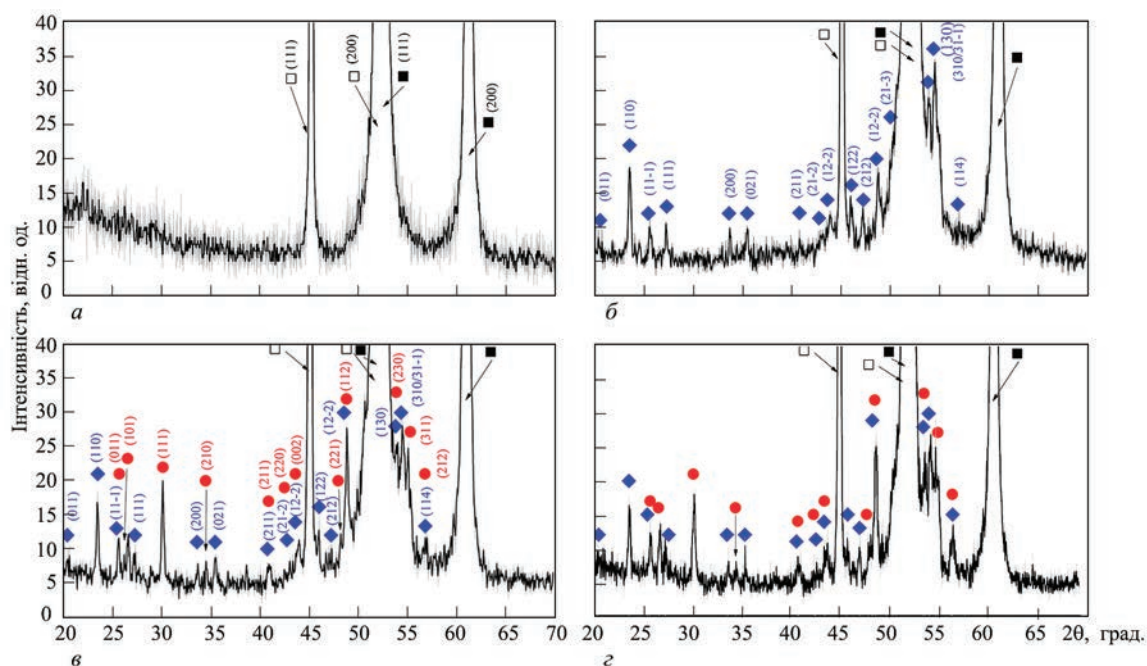


Рис. 1. Дифрактограми БФ Al/Ni у вихідному стані (а), після нагрівання до температури, °С: 250 (б), 250 та витримки протягом 30 хв (в), 300 (г): □ — Al; ■ — Ni; ♦ — Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>; ● — Al<sub>3</sub>Ni

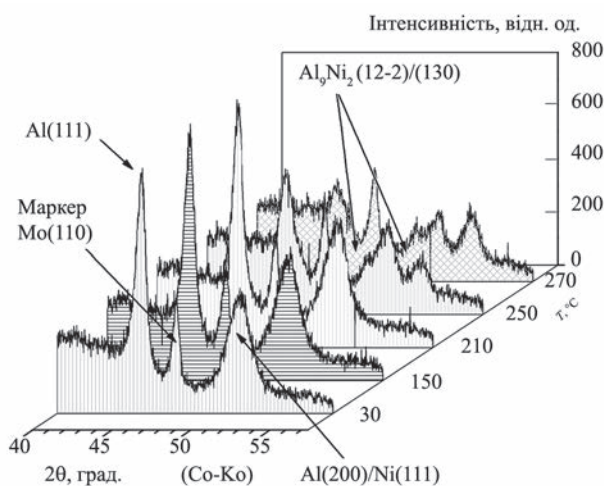


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм, отриманих безпосередньо в процесі нагрівання БФ Al/Ni (3Al:1Ni,  $\lambda = 120$  нм) із швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$  (частота зйомки  $1 \text{ хв}^{-1}$ )

( $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$ ,  $\lambda = 110$  нм) залежно від часу. Встановлено, що формування фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  відбувається при нагріванні БФ до температури  $250^\circ\text{C}$  (рис. 1). Витримка при даній температурі у перші моменти часу призводить до незначного зростання об'ємної частки фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ . При подальшому збільшенні часу відпалу спостерігається утворення фази  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , що супроводжується зменшенням інтенсивності дифракційних піків Al та Ni. При цьому утворення фази  $\text{Al}_3\text{Ni}$  не призводить до зниження інтенсивності дифракційних піків (об'ємної частки) фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ . Підвищення температури відпалу БФ до  $300^\circ\text{C}$  також не призводить до подальшого збільшення об'ємної частки фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ .

Часовий інтервал процесу утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  було оцінено методом in-situ рентгенівської дифрактометрії при безперервному нагріванні БФ зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ . З наведених на рис. 2

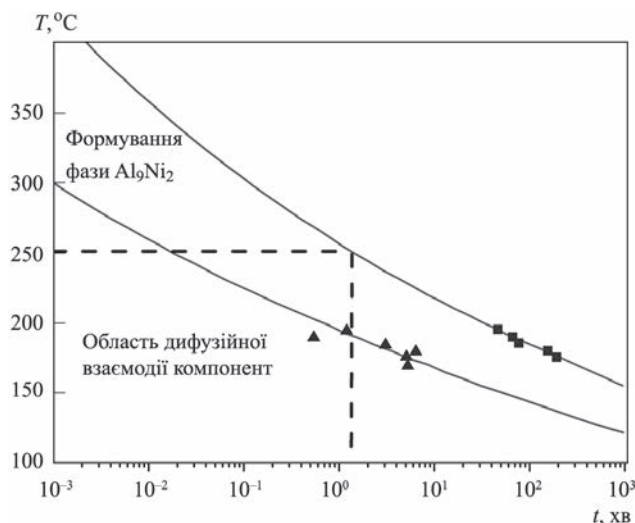


Рис. 3. Температурно-часова діаграма формування фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  (суцільні лінії і експериментальні точки) при ізотермічній витримці БФ Al/Ni (період чергування шарів  $\lambda = 80$  нм), отриманих магнетронним осадженням [10]

дифрактограм видно, що характерні дифракційні піки фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  з'являються протягом приблизно 1 хв при досягненні температури  $250^\circ\text{C}$ , а при подальшому підвищенні температури їх інтенсивність залишається практично незмінною. Це свідчить про високу швидкість утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  та дискретний характер перетворення.

Подібні результати були отримані раніше у роботі [10] при дослідженні кінетики утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  у процесі ізотермічного відпалу при температурі  $200^\circ\text{C}$  БФ, виготовлених магнетронним осадженням (рис. 3). Встановлено, що утворенню фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  передують деякий період затримки (інкубаційний час). По завершенню інкубаційного часу починається утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ , проте цей процес відбувається лише в деякому обмеженому інтервалі часу, тривалість якого залежить від температури відпалу (зі збільшенням температури відпалу час утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  скорочується). Згідно з представленою на рис. 3 діаграмою, при температурах відпалу порядку  $250^\circ\text{C}$  час перетворення повинен становити близько 1 хв, що задовільно узгоджується з отриманими результатами. Штриховими лініями позначено температурно-часовий інтервал утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ , виявлений в даній роботі на БФ Al/Ni, отриманих методом електронно-променевого осадження (штрихові лінії, накладені зверху на діаграму).

Автори роботи [10] вважають, що наявність інкубаційного періоду при утворенні фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  в процесі ізотермічного відпалу БФ, низька енергія активації процесу перетворення і висока швидкість його протікання обумовлені тим, що формуванню фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  передують процес утворення твердого розчину Al(Ni) на міжфазних границях. На підтвердження цього автори наводять дані ДСК, згідно з якими до появи низькотемпературного піку тепловиділення, характерного для утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ , спостерігається розмитий пік, який може бути пов'язаний з тепловиділенням, зумовленим формуванням твердого розчину нікелю в алюмінії.

Можна припустити, що утворення твердого розчину нікелю в алюмінії можливе за умови, якщо існують термодинамічні фактори, які перешкоджають зародженню фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  на початкових стадіях відпалу, а дифузійна рухливість нікелю атомів досить висока при настільки низьких температурах.

Затримка у зародженні фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  може бути обумовлена наявністю значного концентраційного градієнту на границях між шарами нікелю та алюмінію в БФ у вихідному стані. Відповідно до роботи [11] у таких умовах утворення зародків фаз стає

термодинамічно не вигідним. На прикладі шаруватої системи Al/Co було показано, що зародження фази  $Al_9Co_2$  відбувається тільки після того, як концентраційний профіль на границі розділу елементів ставав більш пологим (після відпалу при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 5 хв).

Таким чином, наявність значного концентраційного градієнту на границі розділу елементів може перешкоджати утворенню зародків нової фази на початкових стадіях відпалу і сприятиме дифузійному перерозподілу елементів за умови, що дифузійна рухливість атомів буде досить висока за таких низьких температур.

Враховуючи, що подібні явища спостерігаються тільки в БФ, отриманих методами фізичного осадження елементів за відносно низьких температур, припустили, що їх аномально висока дифузійна рухливість може бути обумовлена присутністю значної кількості нерівноважних (надлишкових) вакансій. Згідно з чисельним моделюванням, проведеним у роботі [12], концентрація надлишкових вакансій у конденсатах металів залежить від температури та швидкості їх осадження і може перевищувати їх рівноважне значення на  $5 \dots 10$  порядків. Зважаючи, що концентрація вакансій істотно впливає на коефіцієнт дифузії атомів [13], можна припустити, що саме наявність значної кількості надлишкових вакансій в БФ, виготовлених методами фізичного осадження, забезпечує процес формування прошарку твердого розчину нікелю в алюмінії на границях розділу цих елементів за короткий період часу і за відносно низьких температур.

В роботі [5] показана можливість реалізації процесу формування фази  $Al_9Ni_2$  з твердого розчину Al(Ni) за зсувним механізмом. Такий механізм перетворення забезпечує орієнтаційні співвідношення між кристалографічними ґратками алюмінію та фази  $Al_9Ni_2$ , тоді як саме перетворення не вимагає високої енергії активації і може здійснюватися за відносно низьких температур.

З порівняння кристалічних ґраток алюмінію і фази  $Al_9Ni_2$  випливає, що при реалізації тако-

го типу фазового перетворення, крім наявності зсувної компоненти деформації в об'ємі, який перетворюється, також буде присутня складова деформації, пов'язана зі зміною об'єму, яка в міру збільшення товщини прошарку фази  $Al_9Ni_2$  буде накопичуватися. Зважаючи, що для дифузійної пари Al–Ni характерним є наявність значної асиметрії дифузійних потоків з переважанням руху атомів нікелю в шари алюмінію [14], ріст товщини прошарку фази  $Al_9Ni_2$  викликати значні пружні спотворення в областях алюмінію, які не беруть участь у перетворенні. Внаслідок цього при досягненні певної величини прошарку фази  $Al_9Ni_2$  його подальше зростання може стати енергетично не вигідним. Цим може бути пояснений виявлений дискретний характер процесу утворення і росту фази  $Al_9Ni_2$ .

Окрім того, з представлених вище міркувань випливає, що на ріст товщини прошарку фази  $Al_9Ni_2$  можуть впливати як власні пружні поля, створювані нею в матриці (алюмінії), так і пружні поля сусідніх прошарків фази  $Al_9Ni_2$ , оскільки при зменшенні товщини алюмінієвих шарів відстань між сусідніми прошарками фази  $Al_9Ni_2$  також буде зменшуватися.

При дослідженні мікроструктури загартованого розплаву Al–Ni було встановлено, що в результаті розпаду пересиченого твердого розчину нікелю в алюмінії можуть утворюватися виділення фази  $Al_9Ni_2$  у вигляді пластин, завтовшки менше  $30\text{ нм}$  і довжиною близько  $100 \dots 150\text{ нм}$  [15]. Електронно-мікроскопічні дослідження морфології фази  $Al_9Ni_2$ , що утворюється в БФ в процесі її відпалу, показали, що і в цьому випадку фаза  $Al_9Ni_2$  має форму близьку до пластинчастої і розташовується переважно вздовж границі розділу шарів алюмінію та нікелю [7].

Якщо припустити, що фаза  $Al_9Ni_2$  утворюється в БФ на границях між шарами алюмінію та нікелю (рис. 4) та має форму пластин, то можемо розрахувати загальну кількість тепла ( $Q_{\text{теор}}$ ), що утворюється при цьому фазовому перетворенні, виходячи

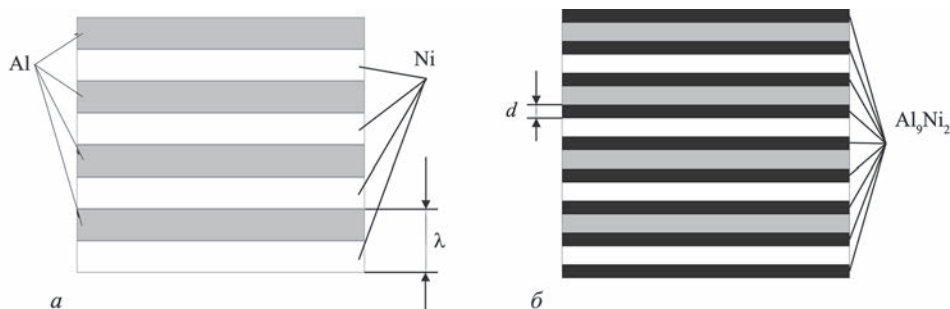


Рис. 4. Схема мікроструктури поперечного перерізу БФ з періодом чергування шарів  $\lambda$  у вихідному стані (а) і після утворення прошарків фази  $Al_9Ni_2$  завтовшки  $d$  (б)

Характеристики мікроструктури БФ і товщини прошарків фази  $Al_9Ni_2$ , що утворилися в ній при нагріванні

| Номер<br>п/п | Хімічний<br>склад БФ, ат. % | Питоме<br>тепловиділення, що<br>припадає на 1-й пік<br>( $E$ ), Дж/г | Період чергування<br>шарів, нм | Товщина, нм |                              |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|------------------------------|
|              |                             |                                                                      |                                | шарів Al    | прошарків фази<br>$Al_9Ni_2$ |
| 1            | $Al_{86,5}-Ni_{13,5}$       | +261                                                                 | 266                            | 230         | 37,5                         |
| 2            | $Al_{51}-Ni_{49}$           | +208                                                                 | 200                            | 137         | 34,5                         |
| 3            | $Al_{61,2}-Ni_{38,8}$       | +192                                                                 | 135                            | 95          | 27,5                         |
| 4            | $Al_{67}-Ni_{32}$           | +294                                                                 | 140                            | 93          | 33,0                         |
| 5            | $Al_{63}-Ni_{37}$           | +332                                                                 | 110                            | 69          | 29,0                         |
| 6            | $Al_{86,5}-Ni_{13,5}$       | +445                                                                 | 63                             | 55          | 14,8                         |
| 7            | $Al_{42}-Ni_{58}$           | +107                                                                 | 106                            | 44          | 10,4                         |
| 8            | $Al_{49}-Ni_{51}$           | +103                                                                 | 26                             | 13          | 2,5                          |

із об'єму фази  $Al_9Ni_2$  та питомої теплоти її утворення  $\Delta H$ , як:

$$Q_{theor} = S d \rho_{Al_9Ni_2} \Delta H \frac{2d}{\lambda}, \tag{3}$$

де  $S$  і  $d$  — площа поверхні і товщина БФ відповідно;  $\lambda$  — період чергування шарів БФ;  $\rho_{Al_9Ni_2}$  — густина фази  $Al_9Ni_2$ .

На рис. 5 наведено характерну діаграму тепловиділення, отриману методом ДСК при безперервному нагріванні БФ Al/Ni з періодом чергування шарів 110 нм і еквіатомним співвідношенням компонент. Відповідно до досліджень, проведених раніше, перший пік тепловиділення на діаграмі ДСК відповідає формуванню фази  $Al_9Ni_2$ . Площа під першим піком (описана, наприклад, за допомогою функції Гауса) відповідає теплоті утворення прошарків фази  $Al_9Ni_2$ .

Тоді сумарну кількість тепла, що виділяється в БФ на першому етапі фазового перетворення ( $Q_{exp}$ ) при її нагріванні, можливо оцінити за даними ДСК як:

$$Q_{exp} = E S d \rho_{MF} \tag{4}$$

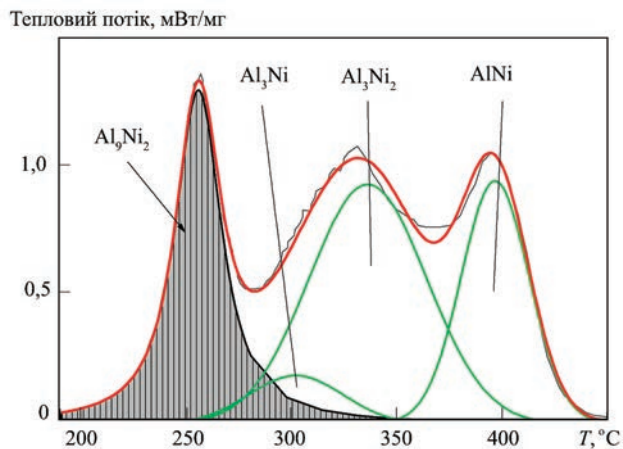


Рис. 5. Діаграма ДСК, отримана при безперервному нагріванні БФ Al/Ni еквіатомного складу з періодом 110 нм

де  $E$  — питома теплота, що припадає на 1-й пік ДСК діаграми (формування фази  $Al_9Ni_2$ ) при нагріванні БФ;  $\rho_{MF}$  — густина БФ.

Нехтуючи температурною залежністю величини  $\Delta H$  — теплоти утворення фази  $Al_9Ni_2$ , приведеної в роботі [7], припустимо, що  $Q_{theor} = Q_{exp}$  і оцінимо товщину прошарку фази  $Al_9Ni_2$ , що утворюється в процесі безперервного нагрівання БФ, як:

$$d = \frac{E \rho_{MF} \lambda}{2 \rho_{Al_9Ni_2} \Delta H}. \tag{5}$$

Результати розрахунку питомої величини тепловиділення, що припадає на 1-й пік кривої ДСК, і значень товщини прошарку цієї фази, розраховані для фольг з близьким хімічним складом і різними періодами модуляції, представлені в таблиці.

Звертає на себе увагу той факт, що товщина прошарків фази  $Al_9Ni_2$  зменшується при зменшенні товщини шарів алюмінію (рис. 6), причому ця залежність має суттєво нелінійний характер. Так, зменшення товщини шарів Al до 70...80 нм практично не впливає на товщину прошарків фази  $Al_9Ni_2$ , яка становить близько 30...35 нм, тоді як при товщинах алюмінієвих шарів менше 70 нм спостерігається різке зниження товщини прошарків фази  $Al_9Ni_2$ , яка при значеннях товщини алюмінієвих шарів близько 12 нм досягає величини порядку 2 нм. Очевидно, що при зменшенні товщини шарів алюмінію відстань між сусідніми прошарками фази  $Al_9Ni_2$  також зменшуватиметься. Зважаючи на це, можна припустити, що при досягненні товщин алюмінієвих шарів деякої критичної величини (порядку 10...12 нм) пружні спотворення, що виникатимуть в алюмінієвій матриці внаслідок формування прошарків фази  $Al_9Ni_2$ , будуть пригнічувати їх подальше зростання. У випадку еквіатомного складу БФ ці умови досягаються за періоду модуляції близько 20...25 нм.

Раніше в ряді досліджень було показано, що в БФ з періодом модуляції шарів менше 25 нм фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  не утворюється [7], а перетворення протікають за одноканальною одностадійною схемою (2).

Таким чином, можна припустити, що саме товщина шарів алюмінію може впливати на послідовність фазових перетворень в БФ при їх безперервному нагріванні. Якщо товщина алюмінієвого шару БФ більше деякої критичної величини, то фазове перетворення буде розвиватися за двоканальною багатостадійною схемою (1), якщо ж товщина алюмінієвого шару менше цієї величини — за одностадійною схемою (2).

Для вивчення послідовності структурних змін у фольгах такого типу були виготовлені БФ із співвідношенням компонент  $2\text{Al}:3\text{Ni}$ , в яких товщина шарів алюмінію становила близько 10 нм, що, відповідно до проведеної оцінки, є співрозмірною з критичним значенням. З рентгендифракційних досліджень видно (рис. 7), що при нагріванні БФ до температури  $240^\circ\text{C}$  дифракційний пік (111) від алюмінію зникає. Однак при цьому дифракційні піки, властиві фазі  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , не з'являються. Більше того, навіть нагрівання до більш високої температури ( $300^\circ\text{C}$ ) також не призводить до появи дифракційних ознак утворення ні фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , ні інших інтерметалідів, властивих даній системі. Лише нагрівання вище  $300^\circ\text{C}$  супроводжується появою розширених дифракційних піків у положеннях, характерних для фази  $\text{AlNi}$  (продукту реакції).

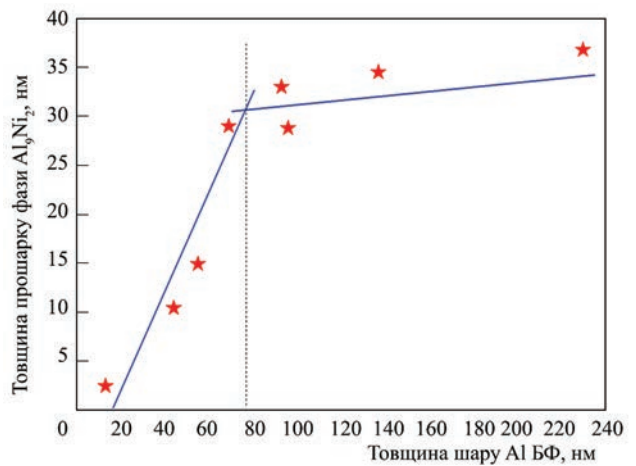


Рис. 6. Залежність товщини пластини  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  фази, що утворюється в БФ при її нагріванні, від товщини шарів алюмінію

Таким чином, у рамках представленої вище моделі фазових перетворень в БФ, ініційованих нагріванням, у випадку БФ з товщиною алюмінієвого шару менше критичної, фазові перетворення протікають за одноканальною одностадійною схемою (1).

З порівняння результатів рентгеноструктурних досліджень, отриманих в процесі безперервного (повільного) нагрівання БФ з товщиною алюмінієвого шару менше критичної величини (дана робота), з результатами, отриманими in-situ при високошвидкісному нагріванні БФ з товщиною алюмінієвих шарів більше критичної величини (в процесі проходження фронту реакції СВС) в роботі [8], можна відзначити подібність змін диф-

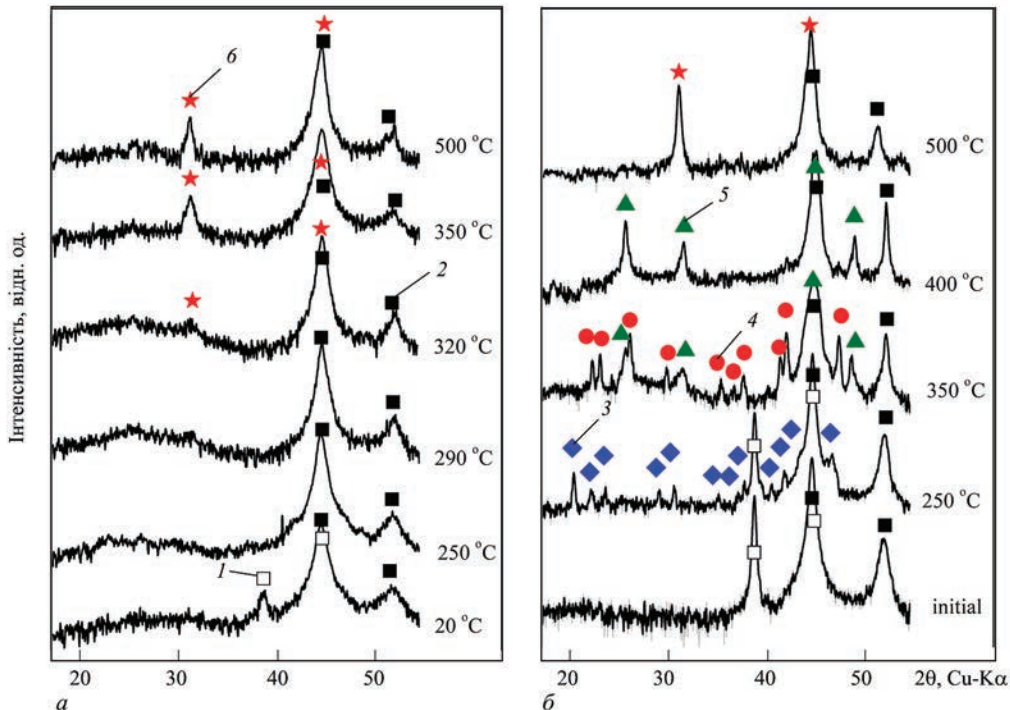


Рис. 7. Дифрактограми БФ із співвідношенням елементів  $2\text{Al}:3\text{Ni}$  і періодом чергування шарів 25 нм (а) та 140 нм (б) у вихідному стані й після їхнього нагрівання до вказаних на рисунку температур: 1 — Al; 2 — Ni; 3 —  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ; 4 —  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ; 5 —  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ; 6 —  $\text{AlNi}$

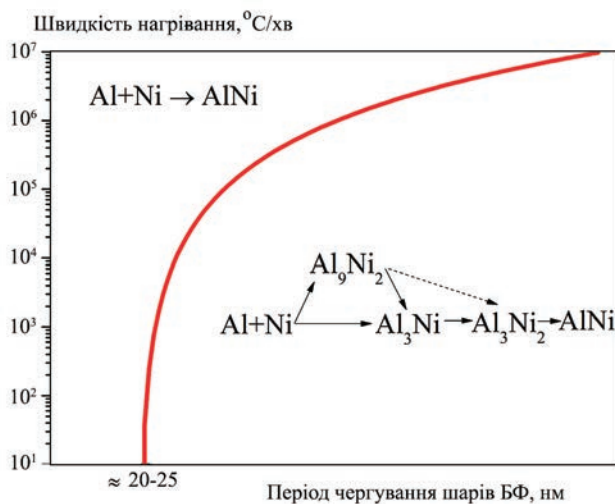


Рис. 8. Схема впливу періоду модуляції БФ Al/Ni еквіатомного складу на послідовність фазових перетворень в залежності від швидкості нагрівання

ракційних картин для обох випадків. Так, в БФ з товщиною алюмінієвого шару більше критичної ( $\lambda = 100$  нм) через велику швидкість нагрівання під час реакції СВС (порядку  $10^5$  град/с) утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  не спостерігається, а відбувається утворення інтерметаліду  $\text{AlNi}$  за одноканальною одностадійною схемою. Причому в обох випадках зникнення дифракційних піків від алюмінію супроводжується появою широкого дифузного піку (гало), що може свідчити про утворення пересиченого твердого розчину нікелю в алюмінії, поява якого передуює утворенню інтерметалідної фази.

Таким чином, підсумовуючи отримані результати, закономірності протікання фазових перетворень в БФ Al/Ni можна представити у вигляді схеми, наведеної на рис. 8. Відповідно до неї, факторами, що впливають на зміну режиму протікання фазових перетворень з багатостадійного на одностадійний у випадку БФ еквіатомного складу, є період чергування шарів (товщина алюмінієвого шару) і швидкість нагрівання. Для БФ з періодом чергування шарів компонент менше 25 нм, незалежно від швидкості нагрівання, фазове перетворення відбувається за одноканальною одностадійною схемою, тоді як при збільшенні періоду чергування шарів реалізація такої схеми можлива за умов високих швидкостей нагрівання (на рівні реакції СВС або вищі за них).

Останнє зумовлено тим, що алюміній на початкових стадіях трансформується в твердий розчин нікелю в алюмінії, який при подальшому підвищенні температури буде перетворюватися на інтерметалідну фазу, властиву даному хімічному складу БФ, минаючи утворення проміжних інтерметалідів.

Дійсно, з кінетичної діаграми утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  (рис. 3) видно, що при швидкостях нагрівання більше  $10^4$  град/с температура початку формування фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  стає співрозмірною з температурою, при якій ця фаза втрачає свою стійкість, оскільки, як було показано в роботі [5], при нагріванні БФ Al/Ni еквіатомного складу вище  $350^\circ\text{C}$  фаза  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  розпадається. Ці модельні уявлення про вплив швидкості нагрівання на послідовність фазових перетворень в БФ узгоджуються з результатами in-situ рентгенівських досліджень фазових перетворень під час реакції СВС (швидкість нагрівання БФ порядку  $10^5$  °C/с), де було показано, що синтез інтерметаліду (продукту реакції) відбувається без утворення проміжних фаз [8].

## Висновки

1. Для БФ Al/Ni, отриманих методом фізичного осадження (магнетронним розпиленням або електронно-променевим випаровуванням компонент), схема протікання фазових перетворень (двоканальна багатостадійна або одноканальна одностадійна) визначається можливістю утворення на початкових стадіях нагрівання фольги метастабільної фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ .

2. Залежність послідовності фазових перетворень від умов отримання БФ пов'язується з пересиченням фольги нерівноважними вакансіями, які прискорюють дифузію нікелю в шари алюмінію при відносно низьких температурах, що забезпечує утворення твердого розчину нікелю в алюмінії.

3. Показано, що перетворення твердого розчину нікелю в алюмінії в фазу  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  можливе лише у випадку, коли товщина прошарків алюмінію більше деякої критичної величини (близько  $10\ldots 12$  нм), а швидкість нагрівання менше  $10^4$  град/с.

4. Запропонована схема впливу періоду чергування шарів БФ і швидкості нагрівання, яка дозволяє визначити схему реалізації фазових перетворень, ініційованих нагріванням.

## Список літератури/References

1. Ramos, A.S., Vieira, M.T., Simões, S. et al. (2010) Reaction-assisted diffusion bonding of advanced materials. *Defect and Diffusion Forum*, **297–301**, 972–977.
2. 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.
3. Zaporozhets, T.V., Gusak, A.M., Ustinov, A.I. (2010) SHS reactions in nanosized multilayers: Analytical model versus numerical one. *Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **19(4)**, 227–236.
4. Grapes, M.D., LaGrange, T., Woll, K. et al. (2014) In situ transmission electron microscopy investigation of the interfacial reaction between Ni and Al during rapid heating in a nanocalorimeter. *APL Materials*, **2**, 116102-1–116102-7.

5. Ustinov, A., Demchenkov, S. (2017) Influence of metastable  $Al_9Ni_2$  phase on the sequence of phase transformations initiated by heating of Al/Ni multilayer foils produced by EBPVD method. *Intermetallics*, **84**, 82–91.
6. Sauvage, X., Dindab, G.P., Wildeb, G. (2007) Non-equilibrium intermixing and phase transformation in severely deformed Al/Ni multilayers. *Scripta Materialia*, **56**, 181–184.
7. Blobaum, K.J., Van Heerden, D., Gavens, A.J., Weihs, T.P. (2003) Al/Ni formation reactions: Characterization of the metastable  $Al_9Ni_2$  phase and analysis of its formation. *Acta Materialia*, **51**, 3871–3884.
8. Trenkle, J.C., Koerner, L.J., Tate, M.W. et al. (2010) Time-resolved X-ray microdiffraction studies of phase transformations during rapidly propagating reactions in Al/Ni and Zr/Ni multilayer foils. *J. of Applied Physics*, **107**, 113511.
9. Ishchenko, A. Ya., Falchenko, Yu. V., Ustinov, A.I. et al. (2007) Diffusion welding of finely-dispersed  $AMg5/27\%Al_2O_3$  composite with application of nanolayered Ni/Al foil. *The Paton Welding J.*, **5(7)**, 2–5.
10. Da Silva Bassani, M.H., Perepezko, J.H., Edelstein, A.S., Everett, R.K. (1997) Initial phase evolution during interdiffusion reactions. *Scripta Materialia*, **37(2)**, 227–232.
11. Pasichnyy, M.O., Schmitz, G., Gusak, A.M., Vovk, V. (2005) Application of the critical concentration gradient to the nucleation of the first product phase in Co/Al thin films. *Physical Review B*, **72(1)**, 014118-1–014118-7.
12. Zhou, X.W., Johnson, R.A., Wadley, H.N.G. (1997) Vacancy formation during vapor deposition. *Acta Materialia*, **45(11)**, 4441–4452.
13. Gusak, A.M., Zaporozhets, T.V., Lyashenko, Yu.O. et al. (2010) *Diffusion-controlled solid state reactions: Alloys, Thin-films and Nanosystems*, Wiley-VCH, Berlin.
14. Petrantoni, M., Hémercyck, A., Ducéré, J. et al. (2010) Asymmetric diffusion as a key mechanism in Ni/Al energetic multilayer processing: A first principles study. *J. of Vacuum Sci. and Technology*, **28(6)**, 15–17.
15. Yücelen, E. (2011) *Characterization of Low-dimensional structures by Advanced Transmission Electron Microscopy*. PhD thesis, Delft University of Technology.

## INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE OF MULTILAYER Al/Ni FOILS ON PHASE TRANSFORMATIONS INITIATED BY HEATING

A.I. Ustinov, S.O. Demchenkov

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

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

At heating of multilayer Al/Ni foil the component interdiffusion is accompanied by phase transformations, which can be occur by a two-channel multistage or single-channel single-stage schemes. It is shown that the type of the scheme by which the phase transformations develop in the studied multilayer foils, is related to the process of formation of a metastable  $Al_9Ni_2$ -phase on the layer interfaces. The work is a study of the influence of multilayer foil microstructure on formation of a metastable  $Al_9Ni_2$ -phase. It is found that the thickness of  $Al_9Ni_2$ -phase layers is determined by the thickness of aluminium layers in the initial multilayer foil. At the thickness of Al layers of 70...80 nm and greater, the thickness of  $Al_9Ni_2$ -phase layers practically does not change, and is equal to approximately 30...35 nm; at reduction of Al layer thickness, the thickness of  $Al_9Ni_2$ -phase layers decreases abruptly, and at Al thickness less than 10...12 nm, the layers of metastable  $Al_9Ni_2$ -phase do not form. The process of formation of metastable  $Al_9Ni_2$ -phase layers is characterized by a high rate and incubation time. Proceeding from the obtained results, a structural-kinetic diagram was proposed, which allows determination of the conditions for prevention of the multistage process of achievement of the foil equilibrium state during its heating. Ref. 15, Table 1, Fig. 8.

*Key words:* multilayer foils; electron beam deposition; phase transformations; intermetallics; SHS reaction

Надійшла до редакції 24.11.2021

# XXI МІЖНАРОДНИЙ ПРОМИСЛОВИЙ ФОРУМ – 2022

МІЖНАРОДНІ СПЕЦІАЛІЗОВАНІ ВИСТАВКИ

МЕТАЛОБРОБКА
 УКРВАРИВАННЯ
 ГІДРАВЛІКА ПНЕВМАТИКА
 ПІДШИПНИКИ
 УКРВТОРГ
 АВТОМАТИЗАЦІЯ І РОБОТОТЕХНІКА
 ЗРАЗКИ, СТАНДАРТИ ЕТАЛОНИ, ПРИПАДИ
 ПІДЙОМНО-ТРАНСПОРТНЕ СКЛАДСЬКЕ ОБЛАДНАННЯ
 БЕЗПЕКА ВИРОБНИЦТВА

15 - 18  
листопада

Генеральний інформаційний партнер:  
**ОБСЛУГОВУВАННЯ ПРОМИСЛА**

Ексклюзивний медіа партнер:  
**ЖУРНАЛ ГОЛОВНОГО ІНЖЕНЕРА**

**МІЖНАРОДНИЙ  
ВИСТАВКОВИЙ ЦЕНТР**

м. Київ, Броварський пр-т, 15  
станція метро «Лівобережна»

☎ +38 (044) 201-11-65, (56)  
✉ plast@iec-expo.com.ua  
🌐 www.iec-expo.com.ua

## ФОРМУВАННЯ ЗОНИ З'ЄДНАННЯ ШАРІВ В КОМПОЗИТНОМУ ЗЛИВКУ, НАПЛАВЛЕНОМУ ЕЛЕКТРОШЛАКОВИМ ПРОЦЕСОМ З РІДКИМ МЕТАЛОМ, ДЛЯ РОТОРІВ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТУРБІН

Г.О. Полішко, Г.П. Стовпченко, В.А. Костін, А.Ю. Тунік, Л.О. Лісова, Л.Б. Медовар

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

Показано можливість застосування ЕШП з рідким металом в отриманні різномірних вздовж висоти (довжини) круглих сталевих зливків з мінімізованою зоною змішування різних сталей шляхом регламентованої заливки в струмопідвідний кристалізатор рідкого металу заданого хімічного складу. Досліджено протяжність, склад і структуру утвореної при цьому перехідної зони. На основі термодинамічного аналізу діаграм фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr визначено режим термічної обробки для уникнення формування критичних дефектів в структурі металу зони з'єднання композитного зливка зі сталей 38ХН3МФА та 12Х13. Встановлено, що в зоні з'єднання сталей за швидкості охолодження при електрошлаковому процесі з рідким металом до 0,9 °C/с забезпечується формування структури з прийнятним рівнем твердості, що гарантує відсутність ризику утворення холодних тріщин і руйнування. Металографічні дослідження мікроструктури зони з'єднання зразків композитного зливка після термічних обробок (ТО<sub>1</sub> та ТО<sub>2</sub>) показали, що в обох випадках зона має структуру дрібнопластинчастого відпущеного мартенситу з більш однорідним розміром зерна, ніж без термічної обробки. Бібліогр. 13, табл. 1, рис. 12.

*Ключові слова:* електрошлаковий процес з рідким металом (ЕШП РМ); композитний зливок; зона з'єднання; термодинамічні діаграми; термічна обробка; мікротвердість; розмір зерна

**Вступ.** Сьогодні використовують ротори двох основних типів — зварні та суцільноковані, що мають свої переваги та недоліки. Для виготовлення роторів потужних електростанцій маса зливків може сягати 600 т, а їх діаметр — 3000 мм, тож їх тверднення супроводжується ліквідацією елементів й пов'язаною з цим неоднорідністю складу і структури по висоті і перетину. Для того, щоб забезпечити задовільну якість таких гігантських зливків використовують спеціальні способи їх розливання, в тому числі з електрошлаковим обігрівом та способами спеціальної електрометалургії (ЕШП, ВДП і їх комбінацію — ВП+ВДП+ЕШП).

Зважаючи на велику масу й невисокий вихід придатного при виготовленні, ротори з габаритних поковок є доволі дорогими, оскільки для забезпечення теплостійкості використовують марку сталі, яка є придатною для роботи в усіх зонах турбін, найбільш витривалу та коштовну. В разі ж зварних роторів кожна секція може бути виготовлена з іншого матеріалу, склад якого забезпечує саме ті властивості металу, що є необхідними для кожної секції, яка працює у відповідному температурному режимі, що дозволяє використання менш легированих сталей й знижує собівартість матеріалів. Тому великовагові ротори для енергетичних турбін можуть виготовлятися з двох і більше частин за довжиною через різні умови їх експлуата-

ції (навантаження, температура та хімічний склад робочого середовища). Однак операція зварювання великовагових частин є вузьким місцем як з точки зору витрат часу й праці, так і вірогідного утворення концентраторів напружень і дефектів. Через це світові виробники роторів для енергетичних турбін є зацікавленими у використанні нових ефективних способів виробництва роторів з різномірних сталей та/або сплавів замість зварювання.

**Досвід використання ЕШП в енергетичному машинобудуванні.** Використання ЕШП в енергетичному машинобудуванні має доволі успішну історію виготовлення роторів турбін, різноманітних обичайок і товстостінних труб зі сталей і сплавів, склад яких постійно ускладнюється. Вагомий вклад вже на перших етапах застосування електрошлакового металу в енергетичних агрегатах, насамперед теплових станцій, а згодом й атомних, внесли вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. Дані, що підтверджують переваги металу ЕШП саме для енергетики, сконцентровано в фундаментальній монографії під редакцією Б.Є. Патона і Б.І. Медовара [1], яка не втратила актуальності і сьогодні. Вже багато років назад було доказано, що завдяки високій швидкості кристалізації та рафінуванню метал ЕШП має щільну та рівномірну дендритну структуру і демонструє найкращі показники спротиву повзучості при ци-

Г.О. Полішко — <https://orcid.org/0000-0001-7543-280X>, Г.П. Стовпченко — <https://orcid.org/0000-0002-6555-5715>,  
В.А. Костін — <https://orcid.org/0000-0002-2677-4667>, А.Ю. Тунік — <https://orcid.org/0000-0001-6801-6461>,  
Л.О. Лісова — <https://orcid.org/0000-0002-3758-0294>, Л.Б. Медовар — <https://orcid.org/0000-0003-2077-5965>

клічному навантаженні за температур роботи і парових, і газових турбін [1–3].

Сьогодні в світі близько 50 % роторів високого та середнього тиску виробляють з металу класичного ЕШП (рис. 1, *а*).

Будь яка з сучасних технологій ЕШП дозволяє виплавляти цілі або окремі частини великогазових заготовок для роторів енергетичних турбін, що мають задовільну якість. Саме тому, у відповідь на зростаючий попит на великогазові зливки, за останні декілька років значно поповнився парк великих печей ЕШП для виплавки зливок масою понад 60 т. За нашими даними тільки в Європі до колись єдиного на континенті агрегату на зливку 165 т (чотириелектродна піч ALD Vacuum Technologies, Німеччина), якого було збудовано на Saarschmiede GmbH, Німеччина, додалося шість крупних печей ЕШП для виробництва зливок масою від 40 до 250 т [4]. Ще більшою є кількість таких печей в світі і тільки в Китаї збудовано понад десять таких електрошлакових печей. Всі ці печі переплавляють витратні електроди в захисній атмосфері, яка може створюватися або наддувом, або розміщенням електрода в захисній камері, використання якої покращує захист і зменшує витрату аргону. Печі мають різну конструкцію (один електрод–один зливоч, зміна електродів, одночасне переплавлення декількох електродів зі зміною їх в процесі плавки за однофазною та трифазною схемами електроживлення), однак для всіх основною задачею є одержання зливка зі щільною гомогенною структурою і складом, що вимагає зменшення об'єму металу, що твердне одночасно. Щоб одержати менший розмір ванни електрошлаковий процес ведуть з мінімально можливою швидкістю плавлення, яка, однак, не може бути меншою за певну величину через погіршення поверхні.

Кроком вперед в досягненні цієї мети став процес ЕШП з витратним електродом в струмопідвідному кристалізаторі за двоконтурною схемою підключення (ЕШП ДС), за якою електрична і, відповідно, теплова потужність перерозподіляється між витратним і невитратним (верхня секція струмопідвідного кристалізатора) електродами, що дає можливість зберігати обігрів поверхні зливка при зменшенні продуктивності плавлення (рис. 1, *б*).

Перші досліді по використанню ЕШП ДС для одержання композитних зливок були проведені в ІЕЗ ім. Є.О. Патона в кінці 90-х років з використанням різних пар сталей (наприклад, сталь 08сп–сталь 180Х5М4В4Ф; сталь 08сп–Інконель 718) шляхом послідовного переплаву витратних електродів відповідного складу. Величину зони змішування двох складів мінімізували шляхом затримки плавлення електрода, протягом якої відбувалася кристалізація накопиченої рідкої металевої ванни до заданої глибини. Під час витримки і кристалізації розпла-

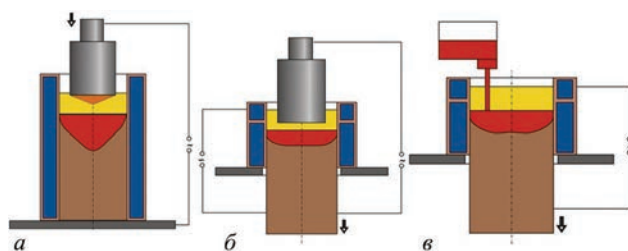


Рис. 1. Схеми основних варіантів ЕШП для виготовлення композитних зливок для роторів: *а* — класичний ЕШП з витратним електродом, звареним з різних сталей; *б* — електрошлаковий переплав витратного електрода за двоконтурною схемою в СПК зі зміною електродів; *в* — електрошлаковий переплав з рідким металом в СПК

ву металу шлакову ванну підтримували в рідкому стані за рахунок застосування струмопідвідного кристалізатора. Після одержання заданої глибини рідкої металевої ванни металу першого хімічного складу робили зміну електродів і в шлакову ванну занурювали витратний електрод другого хімічного складу, який переплавляли аналогічним чином. Було показано, що застосування двоконтурної схеми ЕШП дозволяє розірвати зв'язок між потужністю, що вкладається, і швидкістю плавлення електрода, що дозволяє зменшити об'єм і оптимізувати форму металевої ванни, тим самим зменшивши сегрегацію по висоті і перерізу зливка [5, 6].

В промисловому зливку для композитного ротора, якого було вироблено за класичною технологією електрошлакового переплаву, коли використовують один витратний електрод, якого попередньо зварено з двох частин з різних сталей [7], величина перехідної зони в литому стані складала 520...640 мм (30...38 % від діаметру зливка), а після деформації (кування) досягала 1000 мм при діаметрі 1700 мм. Протяжна перехідна зона, вздовж якої є градієнт вмісту легуючих елементів, має бути виведеною у малонавантажenu і низькотемпературну зону, що зменшує і технічний, і економічний ефекти від використання такої технології.

В той же час, цей позитивний досвід застосування ЕШП зі звареним електродом і зміною витратних електродів в процесі переплаву за схемою ЕШП ДС у струмопідвідному кристалізаторі (СПК) отримали подальший розвиток при розробці технології виробництва композитного зливка ЕШП з рідким металом (ЕШП РМ), якій присвячено цю статтю. Метою цієї роботи було оцінити можливості ЕШП РМ в отриманні різнорідних вздовж висоти (довжини) круглих сталевих зливок шляхом регламентованої заливки в СПК рідкого металу різного (заданого) хімічного складу та дослідити протяжність, склад і структуру утворюваної при цьому перехідної зони.

**Технологічні підходи до формування композитного зливка ЕШП РМ.** Електрошлаковий переплав з рідким металом (рис. 1, *в*) ведуть в струмопідвідному кристалізаторі, верхня секція якого гріє периферію шлакової ванни, завдяки чому мож-

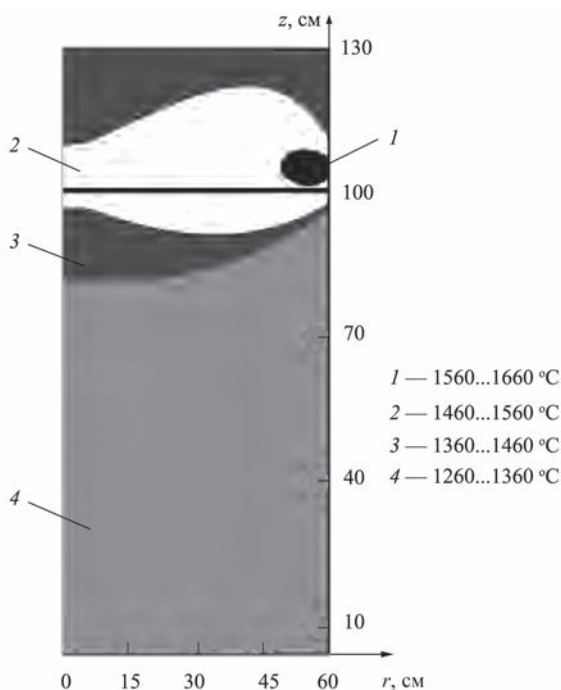


Рис. 2. Результати моделювання глибини металевої ванни при ЕШП РМ (зливков діаметром 1200 мм після 23 ч активного (керованого) охолодження [8], °C: 1 — 1560...1660; 2 — 1460...1560; 3 — 1360...1460; 4 — 1260...1360

ливо зменшити глибину рідкої ванни без погіршення поверхні зливка, що досягається шляхом змінення електричної потужності на шлаковій ванні і швидкості подачі рідкого металу (до повного припинення).

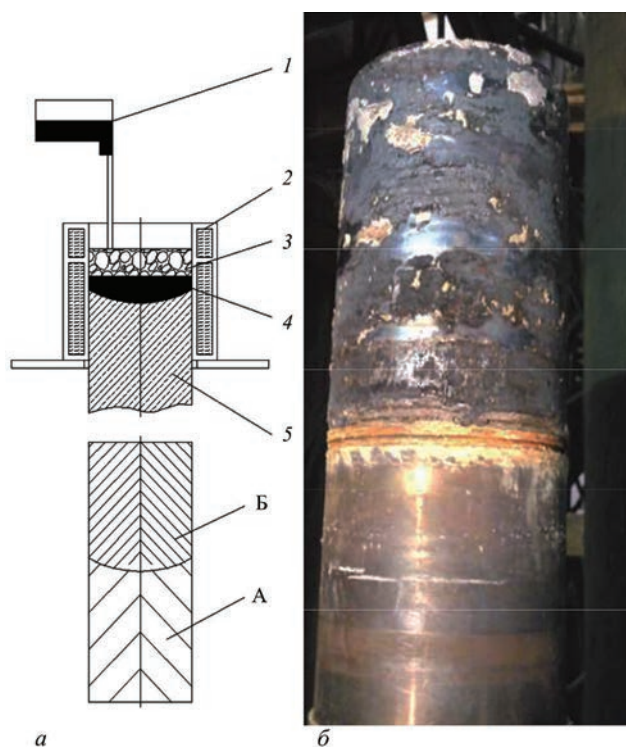


Рис. 3. Схема виготовлення композитного зливка способом ЕШП РМ (а) і загальний вигляд зливка (б): 1 — пристрій для подавання рідкого металу; 2 — струмопідвідний кристалізатор; 3 — шлакова ванна; 4 — металева ванна, сталь 38ХНЗМ-ФА (Б); 5 — вихідна заготовка, сталь 12Х13 (А)

Для визначення алгоритму такої процедури попередньо виконали моделювання тверднення сталевого зливка діаметром 1200 мм, яким показано, що зміною потужності та швидкості подачі металу можна зменшити глибину металевої ванни з 700 мм (при 824 кВт і 6 мм/хв) до приблизно 100 мм (при 412...889 кВт в залежності від часу) відносно рівномірно за всім перерізом зливка, за виключенням пристінних ділянок (рис. 2).

Одним з основних висновків моделювання було те, що саме одержання рівномірного шару рідкого металу заданої глибини по всьому поперечному перерізу сталевого зливка є головною задачею при формуванні мінімізованої ширини перехідної зони, що здійснюється за рахунок зменшення продуктивності без заморожування меніску за рахунок нагріву шлаку в струмопідвідному кристалізаторі [8]. Тобто, в кінцевому випадку форма перехідної зони буде відповідати профілю рідкої металевої ванни.

Вочевидь, одержати більш плоску форму перехідної зони можна при використанні твердої заготовки з торцюваним верхом з наступною подачею рідкого металу на її поверхню. Такий варіант видався перспективним і придатним для реалізації ЕШП РМ в струмопідвідному кристалізаторі. Тому було розроблено спосіб формування композитного електрошлакового зливка наплавленням горизонтального шару (одного або декількох) на тверду заготовку, яку можна одержати попередньо будь-яким переплавним процесом. В цьому випадку протяжність перехідної зони різномірних сталей композитного зливка визначається глибиною проплавлення торцевої поверхні вихідного зливка, в якості якого може бути використаний і зливков ЕШП, якого було раніше отримано із застосуванням СПК відповідного діаметру на тій самій печі. Необхідною умовою застосування запропонованої схеми є забезпечення металургійних умов для гарантованого формування бездефектної зони з'єднання різномірних сталей вздовж всього поперечного перерізу зливка, що має мінімальну протяжність.

**Експериментальні дослідження технології виплавки композитного ротора ЕШП РМ.** Виплавку прототипу композитного (з двох теплостійких сталей 12Х13 і 38ХНЗМФА) ротора виконували на дослідно-промисловій установці УШ-149 ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України зі струмопідвідним кристалізатором діаметром 180 мм [9, 10].

Схему виготовлення та загальний вигляд зливка показано на рис. 3.

Особливу увагу при дослідженні композитного зливка ЕШП РМ приділили оцінці глибини проплавлення, а також складу та структурі зони з'єднання шарів, оскільки при формуванні цієї зони виникає градієнт концентрацій аналогічно формуванню зварного з'єднання, в якому існує ризик утворення характерних зварювальних дефектів і критичних структур.

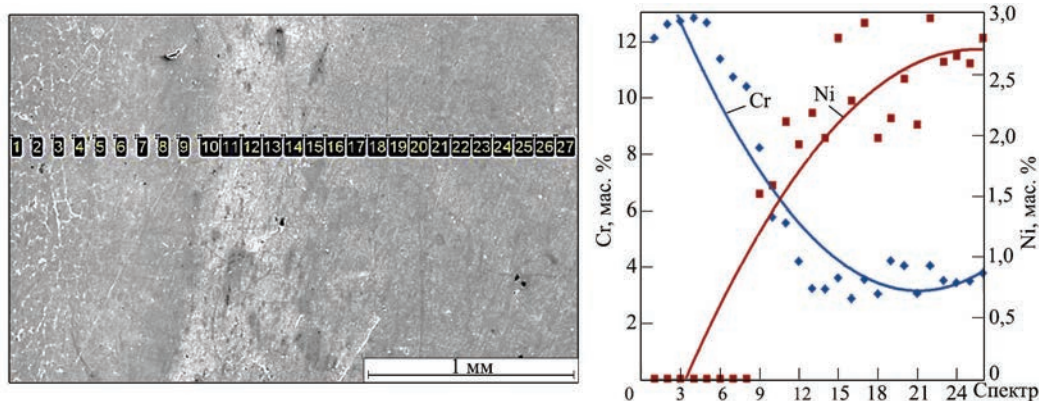


Рис. 4. Лінійний розподіл Cr та Ni за перетином зони з'єднання композитного зливка

Зрозуміло, що зона змішування сталей 12Х13 і 38ХНМФА має перемінний склад (рис. 4).

Характерним елементом для сталі 12Х13 є хром, а для сталі 38ХНМФА — нікель. Рентгеноспектральним аналізом визначено лінійний розподіл елементів за перетином зони з'єднання. Починаючи з 9 спектра відносно спектрів 1–8 знижується вміст хрому, який є характерним елементом для сталі 12Х13. Це свідчить про початок зони змішування сталей 12Х13 і 38ХНМФА, відповідно з цієї точки починається підвищення вмісту нікелю, який характерний для сталі 38ХНМФА.

**Фізико-хімічні дослідження утворення карбідів в зоні з'єднання шарів в композитному зливку ЕШП.** Сталь 12Х13 відноситься до мартенситно-феритного класу (корозійностійка жароміцна). Хром є активним стабілізатором  $\alpha$ -фази. При введенні в сталь хрому більше 12 мас. % всі сплави в усьому температурному інтервалі (від кристалізації до кімнатної) зберігають однофазну структуру фериту. При відпалі в хромистих сталях (Cr 13 мас. %) внаслідок утворення карбідів  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  знижується вміст хрому в твердому розчині. Таким чином, сталь 12Х13 після відпалу має структуру відпущеного мартенситу, зміцнену карбідами на основі хрому. Конструкційна легована сталь 38ХНЗМФА відноситься до мартенситного класу. Такі сталі гартуються на повітрі, мають малу схильність до крихкого руйнування, добре працюють при динамічних навантаженнях і в умовах знижених температур. Крім того, вони слабо зміцнюються при нагріванні та можуть застосовуватися при температурі до 400 °C.

З метою оцінки можливості утворення в зоні з'єднання композитного зливка критичних карбідів, які можуть стати концентраторами утворення тріщин перед проведенням термічної обробки, було виконано термодинамічний аналіз стабільності фаз для потрібної підсистеми Fe–C–Cr, в тому числі для визначення більш сприятливої температури термообробки для обох сталей. За допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry 9 провели розрахунки впливу температури термообробки (850 °C для сталі

38ХНЗМФА та 1050 °C для сталі 12Х13) на фазовий склад. Крім того, було проведено термодинамічний аналіз впливу температури відгартування обох сталей в діапазоні температур 600...700 °C на ризик утворення критичних карбідів типу  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ . Для зручності при розрахунках взяли співвідношення сталей в зоні з'єднання 50 на 50 %. Діаграми фазової стабільності є відображенням зон існування найбільш переважних конденсованих фаз в потрібній системі, які можуть бути розраховані як функції від температури або в ізотермічних умовах при різних значеннях парціального тиску вихідних компонентів та сполук, що утворюються. Ці діаграми є корисними для оцінки переважних фаз і границь їх стабільного існування. Розрахунки передбачають, що всі сполуки є окремими фазами, розчини в основних діаграмах стабільних фаз не враховуються. Отже, при максимальній температурі процесу ЕШП РМ 1700 °C утворюються два типи карбідів —  $\text{Fe}_3\text{C}$  та  $\text{SiC}$  відповідно до отриманих результатів розрахунків. Причому вміст  $\text{SiC}$  мінімальний і становить 0,014 %, а вміст  $\text{Fe}_3\text{C}$  з підвищенням температури збільшується та досягає 2,8 % (рис. 5).

Діаграми фазової стабільності  $T_{pp}$  та  $L_{pp}$  розраховані на основі мінімальної енергії Гіббса й окреслюють межі стабільності фаз у вигляді ліній на основі відповідних рівнянь реакцій взаємодії

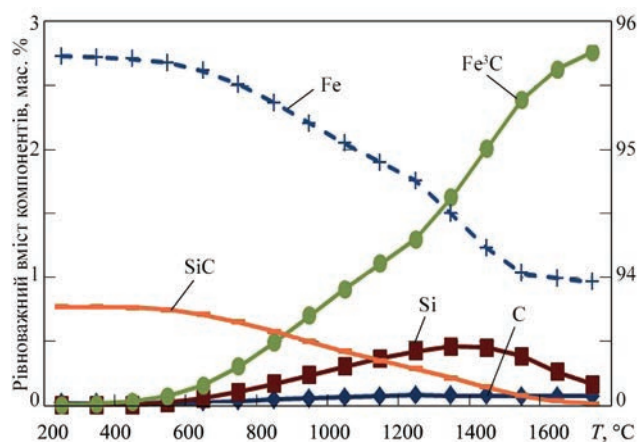


Рис. 5. Залежність вмісту карбідів від температури в зоні з'єднання двох сталей (50 % 12Х13/50 % 38ХНЗМФА)

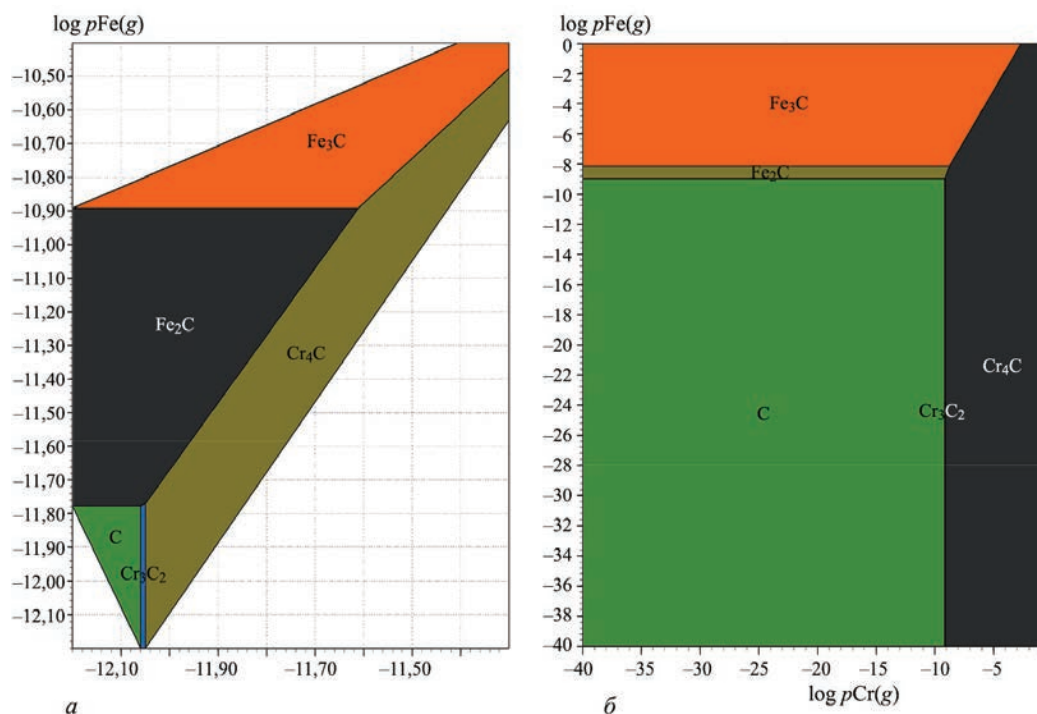


Рис. 6. Діаграми фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr при температурі термообробки 1050 °C для сталі 12X13: а —  $L_{pp}$ ; б —  $T_{pp}$

системи. Для підсистеми Fe–C–Cr розрахунки показали, що в системі існує два типи карбідів заліза і два карбідів хрому (рис. 6), між обраними трьома елементами можуть відбуватися хімічні реакції з певними величинами енергії Гіббса.

На діаграмах  $L_{pp}$  та  $T_{pp}$  (рис. 6, 7) показано області стабільних фаз, серед яких при температурі 1050 та 850 °C відповідно утворюються карбіди заліза ( $Fe_3C$ ,  $Fe_2C$ ) і хрому ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_4C$ ).

Існування чистого вуглецю в системі при температурах 850 та 1050 °C є можливим тільки при дуже низьких концентраціях обох металів, які мають схильність до утворення карбідів.

На рис. 7 показано області стабільних фаз, серед яких при температурі 850 °C спостерігається схожа картина існування двох типів карбіду заліза ( $Fe_3C$ ,  $Fe_2C$ ) і хрому ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_4C$ ).

На діаграмі  $L_{pp}$  при температурі 850 °C (рис. 6, а) спостерігається збільшення вмісту  $Fe_3C$  та  $Cr_3C_2$  в порівнянні з діаграмою  $L_{pp}$  при температурі 1050 °C (рис. 7, а), вміст  $Fe_2C$  та  $Cr_4C$  залишається практично однаковим. Це свідчить про більш сприятливі умови термічної обробки для сталі 12X13 за режимом при температурі 1050 °C.

Для обрання більш сприятливого температурного режиму відгартування в заданому діапазоні температур для зазначених марок сталей провели

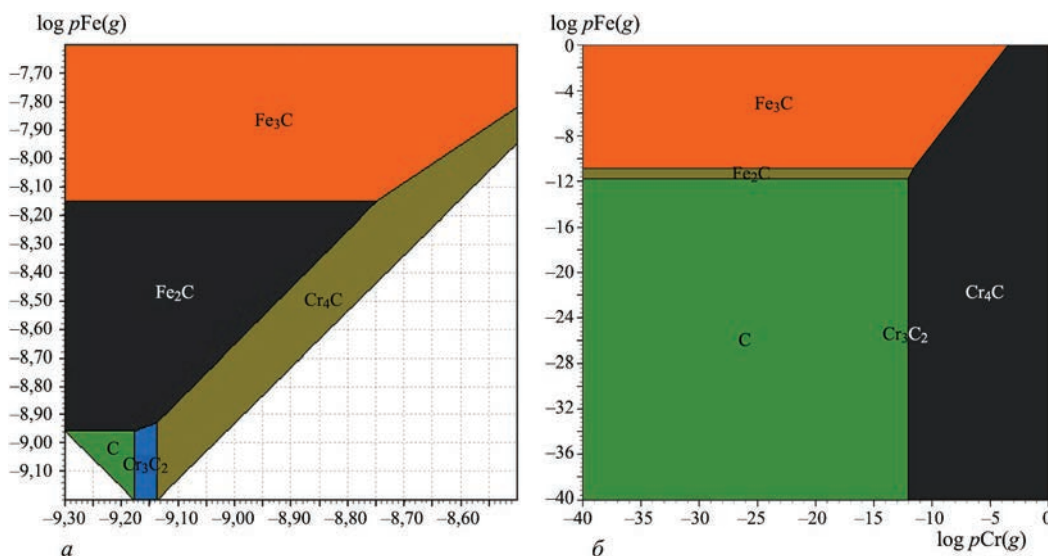


Рис. 7. Діаграми фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr при температурі термообробки 850 °C для сталі 38ХН3МФА: а —  $L_{pp}$ ; б —  $T_{pp}$

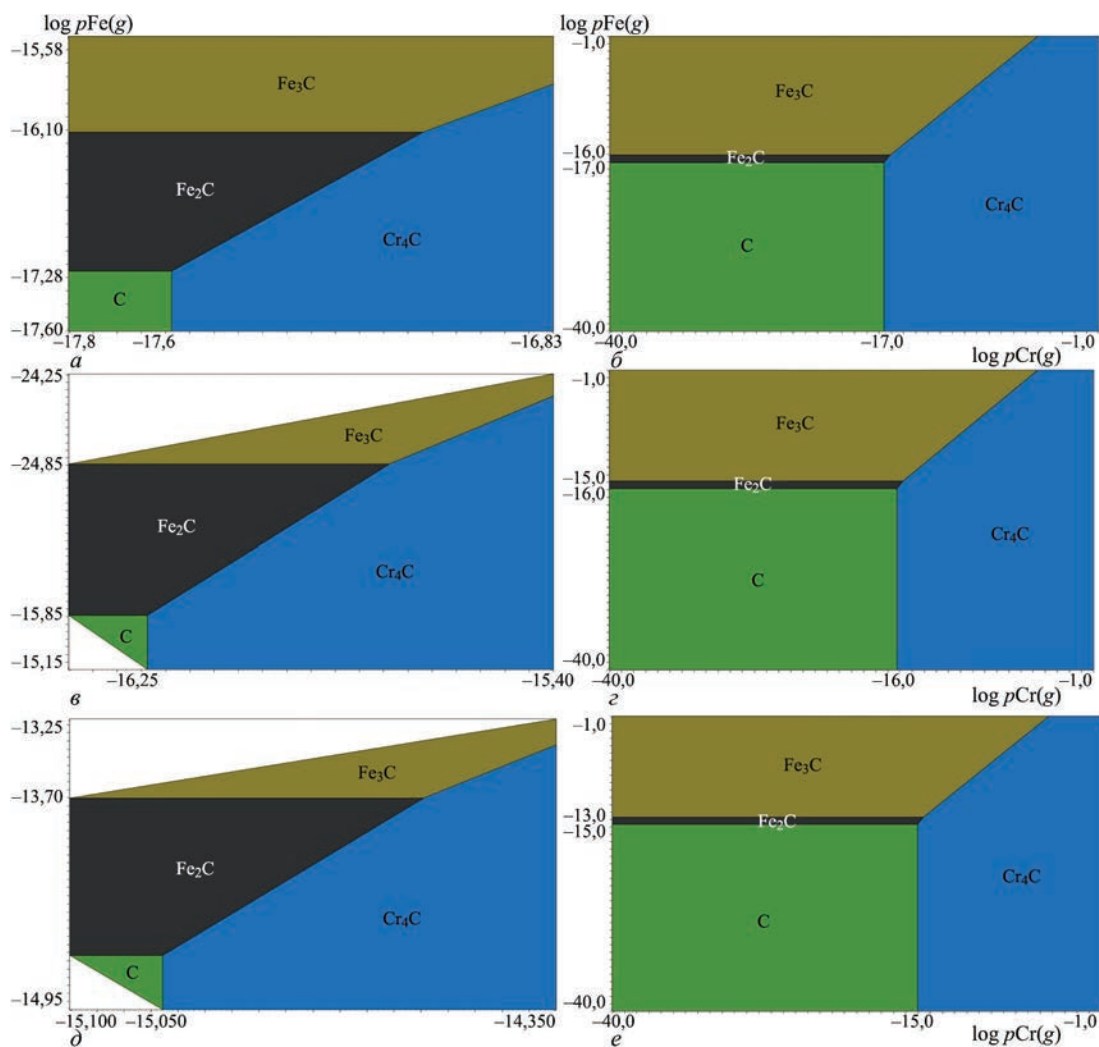


Рис. 8. Діаграми фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr при температурі відгартування 600 °C (а — *Lpp*; б — *Trp*); 650 °C (в — *Lpp*; з — *Trp*); 700 °C (д — *Lpp*; е — *Trp*)

розрахунки діаграм фазової стабільності для температур 600, 650 та 700 °C. Результати розрахунків наведено на рис. 8.

Встановлено, що в діапазоні температур 600...700 °C утворюються два типи карбіду заліза (Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>C) і один карбід хрому (Cr<sub>4</sub>C). Крім того, розрахунки показують існування чистого вуглецю в системі в зазначеному діапазоні температур.

При температурах 650 та 700 °C на діаграмах *Lpp* (рис. 8, в, д) спостерігається зменшення вмісту Fe<sub>3</sub>C і вільного вуглецю, на діаграмах *Trp* (рис. 8, з, е) — Fe<sub>2</sub>C в порівнянні з діаграмами при температурі 600 °C (рис. 8, б), вміст Cr<sub>4</sub>C залишається практично однаковим. Це свідчить про більш сприятливі умови відгартування при температурах 650 та 700 °C, що відповідають режиму термообробки для сталі 12X13.

Таким чином, на основі розрахункових даних встановлено, що за діаграмами фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr більш сприятливим режимом термічної обробки для уникнення формування критичних дефектів в структурі мета-

лу зони з'єднання композитного зливка зі сталей 38ХНЗМФА та 12Х13 є гартування при температурі 1050 та відгартування при 650 °C, що відповідає режиму для сталі 12X13.

**Фазоутворення в зоні з'єднання при формуванні і термічній обробці композитного зливка ЕШП РМ.** Для оцінки впливу термічного циклу ЕШП на формування зони з'єднання різномірних сталей та оцінці фазових перетворень в них використовували метод CALPHAD. Цей метод заснований на аналізі експериментальної інформації щодо фазової рівноваги в системі та термодинамічних властивостей її складових. Ці дані використовують для побудови термодинамічних діаграм фазових перетворень в зоні з'єднання. Параметри моделі обчислюються шляхом мінімізації різниці між величиною, що описується, та її експериментальним значенням, враховуючи всі співіснуючі фази. Після цього можливий перерахунок фазової діаграми та термодинамічних властивостей складових фаз.

За цими принципами побудували термодинамічні діаграми (ТКД) ділянки металу зони сплав-

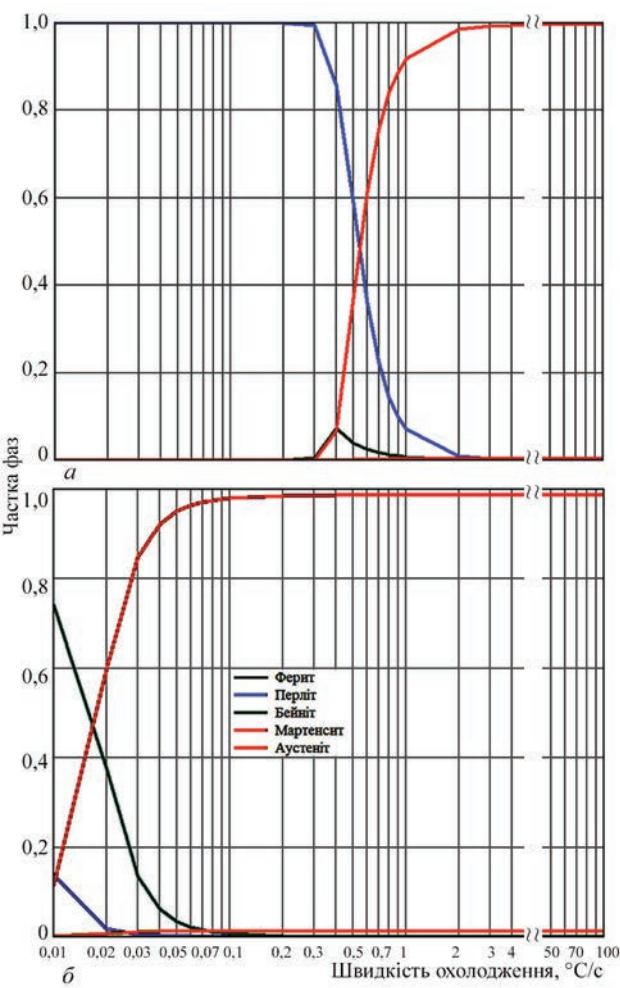


Рис. 9. Термокінетичні діаграми спектрів 10 (а) та 12 (б)   
лення з хімічним складом, що відповідає спектрам 10 та 12 (таблиця, рис. 9).

Аналіз отриманих результатів показує, що в ділянці зони сплавлення можливе утворення структур перліту, бейніту і мартенситу.

Максимальна температура початку утворення перліту становить 740 °С, яка при збільшенні швидкості охолодження до 1 °С/с знижується до 610 °С. Виділення бейніту проходить в досить вузькому інтервалі швидкостей охолодження — 0,4...0,9 °С/с. Температура початку утворення бейніту становить 400 °С і різко знижується до 320 °С зі збільшенням швидкості охолодження. В інтервалі швидкостей охолодження 0,4...0,9 °С/с структура складається з перліту і бейніту. Зі збільшенням швидкості охолодження вище 0,9 °С/с в металі зони сплавлення формується повністю мартенситна структура. Температура початку утворення

Хімічний склад зони з’єднання шарів композитного зливка ЕШП РМ

| Спектр | Вміст елементів, мас. % |      |      |      |       |      |
|--------|-------------------------|------|------|------|-------|------|
|        | C                       | Si   | Cr   | Mn   | Fe    | Ni   |
| 10     | 0,19                    | 0,23 | 5,77 | 0,39 | 91,83 | 1,59 |
| 12     | 0,45                    | 0,37 | 4,18 | 0,38 | 91,82 | 1,93 |

мартенситу становить 300...310 °С. Зі збільшенням швидкості охолодження твердість мартенситу поступово зростає з 4390 до 4540 МПа.

Таким чином, для зварювання сталей 12Х13 і 38ХН3МФА швидкість охолодження металу в ділянці зони з’єднання не повинна перевищувати 0,9 °С/с. Це забезпечить формування перлітної або перлітно-бейнітної структури з прийнятним рівнем твердості 2000...3000 МПа. Таку швидкість охолодження цілком може забезпечити ЕШП в діапазоні 0,5...0,7 °С/с. Використання ручного (до 5 °С/с), автоматичного під флюсом (5...10 °С/с), напівавтоматичного в середовищі захисних газів (10...20 °С/с), електронно-променевого або гібридного (вище 30 °С/с) зварювань будуть призводити до утворення гартівних структур (мартенситу) високої твердості (4500...5800 МПа), що різко підвищуватиме ризик утворення холодних тріщин і, можливо, руйнування в області зварювання різномірних сталей.

Аналіз ТКД спектра 12 показав, що характерні температури перетворення змінюються несуттєво та становлять наступні значення, °С:  $T_{Ac1} = 752,5$ ,  $T_{ACM} = 778,2$  в порівнянні з температурами  $T_{Ac1} = 757,7$ ,  $T_{ACM} = 780,7$  для спектра 10.

Структура спектра 12 також складається з перліту, бейніту і мартенситу, але продукти розпаду аустеніту утворюються при значно нижчих температурах. Так, температура початку утворення перліту становить 630, бейніту — 400, мартенситу — 280 °С. Утворення перліту відбувається у вузькому діапазоні швидкостей охолодження 0,01...0,02 °С/с, а бейніту — 0,01...0,1 °С/с. В діапазоні швидкостей охолодження 0,01...0,02 °С/с формується перлітно-бейнітна структура, а в 0,02...0,1 °С/с — бейнітно-мартенситна.

Для спектра 12 вище швидкості охолодження 0,1 °С/с формується чисто мартенситна структура. Твердість мартенситу в ділянці 12 значно вище, ніж в ділянці 10 та становить 5800 МПа.

Порівняння отриманих результатів показує, що спектр 12 більш схильний до утворення гартівних структур, ніж 10.

Аналіз отриманих результатів показує, що для зварювання сталей 12Х13 і 38ХН3МФА швидкість охолодження металу в ділянці ЗТВ не повинна перевищувати 0,02 °С/с. Це забезпечить формування перлітної або перлітно-бейнітної структури з прийнятним рівнем твердості 2000...3000 МПа. Таку швидкість охолодження цілком можна забезпечити при кристалізації зливка ЕШП, в тому числі і ЕШП РМ.

**Вплив термічної обробки на структуру та властивості зони з’єднання композитного зливка.** Відомі різні способи подрібнення зерна при термообробці (переважно на малих зразках): збільшення швидкості нагріву, витримка в підкритичній області при нагріванні, перлітизація при охо-

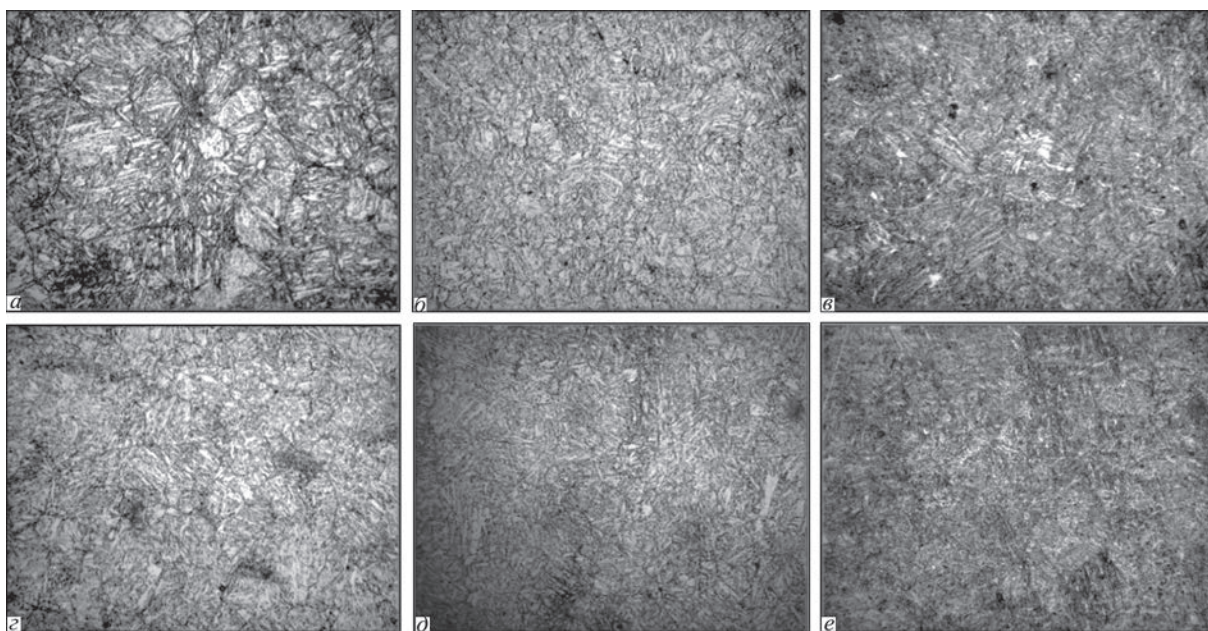


Рис. 10. Мікроструктура зони сплавлення зразка після ТО за режимом ТО1 (а–в) та ТО2 (г–е),  $\times 500$ : а, г — сталь 12Х13; б, д — зона сплавлення; в, е — сталь 38ХН3МФА

лодженні, ізотермічні витримки при охолодженні, збільшення кількості гартувань тощо. Метою термічної обробки (ТО) є вплив інтенсифікації охолодження під час гартування з метою підвищення опору крихким руйнуванням великих поковок з теплостійких високоміцних Cr–Ni–Mo–V роторних сталей та запобігання розвитку в них технологічних гартівних тріщин.

В роботах [11–13] встановлено закономірності впливу параметрів нагрівання та охолодження під час гартування на дисперсність структури і підвищення опору крихким руйнуванням високоміцних Cr–Ni–Mo–V роторних сталей. Також показано, що зміна швидкості охолодження в інтервалі бейнітного перетворення ( $550 \dots 200$  °C) від 129 до 200 °C/год знижує критичну температуру крихкості ( $T_{50}$ ) на 80 °C. Збільшення швидкості проходження інтервалу перлітного перетворення ( $700 \dots 550$  °C) від 58 до 220 °C/год знизило  $T_{50}$  на 20 °C.

Для сталей типу 35ХН3МФА процес перлітизації відбувається зі спадково великим аустенітним зерном, що полягає в ізотермічній витримці під час гартування в області перлітного перетворення. Це призводить до зменшення розміру зерна з 1 до 8 балів. Для сталі зі спадковим зерном 5–6 балів перлітизація не впливає на зміну розміру зерна, проте  $T_{50}$  знижується на 38 °C.

Збільшення кількості гартувань призводить до подрібнення зерна. Швидкість нагріву під час гартування сталей типу 35ХН3МФА незалежно від вихідної спадкової структури не впливає на критичну температуру крихкості. Витримка при нагріванні в підкритичній області для зерна 5–6 балів також не впливає на критичну температуру крихкості ( $T_{50}$ ).

Оскільки термічна обробка є невід'ємною частиною технологічного процесу виготовлення

композитних роторів, тому були проведені дослідження впливу термічної обробки за режимами для кожної із застосовуваних сталей 38ХН3МФА (ТО1) і 12Х13 (ТО2). Для досліджень було використано зразки, які отримані з зони сплавлення композитного зливка в поперечному перерізі.

#### Режими ТО зони сплавлення композитного зливка

|                                     | ТО1           | ТО2        |
|-------------------------------------|---------------|------------|
| Температура гартування, °C .....    | 850 .....     | 100...1050 |
| Час гартування, хв .....            | 60 .....      | 42...56    |
| Середовище гартування .....         | масло .....   | масло      |
| Температура відгартування, °C ..... | 600 .....     | 600...700  |
| Час відгартування, хв .....         | 155 .....     | 140        |
| Середовище відгартування .....      | повітря ..... | повітря    |

Мікроструктуру зони сплавлення зразків композитного зливка після термічної обробки представлено на рис. 10.

В обох випадках після ТО зона сплавлення композитного зливка 12Х13+38ХН3МФА має структуру дрібнопластинчастого відгартованого мартенситу. Розміри зерна для сталей і зони з'єднання наведені на рис. 11 і вони залежать від температури нагріву під гартування.

Рівень мікротвердості зони з'єднання металу зразків оцінювали після вищезазначених режимів ТО. Значення мікротвердості для сталей 38ХН3МФА і 12Х13, оброблених за ТО1 та ТО2 складають:  $2,41 \pm 0,5$ ;  $1,93 \pm 0,5$  та  $2,31 \pm 0,5$ ;  $2,02 \pm 0,5$  ГПа відповідно. Розподіл мікротвердості за перетином зони з'єднання приведено на рис. 12.

Сприятливий перехід однієї сталі в іншу пояснюється тим, що в обох випадках структура є однотипною — дрібнопластинчастий мартенсит відгартування. Як показано вище, в зоні з'єднання сталей 12Х13 і 38ХНМФА внаслідок їх різного

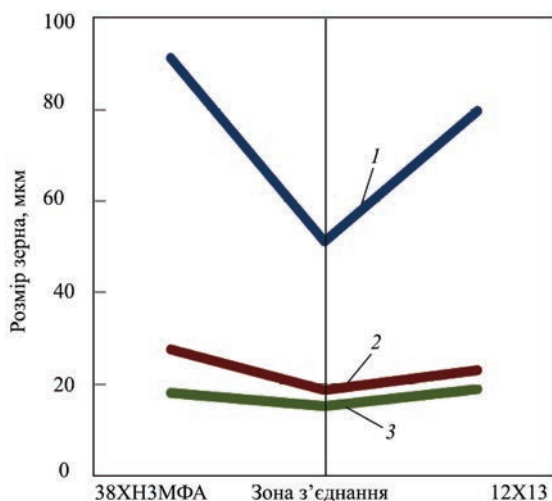


Рис. 11. Розмір зерна зони з'єднання композитного зливка: 1 — без ТО; 2 — після ТО1; 3 — після ТО2

хімічного складу зона змішування має перемінний склад і градієнт вмісту елементів.

Твердість в зоні з'єднання трохи вища, ніж твердість обох сталей. Мікротвердість зони з'єднання становить  $2,57 \pm 0,5$  ГПа після ТО1 і  $2,21 \pm 0,5$  ГПа після ТО2. Можна припустити, що в результаті реакцій взаємодії утворюються складні карбіди на основі хрому, які за твердістю більш ніж в 1,5 рази (16,63...18,82 ГПа) вище твердості цементиту, величина якої не перевищує 10 ГПа.

Значення мікротвердості зразків металу композитного зливка ЕШП після ТО2 нижче, ніж після ТО1, а її розподіл більш однорідний, що свідчить про відсутність в зоні з'єднання критичних карбідів, які можуть стати концентраторами зародження тріщин в подальшій експлуатації. Також спостерігається менший розмір зерна, що свідчить про більш сприятливий режим термічної обробки для сталі 12Х13 при температурі гартування 1050 °С та відгартування 650 °С. Отримані практичні результати добре корелюються з розрахунковими даними, що були отримані на основі термодинамічного аналізу за допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry 9.

## Висновки

1. Відмінною особливістю та перевагою технологічної схеми зі застосуванням ЕШП РМ в струмопідвідному кристалізаторі є можливість мінімізувати протяжність зони з'єднання різнорідних сталей та керувати глибиною рідкометалевої ванни та проплавленням твердої заготовки.

2. На основі термодинамічного аналізу (розрахунки рівноваги газ–шлак–метал та діаграм фазової стабільності для підсистеми Fe–C–Cr) встановлено, що більш сприятливим режимом термічної обробки для уникнення формування критичних дефектів в структурі металу зони з'єднання композитного зливка зі сталей 38ХНЗМФА та 12Х13 є гартування при

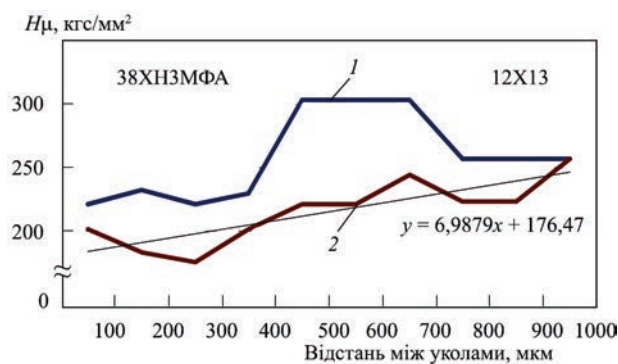


Рис. 12. Розподіл мікротвердості ( $H_{\mu}$ ) в зоні з'єднання композитного зливка: 1 — після ТО1; 2 — після ТО2 ( $P = 50$  г)

температурі 1050 °С та відгартування при 650 °С, що відповідає режиму для сталі 12Х13.

3. Аналіз отриманих ТКД термічного циклу при ЕШП РМ показує, що в зоні з'єднання сталей 12Х13 та 38ХНЗМФА можливе утворення перліту, бейніту та мартенситу. За швидкості охолодження при ЕШП РМ меншої за 0,9 °С/с забезпечується формування перлітної або перлітно-бейнітної структури з прийнятним рівнем твердості (2000...3000 МПа), що гарантуватиме відсутність ризику утворення холодних тріщин і руйнування в зоні з'єднання.

4. Металографічні дослідження мікроструктури зони з'єднання зразків композитного зливка після ТО1 та ТО2 показали, що в обох випадках зона має структуру дрібнопластинчастого відпущеного мартенситу з більш однорідним розміром зерна, ніж без термічної обробки.

5. Використання процесу ЕШП РМ надає можливість виготовлення композитних зливків з горизонтальними шарами з мінімальною глибиною ванни рідкого металу та відповідної зони з'єднання.

## Список літератури

- (1981) *Електрошлаковий металл.* Патон Б.Е., Медовар Б.И. (ред.). Киев, Наукова думка.
- Mitchell A., Smaller R. (1979) Practical aspects of electroslag remelting technology. *International Metals Reviews*, 24(5), 231–264.
- Митчел А., Бэллэнтайн А.С. (1983) Факторы, влияющие на кристаллизацию и температуру слитков при ЭШП. *Электрошлаковий переплав*, вып. 6. Сб. тр. VI Междунар. конф. по вакуумной металлургии и процессам электрошлакового переплава. Киев, Наукова думка, 192–198.
- Волченков Е.А., Медовар Л.Б., Стовпченко А.П. и др. (2017) Обзор печей электрошлакового переплава для получения крупных кузнечных слитков. *Теплотехника, энергетика та екологія в металургії*. Дніпро, Нова ідеологія, 241–246.
- Цыкуленко А.К., Ланцман И.А., Чернец А.В. и др. (2000) Двухконтурная схема электрошлакового переплава расходуемого электрода. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 3, 16–20.
- Медовар Л.Б., Цыкуленко А.К., Чернец А.В. и др. (2000) Исследование влияния параметров двухконтурной схемы ЭШП на размеры и форму металлической ванны. *Там же*, 4, 3–7.

7. Kajikawa K., Ganesh S., Kimura K. et al. (2007) Forging for advanced turbine applications: Development of multiple alloy rotor forging for turbine application. *Ironmaking & Steelmaking. Processes, Products and Applications*, 34(3), 216–220.
8. Махненко В.И., Медовар Л.Б., Козлитина С.С., Дзюбак Л.И. (2012) Получение способом ЭШП ЖМ разнородного по длине слитка большого сечения с минимальной переходной зоной. *Современная электрометаллургия*, 2, 3–7.
9. Medovar L., Polishko G., Stovpchenko G. et al. (2018) Advanced ESR LM for two-layer composite ingot manufacturing for heavyweight rotors. *Proc. of 3<sup>rd</sup> Inter. Conf. on Advances in Metallurgical Processes and Materials*, 10–13 June 2018, Lviv, Ukraine.
10. Medovar L. Polishko G., Stovpchenko G. et al. (2018) Electroslag refining with liquid metal for composite rotor manufacturing. *Archives of Materials Sci. and Eng.*, 91(2), 49–55.
11. Медовар Б.И., Саенко В.Я., Медовар Л.Б. (2000) Получение заготовок коррозионно-стойкого биметалла методом электрошлаковой наплавки. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 2, 3–7.
12. Патон Б.Е., Медовар Л.Б., Шевченко В.Е. и др. (2004) Электрошлаковая технология в производстве биметаллических изделий. *Современная электрометаллургия*, 2, 5–11.
13. Патон Б.Е., Медовар Л.Б., Саенко В.Я. (2004) О перспективах производства биметалла с применением электрошлакового процесса. *Там же*, 3, 5–9.
4. Volchenkov, E.A., Medovar, L.B., Stovpchenko, A.P. et al. (2017) Review of furnaces of electroslag remelting for producing large-sized forge ingots. *Teplotekhnika, Energetyka ta Ekologiya v Metalurgii*. Dnipro, Nova Ideologiya, 241–246 [in Russian].
5. Tsykulenko, A.K., Lantsman, I.A., Chernets, A.V. et al. (2000) Bifilar circuit of consumable electrode electroslag remelting. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 3, 16–20 [in Russian].
6. Medovar, L.B., Tsykulenko, A.K., Chernets, A.V. et al. (2000) Study of influence of ESR bifilar circuit parameters on dimensions and shape of metal pool. *Ibid.*, 4, 3–7 [in Russian].
7. Kajikawa, K., Ganesh, S., Kimura, K. et al. (2007) Forging for advanced turbine applications: Development of multiple alloy rotor forging for turbine application. *Ironmaking & Steelmaking. Processes, Products and Applications*, 34(3), 216–220.
8. Makhnenko, V.I., Medovar, L.B., Kozlitina, S.S., Dzyubak, L.I. (2012) Producing by ESR LM method of large-section billet, heterogeneous in length, with a minimum transition zone. *Sovrem. Elektrometall.*, 2, 3–7 [in Russian].
9. Medovar, L., Polishko, G., Stovpchenko, G. et al. (2018) Advanced ESR LM for two-layer composite ingot manufacturing for heavyweight rotors. In: *Proc. of 3<sup>rd</sup> Inter. Conf. on Advances in Metallurgical Processes and Materials* (10–13 June 2018, Lviv, Ukraine).
10. Medovar, L. Polishko, G., Stovpchenko, G. et al. (2018) Electroslag refining with liquid metal for composite rotor manufacturing. *Archives of Materials Sci. and Eng.*, 91(2), 49–55.
11. Medovar, B.I., Saenko, V.Ya., Medovar, L.B. (2000) Producing of corrosion-resistant bimetal billets by electroslag cladding method. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 2, 3–7 [in Russian].
12. Paton, B.E., Medovar, L.B. Shevchenko, V.E. et al. (2000) Electroslag technology in manufacture of bimetal products. *Sovrem. Elektrometall.*, 2, 5–11 [in Russian].
13. Paton, B.E., Medovar, L.B., Saenko, V.Ya. (2004) About prospects of bimetal production using electroslag process. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 5–9.

## References

### FORMATION OF THE ZONE OF JOINING THE LAYERS IN A COMPOSITE INGOT, SURFACED BY THE ELECTROSLAG PROCESS WITH LIQUID METAL, FOR POWER TURBINE ROTORS

G.O. Polyshko, G.P. Stovpchenko, V.A. Kostin, A.Yu. Tunik, L.O. Lisova, L.B. Medovar

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

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

The paper describes the possibilities for application of ESP with liquid metal for producing round steel ingots dissimilar along their height (length) with a minimized zone of mixing of different steels by regulated pouring of liquid metal of the specified chemical composition into the current-conducting mould. The extent, composition and structure of the thus formed transition zone were studied. Thermodynamic analysis of phase stability diagrams for Fe–C–Cr subsystem was used as the base to determine the heat treatment mode to avoid formation of critical defects in the metal structure of the joint of a composite ingot from 38KhN3MFA and 12Kh13 steels. It was established that in the steel joint zone formation of a structure with an acceptable hardness level is ensured at up to 0.9 °C/s cooling rate in the electroslag process with liquid metal that guarantees absence of the risk of cold cracking or fracture. Metallographic studies of the microstructure in the joint zone of composite ingot samples after heat treatments (HT<sub>1</sub> and HT<sub>2</sub>) showed that in both the cases this zone has the structure of fine lamellar tempered martensite with a more uniform grain size that that without heat treatment. Ref. 13, Table 1, Fig. 12.

*Key words:* electroslag process with liquid metal (ESP LM); composite ingot; joint zone; thermokinetic diagrams; heat treatment; microhardness; grain size

Надійшла до редакції 17.01.2022

## ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ВИПЛАВКА У ВІДКРИТОМУ КРИСТАЛІЗАТОРІ ЗЛИВКІВ З ВІДХОДІВ ЛИСТОВИХ ОБРІЗКІВ ТИТАНУ BT1-0

Д.І. Білоник<sup>1</sup>, О.В. Овчинников<sup>1</sup>, І.М. Білоник<sup>1</sup>,  
О.Є. Капустян<sup>1</sup>, С.О. Шумикін<sup>1</sup>, Д.В. Распорня<sup>2</sup>, Ю.М. Савонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Запорізька політехніка».

69063, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 64. E-mail: aek@zntu.edu.ua

<sup>2</sup>Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України. 03028, м. Київ, просп. Науки, 46

Обґрунтована доцільність проведення досліджень електрошлакового процесу у відкритому кристалізаторі для отримання титанових зливків з використанням витратних електродів, виготовлених з кондиційних відходів листових обрізків в титану BT1-0. Наведені результати дослідження отриманих титанових зливків діаметром 85 мм і перерізом 90×90 мм. Виплавку проводили на електрошлаковій установці А-550, флюс —  $\text{CaF}_2$  (100 %). Для виключення критичного розігріву витратних титанових електродів та окислення їх поверхні встановили ковзний струмопідвід на верхньому фланці кристалізатора. Оптимальні технологічні параметри електрошлакового виплавлення визначали на основі аналізу форми та глибини металевої ванни, яку фіксували вольфрамовою крупкою при швидкостях наплавлення  $0,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-2}$  та  $1,7 \cdot 10^{-2}$  кг/с. На отриманих з оптимальною швидкістю наплавлення ( $0,9 \cdot 10^{-2}$  кг/с) зливках оцінювали стан поверхні та хімічний склад. Поверхня зливків гладка, перетини та гофри відсутні. Хімічний склад зливків, мас. %: Ti — основа; C — 0,024; Fe — 0,06; Si — 0,05;  $\text{O}_2$  — 0,25;  $\text{N}_2$  — 0,058;  $\text{H}_2$  — 0,0016. Відповідає вимогам ГОСТ 19807–91 для нелегованого титану BT1-0 за винятком підвищеного вмісту кисню та азоту, повністю відповідає хімічному складу марки BT1-2 та цілому ряду нелегованого титану зарубіжних виробників. Проведені дослідження показали принципову можливість застосування технології електрошлакової виплавки у відкритому кристалізаторі з ковзним струмопідводом для отримання зливків з відходів листового титану BT1-0. Бібліогр. 28, табл. 1, рис. 4.

*Ключові слова:* титан BT1-0; електрошлаковий процес; зливки; флюс; витратний електрод; хімічний склад

**Вступ.** Одним з перспективних напрямків у виробництві деталей машин та обладнання зі спеціальних високолегованих сплавів (нікелю, хрому, титану, міді, алюмінію, магнію) є застосування напівфабрикатів або фрагментів з цих матеріалів. Фрагментарне виробництво має істотні переваги як технологічні, так і ресурсозберігаючі. Це ставить дану технологію в ряд економічно привабливих і затребуваних. Тому дослідження і розробка технологічних процесів для отримання напівфабрикатів зі спеціальних сплавів є своєчасними та доцільними.

Напівфабрикати з титану та його сплавів знайшли широке застосування при виготовленні виробів для авіаційної і космічної промисловості, підприємств кольорової металургії, хімічних виробництв, обладнання шельфового нафтовидобутку [1–3].

В Національному університеті «Запорізька політехніка» на кафедрах «Обладнання та технологія зварювального виробництва» і «Обробка металів тиском», а також в Науково-дослідному центрі «Титан-Запоріжжя» проведені численні дослідження при розробці комплексної технології, яка об'єднує процеси порошкової металургії та зварювання для виготовлення деталей з титанових напівфабрикатів та включає наступні етапи:

отримання вихідної сировини (порошок необхідного хімічного складу і фракції). Методи отримання: розпорошення рідкого титану, механічне подрібнення губчастого титану та ін.;

виготовлення напівфабрикатів необхідної форми і розмірів з титанових порошків холодним пресуванням і наступним спіканням;

формування конкретної деталі з отриманих напівфабрикатів, як правило виконують електронно-променевим та лазерним зварюванням, дуговими способами, зварюванням тертям.

Проведені роботи з металографічних досліджень, визначення корозійної стійкості, жароміцності, витривалості, технологічних властивостей титанових напівфабрикатів [4–9] значно розширили наукові, практичні та економічні уявлення концепції виготовлення деталей машин і обладнання з титанових напівфабрикатів і показали значні переваги даної технології.

На сьогодні найбільш поширеною технологічною схемою виробництва титанових напівфабрикатів є термодетонаційна обробка зливків. Питання зниження собівартості титанових зливків, з яких надалі виготовляють напівфабрикати, завжди є важливим та актуальним. Для його вирішен-

Д.І. Білоник — <https://orcid.org/0000-0003-3274-0604>, О.В. Овчинников — <https://orcid.org/0000-0002-5649-1094>,

І.М. Білоник — <https://orcid.org/0000-0002-3873-5307>, О.Є. Капустян — <https://orcid.org/0000-0002-8979-8076>,

С.О. Шумикін — <https://orcid.org/0000-0003-3407-2507>, Д.В. Распорня — <https://orcid.org/0000-0001-7738-7790>

ня доцільно дослідити можливість застосування електрошлакового процесу. В даному випадку виробництво титанових напівфабрикатів полягає у виготовленні витратних електродів, їх переплаву в зливки потрібної форми та розмірів, подальших термодеоформаційній або механічній обробці різанням чи використанням без обробки.

Пріоритет у дослідженні застосування електрошлакового процесу для отримання титанових зливок належить ІЕЗ ім. Є.О. Патона [10, 11]. В результаті проведених досліджень була розроблена технологія електрошлакової плавки, що забезпечує значні переваги в порівнянні з існуючими промисловими вакуумними способами плавки. Переконливо доведено, що одноразова електрошлакова плавка витратних електродів, пресованих із високоякісної титанової губки, при застосуванні флюсу АН-Т2 дозволяє отримувати технічний титан ВТ1 і сплав ОТ4 з властивостями, які не поступаються титану, що виплавлений у вакуумно-дуговій печі двократним переплавом. У роботах [10, 11] з метою захисту витратного електрода і шлакового розплаву від взаємодії з киснем і азотом повітря застосовували захисну камеру, яку перед плавкою попередньо вакуумували до залишкового тиску  $(3...5) \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., а потім заповнювали аргоном.

Наукові дослідження по електрошлаковому переплаву пресованих з губки титанових електродів наведено в роботах [12, 13]. Встановлено, що механічні властивості титанових сплавів незалежно від способу виплавки (подвійний ВДП або одноразовий ЕШП) визначаються, в першу чергу, чистотою титанової губки, з якої виготовляють витратні електроди.

Подальший розвиток технології виплавки зливок титану та його сплавів із застосуванням електрошлакового процесу пов'язано зі створенням печей камерного типу та розробкою нових флюсів [14–16]. У цих установках підтримується вакуум або захисна інертна атмосфера і застосовуються флюси на основі чистого фтористого кальцію з добавками лужних та лужноземельних елементів і металевих кальцію, що забезпечує ефект рафінування титану.

В електрошлакових печах камерного типу також можливо вести виплавку титанових зливок в дуговому режимі, так званий дуговий шлаковий переплав [17, 18]. Удосконалення захисту розплавленого шлаку і титанового електрода від кисню, водню та азоту повітря (флюсові затвори в комбінації з інертним середовищем) значно розширюють технологічні та металургійні можливості дугового електрошлакового процесу.

Технологічні особливості процесу камерного електрошлакового переплаву (КЕШП) дозволяють активно впливати на механічні властивості титану, застосовуючи додаткове легування киснем.

Якщо раніше в титані кисень вважали шкідливою домішкою та обмежували його вміст не більше 0,2 % [19], то в роботах [15, 20,] доведена доцільність легування титану киснем з метою підвищення характеристик міцності. В роботі [21] легування титану ВТ1-0 киснем здійснювали в процесі КЕШП. Кисень вводили за допомогою спеціальної лігатури і при підвищенні його вмісту до 0,4 % міцність литого титану знаходилась в межах 700...720 МПа.

Слід також зазначити, що цілий ряд зарубіжних марок нелегованого титану також характеризується більш високим вмістом домішок (таблиця) в порівнянні з вимогами до титану ВТ1-0. Це свідчить про те, що ці марки титану, скоріш за все, використовують в умовах експлуатації, для яких підвищений вміст домішок в титані не впливає негативно на працездатність виробів або, навіть навпаки, іноді підвищує їх працездатність. Наприклад, в роботі [22] доведено, що в сплавах титану з підвищеним вмістом кисню корозійна стійкість в 40 %  $H_2SO_4$  та 70 %  $H_2SO_4$  зростає майже в три рази у порівнянні з чистим титаном.

Безумовно, електрошлаковий процес у відкритому кристалізаторі набагато економічніший в порівнянні з вакуумними технологіями (ВДП, ВГП, ЕЛП, ПДП, КЕШП). Крім того, в нашому випадку витратні електроди виготовлені з кондиційних відходів листової обрізи титану ВТ1-0. Це також додатково та суттєво знизить собівартість зливок. Тому доцільно провести дослідження можливості застосування електрошлакового процесу у відкритому кристалізаторі для отримання титанових зливок.

Мета цієї роботи — дослідити особливості електрошлакового процесу у відкритому кристалізаторі витратних електродів, виготовлених з кондиційних відходів листової обрізи титану ВТ1-0 та визначити основні показники металургійної якості титану отриманих зливок.

**Матеріали та методики досліджень.** Витратні електроди виготовляли з відходів листових обрізків кондиційного титану ВТ1-0 (рис. 1). Застосовували рубку смуг в розмір на гільйотині і подальше їх аргонодугове зварювання. Переріз електродів  $35 \times 35$  мм, довжина 2000 мм.

Плавки проводили на електрошлаковій установці А-550 з трансформатором ТШС 3000-1. Кристалізатори мідні водоохолоджувані: діаметр 85 мм, переріз  $90 \times 90$  мм. Флюс —  $CaF_2$  (100 %), прогартовка при  $T = 900$  °С протягом 2-х годин. Захисний газ — аргон, який подавали на поверхню шлакової ванни, а також в простір між верхнім фланцем кристалізатора і шлакової ванни. Температуру поверхні витратного електрода вимірювали за допомогою пірометра СМ-1150Л Benetech.

Вибір оптимального режиму електрошлакової плавки з використанням ковзного струмопідводу

Хімічний склад нелегованого титану різних країн, мас. % [19, 23–27]

| Марка сплаву             | Fe               | O           | H            | N           | C           | Країна         |
|--------------------------|------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|----------------|
| BT1-0*                   | 0,25             | 0,20        | 0,010        | 0,04        | 0,07        | Україна        |
| BT1-2                    | <b>1,5</b>       | <b>0,30</b> | —»—          | <b>0,15</b> | <b>0,10</b> | —»—            |
| BT1Л                     | <b>0,3</b>       | 0,2         | <b>0,015</b> | <b>0,05</b> | <b>0,15</b> | —»—            |
| IMI 130                  | 0,20             | <b>0,25</b> | —            | 0,03        | <b>0,10</b> | Великобританія |
| IMI 155 (2TA6)           | 0,20             | <b>0,38</b> | —            | —»—         | —»—         | —»—            |
| IMI 160                  | 0,20             | <b>0,40</b> | <b>0,015</b> | <b>0,05</b> | —»—         | —»—            |
| RT-18                    | <b>0,35</b>      | —»—         | <b>0,125</b> | <b>0,07</b> | —»—         | Німеччина      |
| 7055, Ti <sub>3</sub> ** | <b>0,30</b>      | <b>0,25</b> | —            | <b>0,05</b> | —»—         | —»—            |
| 7065, Ti <sub>4</sub> ** | <b>0,35</b>      | <b>0,30</b> | —            | <b>0,07</b> | —»—         | —»—            |
| KS85                     | <b>0,40</b>      | <b>0,40</b> | —            | <b>0,05</b> | —           | Японія         |
| Class 3                  | <b>0,30</b>      | <b>0,30</b> | —            | <b>0,07</b> | 0,1         | —»—            |
| Ti-P.02; T-40            | 0,12             | <b>0,25</b> | —            | <b>0,05</b> | <b>0,08</b> | Франція        |
| Ti-P.03; T-50            | 0,25             | <b>0,35</b> | —            | <b>0,07</b> | —»—         | —»—            |
| Ti-P.04; T-60            | <b>0,30</b>      | <b>0,40</b> | —            | <b>0,08</b> | —»—         | —»—            |
| LOW-COST                 | <b>1,0...1,5</b> | <b>0,50</b> | —            | <b>0,05</b> | —»—         | Росія          |
| Grade2                   | <b>0,30</b>      | <b>0,25</b> | <b>0,015</b> | 0,03        | —»—         | США            |
| Grade3                   | —»—              | <b>0,35</b> | —»—          | <b>0,05</b> | —»—         | —»—            |
| Grade4                   | <b>0,50</b>      | <b>0,40</b> | —»—          | —»—         | —»—         | —»—            |

Примітка. 1. \*Допускається масова частка алюмінію не більше 0,70 %. 2. Напівжирним виділено значення, що перевищують відповідний показник для сплаву BT1-0. 3. \*\*Показник не нормується.

проводили згідно рекомендацій [28]. Швидкість наплавлення зливків діаметром 85 мм складала,  $\times 10^{-2}$  кг/с: 0,9; 1,1 та 1,7. Під час плавки фіксували форму металевої ванни вольфрамовою крупкою, на поздовжніх шліфованих макротемплетях виявляли форму металевої ванни та заміряли її глибину.

Хімічний склад отриманих електрошлакових зливків визначали спектральним методом (ГОСТ 19863.1–91, ГОСТ 19863.12–91) спектрометром SPECTROMAX фірми «SPECTRO». Вміст кисню та азоту визначали газоаналізатором ON 900 фірми «ELTRA», а водню — газоаналізатором RHEN-602.

**Результати експериментів та їх аналіз.** Плавки починали твердим стартом. В результаті перших плавок візуально зафіксували сильний розігрів витратних електродів, що обумовлено високим електроопором титану і значним вильотом витратного електрода. При вимірюванні температури витратного електрода встановили, що орієнтовно через 2...3 хв з початку плавки його температура складала 400...500 °С. При цьому підвищувався електричний

опір витратного електрода, що викликало зменшення струму плавки та дефекти на поверхні зливків.

Щоб зменшити струмоведучий виліт витратного електрода та відповідно температуру його розігріву, а також забезпечити стабільність електричних параметрів на верхньому фланці кристалізатора встановили ковзний струмопідвід (рис. 2). В результаті виключили розігрів витратного електрода на більшій ділянці його довжини, чим суттєво знизили можливість насичення поверхні титанового електрода газами повітря, а також стабілізували електричний режим.

Форма металевої ванни при різних швидкостях наплавлення наведена на рис. 3. Оптимальною



Рис. 1. Відходи листових обрізків кондиційного титану BT1-0

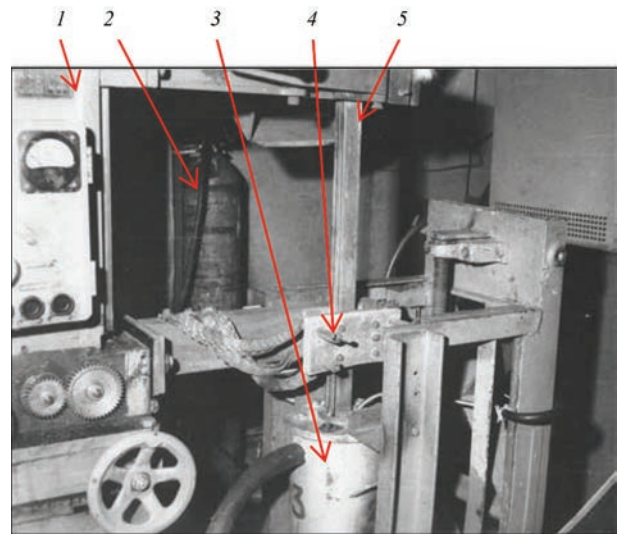


Рис. 2. Зовнішній вигляд дослідної установки: 1 — електрошлакова установка А-550; 2 — балон з аргеном; 3 — кристалізатор мідний водоохолоджуваний діаметром 85 мм; 4 — ковзний струмопідвід; 5 — витратний електрод

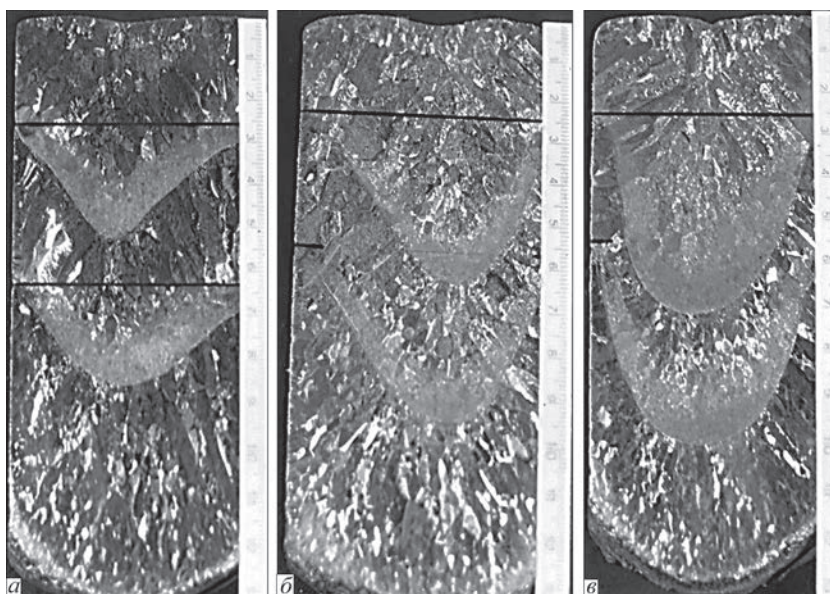


Рис. 3. Форма металевої ванни в зливках діаметром 85 мм при швидкості наплавлення,  $\times 10^{-2}$  кг/с: 0,9 (а); 1,1 (б); 1,7 (в)

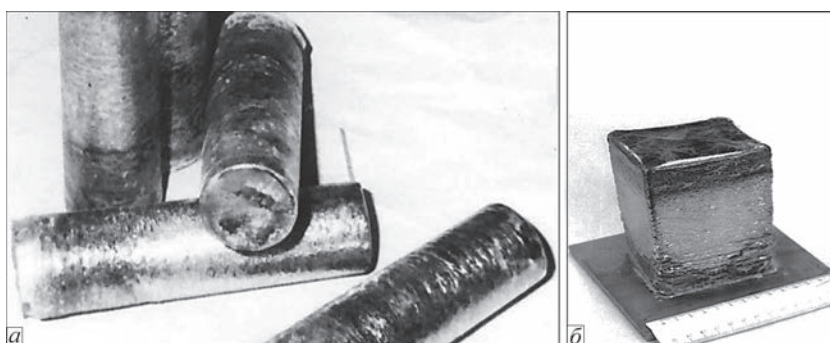


Рис. 4. Зовнішній вигляд отриманих титанових зливків діаметром 85 мм (а) та перерізом 90×90 мм (б)

швидкістю наплавлення електрошлакового зливка є така, при котрій глибина металевої ванни дорівнює радіусу зливка [28]. Таким чином, для наших умов оптимальна швидкість наплавлення —  $0,9 \cdot 10^{-2}$  кг/с (рис. 3, а). При цьому струм плавки становить 2300...2500 А, а напруга — 31 В.

На оптимальному режимі із застосуванням ковзного струмопідводу було виплавлено декілька зливків діаметром 85 мм і перерізом 90×90 мм (рис. 4) для дослідження стану поверхні, хімічного складу, макро- і мікроструктури, механічних та технологічних властивостей.

Встановлено, що поверхня зливків гладка, перетини, гофри та інші дефекти відсутні (рис. 4). Це свідчить про правильний вибір параметрів режиму та їх стабільність під час плавки.

Хімічний склад отриманих зливків наступний, мас. %: С — 0,024; Fe — 0,06; Si — 0,05;  $O_2$  — 0,247;  $N_2$  — 0,058;  $H_2$  — 0,0016. Результати свідчать, що отримані електрошлакові титанові зливки у порівнянні з вимогами ГОСТ 19807–91 містять більш високу кількість кисню і азоту. На наш погляд, це, можливо, викликано не достатньо ефективним захистом розігрітої частини витратного електрода та поверхні шлакової ванни. Але

слід зазначити, що в сучасному машинобудуванні застосовується значна кількість марок нелегового титану як вітчизняного, так і зарубіжного виробництва (RT-18, 3.7055, Ti3, 3.7065, Ti4 (Німеччина), Class 3 (Японія), Ti-P.03; T-50, Ti-P.04; T-60 (Франція)), які мають ще більший вміст як кисню, так і азоту (див. таблицю).

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення структури, механічних та технологічних властивостей електрошлакового титану.

## Висновки

1. Проведені дослідження показали принципову можливість застосування технології електрошлакової виплавки у відкритому кристалізаторі з ковзним струмопідводом для отримання зливків з відходів листового титану BT1-0.

2. Встановлено, що для електрошлакової виплавки зливків титану діаметром 85 мм та перерізом 90×90 мм за технологією, що пропонується, оптимальна швидкість наплавлення становить  $0,9 \cdot 10^{-2}$  кг/с, струм наплавлення — 2300...2500 А, напруга — 31 В, флюс  $CaF_2$  (100 %).

3. Порівняльний аналіз хімічного складу довів, що в отриманих електрошлакових зливках

вміст кожної з основних домішок не перевищує їх вміст у порівнянні з такими марками нелегованого титану, як ВТ1-2, RT-18, 3.7055, Ti3, 3.7065, Ti4, Class 3, Ti-P.03, T-50; Ti-P.04, T-60. Але в порівнянні з титаном ВТ1-0 за ГОСТ 19807–91 в отриманих зливках вміст кисню та азоту більше на 0,05 та 0,018 % відповідно.

### Список літератури

- Александров В.К., Аношкин Н.Ф., Бочвар Г.А. (1979) *Полуфабрикаты из титановых сплавов*. Москва, Металлургия.
- (2019) *Каталог продукции и услуг научно-производственного комплекса «Титановые сплавы»*. Санкт-Петербург, ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горанина.
- Капустян А.Е., Овчинников А.В., Коваленко Т.А., Шевченко В.Г. (2016) Получение полуфабрикатов титановых сплавов для авиационно-космической техники. *Авиационно-космическая техника и технология*, 134(7), 107–116.
- Капустян А.Е. (2015) Получение длинномерных полуфабрикатов из спеченных титановых сплавов сваркой трением. *Автоматическая сварка*, 3, 55–59.
- Скребцов А.А., Овчинников А.В., Капустян А.Е. (2012) Исследование механических свойств сварных соединений спеченных титановых сплавов. *Вісник СевНТУ. Серія: Механіка, енергетика, екологія*, 132, 14–17.
- Овчинников А.В., Давыдов С.И., Шварцман Л.Я. (2007) Перспективные технологии производства титановых сплавов. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, 2, 56–60.
- Павлов В.А. (2010) Обработка давлением порошковых цветных металлов. Запорожье, Мотор-Сич.
- Капустян А.Е., Овчинников А.В., Павлов В.В. и др. (2015) Влияние режимов прессования и спекания на пористость спеченных титановых изделий. *Обработка материалов давлением*, 41(2), 22–31.
- Овчинников А.В. (2013) *Материаловедческие основы восстановления изделий из сложнелегированных титановых сплавов, модифицированных субмикроструктурными материалами*: дис. ... д-ра техн. наук. Запорожье.
- Гисер Е.Ш., Чеботило Л.В., Белецкий В.М. (1977) Электрошлаковая отливка заготовок из высокопрочного титанового сплава ВТ22. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 6, 21–23.
- Гуревич С.М., Дидковский В.П., Новиков Ю.К. (1963) Электрошлаковая выплавка титановых сплавов. *Автоматическая сварка*, 10, 37–42.
- Armantrout C.E., Ausmus S.L., Beall R.A., Dunham I.T. (1999) Properties of electroslog and vacuum arc melted titanium. *Titanium '99: Science and Technology*, 9, 109–117.
- Нефziger P.X. (1971) *Шлаки для электрошлаковой выплавки титана и режимы плавки. Электрошлаковый переплав*. Киев, Наукова думка, 202–218.
- Медовар Л.Б., Саенко В.Я. (2006) ЭШП титана: возможности и перспективы. *Электрометаллургия*, 8, 3–8.
- Рябцев А.Д., Троянский А.А. (2001) Производство слитков титана, хрома и сплавов на их основе в камерных электрошлаковых печах под «активными» металлосодержащими флюсами. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 4, 6–9.
- Протокивилов И.В., Назарчук А.Т., Петров Д.А., Порохонько В.Б. (2018) Технологические и металлургические особенности выплавки слитков титановых сплавов в электрошлаковых печах камерного типа. *Современная электрометаллургия*, 2, 45–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2018.02.06>
- Патон Б.Е., Медовар Б.И., Саенко В.Я. (1994) Переплав губчатых титановых расходуемых электродов способами ЭШП и ДШП. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 3–4, 7–11.
- Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Рябинин В.А. (2010) Выбор флюсов для ДШП при получении слитков титановых сплавов. *Современная электрометаллургия*, 1, 8–11.
- (1992) ГОСТ 19807–91. *Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки*.
- Рябцев А.Д., Давыдов С.И., Троянский А.А. (2007) Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава. *Современная электрометаллургия*, 3, 3–6.
- Овчинников А.В., Давыдов С.И., Шевченко В.Г. (2007) Влияние легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана. *Ti-2007 в СНГ. Материалы Международной конференции, Ялта, Украина, 15–18 апреля, 2007 г.*, 170–173.
- Глазова В.В., Корнилов И.И., Модестова В.Н., Томашов Н.Д. (1965) Коррозионное поведение сплавов системы титан–кислород в растворах серной кислоты. *Физическая химия*, 165(1), 136–139.
- Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. (2000) *Титановые сплавы разных стран*. Москва, ВИЛС.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. (2009) *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*: Справочник. Москва, ВИЛС-МАТИ.
- Леоха Ф.Л., Ратиев С.Н. (2012) Современные способы получения сплавов титана, легированных кислородом. *Научкові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Металургія*, 1–2, 85–94.
- (2019) ASTM B348/B348M–19. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*.
- (2017) ASTM B367–13. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings*.
- Клюев М.М., Кабуновский Д.Ф. (1969) *Металлургия электрошлакового переплава*. Москва, Металлургия.

### References

- Aleksandrov, V.K., Anoshkin, N.F., Bochvar, H.A. (1979) *Semi-finished products from titanium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- (2019) *Catalog of products and services of the research and production complex "Titanium Alloys"*. St.-Petersburg, TsNII «Prometei» [in Russian].
- Kapustian, A.E., Ovchinnikov, A.V., Kovalenko, T.A., Shevchenko, V.H. (2016) Producing of semi-finished titanium alloys for aerospace engineering. *Aviatsionno-Kosmicheskaya Tekhnika i Tekhnologiya*, 134(7), 107–116 [in Russian].
- Kapustian, A.E. (2015) Producing of long-length semi-finished products from sintered titanium alloys by friction welding. *Avtomatich. Svarka*, 3, 55–59 [in Russian].
- Skrebtsov, A.A., Ovchinnikov, A.V., Kapustian, A.E. (2012) Investigation of mechanical properties of sintered titanium alloy welded joints. *Visnyk SevNTU. Seriya: Mekhanika, Energetyka, Ekologiya*, 132, 14–17 [in Russian].
- Ovchinnikov, A.V., Davydov, S.Y., Shvartsman, L.Ya. (2007) Advanced technologies for production of titanium alloys. *Novi Materialy i Tekhnologii v Metalurgii ta Mashynobuduvanni*, 2, 56–60 [in Russian].
- Pavlov, V.A. (2010) Pressure treatment of powdered non-ferrous metals. *Zaporozhie, Motor-Sich* [in Russian].

8. Kapustian, A.E., Ovchinnikov, A.V., Pavlov, V.V. et al. (2015) Influence of pressing and sintering modes on the titanium product porosity. *Obrabotka Materialov Davleniem*, 41(2), 22–31 [in Russian].
9. Ovchinnikov, A.V. (2013) *Materials science bases of restoration of products from complex titanium alloys modified with submicrocrystalline materials*: Syn. of Thesis for Dr. of Tech. Sci. Degree. Zaporozhie [in Russian].
10. Giser, E.Sh., Chekotilo, L.V., Beletsky, V.M. (1977) Electroslag casting of billets from high-strength titanium alloy VT22. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 6, 21–23 [in Russian].
11. Gurevich, S.M., Didkovsky, V.P., Novikov, Yu.K. (1963) Electroslag melting of titanium alloys. *Avtomatich. Svarka*, 10, 37–42 [in Russian].
12. Armantrout, C.E., Ausmus, S.L., Beall, R.A., Dunham, I.T. (1999) Properties of electroslag and vacuum arc melted titanium. *Titanium '99: Sci. and Technology*, 9, 109–117.
13. Nefziger, R.Kh. (1971) Slags for electroslag melting of titanium and melting modes. In: *Electroslag Remelting*. Kiev, Naukova Dumka, 202–218 [in Russian].
14. Medovar, L.B., Saenko, V.Ya. (2006) Electroslag remelting of titanium: opportunities and prospects. *Elektrometallurgiya*, 8, 3–8 [in Russian].
15. Ryabtsev, A.D., Troyansky, A.A. (2001) Production of ingots of titanium, chromium and alloys based on them in chamber electroslag furnaces under “active” metal-containing fluxes. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 4, 6–9 [in Russian].
16. Protokovilov, Y.V., Nazarchuk, A.T., Petrov, D.A., Porokhonko, V.B. (2018) Technological and metallurgical peculiarities of melting the titanium alloy ingots in chamber-type electroslag furnaces. *Suchasna Elektrometal.*, 2, 45–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2018.02.06> [in Russian].
17. Paton, B.E., Medovar, L.B., Saenko, V.Ya. (1994) Remelting of titanium spongy consumable electrodes by ESR and ASR methods. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 3–4, 7–11 [in Russian].
18. Medovar, L.B., Saenko, V.Ya. and Ryabinin, V.A. (2010) Selecting fluxes for arc slag remelting in production of titanium ingots. *Advances of Electrometallurgy*, 1, 5–9.
19. (1992) GOST 19807–91. *Titanium and titanium wrought alloys. Grades* [in Russian].
20. Ryabtsev, A.D., Davydov, S.Y., Troyansky, A.A. (2007) Production of increased strength titanium by its doping with oxygen in the process of chamber electroslag remelting. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 2–5.
21. Ovchinnikov, A.V., Davydov, S.Y., Shevchenko, V.H. (2007) Influence of alloying by oxygen of titanium sponge on the structure and mechanical properties of cast titanium. In: *Proc. of Int. Conf. on Ti-2007 CIS (Yalta, Ukraine, 15–18 April, 2007)*, 170–173.
22. Glazova, V.V., Kornilov, I.I., Modestova, V.N., Tomashov, N.D. (1965) Corrosion behavior of titanium-oxygen system alloys in sulfuric acid solutions. *Fizicheskaya Khimiya*, 165(1), 136–139 [in Russian].
23. Kolachev, B.A., Polkin, I.S., Talalaev, V.D. (2000) *Titanium alloys of different countries*. Moscow, VILS [in Russian].
24. Ilyin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties*: Refer. Book. Moscow, VILS-MATI [in Russian].
25. Leokha, F.L., Ratiev, S.N. (2012) Modern methods of producing oxygen-doped titanium alloys. *Nauk. Pratsi DNTU. Seriya: Metalurgiya*, 1–2, 85–94 [in Russian].
26. (2019) ASTM B348/B348M–19. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*.
27. (2017) ASTM B367–13. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings*.
28. Klyuev, M.M., Kablunovsky, D.F. (1969) *Metallurgy of electroslag remelting*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

## ELECTROSLAG MELTING IN AN OPEN MOULD OF INGOTS FROM SHEET SCRAP WASTES OF TITANIUM VT1-0

D.I. Bilonik<sup>1</sup>, O.V. Ovchynnykov<sup>1</sup>, I.M. Bilonik<sup>1</sup>, O.Ye. Kapustian<sup>1</sup>, S.A. Shumikin<sup>1</sup>, D.V. Raspornia<sup>2</sup>, Yu.M. Savonov<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Zaporizhzhia Polytechnic National University.

64 Zhukovsky Str, 69063, Zaporizhzhia, Ukraine. E-mail: [aek@zntu.edu.ua](mailto:aek@zntu.edu.ua)

<sup>2</sup>O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine.  
 46 Nauki Ave., 03680, Kyiv, Ukraine

The expediency of conducting studies of the electroslag process in an open mould to produce titanium ingots using consumable electrodes made from conditioned wastes of VT1-0 titanium sheets was substantiated. The results of the study of the produced titanium ingots of 85 mm diameter and 90×90 mm cross section are presented. Smelting was performed in electroslag installation A-550, flux was CaF<sub>2</sub> (100 %). To prevent critical heating of the consumable titanium electrodes and oxidation of their surface, a sliding current supply was installed on the upper flange of the mould. The optimal technological parameters of electroslag smelting were established on the basis of analysis of the shape and determination of the depth of the metal pool, which was fixed with tungsten chips at the deposition rate of 0.9·10<sup>-2</sup> kg/s; 1.1·10<sup>-2</sup> kg/s and 1.7·10<sup>-2</sup> kg/s. Surface condition and chemical composition were evaluated on ingots produced with an optimal deposition rate of (0.9·10<sup>-2</sup> kg/s). The ingot surface was smooth, without any constrictions or corrugations. Chemical composition of ingots, wt.%: Ti — base; C — 0.024; Fe — 0.06; Si — 0.05; O<sub>2</sub> — 0.25; N<sub>2</sub> — 0.058; H<sub>2</sub> — 0.0016 meets the requirements of GOST 19807–91 for unalloyed VT1-0 titanium, except for higher oxygen and nitrogen content; and fully complies with the chemical composition of VT1-2 grade and a number of undoped titanium materials from foreign manufacturers. Performed studies have shown the fundamental possibility of using electroslag smelting technology in an open mould with a sliding current supply to produce ingots from sheet wastes of VT1-0 titanium. Ref. 28, Table 1, Fig. 4.

*Key words:* VT1-0 titanium; electroslag process; semi-finished product; flux, consumable electrode; chemical composition

Надійшла до редакції 29.11.2021

# ТЕХНОЛОГІЯ ВИПЛАВКИ ЗЛИВКІВ ЦИРКОНІЄВОГО СПЛАВУ СПОСОБОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВУ З ВИТРАТНИМ ЕЛЕКТРОДОМ

О.Є. Капустян<sup>1</sup>, І.А. Овчинникова<sup>2</sup>, В.А. Ждан<sup>2</sup>, Ю.М. Савонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Запорізька політехніка».

69063, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 64. E-mail: aek@zntu.edu.ua

<sup>2</sup>Запорізький національний університет.

69600, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 66. E-mail: iaov31@gmail.com

Наведено результати дослідження можливості отримання зливків цирконієвого сплаву системи Zr–Nb–Ti з використанням способу вакуумно-дугового переплаву з витратним електродом. В якості витратних електродів використані зливки діаметром 50 мм, отримані способом переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі. Відпрацьовано технологію отримання цирконієвого сплаву заданого складу способом вакуумно-дугового переплаву в мідний кристалізатор електрода, що витрачається. Вирішено комплекс технологічних і матеріалознавчих задач, проведено дослідження технологічних факторів, методів і процесів металургії, пов'язаних з вибором устаткування та оснащення для плавлення, розроблено технологічний процес отримання зливків із заданим гомогенним хімічним складом для подальшої деформаційної обробки та отримання вихідної заготовки. Виплавлено злинок діаметром 120 мм у вакуумно-дуговій печі. Визначено технологічні параметри виплавки при дуговому переплаві з витратним електродом у вакуумній дуговій печі. Дослідження металу зливка методом ультразвукової дефектоскопії дослідного сплаву системи Zr–Nb–Ti показало відсутність внутрішніх дефектів структури — несущільностей, усадочних раковин, пористості, великих неметалевих включень. Бібліогр. 16, табл. 2, рис. 3.

*Ключові слова:* вакуумно-дуговий переплав; ніч; електрод; дуга; вакуум; цирконієвий сплав; злинок; технологія; якість

Сучасні тенденції розвитку стоматології спрямовані на подальше підвищення вимог надійності та безпечної експлуатації дентальних імплантатів, що вимагає застосування нових матеріалів. Подальше підвищення безпечної експлуатації, в першу чергу, пов'язано із заміною титанових сплавів системи Ti–Al–V, з метою запобігання шкідливого впливу на організм ванадію, на хімічно біосумісні з організмом людини титанові сплави, наприклад систем Ti–Al–Nb–Zr, Ti–Al–Nb–Fe–Zr [1], Ti–Al–Mo–Nb–Zr [2], Ti–Ni [3], Ti–Nb–Si [4], Ti–Nb–Si–Zr [5], Ti–Nb–Ta–Zr [6], Ti–Si–Sn [7] та ін., або нові перспективні цирконієві сплави. Останні, крім хімічної біосумісності, дозволяють отримувати вироби з підвищеним рівнем спеціальних фізичних та механічних властивостей [8, 9], таких як модуль нормальної пружності, міцність та пластичність.

При виробництві сплаву системи Zr–Nb–Ti надзвичайно важливо забезпечити відповідність середніх значень вмісту легуючих елементів номінальному значенню та хімічну однорідність одержуваного зливка. Вміст Nb повинен коливатися у сплаві в межах 16...24 мас. %, а тоді концентрація Ti — 16...23 мас. %. Зменшення концентрації титану та/або збільшення проценту ніобію, який

вводиться, веде до утворення β-метастабільного фазового стану сплаву [10]. Тому їх вміст і однорідність розподілу значною мірою впливають на фізико-механічні властивості сплавів, які виготовляються.

В попередніх роботах [11, 12] показано, що однократний переплав з невитратним електродом у гарнісажній печі дозволяє отримувати заданий хімічний склад по всьому перетину зливків, але не забезпечує необхідну його однорідність. Наявність в сплаві великої кількості легуючих компонентів, фізичні властивості яких суттєво різняться, не дозволило отримати деформований напівфабрикат після однократного переплаву. Необхідно отримання зливків, які не тільки відповідають вимогам технічного завдання за хімічним складом, а й володіють високою хімічною гомогенністю. Для цього можна зменшити розмір фракцій шихтових матеріалів, особливо цирконію, однак при цьому слід врахувати, що чим дрібніше шихта, тим більше її питома поверхня і тим більше міститься на її поверхні домішок (кисню, водню і т.п.). Хімічна та структурна однорідності зливка є важливими характеристиками, які неможливо повністю виправити подальшими металургійними переробка-

О.Є. Капустян — <http://orcid.org/0000-0002-8979-8076>, І.А. Овчинникова — <https://orcid.org/0000-0002-4035-129X>, В.А. Ждан — <https://orcid.org/0000-0001-8781-3642>

ми (обробка тиском, термічна обробка) та від яких залежать експлуатаційні властивості, виготовлених з нього напівфабрикатів. Таким чином, процеси первинного переплаву не є достатніми.

Процеси переплаву витратного електрода створені з метою отримання зливків високої металургійної якості, призначених для відповідальних виробів. Вони дозволяють отримати такі важливі параметри, як дрібнозерниста структура, обмеження утворення кристалізаційних дефектів, низький рівень мікро- і макросегрегації, а також високу якість зливків [11]. Забезпечити високу якість одержуваного зливка з необхідними хімічною і структурною однорідностями можливо шляхом застосування переплавних процесів спеціальної електрометалургії, зокрема вакуумно-дугового переплаву (ВДП) — одного з найбільш ефективних способів вакуумної металургії для отримання тугоплавких і високореакційних сплавів [11, 14], до яких належать цирконієві сплави. Процес ВДП являє собою кінцевий етап в циклі плавки такого хімічно активного металу, як цирконій [13] та полягає в переплаві витратного металевго електрода у високому вакуумі (до 0,01 Па), що практично повністю виключає забруднення високореакційних сплавів газовими домішками. Одним з головних завдань для виробників цирконієвих сплавів є освоєння контролю макросегрегації, як результату об'єднання явищ перенесення і мікросегрегації в одержуваних зливках [13].

Тому запропонована технологія отримання напівфабрикатів, що включає комбінований спосіб плавки — гарнісажну плавку і подальший вакуумно-дуговий переплав.

Таким чином, отримання якісних зливків з цирконієвого сплаву способом ВДП являє собою досить складне технічне завдання, що обумовлено цілим рядом факторів: фізичних — різні температури плавлення та щільності компонентів, термодинамічних — нонваріантні перетворення.

Доцільна реалізація технологічного процесу отримання цирконієвих зливків складається з двох металургійних етапів — виплавки витратного електрода і його подальшого вакуумно-дугового переплаву. Ефективність реалізації цих процесів залежить від розв'язання наступних технологічних задач: мінімізації кількості переплавів, отримання однорідних зливків з рівномірним розподілом легуючих елементів, заданою структурою і відсутністю дефектів шляхом оптимізації технологічних режимів металургійних процесів. Це вимагає проведення дослідницьких робіт, спрямованих на відпрацювання технологічних режимів,

які забезпечують задані характеристики зливків з багатокомпонентних цирконієвих сплавів.

Мета даної роботи — відпрацювання технології отримання гомогенних зливків цирконієвого сплаву заданого складу способом вакуумно-дугового переплаву з витратним електродом.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити комплекс технологічних і матеріалознавчих задач, провести дослідження технологічних факторів, методів і процесів металургії, пов'язаних з вибором устаткування та оснащення для плавлення, дослідити розподіл легуючих елементів у зливку, розробити технологічний процес отримання якісних бездефектних зливків цирконієвого сплаву із заданим гомогенним хімічним складом способом ВДП для подальшої деформаційної обробки та отримання вихідної заготовки.

**Матеріали та методики досліджень.** Технологія отримання зливків цирконієвого сплаву способом ВДП містила наступні етапи: підготовку шихтових матеріалів; підготовку обладнання і технологічної оснастки до плавки; первинне плавлення зливків способом переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі в тиглі діаметром 50 мм; обробку поверхні зливків; контроль якості зливків; формування витратного електрода; підготовку обладнання і технологічної оснастки до наступної плавки; повторний процес плавки в кристалізаторі діаметром 120 мм; обробку поверхні зливків; контроль якості виплавлених зливків.

Гомогенність матеріалу досягається шляхом використання якісного витратного електрода із заданим хімічним складом. В якості вихідних матеріалів використовували електроди діаметром 50 мм зі сплаву системи Zr–Nb–Ti. Цей сплав можна застосовувати як для лиття, так і для подальшої деформації. Електроди виготовляли шляхом з'єднання зливків, отриманих способом переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі за технологією, що розроблена в НДЦ «Титан Запоріжжя» НУ «Запорізька політехніка» [11]. Хімічний склад електродів приведено в табл. 1. Електроди переплавляли способом ВДП у зливки діаметром 120 мм і довжиною 100 мм.

ВДП витратного електрода з дослідного сплаву виконували у вакуумно-дуговій печі ВД-2 (рис. 1). Плавлення здійснювалося шляхом наведення електричної дуги між витратним електродом, склад якого відповідав складу майбутнього зливка, і кристалізатором. Механізм вертикального переміщення електрода — електромеханічний з черв'ячною передачею. Можливе одержання складних багатокомпонентних сплавів, в тому числі з вико-

Таблиця 1. Хімічний склад витратних електродів зі сплаву системи Zr–Nb–Ti, мас. %

| Zr            | Nb            | Ti            | O           |
|---------------|---------------|---------------|-------------|
| 59,23...60,89 | 20,01...21,45 | 18,50...19,21 | 0,11...0,13 |
| 59,95         | 20,95         | 18,98         | 0,12        |

Примітка. В чисельнику вказані максимальні та мінімальні значення вмісту елементів, в знаменнику — середні.

ристанням тугоплавких елементів (Mo, Nb, Ta та ін.), зі зниженим вмістом газових домішок.

Технічні характеристики  
вакуумно-дугової печі ВД-2

|                                                    |                                                |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Встановлена потужність, кВт                        | 150                                            |
| Номинальна потужність, кВт                         | 80                                             |
| Діапазон робочого тиску, Па                        | 1,33·10 <sup>-1</sup> ...1,33·10 <sup>-3</sup> |
| Максимальний хід штока, мм                         | 470                                            |
| Швидкість вертикального переміщення штока, мм/хв   | 10...50                                        |
| Максимальний внутрішній діаметр кристалізатора, мм | 120                                            |
| Максимальна внутрішня довжина кристалізатора, мм   | 450                                            |
| Максимальний струм плавлення, А                    | 4500                                           |
| Максимальна напруга плавлення, В                   | 45                                             |
| Місткість номінальна, кг                           | 2...20                                         |
| Час розплавлення під струмом, хв.                  | < 20                                           |
| Витрата води на охолодження печі, м³/год           | 30                                             |
| Максимальний діаметр електрода, мм                 | 80                                             |
| Займана площа (без джерела живлення), м²           | 4,1                                            |
| Тиск рідини в системі охолодження, Па              | 1...4·10 <sup>5</sup>                          |

Цирконій та титан активно взаємодіють не тільки з газами, але і з іншими елементами. Це

виключає можливість використання при ВДП цирконієвого сплаву різних формувальних пристроїв на основі графіту або інших вогнетривких матеріалів, тому з метою запобігання збагачення зливка графітом використовували мідний кристалізатор. Кристалізатор виконаний водоохолоджуваним, що забезпечує його надійну експлуатацію.

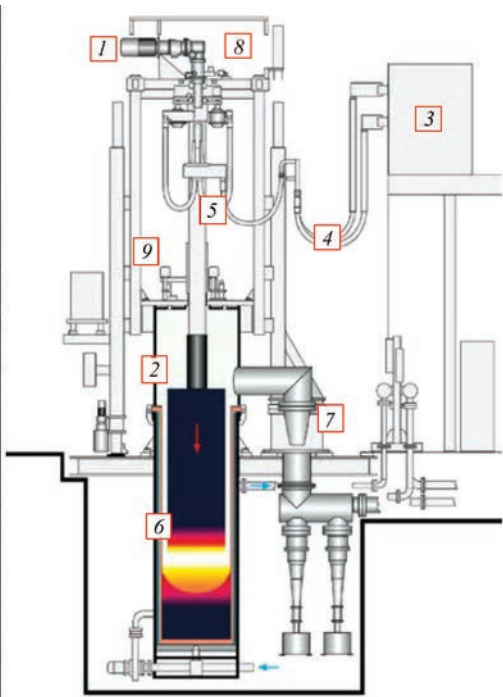
Охолодження забезпечується за допомогою моноблочного циркуляційного насоса F 50/160 (Pedrollo, Італія), що має наступні технічні характеристики:

|                               |                                      |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| живлення, В                   | 380                                  |
| напір, м                      | 37...27                              |
| подача (продуктивність), л/хв | 300...1100                           |
| тип                           | поверхневий, консольний відцентровий |
| потужність, кВт               | 7,5                                  |
| розміри патрубків, мм:        |                                      |
| всмоктувальний                | 65                                   |
| напірний                      | 50                                   |
| вага нетто, кг                | 56,5                                 |
| температура води, °С          | від -10 до 90                        |
| режим роботи                  | безперервний                         |

Теплофізичні умови в кристалізаторі напряду впливають на структуру зливка [15]. По периферії зливка відбувається інтенсивний відвід тепла у стінку кристалізатора. В разі необхідності прискореного охолодження зливка або при виплавлянні зливка максимальної для печі ВД-2 місткості підключається другий насос СР 200 (Pedrollo, Італія),



а



б

Рис. 1. Вакуумно-дугова піч ВД-2: а — загальний вид; б — схема: 1 — привод переміщення електрода; 2 — камера печі; 3 — джерело живлення; 4 — шини; 5 — шток електрода; 6 — мідний водоохолоджуваний кристалізатор; 7 — вакуумна система (насоси: 2НВБМ-160; АВЗ-20Д); 8 — редуктор приводу переміщення електрода; 9 — система переміщення електрода

що забезпечує на виході з кристалізатора температуру води, що охолоджує, не більше 70 °С.

Якість металу зливоків цирконієвих сплавів істотно залежить не тільки від якості підготовки і чистоти вихідного матеріалу, а й стерильності умов плавки: рівня чистоти технологічного оснащення; глибини вакууму, в середовищі якого відбувається плавлення; кількості та чистоти залишкових газів, адсорбованих на технологічному обладнанні та у вакуумній камері. Підготовка обладнання і технологічної оснастки до плавки полягає в очищенні камери плавки, кристалізатора, піддону і штока електрода від конденсату, пилу і залишків металу попередніх плавок.

Завдяки широким можливостям керування процесом плавлення зливка ВДП забезпечує високий рівень гомогенізації складу і структури та, в результаті, одержання металу високої якості. Для реалізації всіх переваг ВДП необхідно забезпечити суворе регулювання режимів плавки. У процесі плавки контролювали такі технологічні параметри: ступінь вакууму; температуру охолоджувальної рідини; положення валу редуктора приводу переміщення електрода; швидкість переміщення витратного електрода; електричні параметри (струм та напругу) дуги.

Числові значення напруги й струму контролювалися оператором за допомогою контрольно-вимірювальних приладів. Величина напруги дуги вимірювалась аналоговим вольтметром типу М 340 зі шкалою від 0 до 70 В та класом точності 1,5; струм дуги визначався за показами аналогового амперметра типу М 325 із діапазоном вимірювання від 0 до 6 кВ та класом точності 1,5; ступінь вакууму вимірювалась вакуумметром іонізаційно-термопарним ВИТ-2. Регулювання величини струму у дузі здійснювалося ЛАТРом. Продуктивність процесу плавлення регулювалася шляхом зміни положення витратного електрода та параметрами дуги. Температура охолоджувальних вузлів рідини — зміною витрати охолоджувальної рідини в системі. Положення витратного електрода контролювалось за допомогою механічної системи індикації, розташованої безпосередньо на печі.

Усі контрольно-вимірювальні прилади та органи керування процесом розташовані на пульті управління, що дозволяє оператору швидко реагувати на зміни у технологічному процесі. Керування процесом відбувалося у ручному режимі. Метрологічні характеристики приладів та засобів управління дозволяють підтримувати технологічні параметри процесу плавлення у межах, визначених режимною картою.

Механічну обробку зливка здійснювали: токарну — на токарно-гвинторізному верстаті 16К20; різання — на горизонтально-фрезерному верстаті моделі 6Р81.

Для дослідження наявності в зливках зі сплавів цирконію внутрішніх дефектів у вигляді неметалевих включень, пор і несущільностей використовували метод ультразвукової дефектоскопії. Дослідження проводили за допомогою ультразвукового дефектоскопа ехоімпульсним методом при контактному варіанті контролю. При контролі зливка використовували перетворювачі ультразвукові П111-2,5-К12-002 частотою 2,5 МГц та П121-1,25-Н-30 — 1,25 МГц.

Склад основних легуючих елементів по висоті зливка оцінювали спектральним методом за допомогою сканувального мікроскопу JSM-IT300LV (Jeol, Японія), обладнаного рентгенівським енергодисперсійним мікроаналізом X-Max 80 (Oxford Instruments, United Kingdom). Вміст кисню, визначали відповідно за допомогою газоаналізатора моделі TC-500 (LECO, США).

**Результати експериментів та їх аналіз.** За технологією [11] виплавили три зливка та провели їх механічну обробку (відрізали забруднений домішками торець та при обточуванні видаляли шар до 1 мм, після чого з'єднували по 3 шт в торець у витратний електрод (рис. 2) для подальшого переплаву у вакуумно-дуговій печі).

Наступним етапом підготовки електрода до плавки є приварка інвентарної головки 4, за допомогою якої здійснюється його кріплення до механізму вертикального переміщення печі. Інвентарна головка може бути виготовлена зі сплаву КТЦ-100 (КТЦ-110) або сплаву аналогічного електрода, що переплавляється. Зварювання проводили електродувим вольфрамовим електродом в інертному середовищі із використанням присадного прутка зі сплаву КТЦ-100. Цей спосіб забезпечує необхідні міцність та струмопровідність зварного з'єднання. Для цього використовували: спеціальне оснащення для отримання строгої співвісності електрода та головки; зварювальне обладнання (установку УДГУ-501 AC/DC SELMA, джерело живлення ВДУ-506).

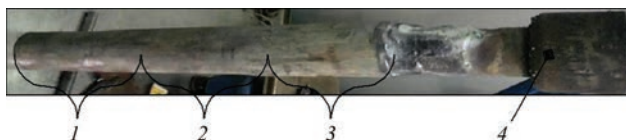


Рис. 2. Загальний вигляд витратного електрода,  $\times 0,1$ : 1–3 — зливки, що отримані у гарнісажній печі; 4 — інвентарна головка



Рис. 3. Загальний вигляд зливка сплаву системи Zr–Nb–Ti після виплавки (а) та механічної обробки (б)

Перед зварюванням крайки деталей промивали і знежирювали спиртом-ректифікатом. Числові значення технологічних параметрів зварювання для злиwkів системи Zr–Nb–Ti наступні [16]:

струм, А ..... 175...300  
напруга, В ..... 15...20  
діаметр електрода, мм ..... 3  
діаметр присадного прутка, мм ..... 3  
захисна атмосфера He/Ar, % ..... 73/27  
рід струму ..... постійний  
полярність струму ..... пряма

Після установки електрода піч герметизували та вакуумували до рівня залишкового тиску насосами АВЗ-20Д до 1 Па, 2НВБМ-160 до  $1 \cdot 10^{-2}$  Па, яке підтримували протягом всієї плавки. Плавлення здійснювали у вакуумі в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі. В кінці плавки проводили вивід усадочної раковини при поступовому зниженні потужності обігріву верхнього торця зливка в кристалізаторі шляхом зниження значень струму з наступним контрольним проплавленням.

Після плавки зливок знаходився в камері в умовах вакууму до повного його охолодження для уникнення окислення. Після охолодження зливка піч розвакуумовували, вивантажували зливку і маркували його. Числові значення технологічних параметрів ВДП для злиwkів системи Zr–Nb–Ti такі:

Таблиця 2. Розподіл основних легуючих елементів у зливку цирконієвого сплаву, мас. %

| Частина зливка | Zr   | Nb   | Ti   |
|----------------|------|------|------|
| Верх           | 60,3 | 20,8 | 18,9 |
| Середина       | 59,9 | 21,1 | 19,1 |
| Низ            | 60,2 | 20,9 | 18,9 |
| Середнє        | 60,1 | 20,9 | 19,0 |

маса витратного електрода, кг ..... 7,0  
струм, А ..... 1500...2100  
напруга, В ..... 25...50  
тиск вакуумування, Па .....  $1 \cdot 10^{-2}$   
час відкачування вакууму, хв. .... 3...5  
час плавлення, хв ..... 5...7  
час охолодження у вакуумі, хв. .... 60...90  
діаметр кристалізатора, мм ..... 120

В результаті плавок отримано зливку дослідного сплаву діаметром 120 мм, висотою 100 мм, який механічно обробляли й аналізували розподіл елементів в ньому за перетином. Стружку збирали, щоб після хімічного очищення та сушки повторно використовувати як вихідний матеріал для виплавки заготовок. Зовнішній вигляд заготовки після виплавки і механічної обробки представлено на рис. 3.

Проведено дослідження якості отриманого зливка ВДП діаметром 120 мм цирконієвого сплаву системи Zr–Nb–Ti. Візуальний огляд показав, що бокова поверхня отриманого зливка гладка, чиста, підвищена концентрація домішкових елементів на поверхні у вигляді окисненого шару відсутня. Середня глибина поверхневих дефектів типу «груба поверхня» становила не більше 2 мм, дефекти у вигляді пор, раковин, розривів, тріщин або несплавлення по всій поверхні зливка в стаціонарний період плавки відсутні.

При дослідженні злиwkів методом ультразвукової дефектоскопії доведено, що внутрішня структура злиwkів щільна, без дефектів. Несуцільностей, усадочних раковин, пористості або великих неметалевих включень не виявлено.

Згідно з аналізом хімічного складу металу одностаночно встановлено, що цирконій, ніобій, титан і кисень по висоті та перетину розглянутого зливка розподілені рівномірно без ознак зональної

ліквації. За основними компонентами склад зливка по висоті витримано в межах від 0,2 до 0,4 % (табл. 2). Концентрація кисню у всіх частинах зливка не перевищувала 0,1 %.

Таким чином, в роботі реалізована технологічна схема отримання сплаву типу Zr–Nb–Ti способом гарнісажного дугового виплавлення витратного електрода з наступним ВДП.

Подальші роботи будуть спрямовані на вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів, структуроутворення зливків після деформаційної обробки (кування, катання, волочіння), відпрацювання режимів деформаційної обробки та дослідження фізико-механічних та корозійних властивостей металу після кожної стадії технологічного переділу.

## Висновки

1. Проведено дослідження щодо реалізації технологічного процесу отримання зливків цирконієвого сплаву в вакуумно-дуговій печі ВД-2 діаметром 120 мм та висотою 100 мм з попереднім отриманням витратного електрода способом переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі. Проведений комплекс робіт дозволив визначити технологічні параметри ВДП з витратним електродом у вакуумній дуговій печі зливків цирконієвого сплаву системи Zr–Nb–Ti.

2. Відпрацьовано технологію виплавки якісних зливків цирконієвого сплаву заданого хімічного складу способом ВДП на основі цирконію.

3. Отримані результати можуть бути використані для подальшого виготовлення заготовок зі зливків цирконієвих сплавів.

## Список літератури

1. Топольский В.Ф., Ахонин С.В., Григоренко Г.М., Петриченко И.К. (2012) Разработка новых титановых биосовместимых сплавов для медицинского применения. *Современная электрометаллургия*, **1**, 22–25.
2. Левицкий М.И., Мірошніченко В.І., Анікін Ю.П. та ін. (2002) *Ливарний сплав на основі титану*. Україна, Пат. 51032.
3. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. (2006) *Никелид титана. Медицинский материал нового поколения*. Томск, МИЦ.
4. Fisk A., Demchyshin A., Kuzmenko M. et al. (2014) *Titanium based ceramic reinforced alloy for use in medical implants*. USA, Pat. № US2014105781.
5. Гречанюк Н.И., Кулак Л.Д., Смашнюк Ю.А. и др. (2017) Виплавка слитков титанових сплавів системи Ti–Nb–Si–Zr способом електронно-лучевой плавки. *Современная электрометаллургия*, **2**, 17–20. <https://doi.org/10.15407/sem2017.02.03>
6. Горна І.Д., Валуйська К.О., Талаш В.М. та ін. (2018) Вплив скандію на властивості біосумісних титанових сплавів Ti–23Nb–2Zr–X. *Титан 2018. Производство и применение в Украине. 11–13 июня 2018 г., Киев, Украина*, 40–43.

7. Горна І.Д., Буланова М.В., Валуйська К.О. та ін. (2018) Вплив низькомодульної інтерметалідної фази  $Ti_3Sn$  на механічні властивості евтектичних сплавів системи Ti–Si–Sn. *Там само*, 36–39.
8. Капустян О.Є., Овчинников О.В., Волчок І.П. (2020) Дослідження можливості застосування Zr–Ti–Nb сплавів замість титанового сплаву Ti–6Al–4V для виробів біомедичного призначення. *Вісник ХНАДУ*, **91(1)**, 15–22.
9. Mishchenko O., Ovchynnikov 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: 10.3390/ma13061306
10. Івасишин О.М., Скиба І.О., Карасевська О.П., Марковський П.Є. (2013) *Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій–титан (варіанти)*. Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Україна, Пат. 102455.
11. Овчинников О.В., Капустян О.Є. (2020) Технології виплавки зливків цирконієвого сплаву способом вакуумно-дугового переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі. *Сучасна електрометалургія*, **4**, 32–38. <https://doi.org/10.37434/sem2020.04.06>
12. Капустян О.Є., Овчинникова І.А. (2021) Отримання деформованих напівфабрикатів цирконієвого сплаву із зливків, виплавлених способом дугового переплаву з невитратним електродом у гарнісажній печі. *Там само*, **3**, 28–34. <https://doi.org/10.37434/sem2021.03.05>
13. Жарди А. (2013) Численное моделирование и экспериментальные исследования процессов переплава. *Современная электрометаллургия*, **4**, 54–59.
14. Савенко В.А., Харитонова Е.А. (2016) Электронно-лучевая выплавка бинарного сплава цирконий–гафний ядерной чистоты. *Там же*, **4**, 28–38.
15. Потапов В.И. (2005) *Теплофизические процессы при вторичном рафинирующем переплаве и их совершенствование методами математического моделирования*: дис. ... д-ра техн. наук. Челябинск.
16. Гуревич С.М. (1990) *Справочник по сварке цветных металлов*. 2-е изд. Киев, Наукова думка.

## References

1. Topolsky, V.F., Akhonin, S.V., Grigorenko, G.M., Petrichenko, I.K. (2012) Development of new titanium biocompatible alloys for medical applications. *Advances in Elektrometallurgy*, **1**, 24–28.
2. Levytskyi, M.I., Miroshnychenko, V.I., Anikin, Yu.P. et al. (2002) *Titanium based casting alloy*. Pat. 51032 Ukraine [in Ukrainian].
3. Gunter, V.E., Khodorenko, V.N., Yasenchuk, Yu.F. et al. (2006). *Titanium nickelide. New generation medical material, MITs*, Tomsk [in Russian].
4. Fisk, A., Demchyshin, A., Kuzmenko, M. et al. (2014) *Titanium based ceramic reinforced alloy for use in medical implants*. Pat. US2014105781 USA.
5. Grechanyuk, N.Y., Kulak, L.D., Smashnyuk, Yu.A. et al. (2017) Melting of titanium alloy ingots of the Ti–Nb–Si–Zr system by electron beam melting. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 17–20 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/sem2017.02.03>
6. Horna, I.D., Valuiska, K.O., Talash, V.M. et al. (2018) Influence of scandium on the properties of biocompatible titanium alloys Ti–23Nb–2Zr–X. In: *Proc. of Conf. on Titanium 2018. Production and Application in Ukraine (Kyiv, Ukraine, 11–13 June, 2018)*, 40–43 [in Ukrainian].
7. Horna, I.D., Bulanova, M.V., Valuiska, K.O. et al. (2018) Influence of the low-modulus intermetallic phase  $Ti_3Sn$  on the

- mechanical properties of eutectic alloys of the system Ti–Si–Sn. *Ibid.*, 36–39 [in Ukrainian].
8. Kapustian, O.Ye., Ovchynnykov, O.V., Volchok, I.P. (2020) Investigate the possibility of using Zr–Ti–Nb alloys instead of titanium alloy Ti–6Al–4V for biomedical products. *Visnyk KhNADU*, 91(1), 15–22 [in Ukrainian].
  9. 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: 10.3390/ma13061306.
  10. Ivasyshyn, O.M., Skyba, I.O., Karasevska, O.P., Markovskiy, P.Ye. (2013) *Biocompatible alloy with low modulus of elasticity based on zirconium–titanium system (options)*. Pat. 102455 Ukraine [in Ukrainian].
  11. Ovchynnykov, O.V., Kapustian, O.Ye. (2020) Technologies for smelting zirconium alloy ingots by vacuum arc remelting with a non-consumable electrode in a skull furnace. *Suchasna Elektrometal.*, 4, 32–38 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.37434/sem2020.04.06>
  12. Kapustian, O.Ye., Ovchynnykova, I.A. (2021) Production of deformed semi-finished products of zirconium alloy from ingots smelted by arc remelting method with a non-consumable electrode in a skull furnace. *Ibid.*, 3, 28–34 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.37434/sem2021.03.05>
  13. Gardy, A. (2013) Numerical simulation and experimental studies of remelting processes. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 314–321.
  14. Savenko, V.A., Kharitonova, E.A. (2016) Electron beam melting of zirconium–hafnium binary alloy of nuclear purity binary. *Sovrem. Elektrometal.*, 4, 28–38 [in Russian].
  15. Potapov, V.I. (2005) *Thermophysical processes in secondary refining remelting and their improvement by methods of mathematical modeling*: Syn. of Thesis for Dr. of Tech. Sci. Degree. Chelyabinsk [in Russian].
  16. Gurevich, S.M. (1990) *Reference book on non-ferrous metal welding*. 2<sup>nd</sup> ed. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].

## TECHNOLOGY FOR SMELTING ZIRCONIUM ALLOY INGOTS BY VACUUM ARC REMELTING WITH CONSUMABLE ELECTRODE

O.Ye. Kapustian<sup>1</sup>, I.A. Ovchynnykova<sup>2</sup>, V.A. Zhdan<sup>2</sup>, Yu.M. Savonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zaporizhzhia Polytechnic National University.

64 Zhukovsky Str, 69063, Zaporizhzhia, Ukraine. E-mail: aek@zntu.edu.ua

<sup>2</sup>Zaporizhzhia National University.

66 Zhukovsky Str, 69063, Zaporizhzhia, Ukraine. E-mail: iaov31@gmail.com

The results of studying the possibility of obtaining ingots from zirconium alloy of Zr–Nb–Ti system, using the method of vacuum arc remelting with a consumable electrode, are presented. Ingots of 50 mm diameter produced by remelting with a non-consumable electrode in a skull furnace were used as consumable electrodes. The technology of producing a zirconium alloy of a given composition by the method of vacuum-arc remelting of a consumable electrode into a copper mould has been developed. A complex of technological and material science problems was solved, a study of technological factors, metallurgical methods and processes, associated with selection of melting equipment and fixtures was carried out, a technological process was developed for obtaining ingots of a given homogeneous chemical composition for further deformation processing and producing an initial billet. An ingot of 120 mm diameter was melted in a vacuum arc furnace. The technological parameters of melting during arc remelting with a consumable electrode in a vacuum arc furnace were determined. A study of ingot metal of an experimental alloy of Zr–Nb–Ti system by the method of ultrasonic flaw detection showed absence of internal structural defects, namely discontinuities, shrinkage cavities, porosity or large non-metallic inclusions. Ref. 16, Table. 2, Fig. 3.

*Key words:* vacuum arc remelting; furnace; electrode; arc; vacuum; zirconium alloy; ingot; technology; quality

Надійшла до редакції 06.10.2021

# ЖУРНАЛИ

## для професіоналів



Видається з 1948 р.  
Виходить 12 разів на рік  
ISSN 0005-111X  
[doi.org/10.37434/as](https://doi.org/10.37434/as)  
Передплатний індекс 70031



Видається з 2000 р.  
Виходить 12 разів на рік  
ISSN 0957-798X  
[doi.org/10.37434/lpwj](https://doi.org/10.37434/lpwj)  
Передплатний індекс 21791



Видається з 1989 р.  
Виходить 4 рази на рік  
ISSN 0235-3474  
[doi.org/10.37434/tdnk](https://doi.org/10.37434/tdnk)  
Передплатний індекс 74475



Видається з 1985 р.  
Виходить 4 рази на рік  
ISSN 2415-8445  
[doi.org/10.37434/sem](https://doi.org/10.37434/sem)  
Передплатний індекс 70693

## СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ СТАЛІ 20, МОДИФІКОВАНОЇ НАНОЧАСТИНКАМИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

В.Ю. Білоус, В.В. Пашинський, В.О. Березос, Р.В. Селін, Е.Л. Вржижевський

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

Досліджено вплив параметрів процесу зварювання сталі 20, модифікованої нанорозмірним карбідним модифікатором системи терморозщеплений графіт–вольфрам на структуру та властивості зварних з'єднань низькоуглецевої сталі. Мета дослідження — встановлення закономірностей формування структури та комплексу механічних властивостей в матеріалі, що містить дисперсні зміцнюючі частинки карбідної фази при термічному впливі процесів зварювання. Сталь отримана способом електронно-променевого переплаву шихтової заготовки, до складу якої введено нанорозмірний карбідний модифікатор. Зварювання зразків дослідної сталі виконували з використанням технологій електронно-променевого та аргонодугового зварювань. На отриманих зразках досліджували макро- та мікроструктуру основного металу та зварних з'єднань методом оптичної мікроскопії, а також визначали механічні характеристики металу зварних з'єднань. Встановлено, що вихідний метал, отриманий способом електронно-променевого переплаву з наступною гарячою прокаткою отриманого зливка, має однорідну феритно-перлітну структуру, але морфологія карбідної фази в евтектичних колоніях відрізняється від пластинчастої перлітної присутністю сфероїдизованих частинок карбідної фази. При аргонодуговому зварюванні в зоні термічного впливу формуються структури з морфологією такого ж типу, як і в основному металі, основна відмінність полягає у підвищенні ступеня сфероїдизації карбідної фази та деякому зростанні розміру зерен. Технологія електронно-променевого зварювання приводить до формування вузьких прошарків зі структурою пакетного мартенситу в зоні плавлення зварного шва. Встановлено, що обидві технології зварювання забезпечують отримання з'єднань з механічними характеристиками на рівні основного металу, проте технологія електронно-променевого зварювання забезпечує більш високі характеристики пластичності металу. Бібліогр. 13, табл. 4, рис. 7.

*Ключові слова:* нанорозмірний модифікатор; карбід вольфраму; дисперсійне зміцнення; електронно-променеве зварювання; аргонодугове зварювання; міцність; відносне подовження; мікроструктура

**Вступ.** Розробка сталей, які поєднують високі значення міцності та пластичності з високою технологічністю при обробці та прийнятною собівартістю наскрізної технології виготовлення виробів з них, є актуальною науково-технічною задачею. Одним із шляхів її вирішення може бути застосування технології модифікування матриці модифікаторами, що містять нанорозмірні частинки зміцнюючої фази (зокрема, карбідів або карбонітридів). Саме введення частинок зміцнюючої фази з розмірами у нанодіапазоні створює сприятливі умови для реалізації механізмів дисперсійного зміцнення за рахунок гальмування рухомих дислокацій по механізму Орована при відносно невеликій масовій частці модифікатора у складі сталі. Існують дані про використання такого підходу для зміцнення корозійностійких [1], високоміцних феритних сталей [2] та сплавів на основі алюмінію [3]. Для введення наночастинок у основний метал у цих роботах використовували різні підходи, включаючи введення частинок у шихтовий матеріал та високошвидкісний переплав [1, 2], або син-

тез таких частинок у самому сплаві в процесі його виробництва [3].

Використання таких технологій обумовлено тим, що карбідні, карбонітридні та інтерметалідні фази не є термодинамічно стабільними в матриці заліза і можуть повністю або частково розчинюватися в матриці або коагулювати не тільки на етапі виплавки, але й при подальшій обробці, зокрема при зварюванні таких сталей [4]. Можливо також протікання виділення надлишкових фаз при охолодженні зварного з'єднання, а також огрублення структури внаслідок коагуляції високодисперсної зміцнюючої фази при термічному впливі [5].

Проблема полягає у тому, що механізми структуроутворення при виплавці та обробці таких сталей досліджені недостатньо. З аналізу літературних даних витікає, що зварювання дослідної сталі, модифікованої нанорозмірним карбідним модифікатором (НКМ) на основі карбіду вольфраму, може бути ускладнено, в першу чергу, у зв'язку з потенційною можливістю протікання процесів розчинення/виділення зміцнюючих фаз у зоні

В.Ю. Білоус — <https://orcid.org/0000-0002-0082-8030>, В.В. Пашинський — <https://orcid.org/0000-0003-0118-4748>,

В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>, Р.В. Селін — <https://orcid.org/0000-0002-2990-1131>,

Е.Л. Вржижевський — <https://orcid.org/0000-0001-8651-8510>

зварного з'єднання і збагачення твердого розчину такими елементами, як кремній та вольфрам. Також слід враховувати, що вольфрам є сильним карбідотворюючим елементом і в сплавах заліза при концентраціях більше 0,3 % крім легованого цементиту (Fe,W)<sub>3</sub>C в процесі зварювання, в залежності від конкретної швидкості нагріву та охолодження, може утворювати власні карбіди перемінного складу. Такі сталі більш схильні до розвитку в процесі зварювання хімічної і фізичної неоднорідностей в литому металі і ЗТВ, в результаті чого можливе утворення крихких прошарків. Оскільки впливати на структуроутворення у зварному з'єднанні можливо шляхом зміни режимів зварювання, для правильного вибору режимів зварювання з'єднань дослідної сталі, модифікованої НКМ, необхідно дослідити вплив термічного циклу зварювання на властивості та структуру з'єднань дослідної сталі.

Ціллю даної роботи є встановлення особливостей структурних перетворень у зварних з'єднаннях гарячекатаної сталі, отриманої способом електронно-променевого переплаву шихтової заготовки, до складу якої було введено нанорозмірний модифікатор на основі системи ТРГ–вольфрамід, що містив кремній, як додатковий легуючий елемент.

В процесі виконання дослідження вирішували задачі оцінки мікроструктури сталі в гарячекатаному стані (перед зварюванням), а також були досліджені структурні зміни у зварних з'єднаннях та визначений термічний вплив процесу зварювання на перебіг структурних перетворень в залежності від технології зварювання. Були також досліджені механічні властивості металу зварних з'єднань.

**Матеріали та методика досліджень.** Дослідження проводили на зразках з гарячекатаної сталі 20, модифікованої НКМ на основі системи термо-розщиплений графіт–вольфрамід, яка отримана по технології, описаній в роботі [6]. Хімічний склад дослідної сталі приведено у табл. 1.

Електронно-променеве зварювання (ЕПЗ) є одним з живих способів з'єднання деталей та вузлів з дослідної сталі [7, 8]. ЕПЗ проводили на модернізованій установці УЛ-144 [9], оснащений зварювальною гарматою потужністю 60 кВт.

Збірку зварних з'єднань товщиною 10 мм здійснювали з мінімальним зазором (0...0,1 мм). ЕПЗ

виконували за один прохід без оброблення кромок і без присадного матеріалу, тому властивості зварних з'єднань визначалися хімічним складом основного металу, кількістю легуючих елементів і домішок, режимом зварювання і характером термічного циклу. Електронно-променеве зварювання зразків дослідної сталі 20, модифікованої нанорозмірним порошковим модифікатором, виконували на наступних режимах:

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| напруга, що прискорює, кВ  | 60  |
| струм променю, мА          | 100 |
| розгортка променю, мм      | 4×3 |
| швидкість зварювання, мм/с | 10  |

Аргонодугове зварювання вольфрамовим електродом (АДЗ) набуло найбільш широке застосування в промисловості завдяки тому, що цей спосіб зварювання є дешевим і універсальним, який дозволяє виконувати з'єднання в різних просторових положеннях, в умовах обмеженого простору і не вимагає переналагодження обладнання при зміні товщини зварюваного виробу і типу з'єднання [10]. Велика перевага АДЗ полягає в тому, що зварювання може виконуватися без застосування присадного металу [11], а також наскрізним проплавленням [12, 13]. Величину зварювального струму при АДЗ можливо змінювати в великих межах. Зварювальний струм при АДЗ обмежено лише стійкістю вольфрамового електрода. Максимальна величина струму при зварюванні з використанням вольфрамових електродів ЕВИ-1 діаметром 5 мм досягає 900 А, що дозволяє зварювати без оброблення крайок за один прохід метал товщиною до 6...8 мм. Оскільки для зварювання нових матеріалів відсутні зварювальні матеріали, такі як плавкі електроди чи присадний дріт, то АДЗ вольфрамовим електродом було застосовано без подачі присадного дроту.

АДЗ дослідної сталі, модифікованої НКМ, виконували на постійному струмі прямої полярності та використовували джерело живлення ВДУ 511. Для проведення АДЗ було задіяно пальник спеціальної конструкції, який оснащено захисним соплом, розташованим над поверхнею деталей. Для захисту вольфрамового електрода та зразків сталі від окислення під час зварювання використовували аргон. Зварювалися зразки розмірами 100×120×10 мм.

Таблиця 1. Хімічний склад зразків сталі, модифікованої НКМ ТРГ–вольфрамід, мас. %

|      |      |        |       |        |       |       |       |       |       |
|------|------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C    | Si   | Mn     | P     | S      | Cr    | Ni    | Mo    | Al    | Cu    |
| 0,17 | 0,38 | 0,0089 | 0,019 | 0,0063 | 0,049 | 0,061 | 0,054 | 0,024 | 0,016 |

Закінчення табл. 1

|       |       |       |      |       |       |        |        |        |    |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|--------|--------|----|
| Co    | Ti    | V     | W    | Sn    | As    | Nb     | Pb     | B      | Zn |
| 0,010 | 0,057 | 0,005 | 0,84 | 0,017 | 0,021 | 0,0091 | 0,0087 | 0,0031 | –  |

Зварювання проводили в нижньому положенні. Після виконання першого проходу зразок перевертали та проварювали зі зворотної сторони. Режим двостороннього АДЗ вольфрамовим електродом зразків дослідної сталі, модифікованої НКМ розмірами  $100 \times 120 \times 10$  мм, наведено в табл. 2.

Параметри отриманих зварних швів наведено в табл. 3. Площа шва при ЕПЗ в 3 рази менше, ніж при двосторонньому АДЗ.

Мікроструктуру зразків досліджували методом оптичної мікроскопії в діапазоні збільшень  $\times 50 \dots 1250$  на мікроскопі Neophot 3. Для виявлення мікроструктури використовували травлення в 4%-ному розчині  $\text{HNO}_3$  в етанолі.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Поперечний макрошліф зварного шва зразків дослідної сталі, модифікованої НКМ, виконаного ЕПЗ та АДЗ, наведено на рис. 1. Перекриття зварних швів 1 та 2 згідно поперечному макрошліфу складає  $1,0 \dots 1,5$  мм.

Структура основного металу зварних з'єднань приведена на рис. 2. Згідно з даними табл. 1 сталь містить такі основні елементи, мас. %: вуглець — 0,17; кремній — 0,38; вольфрам — 0,84. По структурному класу сплав з таким складом відноситься

**Таблиця 2.** Режим одностороннього автоматичного АДЗ зразків товщиною 10 мм дослідної сталі, модифікованої НКМ

| Прохід | Струм зварювання ( $I_{\text{зв}}$ ), А | Напруга на дузі ( $U_{\text{д}}$ ), В | Швидкість зварювання ( $V_{\text{зв}}$ ), м/г | Довжина дуги ( $L_{\text{д}}$ ), мм |
|--------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1      | 410                                     | 12                                    | 6                                             | 1                                   |
| 2      | 400                                     | —»—                                   | —»—                                           | —»—                                 |

до доевтектоїдних феритно-перлітних сталей. Але слід враховувати, що вольфрам є сильним карбідоутворюючим елементом і може утворювати власні карбіди перемінного складу. Проте, низький вміст вуглецю в сталі повинен утруднювати формування таких карбідів. Детальний аналіз формування карбідної фази становить окрему задачу, але при аналізі вихідної структури сплаву до зварювання ми бачимо вплив легування вольфрамом на морфологію перлітних колоній.

З наведених даних видно, що основний метал має дрібнозернисту рівномірну феритно-перлітну структуру доевтектоїдної сталі з середнім умовним діаметром феритного зерна на рівні  $15 \dots 30$  мкм. Розмір перлітних колоній знаходиться у цьому ж діапазоні (рис. 2, а, б). Це відповідає 7–9 балу зерна згідно ДСТУ ISO 643:2009. Переважний бал зерна — 8. На рис. 2, в видно (див. ви-

**Таблиця 3.** Параметри зварних швів зразків товщиною 10 мм дослідної сталі, модифікованої НКМ, виконаних АДЗ та ЕПЗ

| Зварне з'єднання | Ширина шва, мм | Ширина шва, мм | Площа шва, мм <sup>2</sup> | Площа шва, мм <sup>2</sup> | Площа шва, мм <sup>2</sup> |     |
|------------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----|
|                  | Зверху         | Знизу          | Прохід 1                   | Прохід 2                   | Загальна                   | ЗТВ |
| АДЗ              | 18,4           | 18,0           | 58,8                       | 55,6                       | 112,5                      | 208 |
| ЕПЗ              | 3,53           | 3,0            | —                          | —                          | 36,4                       | —   |

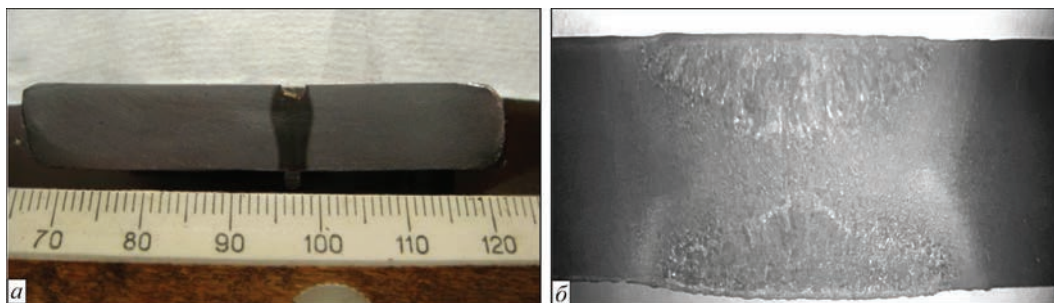


Рис. 1. Макрошліф зварного шва товщиною 10 мм зразків дослідної сталі 20, модифікованої НКМ: а — ЕПЗ; б — автоматичне АДЗ без застосування присадного дроту

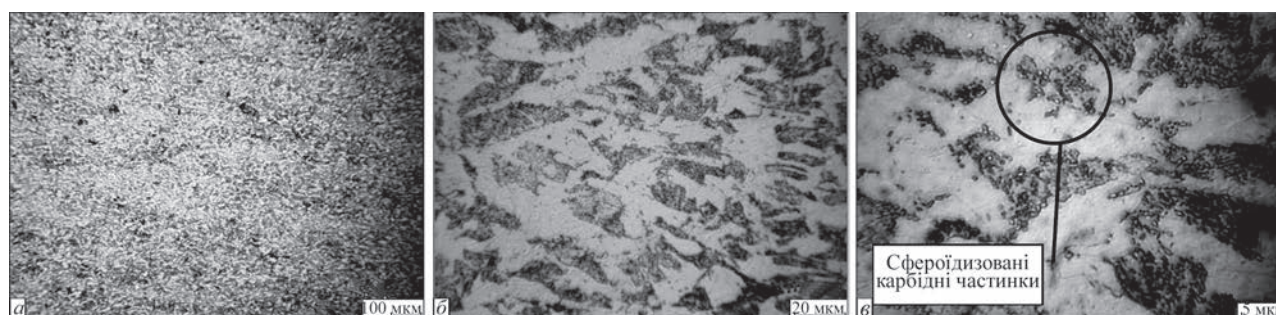


Рис. 2. Мікроструктура основного металу сталі 20: а —  $\times 50$ ; б —  $\times 500$ ; в —  $\times 1250$

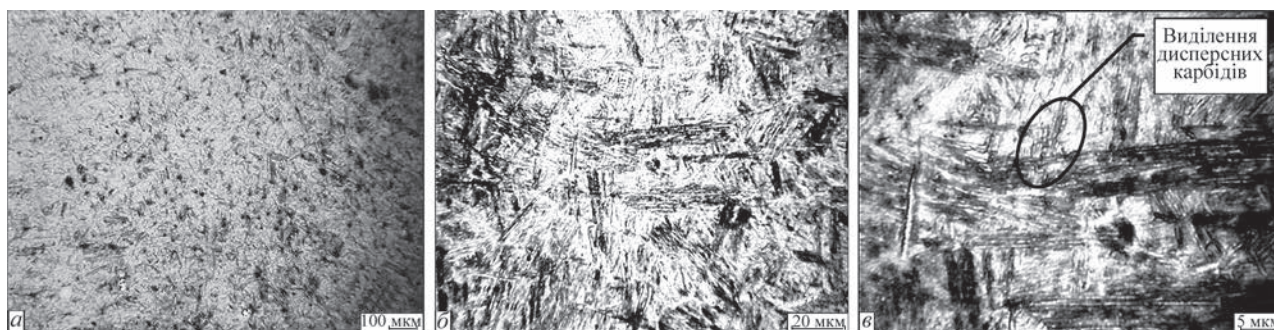


Рис. 3. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання, виконаного ЕПЗ: а —  $\times 50$ ; б —  $\times 500$ ; в —  $\times 1250$

ділення), що перлітні колонії мають морфологію, відмінну від пластинчастої, характерну для низьковуглецевих сталей, і містять переважно округлі частки карбідів, що може пояснюватися впливом вольфраму на карбідну фазу.

Оскільки структура зварного з'єднання залежить від умов охолодження та складу металу шва (тобто, від використаної технології зварювання — ЕПЗ та АДЗ), у подальший аналіз проводили окремо для різних технологій.

Загальний вид структури металу шва ЕПЗ приведено на рис. 3. Метал має структуру рейкового мартенситу, який є типовим для низьковуглецевих сталей і формується при охолодженні металу з аустенітною структурою, якщо швидкість охолодження достатня для запобігання початку дифузійного перетворення переохолодженого аустеніту (рис. 3, а).

Оскільки зварювання проводилося без додавання присадкових матеріалів і склад металу шва суттєво не відрізнявся від складу основного металу, то формування такої структури пояснюється високою швидкістю нагріву та відносно малим тепловиділенням в зоні шва при зварюванні і, як наслідок, прискореною кристалізацією металу шва за рахунок швидкого тепловідводу у об'ємі твердого металу, які оставалися відносно холодними під час зварювання.

Для оцінки розміру дійсного аустенітного зерна металу шва перед початком мартенситного перетворення можливо використати непряму оцінку по розміру пакетів мартенситних кристалів, тому що пряме виявлення границь вихідних зерен аустеніту утруднене у зв'язку зі структурною неоднорідністю зварного з'єднання в цілому. Але така непряма оцінка є досить надійною, тому що при формуванні мартенситних пакетів відбувається в границях вихідного аустенітного зерна і максимальна довжина мартенситних пластин не перевищує розміру аустенітного зерна.

З рис. 3, б, в видно, що максимальна довжина мартенситних пластин у межах пакету знаходиться в діапазоні 20...40 мкм, що відповідає 6–8 балу

зерна згідно ДСТУ ISO 643:2009. При максимальному збільшенні (рис. 3, в) в структурі видно сфероїдизовані частки (вказані на рисунку виділенням), які можуть бути складними карбідами системи вольфрам–залізо–вуглець, що виділилися в процесі мартенситного перетворення, що має місце в низьковуглецевих сталях. Для встановлення природи частинок потрібно проведення додаткових досліджень.

На рис. 4 приведено загальний вигляд та детальна структура зони термічного впливу (ЗТВ) у зварному з'єднанні ЕПЗ. Відносно мала ширина ЗТВ, яка не перевищує 300... 400 мкм, та мала протяжність двофазної зони (зони сплавлення), яка не перевищує 80...100 мкм (рис. 4, а), підтверджують, що при зварюванні тепловий потік мав високу інтенсивність в локальному об'ємі, тому сумарна кількість тепла була відносно низькою, що обумовило як швидке формування вузької зони рідкого металу, так і її пришвиджену кристалізацію за рахунок внутрішнього тепловідводу у об'ємі металу, що не встиг нагрітися.

Якість з'єднання висока, в перехідній зоні відсутні будь-які дефекти (пористість, раковини, грубі неметалеві включення). Перехідна зона (зона сплавлення) плавно переходить у зону термічного впливу (рис. 4, б, в), границя між ними розмита. Зважаючи на те, що вміст вуглецю в сталі перевищує граничну концентрацію, необхідну для перебігу перитектичного перетворення, при кристалізації металу шва утворюється аустеніт. Такий же аустеніт при високих температурах існує і у ЗТВ. Тому однозначно розділити ділянки, в яких оплавлення не протікало, від ділянок, які переходили у рідкий стан, після формування мартенситної структури при охолодженні неможливо. Фактично, достовірною ознакою, що метал не переходив у рідкий стан, є поява ділянок структурно-вільного фериту та перлітних колоній з характерною сфероїдизованою морфологією карбідних частинок (рис. 4, г, д).

В тих ділянках зони термічного впливу на ділянці дрібного зерна, де температура не пе-

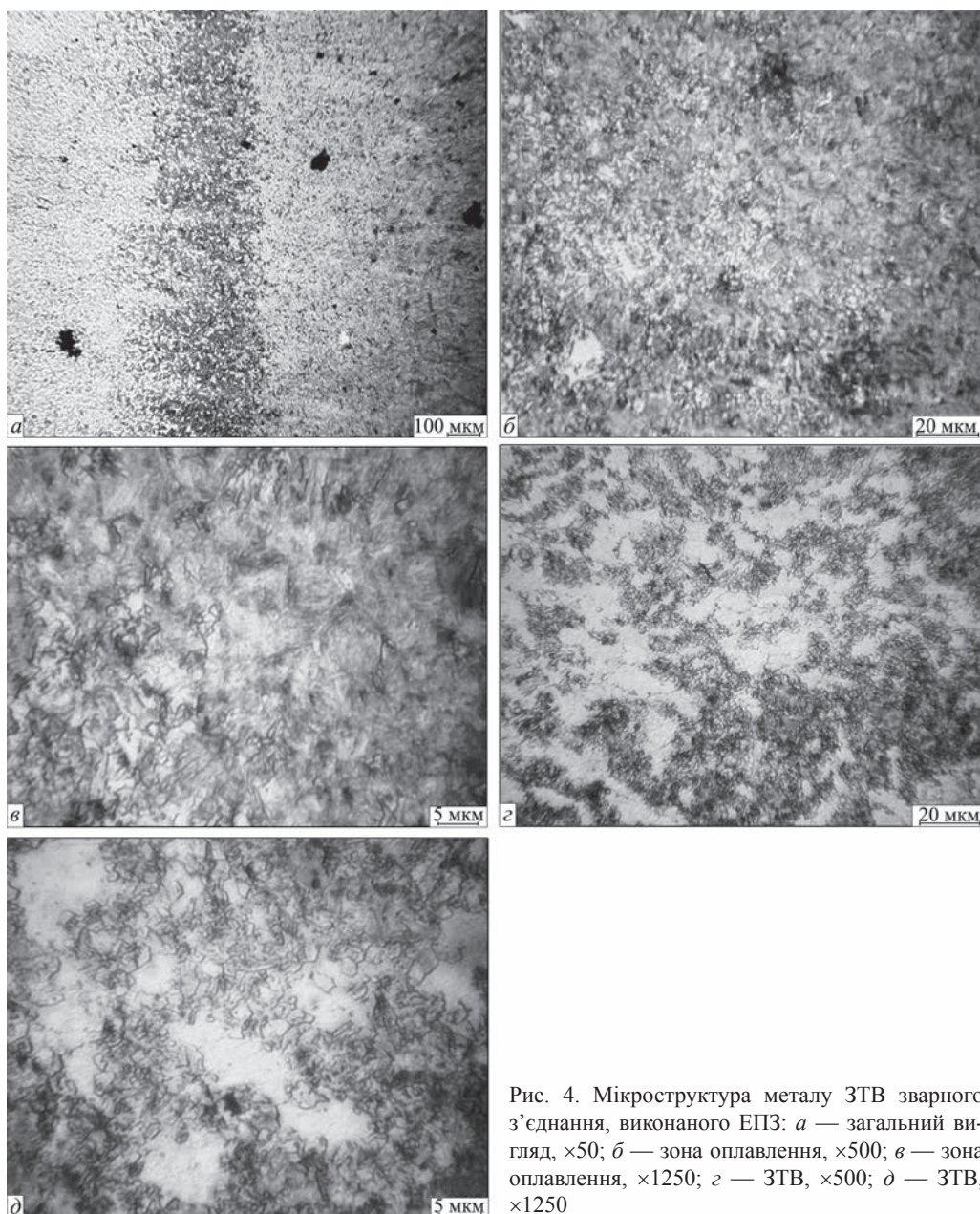


Рис. 4. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання, виконаного ЕПЗ: *а* — загальний вигляд,  $\times 50$ ; *б* — зона оплавлення,  $\times 500$ ; *в* — зона оплавлення,  $\times 1250$ ; *г* — ЗТВ,  $\times 500$ ; *д* — ЗТВ,  $\times 1250$

ревищувала значень  $A_{C3}$ , за рахунок часткового перебігу прямого  $\alpha$ - $\gamma$ - та зворотного  $\gamma$ - $\alpha$ -перетворень, відбулося часткове подрібнення структури з формуванням дрібних зерен фериту (до

10 балу) та формування дрібних перлітних колоній (рис. 5).

При застосуванні способу АДЗ структура зварного з'єднання має суттєво іншу будову, що

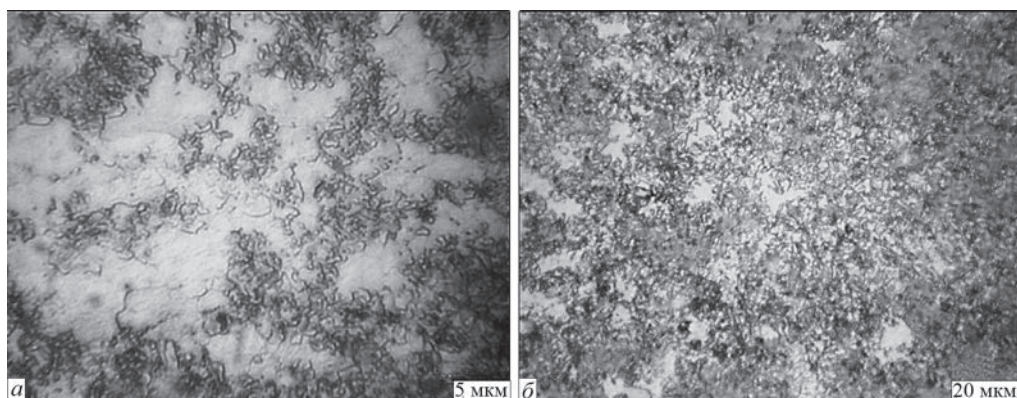


Рис. 5. Мікроструктура металу ЗТВ на ділянці дрібного зерна зварного з'єднання, виконаного ЕПЗ: *а* —  $\times 1250$ ; *б* —  $\times 500$

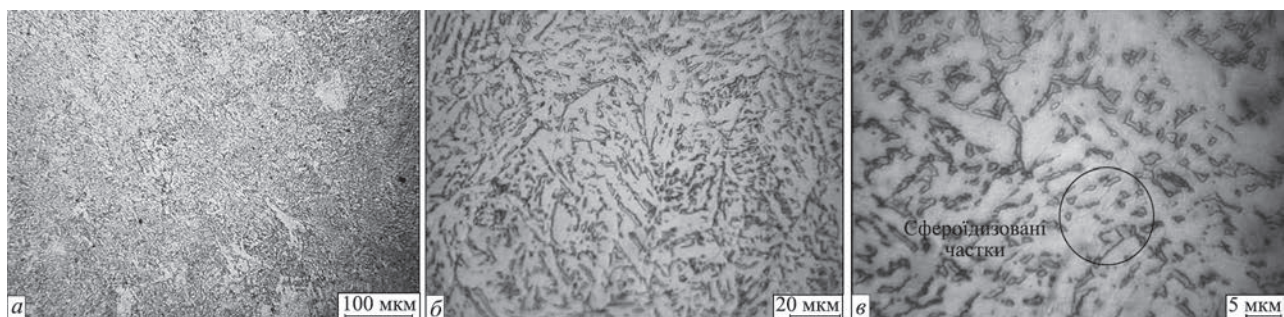


Рис. 6. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання, виконаного АДЗ: *a* —  $\times 50$ ; *б* —  $\times 500$ ; *в* —  $\times 1250$

пов'язано з різницею у температурно-часових та енергетичних параметрах процесу зварювання. Мікроструктура металу шва приведена на рис. 6.

Аналіз морфології структури підтверджує, що її формування відбувалося в умовах уповільненого охолодження. Вона сформована феритною матрицею з відносно рівномірним розподілом карбідної фази (рис. 6, *a*). Для низьковуглецевих сталей така

структура є нетиповою і може формуватися при уповільненому охолодженні в районі температур евтектоїдного перетворення. Імовірно, її формування обумовлене не тільки малою швидкістю охолодження, але і впливом вольфраму, який при повільному охолодженні міг сприяти формуванню спеціальних карбідів округлої форми (рис. 6, *б*, *в*, вказано виділенням) замість легованого цементиту  $(\text{Fe,W})_3\text{C}$ .

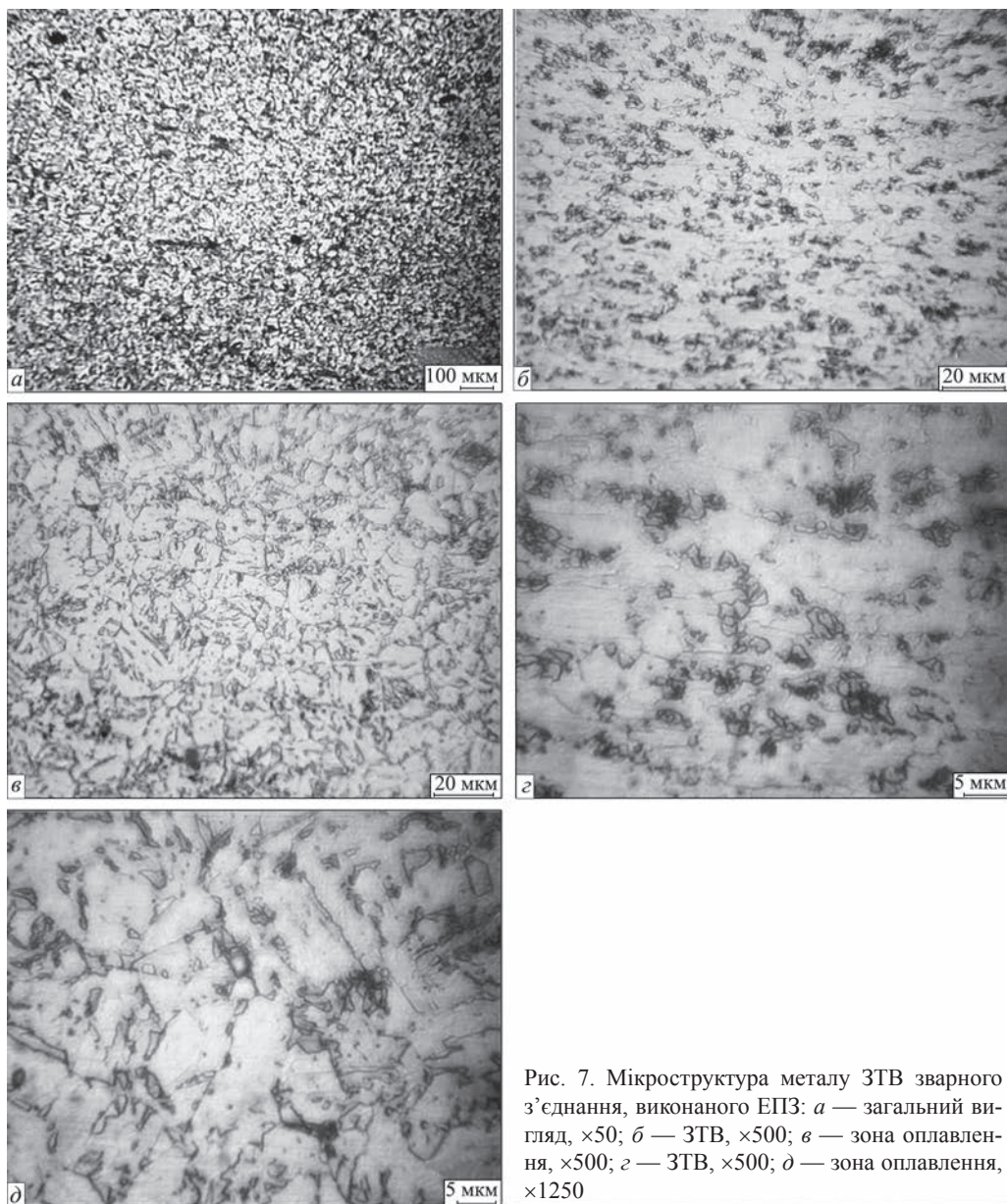


Рис. 7. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання, виконаного ЕПЗ: *a* — загальний вигляд,  $\times 50$ ; *б* — ЗТВ,  $\times 500$ ; *в* — зона оплавлення,  $\times 500$ ; *г* — ЗТВ,  $\times 500$ ; *д* — зона оплавлення,  $\times 1250$

**Таблиця 4.** Механічні властивості зварних з'єднань дослідної сталі 20, модифікованої нанорозмірним порошковим модифікатором в стані після зварювання

| Зразок | Зварне з'єднання | Межа міцності ( $\sigma_b$ ), МПа | Межа текучості ( $\sigma_T$ ), МПа | Відносне подовження ( $\delta_s$ ), % | Відносне звуження ( $\psi$ ), % | Ударна в'язкість $KCV$ , Дж/см <sup>2</sup> |
|--------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|
| 1      | ЕПЗ              | 765,5                             | 570,1                              | 16,4                                  | 53,5                            | 11,3                                        |
| 2      | АДЗ              | 765,8                             | 562,7                              | 14,8                                  | 58,7                            | 8,1                                         |

Примітка. 1 — руйнування зразків по основному металу. 2 — руйнування зразків по шву та ЗТВ.

В структурах такої морфології неможливо визначити розмір зерна фериту чи розмір колоній перліту згідно ДСТУ ISO 643:2009. Деяку непряму інформацію щодо дійсного розміру зерен аустеніту можуть дати ланцюжки карбідів по границях вихідних аустенітних зерен. Приблизно середній умовний діаметр становить 40...60 мкм (5–6 бал). Цей результат якісно підтверджує, що при АДЗ кількість тепла, що було внесено, створила умови для деякого огрублення структури в порівнянні з ЕПЗ.

На рис. 7 приведено загальний вигляд та детальну структуру ЗТВ у зварному з'єднанні АДЗ. Особливістю досліджуваного зразка є те, що основний метал має структуру, близьку до рівноважної, і така ж структура сформувалася в металі шва. Тому зона термічного впливу не є контрастною по відношенню до основного металу та металу шва. Основна морфологічна різниця полягає у ступені сфероїдизації та рівномірності розташування карбідних частинок.

З рисунку видно, що при невеликих збільшеннях перехідна зона має однорідний характер (рис. 7, а). Основним структурним перетворенням в ділянках, які не піддавалися нагріву до температур, близьких до температур солідусу, є розвиток процесів сфероїдизації карбідних частинок та рекристалізації зерен фериту. Причому велика кількість карбідів ефективно гальмує ріст зерен і середній умовний діаметр приблизно рівний розміру зерна основного металу (5...20 мкм) (рис. 7, б, в), тоді як ближче до металу шва (зона сплавлення) спостерігається розчинення вихідних карбідів та їх повторне більш рівномірне виділення, в тому числі і по границям дійсних аустенітних зерен, що дозволяє орієнтовно визначити їх розмір в діапазоні 10...30 мкм (7–10 бал), що дещо вище, ніж у основному металі, але нижче, ніж у металі шва.

Зважаючи на деяку різницю в мікроструктурі зварних з'єднань, виконаних по різних технологіях зварювання, було проведено дослідження їх механічних характеристик. Визначення механічних властивостей отриманих зварних з'єднань дозволило зробити висновок, що міцність зварних з'єднань, виконаних АДЗ та ЕПЗ, знаходиться на одному рівні та близькі до міцності основного металу після прокату (табл. 4). Менша ширина шва

та ЗТВ при ЕПЗ порівняно з АДЗ не впливає на міцність з'єднань. З аналізу даних табл. 4 витікає, що існує деяка різниця у значеннях показників пластичності. Відносне подовження і особливо ударна в'язкість вищі у випадку застосування технології ЕПЗ. Ця різниця може бути пов'язана з більш дисперсною структурою металу ЗТВ при застосуванні технології ЕПЗ.

На зразках після механічних випробувань на розтягування проведено дослідження розташування зони руйнування відносно ЗТВ. Для виявлення положення зварного шва та зони термічного впливу відносно поверхні руйнування виконано травлення поверхні зразків 15%-ним водним розчином HCl. Це дозволило встановити, що при використанні технології ЕПЗ руйнування зразків відбулося по основному металу за межами ЗТВ. При використанні технології АДЗ зразки руйнувалися як по основному металу близько до границі ЗТВ, так і безпосередньо по металу ЗТВ.

Таким чином, це дозволило зробити висновок, що в обох випадках характеристики міцності зони металу шва та ЗТВ не гірші, ніж у основного металу. Тому руйнування у більшості випадків відбувається по основному металу.

## Висновки

1. Дослідна сталь 20, модифікована нанорозмірним карбідним модифікатором, добре зварюється як АДЗ, що має більшу тривалість процесу та малі швидкості охолодження, так і ЕПЗ, якому притаманні менша тривалість процесу та великі швидкості охолодження. Зварні з'єднання дослідної сталі, модифікованої нанорозмірним карбідним модифікатором, не потребують спеціальної термічної обробки та можуть піддаватися їй лише для зняття залишкових внутрішніх напружень.

2. Основний метал у гарячекатаному стані перед зварюванням має дрібнозернисту рівномірну феритно-перлітну структуру доевтектоїдної сталі з середнім умовним діаметром феритного зерна на рівні 15...30 мкм. Розмір перлітних колоній знаходиться у цьому ж діапазоні. Перлітні колонії мають змінену морфологію у порівнянні з нелегованими низьковуглецевими сталями і містять переважно округлі частки карбідів, що може пояс-

нююватися впливом вольфраму на склад та морфологію карбідної фази.

3. Метал шва ЕПЗ дослідної сталі має структуру рейкового мартенситу. Напроти, формування мікроструктури металу шва при двосторонньому АДЗ відбувалося в умовах уповільненого охолодження та ґрунтується на базі феритної матриці з відносно рівномірним розподілом карбідної фази.

4. Межа міцності з'єднань дослідної сталі, модифікованої нанорозмірним карбідним модифікатором, виконаних АДЗ та ЕПЗ, знаходиться на одному рівні та становить 765 МПа, що відповідає 90 % від міцності основного металу після прокату.

5. Подальші дослідження слід спрямувати на пошук режимів зміцнюючої термічної обробки основного металу та зварних з'єднань за рахунок нагріву матеріалу до температури вище  $A_{C3}$  з подальшим прискореним охолодженням та наступним відпуском, що дозволить вплинути на комплекс властивостей за рахунок керування процесами структуроутворення при фазовому  $\gamma$ - $\alpha$ -перетворенні та процесами розчинення/виділення карбідних частинок в модифікованій нанорозмірним карбідним модифікатором матриці.

#### Список літератури

1. Ayan Bhowmik, Wengang Zhai, Wei Zhou, Sharon Mui Ling Na (2021) Characterization of carbide particle-reinforced 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Materials Characterization*, **179**, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111360>
2. Liang J.W., Shen Y.F., Misra R.D.K. Liaw, P.K. (2021) High strength-superplasticity combination of ultrafine-grained ferritic steel: The significant role of nanoscale carbides. *J. of Materi. Sci. & Technology*, **83**, 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.078>
3. Huabing Yang, Tong Gao, Huaning Zhang et al. (2019) Enhanced age-hardening behavior in Al–Cu alloys induced by in-situ synthesized TiC nanoparticles. *J. of Materi. Sci. & Technology*, **35**(3), 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.029>
4. Jiao Z.B., Luan J.H., Guo W. et al. (2016) Effects of welding and post-weld heat treatments on nanoscale precipitation and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by NiAl and Cu nanoparticles. *Acta Materialia*, **120**, 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.066>
5. Pereira V.S.M., Davisc T.P., Mayoral M.H. et al. (2022) Investigation of coarsening of oxide nanoparticles at 1400 K and its effect on the micro structure formation of an ODS Eurofer steel. *Mater. Characterization*, **185**, 111723. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111723>
6. Ахонін С.В., Березос В.О., Северин А.Ю. та ін. (2020) Одержання способом електронно-променевої плавки зливків заліза, легованого карбідом кремнію. Сучасна електрометалургія, **3**, 24–29. <http://dx.doi.org/10.37434/sem2020.03.03>
7. Węglowska M.St., Blachaa S., Phillips A. (2016) Electron beam welding. Techniques and trends. Review. *Vacuum*, **130**, 72–92.
8. Raghawendra P.S. Sisodia, Marcell Gaspar. (2021) Experimental assessment of microstructure and mechanical properties of electron beam welded S960M high strength structural steel. *Manufacturing Letters*, **29**, 108–112.
9. Замков В.Н., Великоиваненко Е.А., Сабокар В.К., Вржижевский Э.Л. (2005) Выбор температуры предварительного подогрева  $\gamma$ -алюминиды титана при ЭЛС. *ТИТАН. Технологии. Оборудование. Производство*. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона, сс. 20–23.
10. Kah P. (2021) Advancements in intelligent gas metal arc welding systems. fundamentals and applications. *Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies*, 1–103.
11. Ахонин С.В., Белоус В.Ю. (2017) Аргонодуговая сварка титана и его сплавов с применением флюсов. *Автоматическая сварка*, **2**, 8–14.
12. Гусева Е.А., Климычев А.И. (1997) Аргонодуговая сварка титановых сплавов сквозным проплавлением. *Сварочное производство*, **2**, 15–16.
13. Fuyang Gao, Yongjie Cui, Yifan Li et al. (2021) Microstructure and properties of Ti–6Al–4V alloy welded joint by key-hole gas tungsten arc welding. *Mater. Sci. and Engineering: A*, **827**. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142024>

#### References

1. Ayan Bhowmik, Wengang Zhai, Wei Zhou, Sharon Mui Ling Na (2021) Characterization of carbide particle-reinforced 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Mater. Characterization*, **179**, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111360>
2. Liang, J.W., Shen, Y.F., Misra, R.D.K. Liaw, P.K. (2021) High strength-superplasticity combination of ultrafine-grained ferritic steel: The significant role of nanoscale carbides. *J. of Mater. Sci. & Technology*, **83**, 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.078>
3. Huabing Yang, Tong Gao, Huaning Zhang et al. (2019) Enhanced age-hardening behavior in Al–Cu alloys induced by in-situ synthesized TiC nanoparticles. *J. of Mater. Sci. & Technology*, **35**(3), 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.029>
4. Jiao, Z.B., Luan, J.H., Guo, W. et al. (2016) Effects of welding and post-weld heat treatments on nanoscale precipitation and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by NiAl and Cu nanoparticles. *Acta Materialia*, **120**, 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.066>
5. Pereira, V.S.M., Davisc, T.P., Mayoral, M.H. et al. (2022) Investigation of coarsening of oxide nanoparticles at 1400 K and its effect on the microstructure formation of an ODS Eurofer steel. *Mater. Characterization*, **185**, 111723. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111723>
6. Akhonin, S.V., Berezos, V.O., Severin, A.Yu. et al. (2020) Producing be electron beam melting the ingots of iron alloyed with silicon carbide. *Suchasna Elektrometal.*, **3**, 24–29. <http://dx.doi.org/10.37434/sem2020.03.03> [in Ukrainian].
7. Węglowska, M.St., Blachaa, S., Phillips, A. (2016) Electron beam welding: Techniques and trends. Review. *Vacuum*, **130**, 72–92.
8. Raghawendra, P.S. Sisodia, Marcell Gaspar. (2021) Experimental assessment of microstructure and mechanical properties of electron beam welded S960M high strength structural steel. *Manufacturing Letters*, **29**, 108–112.
9. Zamkov, V.N., Velikoivanenko, E.A., Sabokar, V.K., Vrzhezhevsky, E.L. (2005) Selection of preheating temperature of titanium  $\gamma$ -aluminide in EBW. In: *TITAN: Technologies. Equipment. Production*. Kiev, PWI, 20-23 [in Russian].

10. Kah, P. (2021) Advancements in intelligent gas metal arc welding systems. Fundamentals and applications. *Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies*, 1–103.
11. Akhonin, S.V., Belous, V.Yu. (2017) Argon-arc welding of titanium and its alloys with application of fluxes. *The Paton Welding J.*, 2, 8–14.
12. Guseva, E.A., Klimychev, A.I. (1997) Complete penetration argon-arc welding of titanium alloys. *Svarochn. Proizvodstvo*, 2, 15–16 [in Russian].
13. Fuyang Gao, Yongjie Cui, Yifan Li et al. (2021) Microstructure and properties of Ti–6Al–4V alloy welded joint by key-hole gas tungsten arc welding. *Mater. Sci. and Engineering: A*, 827. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142024>

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF STEEL 20 MODIFIED BY NANOPARTICLES OF TUNGSTEN CARBIDE

V.Yu. Bilous, V.V. Pashynskiy, V.O. Berezos, R.V. Selyn, E.L. Vrzhyzhevskiy

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

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [office@paton.kiev.ua](mailto:office@paton.kiev.ua)

The work is devoted to study of the influence of process parameters of welding steel 20 on the structure and properties of low carbon steel welded joints. Experimental steel was modified by nanosized carbide modifier of the system of «thermally split graphite (TRG)–wolframite». The aim of the study was to establish the details of formation of the structure and complex of mechanical properties in the material, containing dispersed reinforcing particles of the carbide phase under the thermal influence of welding processes. The steel was obtained by the method of electron beam remelting (EBR) of the charge billet, which included a nanoscale carbide modifier. Welding of experimental steel samples was performed using electron beam welding (EBW) and argon-arc welding (AAW) technologies. The obtained samples were used to study the macro- and microstructure of the base metal and welded joints by optical microscopy, as well as to determine the mechanical characteristics of metal of welded joints. It was found that the base metal, produced by EBR and following hot rolling of the obtained ingot has a homogeneous ferritic-pearlitic structure, but the morphology of the carbide phase in eutectoid colonies differs from plate pearlitic morphology due to the presence of spheroidized carbide phase particles. In welding by AAW technology, structures with the morphology of the same type as in the base metal are formed in the HAZ, the main difference is the increase in the degree of carbide phase spheroidization and some increase in grain size. EBW technology leads to formation of narrow layers with the structure of lath martensite in the weld fusion zone. It has been established that both the welding technologies provide joints with mechanical characteristics on the level of the base metal, but the EBW technology ensures higher ductility characteristics of the metal. Ref. 13, Table. 4, Fig. 7.

*Key words: nanoscale modifier; tungsten carbide; dispersion hardening; electron beam welding; argon arc welding; strength; elongation; microstructure*

Надійшла до редакції 24.01.2022

## ПЕРЕДПЛАТА 2022

| Журнали                                                                                                                           | Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн. |         |          |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------|----------|------|
|                                                                                                                                   | місяць                                                  | квартал | пів року | рік  |
| «Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 12 випусків на рік. ISSN 0005-111X. Передплатний індекс 70031.                     | 240                                                     | 720     | 1440     | 2880 |
| «Сучасна електрометалургія», видається з 1985 р., 4 випуски на рік. ISSN 2415-8445. Передплатний індекс 70693.                    | –                                                       | 240     | 480      | 960  |
| «Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 0235-3474. Передплатний індекс 74475. | –                                                       | 240     | 480      | 960  |
| «The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 0957-798X. Передплатний індекс 21971.                | 520                                                     | 1560    | 3120     | 6240 |

\*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою бандероллю.

\*\*«The Paton Welding Journal» – переклад журналу «Автоматичне зварювання» на англійську мову.

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

*Передплата на електронну версію журналів.*

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

*Передплата через сайт видавництва:*

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/as/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/tdnk/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj/subscription>

### ВИДАВНИЦТВО

Міжнародна Асоціація «Зварювання»  
 03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11  
 Тел./факс: 38044 200-82-77  
 E-mail: [journal@paton.kiev.ua](mailto:journal@paton.kiev.ua)  
<https://patonpublishinghouse.com>

## АНАЛІЗ МЕТАЛУРГІЙНИХ І ЗВАРЮВАЛЬНИХ ФЛЮСІВ, ШЛАКІВ, АЕРОЗОЛЕЙ НА ВМІСТ ГІДРОГЕНУ, НІТРОГЕНУ, ОКСИГЕНУ

Р.В. Козін, **В.В. Лакомський**, М.М. Калинюк

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

Наведено інформацію зі застосування металургійних, зварювальних флюсів і шлаків та їх класифікацію за хімічним складом. Показано важливість вивчення закономірностей взаємодії газів з розплавленими флюсами і шлаками. Визначено, що проблеми виплавлення та зварювання металів з мінімальним (або контрольованим) вмістом газових домішок (оксигену, нітрогену, гідрогену) є основними у взаємодії трьох фаз — газ–флюс (шлак)–метал. Наведено огляд літератури з поглинання гідрогену, нітрогену, оксигену розплавленими флюсами і шлаками та з методів визначення їх вмісту в шлаках, флюсах, оксидах, нітридах, аерозолях. Розроблено нові та доповнено існуючі методики визначення вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену в шлаках і флюсах. Бібліогр. 30, табл. 5, рис. 3.

*Ключові слова:* аналіз; флюс; шлак; гідроген; нітроген; оксиген; аерозоль

Оксида та нітриди застосовуються практично в усіх сферах діяльності людини — від космосу до підземних будівель, від кухні до найсучасніших систем озброєння, в порошковій металургії, керамічній промисловості, створенні харчових і лікарських продуктів, високотемпературного ядерного палива, неметалевих жароміцних матеріалів та ін. [1].

Флюс у металургії та зварюванні — це суміш початкових неорганічних сполук, які додають до металу перед початком технології виплавлення чи зварювання та інколи під час процесу. Флюси додають для створення рідких шлаків. Останні утворюються під час технологічних процесів у результаті взаємодії флюсу з металом і газовою атмосферою [1–4].

Металургійні та зварювальні флюси та шлаки використовують для [1–5]: захисту металевої ванни від впливу газової атмосфери та теплових втрат; абсорбції шкідливих домішок, що видаляються з металу; генерації теплової енергії, необхідної для нагрівання та розплавлення металу; забезпечення стабільності процесу плавлення чи зварювання; формування якісної поверхні зливків та зварного шва; одержання заданих властивостей металу; попередження утворення дефектів переплавленого металу та зварного шва; забезпечення необхідного хімічного складу, механічних властивостей металу, санітарно-гігієнічних умов переплавлення та зварювання металу; легування металу необхідними присадками; сприяння стійкому горінню дуги та стабільному протіканню процесу; утворення над металом кірки шлаку, що сприяє повільному охолодженню металу, виходу з розплавленого металу на поверхню шлакових включень та утворенню щільного та якісного зварного шва.

Класифікація флюсів і шлаків за хімічним складом наступна [1–5]: оксидні — переважно оксиди металів (можуть вміщувати до 10 % фторидів); сольові — фториди, хлориди та інші безкисневі хімічні сполуки.

Флюси для зварювання, електрошлакового (ЕШП) та плазово-шлакового (ПШП) переплавів складаються на основі систем  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$  з додаванням  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{NaF}$  та оксидів рідкоземельних металів [1–3, 5, 6]. Основу більшості металургійних шлаків для виплавлення сталей складає окисна система  $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  з додаванням оксидів Fe та Mn [1, 4, 5].

Хімічний склад флюсу заздалегідь розраховують згідно з технологією і він є постійним для конкретної технології. Хімічний склад шлаку постійно змінюється. Частково шлак випаровується, розбризкується, розливається. У нього додають різні компоненти. Інколи значну кількість шлаку видаляють для того, щоб навести новий, наприклад, скрапрудний процес під час виплавлення сталі в мартенівській печі. Постійним склад шлаку стає тільки після його затвердіння.

Вивчення й узагальнення закономірностей розчинення, масопереносу та розподілення газів (оксигену, нітрогену, гідрогену) у металургійних та зварювальних шлаках (флюсах) та металах займає центральне місце, тому що це процеси взаємодії трьох фаз газ–шлак (флюс)–метал. До цих процесів відносяться: виплавлення металу (велика металургія), рафінуючі переплави (ЕШП, ПШП та ін.) та зварювання (мікрометалургія). Проблеми виплавлення та зварювання металів з мінімальними (або контрольованими) вмістами газових до-

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>

мішок (кисню, нітрогену, гідрогену) були, є та будуть одними з основних. За існуючих способів вироблення та зварювання металів ці домішки, які в більшості випадків погіршують службові характеристики, неминучі. Особливе місце у вирішенні цих проблем займають флюси та шлаки, які є необхідними компонентами технологій більшості способів виплавлення та зварювання металів. Від їхніх якостей та побудови залежить якість металів [1–4].

У металургії та при зварюванні газопроникність розплавленого шлаку є одною з чинників появи газів у металах. Здатність шлаків розчиняти гази (гідроген, нітроген, кисень) є їхнім не тільки недоліком, а в деяких технологіях перевагою. Чим вища розчинність газів у шлаках, тим більша можливість їхнього переходу в метал. Рафінуюча роль шлаків вирішальна в очищенні металу від газів, обробленні його синтетичними шлаками, розливанні під шлаком. Це забезпечує різке підвищення якості металу. Але процеси поглинання газів шлаками в цих процесах вивчено недостатньо [1–4].

**Гідроген.** Найбільш важливими газами, що вміщують гідроген, у пірометалургійних процесах є вода та гідроген. Основне джерело надходження гідрогену в шлак з газової фази — пари води. Для гідрогену відомі різні форми існування його в неорганічних сполуках: окислена (гідроксильна) та відновлена (гідридна). В оксидних і солеоксидних шлаках протони  $H^+$  взаємодіють з аніонами  $O^{2-}$ , з якими створюють гідроксильні іони  $OH^-$ . Гідроксильна група  $OH^-$  знаходиться у шлаку в зв'язаній та вільній формах в залежності від ступеня основності шлаку. У шлаках всіх періодів мартенівських плавок, а також в окислювальних електросталеплавильних, присутня та переноситься його гідроксильна форма. Існування в оксидних розплавах гідроксилу підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії [1, 3].

Розчинення води в шлаках з утворенням аніонів гідроксилу [1, 3] описується рівнянням:



Підвищення концентрації аніонів кисню (основних оксидів) в шлаку супроводжується підвищенням розчинності гідрогену в шлаку. Між початковим вмістом гідрогену в шлаках і його кінцевим значенням у металі існує пряма залежність [1]. У кислих шлаках вміст гідрогену в процесі плавлення становить 10...20 ppm. В основних мартенівських та оксигеноконверторних шлаках — 25...45 ppm [1, 4].

Необхідно максимально зменшувати вміст гідрогену в початкових флюсах. Ефективне видалення газів, що вміщують гідроген, із флюсів досягається нагріванням їх на повітрі за температур вище 750... 800 °C [1].

*Методи визначення вмісту гідрогену в шлаках* складні та трудомісткі. Існує декілька способів екстракції газів, що вміщують гідроген, зі шлаку [1, 6, 7].

*Вакуумна екстракція: вакуумне плавлення* — температура екстракції гідрогену приблизно 1600 °C. Вода, що виділяється зі шлакового зразка, конвертується в гідроген відновлюючими металами (Al, Mn, Fe, Mn) або карбідом кальцію [1, 7]; *вакуумне нагрівання* — температура екстракції гідрогену приблизно 1000 °C. Вимірюють вміст  $H_2O$  [1].

*Метод газу-носія* — інертний (аргон) або гази, що вміщують кисень (наприклад, суміш нітрогену та кисню). Можна визначати окремо концентрації води та гідрогену або загальний вміст ( $H_2O + H_2$ ). При цьому вода конвертується в  $H_2$  або гідроген окислюється до  $H_2O$  [1].

*Мас-спектральний метод.* У роботі [7] визначена можливість аналізу металургійних флюсів і шлаків на вміст газових домішок. Співвідношення інтенсивностей іонів  $H_2^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $HF^+$  у мас-спектрах складає 100:10:1 відповідно. Тигель з наважкою шлаку чи флюсу нагрівали бомбардуванням електронами до температури 2000 °C. Досліджували чисті  $CaO$ ,  $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$  та системи  $CaF_2-Al_2O_3$ ,  $CaF_2-CaO$ ,  $CaF_2-SiO_2$ .

*Потенціометричний метод з електрохімічною чарункою* [6]. Автори вивчали перехід гідрогену з синтетичного шлаку системи  $Al_2O_3-CaO-MgO$  у розплавлений метал і показали, що гідроген переходить у метал за рахунок взаємодії його атомів з іонами гідроксилу в шлаку.

**Нітроген.** Повітря є основним джерелом надходження нітрогену в метал при його зварюванні чи переплавленні. Нітроген розчиняється в рідких шлаках. Розчинений в оксидних шлаках нітроген знаходиться в формі ціанідної групи ( $CN^-$ ) або у вигляді нітриду ( $N^{3-}$ ) та ціаноміду ( $CN_2^{2-}$ ). Допускається рівновага між цими формами. У оксидно-фторидних шлакових розплавах для ЕШП та ПШП нітроген знаходиться у вигляді нітридів. Ці шлаки можуть розчиняти значні кількості нітрогену (0,009...0,012 мас. %). Вміст останнього залежить від основності флюсу. Наявність у флюсі окису кремнію зменшує розчинність нітрогену в розплавленому флюсі (шлаку). Зі збільшенням вмісту  $CaF_2$  у флюсах концентрація нітрогену зменшується [1–3].

Межі вмісту нітрогену (мас. %) в металургійних шлаках [1, 4] наступні:

|                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| основний, мартенівський | 0,0001...0,0003 |
| кислий, мартенівський   | 0,001...0,003   |
| томасівський            | 0,0001...0,0007 |
| електродуговий          | 0,3             |

Розчинність нітрогену в шлакових розплавах носить зворотній характер та залежить від парці-

ального тиску нітрогену в газовій фазі згідно закону Сівертса [1, 3, 8, 9].

Рушійною силою транспорту нітрогену в шлаковій ванні є не тільки різниця його концентрацій на границях розділу шлаку з газом та металом, але й різний ступінь окисленості біля границь розділу. Ступінь окисленості грає головну роль. Міняючи її, можна направити потік нітрогену в потрібному напрямку [1, 3, 8, 10].

Насичення металу нітрогеном відбувається, в основному, в процесах спеціальної електрометалургії (ЕШП, ПШП) з використанням рафінуючого середовища (вакууму, інертної атмосфери або шлаку). При цьому використовують окисно-фторидні шлаки, починаючи з  $\text{CaF}_2$  [1, 3–8].

Сучасні варіанти насичення рідкого металу нітрогеном [1, 3, 9] наступні:

нітроген вводять у метал крізь відкриту верхню металеву ванни. Завдання шлаку втримати цей нітроген у ванні [1];

нітроген у складі електродугової плазми вводять у метал з газової фази крізь шлак, який повинен мати високу нітрогенопроникність (ПШП) [3];

насичення нітрогеном металу при ЕШП [1, 3, 9]: додавання феросплавів, що вміщують нітроген [1, 3]; насичення металу нітрогеном з газової фази під шлаком, які вміщують активні металеві добавки (наприклад, кальцій) [3, 9].

*Методи визначення нітрогену* [1, 8, 11–14]. У флюсах і шлаках — хімічні методи, включаючи метод К'ельдаля для визначення вмісту нітрогену в металах, мають специфічні труднощі, але вони дозволяють визначити не тільки загальну кількість нітрогену в пробах, але й диференціювати його по різних структурних складових шлаку, що вміщують нітроген [1, 8, 9, 11, 13, 14];

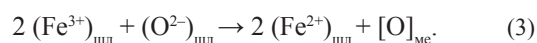
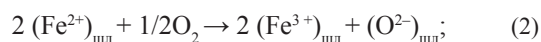
*метод вакуумної екстракції (метод окислювального плавлення за низьких тисків)* дає загальний вміст нітрогену в пробі та забезпечує розкладання всіх сполук, які є в пробі [1, 11, 13, 14];

*метод плавлення в потоці інертного газу* в графітовому тиглі з хроматографічним закінченням. Цим методом можна визначати сумарний вміст нітрогену в шлаку (флюсі) на детекторі з теплопровідності [14, 15–17].

*У нітридах* [12, 14, 18–21] *та оксидах* [22] — метод плавлення аналітичної наважки нітриду в графітовому тиглі в потоці гелію (аргону) чи у вакуумі. Вміст нітрогену визначають на детекторі з теплопровідності.

**Оксиген.** Проникає в метал з повітря крізь металургійні та зварювальні шлаки. Ступінь проникнення залежить від складу шлаку та підвищується зі зростанням його основності. Процеси розчи-

нення та перенесення кисню в шлаках визначають можливості та швидкості протікання взаємодій, які є основою пірометалургійних процесів. Основна маса кисню зі шлаку переноситься в метал за рахунок реакцій, що проходять у сталеплавильних печах [1–4]:



Ці реакції безперервно протікають на міжфазних границях газ–шлак (2) та шлак–метал (3) відповідно. У результаті цих реакцій вміст іонів кисню підвищується на границях газ–шлак і шлак–метал, що викликає переміщення кисню в метал. Поряд з основним переносом кисню в шлак та метал за реакціями (2, 3) частина його переноситься за рахунок розчинення в шлаку  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , що може суттєво впливати на хід процесів. Особливості перенесення кисню крізь шлаковий покрив відповідають специфікам мартенівського та електросталеплавильного виробництва. З проникненням кисню крізь шлакову фазу необхідно рахуватись при ЕШП і ПШП [1–4].

Під час зварювання під дією електричної дуги частина металу та флюсу (шлаку) випаровується та розбризкується. Розсіювання, охолодження та конденсація парів приводить до виділення у повітряний простір аерозолей. Останні є сумішшю газів, оксидів, солей та складних сполук, що створюються при високих температурах за рахунок взаємодії компонентів флюсу (шлаку) та металу [4]. Зварювальні аерозолі мають загально токсичну дію, викликаючи порушення обміну речовин, силікоз та інші захворювання [22]. Вміст кисню в аерозолях визначали побічно з урахуванням валентності хімічних елементів та стехіометрії тих чи інших сполук (у межах 10...30 мас. %). При цьому у визначення вмісту кисню вносяться помилки, пов'язані з контролем концентрацій інших елементів, перелік яких може складати десятки назв та залежить від умов зварювання (метал, флюс, спосіб зварювання та ін.). Точність такого аналізу невелика [10, 23]. РЗМ у металургії сталі використовують за їхньої високої спорідненості до шкідливих домішок, розчинених у рідкій сталі, позитивного впливу на структуру металу, взаємодії з киснем хімічних сполук, усування гарячеламкості, очищення границь зерен від доевтектичних фаз, підвищення міцності. Додавання оксидів РЗМ до фторидних флюсів (АНФ-6, АНФ-25, АНФ-1, АНФ-1П та ін.) приводить до невеликого підвищення вмісту кисню в металі. Але при цьому зростає величина ударної в'язкості мета-

лу, попереджується строчечність та групове розміщення неметалевих включень та зменшуються розміри цих включень у металі [4, 24].

Процеси взаємодії оксидів металів з вуглецем займають важливе місце в зварювальному та металургійному виробництві. За достатньо близького контакту реагентів (оксид і вуглець) відновлення відбувається шляхом безпосередньої взаємодії оксиду та твердого вуглецю. Пряме відновлення проходить на границі розділу оксид–вуглець. Останній виконує функцію не тільки генератора CO, але й реагента, що створює карбіди на границі вуглець–парогазова фаза [1, 25].

Основні стадії механізму взаємодії оксидів металів з вуглецем [1, 25]: термічне розкладання твердого оксиду (визгини, дисоціація) з утворенням парової фази, яка адсорбується на поверхні відновлювача (вуглецю); хімічна взаємодія адсорбованого шару з вуглецем та десорбція газоподібних продуктів реакції (CO, CO<sub>2</sub>).

Взаємодія оксидів металів з вуглецем за температур  $>1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  — це складний гетерогенний процес, який можуть лімітувати різні фактори [1, 25], а саме: перехід оксиду з твердої речовини в пар (визгин, дисоціація); масоперенос (дифузія) пару оксиду на відновлювач (вуглець); дифузія оксигену з об'єму до поверхні оксиду; зустрічна дифузія оксигену та вуглецю в окисному шарі на графіті; видалення (десорбція) газоподібних продуктів з поверхні реакції.

Визначення оксигену в покриттях, флюсах, шлаках разом з аналізуванням переплавленого чи звареного металу на вміст оксигену дозволяє судити за їхні хімічні склади, напрямками металургійних реакцій між цими системами та металом, захисні властивості шлаків, їхні рафінуючі властивості, якість металу [1, 4, 23, 24, 26].

*Методи дослідження та визначення вмісту оксигену в шлаках, флюсах, оксидах, нітридах* [1, 12, 14, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29]: ваговий [1]; кулонометричний метод [1, 14]; вакуумної екстракції — вакуум–плавлення [1, 14]; плавлення в потоці інертного газу в графітовому тиглі з визначенням вмісту оксигену на детекторі інфрачервоного поглинання [1, 12, 14, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29]; фізичні методи (мас-спектрометрія, інфрачервона спектроскопія, ядерно-магнітний резонанс, активація нейтронами, використання радіоактивних елементів) [1, 22].

Аналізатори та пристрої, що були використані в цій роботі для: гідрогену — RH 2, RH 402 (фірма LECO), VH 8 (фірма Leibold–Heraeus) [6, 29]; нітрогену — TN 114, TC 436 (фірма LECO) [22, 26,

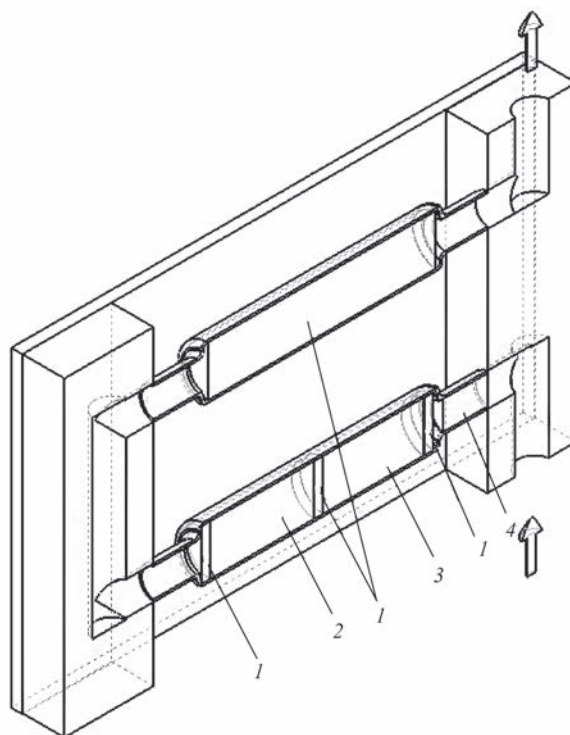


Рис. 1. Уловлювач (пастка) галогенів [15–17, 27]: 1 — скловата; 2 — аскарит (NaOH+кварцова вата); 3 — ангідрон — Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 4 — фільтр

29]; оксигену — RO 316, TC 436 (фірма LECO) [22, 26, 29]; аналізатор ПВП-3 для оксигену, нітрогену, гідрогену (прилад вакуум-плавлення конструкції Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України) [26]; уловлювач (пастка) галогенів — Analyzer Trap Assembly фірми LECO [15–17, 27] (рис. 1).

Автори роботи [17] рекомендують міняти хімічні реагенти (ангідрон, аскарит) після аналізування 90-та зразків масою приблизно 0,05 г з вмістом фтору та (чи) хлору приблизно 10 мас. % або коли половина скляної вати змінить колір. Для запобігання проходження фторидів і хлоридів крізь галогенний уловлювач хімічні реагенти міняли після кожного циклу аналізування (~10 вимірювань), тому що існує небезпека виходу з ладу аналітичних детекторів (теплопровідності, інфрачервоного поглинання) під впливом галогенів.

Калібрування методик та аналізаторів проводили за стандартними зразками (еталонами) з відомими вмістами оксигену, нітрогену, гідрогену, мас. %:

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| сталь:                    |                     |
| УкрНДІспецсталь (Україна) |                     |
| CA 08 .....               | O – 0,0145 ± 0,0006 |
|                           | N – 0,0041 ± 0,0002 |
| фірма LECO (USA)          |                     |
| 501...645. ....           | O – 0,0213 ± 0,0007 |
|                           | N – 0,0255 ± 0,0007 |
| 502...072. ....           | N – 0,531 ± 0,007   |

титан:

УкрНДІспецсталь (Україна)

DSZU CA 017..... O –  $0,151 \pm 0,003$   
N –  $0,0061 \pm 0,0006$ H –  $0,0039 \pm 0,0004$ фірма LECO (USA) 502...888..... O –  $0,354 \pm 0,005$   
N –  $0,0060 \pm 0,0007$ H –  $0,0027 \pm 0,0004$ нітрид титану TiN (чда), Україна.....  $20,1 \pm 0,5$ оксид титану TiO<sub>2</sub> (чда), Україна.....  $39,9 \pm 0,2$ гідрид титану TiH<sub>2</sub> (ЗТМК), Україна.....  $3,6 \pm 0,1$ тетраборат натрію, декагідрат (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) ... H –  $5,25$ .

Найбільш трудомісткі та відповідальні операції — це відбирання представницьких проб з розплавлених флюсів і шлаків та виготовлення з них аналітичних зразків (як і металу). У літературі описані різні способи відбирання проб шлаку шляхом їхнього загартування на повітрі, у воді, ртуті, рідкому азоті, кварцових трубках з охолодженням у воді, у металевій виливниці, заморожуванням на масивний стрижень з нержавіючої сталі. Зберігання проб шлаку до аналізування у відкритих ємностях не виявило утрат води (гідрогену). Проби слід аналізувати безпосередньо після відбирання [1, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 27, 28]. Не існує документів зі стандартизації відбирання проб флюсу (шлаку), виготовлення зразків та їхнього аналізування на вміст кисню, нітрогену, гідрогену.

Проби з кристалізатора печі ЕШП відбирали зануренням спеціальної виливниці у шлакову ванну або заморожуванням шлаку на масивний пруток з нержавіючої сталі. Після відбирання пробу загартували у рідкому азоті таким чином, щоб її температура була вищою за кімнатну. Проби поміщали в ексікатор, в якому повітря (аргон) осушували за допомогою CaCl<sub>2</sub> або P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Виливницю та пруток перед зануренням у шлакову чи металеву ванну нагрівали до температури, трохи вищою за кімнатну. Відбирання проб заморожуванням на пруток дозволяє одержувати щільні однакової товщини шлакові пластинки. Проби, відібрані за допомогою виливниці, часто були пористими [7, 22]. Проби флюсів, шлаків, аерозолей готували для визначення в них вмістів кисню, нітрогену, гідрогену практично так само, як і порошки металів (сушіння, зберігання, транспортування, виготовлення та зважування аналітичних зразків) [29]. Для визначення вмісту гідрогену брали зразки шлаку (флюсу) у вигляді шматочків масою приблизно 0,02...0,30 г і загортали їх у алюмінієву фольгу або завантажували в алюмінієві капсули [7]. Аналітичні зразки шлаку (флюсу) для визначення вмістів кисню та нітрогену мололи в агатовій ступці. Порошок завантажували у спеціальні

графітові вкладені, які розміщали в нагрівальному тиглі. Для кращого контакту графітового вкладення зі зразком, що аналізується, останній втирали в графіт [26]. Маса такого зразка — 0,01...0,15 г. Аналізування проходило автоматично з використанням режиму попереднього підготування зразка (режим Sample preparation) [30]. Вміст гідрогену визначали за температури 1650...1700 °C, а кисню та нітрогену — 2300...2500 °C.

У даній роботі зібрані основні публікації з аналізування оксидів, нітридів, шлаків, флюсів й аерозолей, які були представлені на різних конференціях та опубліковані в журналах і збірниках [7, 28, 29, 30]. Також були проведені додаткові експерименти, результати яких представлені в цій статті.

Адсорбційно-каталітична теорія відновлення оксидів металів вуглецем добре вивчена [25]. Автори показали практичне застосування цієї теорії в аналізуванні вмістів газів (кисню, нітрогену, гідрогену) у металах та неорганічних з'єднаннях (оксидах, нітридах, фторидів, хлоридів та ін.).

У роботі [14] аналізували вміст кисню в SiO<sub>2</sub> особливої чистоти та показали, що метод плавлення аналітичного зразка в електромагнітному полі високочастотного індуктора спеціальної конструкції може бути застосовано для таких досліджень. Автори роботи [10] запропонували різні варіанти методу відновлювального плавлення аналітичних зразків оксидів, нітридів в імпульсному режимі в потоках гелію, аргону та нітрогену.

У табл. 1 наведені результати аналізування оксидів, флюсів, шлаків і аерозолей на вміст кисню. У роботі [26] експерименти були проведені на аналізаторі RO 16, де у якості газу-носія було використано газоподібний нітроген високої чистоти. У роботі були використані аналізатори RO 316 (газ-носії — нітроген) та TC 436 (газ-носії — гелій). У приладах RO 16 і RO 316 нітроген грає позитивну роль, тому що він зв'язує відновлений метал у нітриди, а вуглець — у карбіди. Утратою кисню за рахунок можливого утворення оксикарбідів або (та) оксикарбонітридів можна знехтувати [10]. Визгини металів, які можуть сорбувати окис вуглецю, практично відсутні із-за створення нітридів та карбідів. У деяких випадках, наприклад за аналізування MgO, CaO, відновлені з оксидів металів Ca та Mg можуть випаровуватись та поглинати окис вуглецю. Але у нашому випадку ці визгини, якщо припустити їхнє утворення, будуть локалізовані у тій частині тигля, де температура достатньо висока (не менше 2000 °C). Механічне видалення частинок оксидів та нітридів, що не прореагували, з зони реакції блокується використанням розроблених графітових вкладень

Таблиця 1. Вміст кисню в оксидах, шлаках, аерозолях, мас. %

| Матеріал                                                 | Кисень<br>(розрахунок) | Нейтронно-активаційний аналіз | [26] RO16  |            | Дана робота* |            |
|----------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|------------|--------------|------------|
|                                                          |                        |                               | режим д    | режим е    | RO 316       | TC 436     |
| SiO <sub>2</sub> чда                                     | 53,2                   | —                             | 52,2 ± 1,0 | 52,9 ± 1,3 | 53,0 ± 1,0   | 52,8 ± 1,1 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —»—                       | 47,1                   | —                             | 476 ± 0,8  | 47,1 ± 1,4 | 46,9 ± 0,9   | 47,2 ± 0,9 |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —»—                       | 30,1                   | —                             | —          | —          | 30,0 ± 1,1   | 29,9 ± 0,8 |
| TiO <sub>2</sub> —»—                                     | 40,0                   | —                             | 40,8 ± 1,5 | 40,8 ± 0,9 | 39,9 ± 1,0   | 39,9 ± 0,9 |
| ZrO <sub>2</sub> —»—                                     | 26,0                   | —                             | 26,3 ± 0,4 | 25,5 ± 0,9 | 25,9 ± 0,8   | 25,9 ± 0,7 |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —»—                        | 21,2                   | —                             | —          | —          | 21,2 ± 0,5   | 21,3 ± 0,4 |
| Мартенівський шлак системи                               |                        |                               |            |            |              |            |
| CaO–MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> |                        |                               |            |            |              |            |
| 82                                                       | 34,2                   | —                             | 35,1 ± 1,4 | 34,2 ± 1,1 | 33,8 ± 1,2   | 33,9 ± 0,9 |
| 86                                                       | 33,0                   | —                             | 33,8 ± 1,0 | 31,3 ± 0,6 | 32,9 ± 1,1   | 32,8 ± 1,0 |
| Аерозоль                                                 |                        |                               |            |            |              |            |
| K5                                                       | 35,7                   | 37,1 ± 0,8                    | 40,1 ± 0,4 | 40,1 ± 0,6 | 36,9 ± 1,0   | 36,5 ± 0,9 |
| АНО 11                                                   | 24,8                   | 25,8 ± 2,0                    | 25,8 ± 1,0 | 25,9 ± 1,1 | 24,5 ± 1,2   | 24,8 ± 1,1 |

\*Середнє з 2...3 паралельних визначень.

у тигель. Отримані результати добре корелюють з розрахунками та роботою [26]. Калібрування приладів і методик проводили за стандартним зразком TiO<sub>2</sub> (кисень — 39, 9 ± 0,4 мас. %).

У табл. 2 наведені результати визначення вмісту кисню в сталі ШХ15 та флюсах, що були використані для електрошлакового переплавлення цієї сталі. Вміст кисню в сталі ШХ15 після переплавлення майже в 3 рази менше в порівнянні з початковим. Вміст кисню в шлаку (флюсі) також зменшується в процесі ЕШП. Суміш CaF<sub>2</sub> та оксидів РЗМ показала найкращі результати.

У табл. 3 наведені результати аналізування нітридів на вміст нітрогену. Калібрування приладів TN 114, TC 436 та методик проводили за стандарт-

ним зразком TiN (нітроген — 20,1 ± 0,5 мас. %). Хімічний метод лужного сплавлення працює погано, особливо при визначенні вмісту нітрогену в Cr<sub>2</sub>N та ZrN. Час аналізування взагалі порівнювати нема ніякого сенсу.

У табл. 4 наведені результати аналізування флюсів, які застосовують для зварювання аустенітних сталей (АНФ-1), для електрошлакового зварювання аустенітних та жароміцних сталей (АНФ-1П — переплавлений плавииковий шпат), для електрошлакового переплавлення та зварювання титану та сталей (АНТ-2 — хімічно чистий CaF<sub>2</sub>). У роботі [17] наведена методика визначення вмісту кисню та нітрогену в хімічно чистому CaF<sub>2</sub>. Для порівняння аналізували флюс АНФ-1 з вмістом CaF<sub>2</sub> > 92 мас. %.

Таблиця 2. Вміст кисню в сталі ШХ15 та флюсах до та після ЕШП, мас. %\*

| Номер | Флюс                                                                                                                                             | [26]            |            | Дана робота     |            | Електрошлакове плавлення |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|--------------------------|
|       |                                                                                                                                                  | ШХ15            | Флюс       | ШХ15            | Флюс       |                          |
| 1     | Суміш оксидів РЗМ: CeO <sub>2</sub> (30...35 %), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15...20 %), LaO (~ 10 %) та оксиди групи лантанідів (до 100 %)   | 0,0029 ± 0,0003 | 23,5 ± 1,2 | 0,0028 ± 0,0004 | 23,9 ± 3,1 | до ЕШП                   |
|       |                                                                                                                                                  | 0,0009 ± 0,0003 | 20,2 ± 1,1 | 0,0010 ± 0,0003 | 19,9 ± 2,1 | після ЕШП                |
| 2     | CaO ~ 16 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~ 17 %, SiO <sub>2</sub> ~ 40 %, MgO ~ 3 %, CaF <sub>2</sub> ~ 23 % + 35 % суміш оксидів РЗМ (див. 1) | 0,0032 ± 0,0004 | 25,2 ± 0,4 | 0,0031 ± 0,0005 | 30,5 ± 0,7 | до ЕШП                   |
|       |                                                                                                                                                  | 0,0012 ± 0,0004 | 21,3 ± 3,2 | 0,0010 ± 0,0003 | 20,1 ± 1,8 | після ЕШП                |
| 3     | CaF <sub>2</sub> ~ 60 % + суміш оксидів РЗМ ~ 40 % (див. 1)                                                                                      | 0,0032 ± 0,0004 | 11,6 ± 1,3 | 0,0031 ± 0,0006 | 12,5 ± 3,2 | до ЕШП                   |
|       |                                                                                                                                                  | 0,0010 ± 0,0003 | 10,0 ± 1,7 | 0,0009 ± 0,0003 | 11,1 ± 3,3 | після ЕШП                |

\*Середнє з 2...3 паралельних визначень.

Таблиця 3. Вміст нітрогену в нітридах, мас. %

| Номер                                                                                   | Нітрид                            | Вміст нітрогену |            |              |            | Метод лужного сплавлення [29]** |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------|--------------|------------|---------------------------------|
|                                                                                         |                                   | Розрахунок      | [29]       | Дана робота* |            |                                 |
|                                                                                         |                                   |                 |            | TN 114       | TC 436     |                                 |
| 1                                                                                       | TiN (20,1 ± 0,5) чда              | стандарт        | 20,2 ± 0,4 | 20,3 ± 0,5   | 20,3 ± 0,5 | 21,0 ± 0,4                      |
| 2                                                                                       | HfN →—                            | 7,3             | 7,4 ± 0,5  | 7,2 ± 0,4    | 7,1 ± 0,3  | 6,9 ± 1,0                       |
| 3                                                                                       | VN →—                             | 21,6            | 21,4 ± 0,6 | 21,2 ± 0,5   | 20,9 ± 0,5 | 20,0 ± 1,5                      |
| 4                                                                                       | TaN →—                            | 7,2             | 7,2 ± 0,7  | 7,1 ± 0,4    | 7,1 ± 0,3  | 7,0 ± 1,0                       |
| 5                                                                                       | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> →— | 39,9            | 39,9 ± 0,3 | 40,0 ± 0,2   | 39,8 ± 0,5 | 40,5 ± 0,4                      |
| 6                                                                                       | BN →—                             | 56,3            | 56,0 ± 0,8 | 55,8 ± 0,4   | 56,1 ± 0,4 | 55,0 ± 1,1                      |
| 7                                                                                       | AlN →—                            | 34,2            | 34,1 ± 0,5 | 34,0 ± 0,4   | 34,0 ± 0,3 | 33,7 ± 1,0                      |
| 8                                                                                       | Cr <sub>2</sub> N →—              | 11,9            | 11,7 ± 0,8 | 11,5 ± 0,9   | 11,7 ± 0,5 | 7,7 ± 2,0**                     |
| 9                                                                                       | ZrN →—                            | 13,3            | 13,2 ± 0,4 | 13,0 ± 0,5   | 13,1 ± 0,4 | 2,1 ± 0,5**                     |
| Кількість визначень                                                                     |                                   | 5...7           |            |              |            | 2...3                           |
| Час визначення                                                                          |                                   | 40...50 с       |            |              |            | 60 хв                           |
| Маса зразка                                                                             |                                   | 0,01...0,10 г   |            |              |            |                                 |
| *Середнє з 2...3 паралельних визначень.                                                 |                                   |                 |            |              |            |                                 |
| **Метод лужного сплавлення не забезпечує екстракцію нітрогену з нітридів Cr та Zr [29]. |                                   |                 |            |              |            |                                 |

У табл. 5 наведені результати аналізування бури (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·X10H<sub>2</sub>O) на вміст гідрогену. Ця хімічна речовина була використана для калібрування приладів ПВП-3 конструкції ІЕЗ та VH-8 фірми Leybold-Heraeus [7], а у даній роботі — RH 2, RH 402 та методик. Визначено вміст гідрогену в флюсі АНФ-6, який використовують для електродугового та електрошлакового зварювання й переплавлення аустенітних сталей і сплавів на нікелевій основі [2].

Попереднє розплавлення флюсів та витримка їх у розплавленому стані дозволяє в 2...3 рази зменшити вміст гідрогену в порівнянні з початковим. Продування рідкого шлаку газоподібними аргонном або киснем прискорює його дегазацію (рис. 2). Ці гази перед продуванням не осушували. Можна очікувати, що осушування цих газів перед продуванням дозволить ще більше зменши-

ти вміст гідрогену в шлаку. Продування шлакового та металевих розплавів аргонном та киснем зменшує вміст гідрогену в переплавленому металі в 2,0...2,5 рази в порівнянні зі звичайним ЕШП. Коефіцієнт розподілення гідрогену між шлаком і металом у процесі ЕШП залишається приблизно однаковим. Вміст гідрогену в металі пропорційний його вмісту в шлаку (рис. 3). Барботажа шлакового та металевих розплавів аргонном дозволяє значно зменшити вміст газів (неметалевих включень) у сталях та підвищити їхні якості (особливо, флокочутливих) [7].

Визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену в фторидних та хлоридних флюсах і шлаках слід виконувати тільки в особливих випадках: розробленні нових чи вдосконаленні існуючих технологій виплавлення чи зварювання металів з викорис-

Таблиця 4. Вміст кисню та нітрогену в флюсі АНФ-1 (АНФ-ІП, АНТ-2 ) та фториді кальцію, мас. %

| Номер                                    | Флюс                                                  | Матеріал | Нітроген   |            | Оксиген    |            | Література |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                          |                                                       |          | TN 114     | TC 436     | RO 316     | TC 436     |            |
| 1                                        | АНФ-1 (АНФ-ІП, АНТ-2)<br>CaF <sub>2</sub> > 92 мас. % | Моноліт  | 3,7 ± 1,1  | 5,0 ± 1,8  | 13,1 ± 4,2 | 15,3 ± 3,9 | Ця робота* |
|                                          |                                                       | Порошок  | 40,1 ± 2,1 | 38,9 ± 2,9 | 37,2 ± 4,0 | 43,1 ± 5,3 |            |
| 2                                        | CaF <sub>2</sub>                                      | Кристал  | 1,1 ± 0,2  |            | 9,9 ± 3,4  |            | [7]**      |
|                                          |                                                       | Порошок  | 26,8 ± 1,1 |            | 28,4 ± 5,8 |            |            |
| *Середнє з 2...3 паралельних визначень.  |                                                       |          |            |            |            |            |            |
| **Середнє з 4...8 паралельних визначень. |                                                       |          |            |            |            |            |            |

Таблиця 5. Вміст гідрогену в бурі (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·X10H<sub>2</sub>O) та флюсі АНФ-6 (CaF<sub>2</sub> ~65 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~30 %, CaO ~5 %)

| Флюс, мас. %    | Вакуум-плавлення [7] |                 | Ця робота       |                 |
|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                 | ПВП-3 (ІЕЗ)          | VH-8            | RH 2            | RH 402          |
| Бура (H = 5,25) | 5,25 ± 0,07          | 5,27 ± 0,08     | 5,23 ± 0,05     | 5,25 ± 0,05     |
| АНФ-6           | —                    | 0,0058 ± 0,0007 | 0,0061 ± 0,0008 | 0,0056 ± 0,0008 |

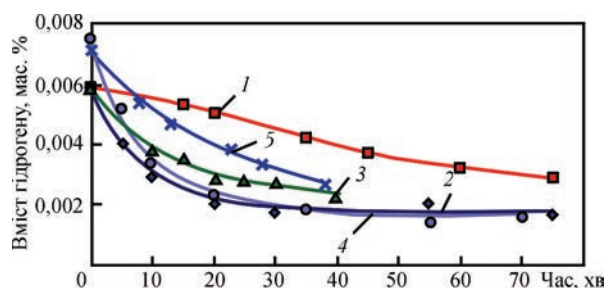


Рис. 2. Залежність вмісту водню в шлаках від часу витримки в розплавленому стані (дана робота та [7]): 1 — АНФ-6 ( $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ), витримка у розплавленому стані; 2 — АНФ-6 ( $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ), продувка аргонном; 3 — АНФ-6, ( $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ), продувка окисеном; 4 — АН-26 ( $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2\text{--MnO}$ ), продувка аргонном; 5 — АНФ-25 ( $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ ), продувка аргонном

танням флюсів і шлаків; вирішенні конфліктних і аварійних ситуацій у виробництві металів; удосконаленні умов техніки безпеки та екології.

Тому в звичайній практиці шлаки, флюси, аерозолі не аналізують на вміст газових домішок (кислену, нітрогену, гідрогену).

## Висновки

1. Розроблені та впроваджені в аналітичну практику методи визначення вмістів окислену, нітрогену, гідрогену в шлаках, флюсах, аерозолях, оксидах, нітридах.

2. Аналізування флюсів і шлаків на вміст окислену, нітрогену, гідрогену необхідно проводити: при розробленні нових або вдосконаленні існуючих технологій або процесів; вирішенні аварійних і конфліктних ситуацій; для забезпечення більш суворих правил техніки безпеки та екології.

## Список літератури

- Новохатский И.А. (1975) *Газы в окисных расплавах*. Москва, Металлургия.
- Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. (1988) *Сварочные шлаки*. Киев, Наукова думка.
- Лакомский В.И., Лакомский В.В. (2012) *Азот в жидких сталях и шлаках*. Киев, Наукова думка.
- Мовчан В.П., Бережний М.М. (2001) *Основи металургії*. Дніпропетровськ, Пороги.
- ДСТУ 3761.3–98. *Флюси*.
- Ватолин А.Н., Сотник А.И., Рогачев В.В. (1981) Исследование кинетики перехода водорода из оксидного расплава в металл. *Металлы*, 4, 38–44.
- Калинюк Н.Н. (1978) Определение водорода в сталях и фторидных шлаках при электрошлаковом переплаве. *Заводская лаборатория*, 6, 644–647.
- Медовар Б.И., Пахуридзе В.Н., Саенко В.Я., Тихонов В.А. (1984) Растворимость азота во флюсах систем  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$  для ЭШП. *Специальная электрометаллургия*, 55, 22–26.
- Лакомский В.В., Помарин Ю.М., Рябцев А.Д., Григоренко Г.М. (2006) Азотирование металла при ЭШП из газовой фазы. *Современная электрометаллургия*, 4, 3–5.
- Вассерман А.М., Куниин Л.Л., Суровой Ю.Н. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.

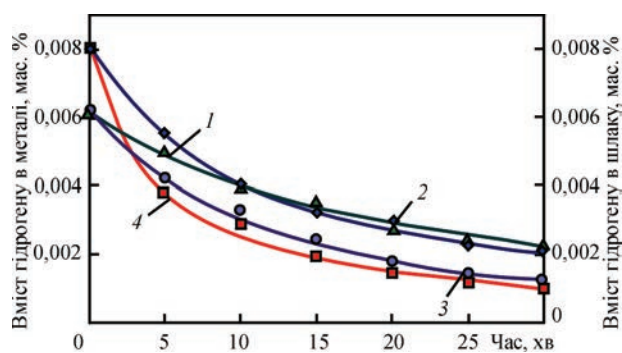


Рис. 3. Вплив продування аргонном шлакової та металевої ванн на вміст водню в шлаку АНФ-6 та сталі 34ХМ (дана робота та [7]): 1 — 34ХМ та 2 — АНФ-6 (ЕШП звичайне); 3 — 34ХМ та 4 — АНФ-6 (ЕШП з продуванням)

- Козін Р., Кузнецова Л., Гуляницька Н., Моссоковська І. (2019) Визначення вмісту азоту в шлаках системи  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$  методом К'ельдаля. *Метрологія та прилади*, 3, 55–60.
- Михайличенко Л.И., Марков В.К., Кутырев Г.А. и др. (1975) Определение кислорода в окислах и азота в нитридах. *Заводская лаборатория*, 41(8), 922–924.
- Григоренко Г.М., Медовар Б.И., Котляревская Н.Б. (1972) Азот во флюсах для ЭШП. *Специальная электрометаллургия*, 14, 49–53.
- Романенко К.К., Ростоцкая Н.М., Калинюк Н.Н. и др. (1980) Определение кислорода в металлах и двуокиси кремния с применением плавки во взвешенном состоянии. *Заводская лаборатория*, 46(6), 487–489.
- (1984) Form № 203-601-047. *Nitrogen in flux*. Appl. Bulletin, LECO Corp., August.
- (1984) Form № 775-850-901. *Halogen trap application*. Kit instruments, LECO Corp., August, 24.
- (2003) Form № 203-821-202. *Oxygen and nitrogen analyses in calcium fluoride*. Appl. Bulletin, LECO Corp.
- (1985) Form № 203-601-062. *Nitrogen and oxygen in nitrides (AlN, BN, NbN, TaN, VN)*. Applic. Bulletin, LECO Corp., July.
- (1986) Form № 203-601-078. *Nitrogen in titanium nitride (TiN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
- (1986) Form № 203-601-079. *Nitrogen in chromium nitride (Cr<sub>2</sub>N)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
- (1986) Form № 203-601-118. *Nitrogen in oxides*. Appl. Bulletin, LECO Corp., October.
- (1990) Form № 203-601-216. *Oxygen in fluoride glass*. Appl. Bulletin, LECO Corp., April.
- Левина Э.Н. (1972) *Общая токсикология металлов*. Ленинград, Медицина.
- Медовар Б.И., Тихонов В.А., Саенко В.Я., Бешенцев А.В. (1981) Применение окислов РЗМ в качестве компонентов флюса при электрошлаковом переплаве среднелегированной Cr–Ni–Mo стали. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 14, 50–54.
- Чуфаров Г.И., Татневская В.Н. (1953) *Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов*. Проблемы металлургии. Москва, Издат. АН СССР, 15–32.
- Калинюк Н.Н., Липодаева А.Г. (1987) Определение кислорода в окисных системах, шлаках и аерозолях. *Порошковая металлургия*, 4, 88–91.
- (1985) Form № 203-601-056. *Oxygen in aluminium oxide*. Appl. Bulletin, LECO Corp., Oct.
- Калинюк М.М. (2016) Визначення вмісту водню в гідридах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів. *Метрологія та прилади*, 3, 62–70.

29. Калинюк М., Ісакова С., Пузріна Л. (2019) Аналізування металевих порошків на вміст домішок кисню, азоту, водню. *Там само*, **5**, 62–69.
30. Устименко В.М., Калинюк М.М. (2008) Розроблення стандартного зразка вмісту кисню та азоту в сталях. *Інформ. бюлетень міністерства промислової політики з стандартизації, метрології та управління якістю*, **17(3)**, 48–52.

## References

1. Novokhatsky, I.A. (1975) *Gases in oxide melts*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Podgaetsky, V.V., Kuzmenko, V.G. (1988) *Welding slags*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
3. Lakomsky, V.I., Lakomsky, V.V. (2012) *Nitrogen in liquid steels and slags*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
4. Movchan, V.P., Berezhnoj, M.M. (2001) *Fundamentals of metallurgy*. Dnipropetrovsk, Porogy [in Ukrainian].
5. DSTU 33761.3–98: *Fluxes* [in Ukrainian].
6. Vatolin, A.N., Sotnik, A.I., Rogachev, V.V. (1981) Investigation of kinetics of hydrogen transfer from oxide melts into metal. *Metally*, **4**, 38–44 [in Russian].
7. Kalinyuk, N.N. (1978) Determination of hydrogen in steel and fluoride slags during electroslog remelting. *Zavodskaya Laboratoriya*, **6**, 644–647 [in Russian].
8. Medovar, B.I., Pakhuridze, V.N., Saenko, V.Ya., Tikhonov, V.A. (1984) Solubility of nitrogen in fluxes of systems  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$  for ESR. *Spets. Elektrometallurgiya*, **55**, 22–26 [in Russian].
9. Lakomsky, V.V., Pomarin, Yu.V., Ryabtsev, A.D., Grigorenko, G.M. (2006) Metal nitriding from gas phase in ESR. *Advances in Electrometallurgy*, **85(4)**, 2–4.
10. Vasserman, A.M., Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
11. Kozin, R., Kuznetsova, L., Gulyanitska, N., Mossokovska, I. (2019) Determination of nitrogen content in slags of system  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$  by Kjeldahl method. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 55–60 [in Ukrainian].
12. Mikhajlichenko, L.I., Markov, V.K., Kutyrev, G.A. et al. (1975) Determination of oxygen in oxides and nitrogen in nitrides. *Zavodskaya Laboratoriya*, **41(8)**, 922–924 [in Russian].
13. Grigorenko, G.M., Medovar, B.I., Kotlyarevskaya, N.B. (1972) Nitrogen in fluxes for ESR. *Spets. Elektrometallurgiya*, **14**, 49–53 [in Russian].
14. Romanenko, K.K., Rostotskaya, N.M., Kalinyuk, N.N. et al. (1980) Determination of oxygen in metals and silicon dioxide using levitation melting. *Zavodskaya Laboratoriya*, **46(6)**, 487–489 [in Russian].
15. (1984) Form No. 203-601-047: *Nitrogen in flux*. Appl. Bulletin, LECO Corp., August.
16. (1984) Form No. 7 75-850-901: *Halogen trap application*. Kit instruments, LECO Corp., August, 24.
17. (2003) Form No. 203-821-202: *Oxygen and nitrogen analyses in calcium fluoride*. Appl. Bulletin, LECO Corp.
18. (1985) Form No. 203-601-062: *Nitrogen and oxygen in nitrides (AlN, BN, NbN, TaN, VN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., July.
19. (1986) Form No. 203-601-078: *Nitrogen in titanium nitride (TiN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
20. (1986) Form No. 203-601-079: *Nitrogen in chromium nitride ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )*. Applic. Bulletin, LECO Corp., May.
21. (1986) Form No. 203-601-118: *Nitrogen in oxides*. Appl. Bulletin, LECO Corp., October.
22. (1990) Form No. 203-601-216: *Oxygen in fluoride glass*. Appl. Bulletin, LECO Corp., April.
23. Levina, E.N. (1972) *General toxicology of metals*. Leningrad, Meditsina [in Russian].
24. Medovar, B.I., Tikhonov, V.A., Saenko, V.Ya., Beshentsev, A.V. (1981) Application of REM oxides as flux components during electroslog remelting of the medium-alloyed Cr–Ni–Mo steel. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **14**, 50–54 [in Russian].
25. Chufarov, G.I., Tatnevskaya, V.N. (1953) *Adsorption–catalytic theory of restoration of oxides of metals*. Problemy Metallurgii. Moscow, AN SSSR, 15–32 [in Russian].
26. Kalinyuk, N.N., Lipodaeva, A.G. (1987) Determination of oxygen in oxide systems, slags and aerosols. *Poroshk. Metallurgiya*, **4**, 88–91 [in Russian].
27. (1985) Form N. 203-601-056: *Oxygen in aluminium oxide*. Appl. Bulletin, LECO Corp., Oct.
28. Kalinyuk, M.M. (2016) Determination of hydrogen content in hydrides of the transition metals 4A and 5A groups of periodic system of elements. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 62–70 [in Ukrainian].
29. Kalinyuk, M., Isakova, S., Puzrina, L. (2019) Analysis of metal powders on content of oxygen, nitrogen, hydrogen admixtures. *Ibid.*, **5**, 62–69 [in Ukrainian].
30. Ustymenko, V.M., Kalinyuk, M.M. (2008) Development of the standard sample of oxygen and nitrogen content in steels. Inform. Bulletin of Ministry of industrial policy on standardization, metrology and quality management, **17(3)**, 48–52 [in Ukrainian].

## ANALYSIS OF METALLURGICAL AND WELDING FLUXES, SLAGS, AND AEROSOLS FOR HYDROGEN, NITROGEN AND OXYGEN CONTENT

R.V. Kozin, V.V. Lakomskyi, M.M. Kalinyuk

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

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

Information on application of metallurgical, welding fluxes and slags and their classification by chemical composition is given. The importance of studying the regularities of gas interaction with molten fluxes and slags is shown. It is established that the problems of production and welding of metals with minimum (or controlled) content of gas impurities (oxygen, nitrogen, hydrogen) are the main ones at interaction of the three phases — gas-flux(slag)-metal. A review of literature on hydrogen, nitrogen and oxygen absorption by molten fluxes and slags and of the methods used to determine oxygen, nitrogen and hydrogen content in slags, fluxes, oxides, nitrides and aerosols is given. New procedures were developed for determination of oxygen, nitrogen and hydrogen content in slags and fluxes were developed, and currently available procedures were complemented. Ref. 30, Tabl. 5, Fig. 3.

*Key words:* analysis; flux; slag; hydrogen; nitrogen; oxygen; aerosol

Надійшла до редакції 04.10.2021