

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, м. Київ:
С.В. Ахонін (головний редактор),
В.О. Березос, Ф.К. Біктагіров, Ю.В. Костецький,
В.А. Костін, І.В. Кривцун, С.В. Римар,
А.І. Устїнов, В.О. Шаповалов;
М.М. Гасик, Аалто Університет, Еспоо, Фінляндія;
М.І. Гречанюк, Інститут проблем
матеріалознавства НАНУ, м. Київ;
О.М. Івасішин, Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ;
Ю.Г. Квасницька, ФТІМС НАНУ, м. Київ;
П.І. Лобода,
НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ;
О.В. Овчинников, ЗНТУ, м. Запоріжжя;
С.В. Петров, Інститут газу НАНУ, м. Київ.

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

Видавець

Міжнародна Асоціація «Зварювання»

Редакція

Д.М. Дяченко (відповід. секретар),
Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снегірьова, А.А. Чайка

Адреса редакції

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,
03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11
Тел.: (38044) 205 23 90
E-mail: patonpublishinghouse@gmail.com;
journal@paton.kiev.ua
https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem

Журнал входить до переліку затверджених
Міністерством освіти і науки України видань
для публікації праць здобувачів наукових ступенів
за спеціальностями 132, 133.
Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020.

Рекомендовано до друку
редакційною колегією журналу.

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

ISSN 3041-2331 (Online)
ISSN 3041-2382 (Print)
DOI: https://doi.org/10.15407/sem

Передплата 2025

Передплатний індекс 70693
4 випуски на рік (видається щоквартально)
Друкована версія: 1200 грн. за річний комплект
з урахуванням доставки
рекомендованою бандероллю.
Електронна версія: 1200 грн. за річний комплект.

ЗМІСТ*

ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВІ ПРОЦЕСИ

Ахонін С.В., Березос В.О., Медведев М.І., Бобух О.С., Іванов Д.С.,
Ерохін О.Г. Освоєння технології виробництва зливків із
жароміцних сплавів ХН38ВТ і ХН60ВТ способом електронно-
променевої плавки 3

ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

Костецький Ю.В., Педченко Є.О., Вдовін М.О., Полішко Г.О.,
Петренко В.Л., Зайцев В.А. Отримання ферованадію в умовах
електрошлакової плавки 11
Кійко С.Г., Логозинський І.М., Давидченко С.В., Федьков О.Г.,
Мосієвич М.С., Rogovська Ю.В. Підвищення економічності
отримання злитка ЕШП діаметром 800 мм і масою шість тонн за
рахунок литого електрода збільшеного змінного перерізу 18

ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ
ТА ФЕРОСПЛАВІВ

Махненко О.В., Костеневич О.С., Саприкіна Г.Ю., Богаченко О.Г.,
Гончаров І.О., Нейло І.О. Математичне моделювання процесів
дифузії компонентів в системі гніт-графітовий електрод
на промисловій дуговій сталеплавильній печі постійного
струму типу ДСП ПС-12 24

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Ахонін С.В., Білоус В.Ю., Вржижевський Е.Л., Селін Р.В.,
Петриченко І.К., Шваб С.Л., Антонюк С.Л. Структура
і властивості зварних з'єднань жароміцного титанового сплаву
системи Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si, отриманих методом ЕПЗ 29
Ремінний М.П., Костін В.А., Жуков В.В. Модифікування та
мікролегування металу швів високоміцних низьколегованих
сталей, отриманих методом зварювання плавленням (Огляд) ... 41
Козін Р.В., Калинюк О.М., Кібкало А.М., Калинюк М.М.,
Григоренко С.Г. Визначення вмісту домішок кисню, нітрогену,
гідрогену в германії 51

ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ МЕТАЛУРГІЇ

Кійко С.Г., Логозинський І.М., Федьков О.Г., Карпунін С.М.,
Мільчев В.В., Ген В.М. Освоєння виробництва нових
високолегованих інструментальних сталей, виготовлених
методом порошкової металургії 57

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

EDITORIAL BOARD

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

S.V. Akhonin (Editor in Chief),

V.O. Berezos, F.K. Biktagirov, Yu. V. Kostetskyi,

V.A. Kostin, I.V. Krivtsun, S.V. Rymar,

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

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

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

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

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

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

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

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

Executive Editor — O.T. Zelnichenko,

International Association «Welding», Kyiv, Ukraine.

Publisher

International Association «Welding»

Editors

D.M. Diachenko (execut. secretary),

L.M. Gerasymenko, T.Yu. Snegiryeva, A.A. Chaika

Address of Editorial Office

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

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

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

The Journal is included into the list of publications
approved by the Ministry of Education and Science
of Ukraine for the publication of works of applicants
for academic degrees in specialties 132, 133.

Order of the MES of Ukraine № 409 of 17.03.2020.

Recommended for printing by the Editorial Board
of the Journal.

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

ISSN 3041-2331 (Online)

ISSN 3041-2382 (Print)

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

Subscription 2025

Subscription index 70693

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

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

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

CONTENTS*

ELECTRON BEAM PROCESSES

*Akhonin S.V., Berezos V.O., Medvedev M.I., Bobukh O.S.,
Ivanov D.S., Yerokhin O.G.* Mastering the technology of producing
ingots from heat-resistant alloys KhN38VT and KhN60VT by the
electron beam melting method 3

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

*Kostetsky Yu.V., Pedchenko E.O., Vdovin M.O., Polishko G.O.,
Petrenko V.L., Zaytsev V.A.* Production of ferrovanadium under
the conditions of electroslag melting 11

*Kiyko S.G., Logozyń'sky I.M., Davydchenko S.V., Fedkov O.G.,
Mosievych M.S., Rohovska Yu.V.* Increase of cost effectiveness of
producing an ESR ingot of 800 mm diameter and six ton weight
due to application of a cast electrode with larger variable
cross-section 18

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

*Makhnenko O.V., Kostenevich O.S., Saprykina G.Yu.,
Bogachenko O.G., Goncharov I.O., Neilo I.O.* Mathematical
modeling of the processes of component diffusion in a wick-graphite
electrode system in industrial DC arc steel melting furnace
of DSP PS-12 type 24

MATERIALS SCIENCE

*Akhonin S.V., Bilous V.Yu., Vrzhyzhevskiy E.L., Selin R.V.,
Petrychenko I.K., Schvab S.L., Antonyuk S.L.* Structure and
properties of welded joints of heat-resistant titanium alloy of the
system Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si produced by EBW 29

Reminnyi M.P., Kostin V.A., Zhukov V.V. Modification and
micro alloying of the metal of welds on high-strength low-alloy
steels, produced by fusion welding method (Review) 41

*Kozin R.V., Kalinyuk O.M., Kibkalo A.M., Kalinyuk M.M.,
Grygorenko S.G.* Determination of the content of oxygen, nitrogen,
and hydrogen impurities in germanium 51

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

*Kiyko S.G., Logozyń'sky I.M., Fedkov O.G., Karpunin S.M.,
Milchev V.V., Gen V.M.* Mastering the production of new high-alloy
tool steels, manufactured by powder metallurgy method 57

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

ОСВОЄННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЗЛИВКІВ ІЗ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ХН38ВТ І ХН60ВТ СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ПЛАВКИ

С.В. Ахонін¹, В.О. Березос¹, М.І. Медведєв², О.С. Бобух², Д.С. Іванов³, О.Г. Єрохін¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

²Український державний університет науки і технологій.

49010, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2. E-mail: office@ust.edu.ua

³ТОВ «Запорізький ливарно-механічний завод».

69008, м. Запоріжжя, вул. Південне шосе, 72. E-mail: venomzp@live.com

З метою відпрацювання технології виробництва жароміцних сплавів на основі нікелю та заліза в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України проведено роботи з виплавки партії зливок марок ХН38ВТ та ХН60ВТ. Зливки отримували за технологією електронно-променевої плавки з проміжною ємністю і порційною подачею рідкого металу у водоохолоджуваний кристалізатор. Проведені роботи показали, що спосіб електронно-променевої плавки дозволяє отримувати якісні бездефектні зливки жароміцних сплавів на основі нікелю, що задовольняють вимогам стандартів, і може бути використаний замість вторинного вакуумно-дугового переплаву. При використанні в якості вихідної шихтової заготовки зливок первинного індукційного переплаву не потрібно дошихтування легуючими елементами з високою пружністю пари для забезпечення хімічного складу, що задовольняє ГОСТ 5632–72. Крім цього, рівень механічних властивостей прутків сплаву ХН60ВТ практично повністю задовольняє вимогам ТУ 14-3-571–2004 на «Труби безшовні холоднодеформовані із сплаву ХН60ВТ (ЭИ868) та сплаву ХН60ВТ-ВД для авіаційної промисловості». Бібліогр. 10, табл. 4, рис. 10.

Ключові слова: жароміцний сплав, шихтова заготовка, зливок, електронно-променева плавка, проміжна ємність, рафінування, домішки, якість металу

Вступ. Важливе значення у підвищенні службових і технологічних властивостей жароміцних сталей має розробка нових технологічних процесів, що забезпечують видалення домішок, неметалевих включень та отримання фізично і хімічно однорідних зливок [1].

Серед металургійних методів підвищення якості сталей і сплавів чільне місце займає вакуумна металургія [2, 3]. При плавіці металу у вакуумі, з одного боку, виключає його взаємодію з атмосферними газами, а з іншого, інтенсифікуються реакції дегазації та випаровування. Крім того, в результаті переплаву у вакуумному середовищі вдається додатково очистити метал від неметалевих включень, отримувати зливки і готові вироби з однорідною щільною структурою без будь-яких макродефектів [4].

Нові процеси електронно-променевої плавлення (ЕПП) дозволяють отримувати метал ще вищої якості [5, 6].

Електронно-променева плавка, що втілила в собі кращі риси вакуумно-індукційної та вакуумно-дугової плавок, є ефективним способом пічної вакуумної металургії. При ЕПП відсутній контакт

рідкого металу з вогнетривкими матеріалами, а процеси нагрівання і плавлення керуються незалежно один від одного, що дозволяє в широких межах змінювати температуру рідкого металу та час вакуумування [7]. Ці переваги у поєднанні з безперервною подачею металу забезпечують отримання при ЕПП зливок максимально високої чистоти з бездефектною структурою.

Застосування технології ЕПП для підвищення якості спеціальних сталей і складнолегованих сплавів на основі заліза та нікелю дозволяє при переплаві цих матеріалів одночасно з різким зменшенням вмісту водню, азоту, кисню практично повністю видаляти багато легкоплавких домішок (свинець, цинк, вісмут, олово та ін.) і, навіть, знижувати вміст неметалевих включень. В результаті ЕПП, завдяки високому ступеню рафінування і формуванню більш однорідних за структурою та хімічним складом зливок, суттєво підвищуються фізико-механічні властивості металів та сплавів [8]. Збільшується їхня технологічна пластичність, особливо при обробці тиском. Так, переплав інструментальних і підшипникових сталей забезпечує: покращення деформованості у гарячому

С.В. Ахонін — <https://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, В.О. Березос — <https://orcid.org/0000-0002-5026-7366>,
М.І. Медведєв — <https://orcid.org/0000-0002-1230-420X>, О.С. Бобух — <https://orcid.org/0000-0001-7254-3854>,
Д.С. Іванов — <https://orcid.org/0009-0000-6916-8109>, О.Г. Єрохін — <https://orcid.org/0000-0003-2105-5783>



Рис. 1. Шихтові заготовки: а — ХН60ВТ; б — ХН38ВТ

стані; зниження необхідного ступеня укова та чутливості до утворення тріщин при термічній обробці; поліпшення полірованості та підвищення пластичних властивостей [9].

Матеріали і методика проведення експериментів. З метою вивчення ступеня очищення жароміцних сплавів на основі нікелю та відпрацювання технології їх виробництва в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України проведено роботи з виплавки зливків марок ХН38ВТ і ХН60ВТ. Сплав ХН60ВТ на основі нікелю широко застосовується в авіаційній промисловості. Зливки отримували за технологією ЕПП з проміжною ємністю і порційною подачею рідкого металу у водоохолоджуванний кристалізатор.

Для проведення дослідних плавок використовували електронно-променеву установку УЕ5812, оснащену проміжною ємністю [10].

Технологічна послідовність виплавки зливків складалася з наступних етапів: відбір проб для контрольного хімічного аналізу вихідної шихти;

підготовка обладнання і технологічного оснащення до плавки; формування заготовки, що витрачається; процес плавки; відбір проб для хімічного і газового аналізу виплавленого зливка.

За технологією виробництва та очищення складнолегованих жароміцних сплавів на основі нікелю у ДП «НВЦ «Титан» ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України» проведено роботи з виплавки партії зливків марок ХН60ВТ і ХН38ВТ.

Шихтові заготовки для виплавки зливків сплавів марок ХН60ВТ і ХН38ВТ являли собою зливки первинного індукційного переплаву (рис. 1).

Головні частини вихідних заготовок мали у своєму складі деяку кількість закристалізованого шлаку (рис. 2).

У порівнянні зі зливком ВДП, зливка для ЕПП не потребує додаткової обробки поверхні (проточування різцем або оплавлення дугою), а також не потребує видалення прибуткової частини зливка.

Досвід виплавки жароміцних сплавів на нікелевій основі способом ЕПП з проміжною ємністю показав, що при досить великій кількості шлаку у вихідній шихті відбувається його потрапляння в проміжну ємність. При накопиченні шлаку в проміжній ємності відбувається перекриття зливного носика, тим самим створюються умови, що ускладнюють злив рідкого розплаву в кристалізатор. Крім того, проміжна ємність не в змозі забезпечити затримку всього накопичуваного в процесі плавки рідкого шлаку і деяка його кількість потрапляє в рідкий розплав металу у кристалізаторі. При заливанні чергової порції розплаву у кристалізатор може відбуватися заплутування шлаку в рідкому розплаві у холодних стінок кристалізатора, тим самим погіршуючи якість поверхні зливка.

Отже, з метою виключення попадання великої кількості шлаку в зону плавлення і кристалізації зливка, вихідні заготовки завантажувалися в установку таким чином, щоб переplав проходив від донної частини на початку плавки до головної частини в кінці плавки.



Рис. 2. Зовнішній вигляд головної частини вихідної шихтової заготовки

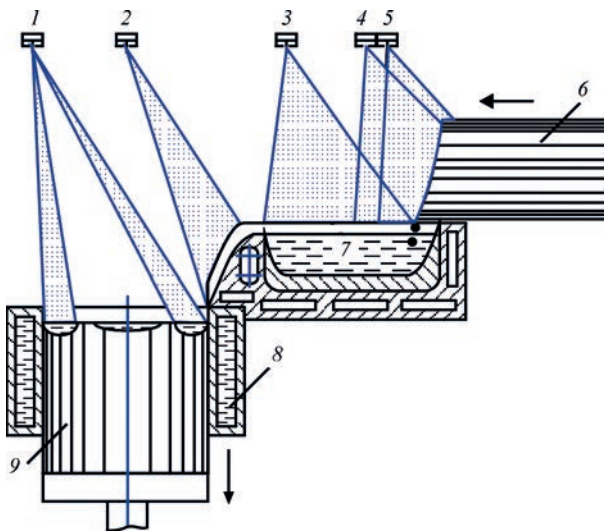


Рис. 3. Схема електронно-променевої плавки з проміжної ємності: 1–5 — електронно-променеві гармати; 6 — витратна шихтова заготовка; 7 — проміжна ємність; 8 — кристалізатор; 9 — зливковий

Витратну шихтову заготовку за допомогою цехового крана завантажували в корб електронно-променевої установки.

Після завантаження шихтової заготовки і підготовки установки до плавки її герметизували і вакуумували. При досягненні робочого тиску в камері плавки $1,33 \cdot 10^{-2} \dots 6,66 \cdot 10^{-3}$ Па визначали натікання у робочий об'єм камери. Допустиме значення натікання не більше 30 мкм³/с.

Сутність процесу (рис. 3) полягала в горизонтальній подачі заготовки 6, що витрачається, з заданою швидкістю в зону плавки, її плавленні електронними променями над проміжною ємністю 7. По мірі заповнення проміжної ємності рідкий метал зливали в кристалізатор 8, де відбувалося формування зливка 9 необхідної довжини.

Для кожного зливка проводили нове наплавлення гарнісажу у проміжній ємності (рис. 4).

У процесі плавки вихідна шихта безперервно подавалася в робочу область над проміжною ємністю, де під дією електронно-променевого нагрівання відбувалося її сплавлення. Процес плавки протікав стабільно, проте спостерігалось виділення значної кількості шлаку, який затримувався у проміжній ємності в зоні плавки, також спостерігалось його потрапляння в невеликих кількостях в рідкий розплав у кристалізаторі (рис. 5).

З метою поліпшення процесів рафінування від шкідливих домішок та включень при виплавці зливків жароміцних сплавів на основі нікелю було збільшено час витримки рідкого металу в проміжній ємності та кристалізаторі за рахунок зниження продуктивності плавки з 280 до 240 кг/год.

У ході плавки, відповідно до проведених розрахунків щодо визначення оптимальних режимів



Рис. 4. Зовнішній вигляд гарнісажу

плавки, підтримувалися постійними наступні технологічні параметри: швидкість плавки, час між заливкою порцій, висота порцій в кристалізаторі. Обігрів зливка у кристалізаторі проводився шляхом сканування по поверхні променем електронно-променевих гармат. У процесі плавки електронний промінь переміщався по верхньому торцю формованого зливка в зоні контакту розплаву з робочою поверхнею внутрішньої частини кристалізатора, забезпечуючи більш глибоке пропалвлення поверхні зливка, заплавлення всіх наявних ливарних дефектів і компенсацію тепловідведення до кристалізатора, що позитивно позначалося на структурі. Чисельні значення технологічних параметрів для зливків діаметром 400 мм наведені нижче.

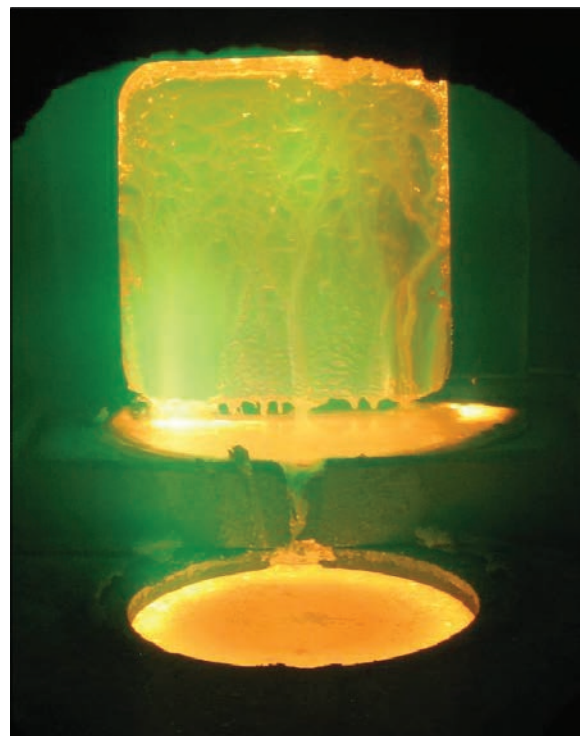


Рис. 5. Процес ЕПП жароміцного сплаву на основі нікелю ХН60ВТ



Рис. 6. Плавлення шлаку, що міститься у вихідній шихтовій заготовці

Технологічні параметри плавки зливків діаметром 400 мм

Швидкість плавки, кг/год.	240
Час між заливкою порцій, с	60
Висота порцій в кристалізаторі одночасно, мм	4
Потужність 1-ї гармати, кВт	90
Потужність 2-ї гармати, кВт	90
Потужність 3-ї гармати, кВт	90
Потужність 4-ї гармати, кВт	150
Потужність 5-ї гармати, кВт	150

Швидкість і потужність наплавлення металу у проміжну ємність та кристалізатор підтримували постійними. Процес сплавлення вихідних шихтових заготовок продовжувався до підходу до зони плавки головної частини. Цей момент чітко спостерігався при попаданні в зону плавлення шлаку, що міститься в головній частині вихідної заготов-



Рис. 8. Якість литої поверхні зливка діаметром 400 мм жароміцного сплаву ХН60ВТ

ки. При цьому відбувалося інтенсивне розбризкування металу і яскраве світіння шлаку, що плавиться (рис. 6). У цей момент процес плавлення вихідної шихтової заготовки припинявся.

Наприкінці плавки проводили виведення усадкової раковини шляхом поступового зниження потужності обігріву верхнього торця зливка в кристалізаторі.

В результаті проведених плавок отримані зливки з жароміцних сплавів на основі нікелю ХН60ВТ і ХН38ВТ із зовнішнім діаметром 400 мм та довжиною до 2000 мм (рис. 7)

Якість поверхні зливків на наявність пор, раковин, неметалевих включень, тріщин визначали візуально, без застосування збільшувальних приладів. Бічна поверхня виплавлених зливків після охолодження протягом 6 год у вакуумі чиста, без слідів кольорів мінливості. Глибина поверхневих дефектів ливарного походження не перевищувала 6 мм, дефекти у вигляді розривів, тріщин або несплавлень відсутні. Спостерігали окремі вкраплення шлаку в поверхневому шарі зливка (рис. 8).

Торцювання готових зливків проводили на стрічковій пилці.



Рис. 7. Готові зливки діаметром 400 мм із жароміцних сплавів: а — ХН60ВТ; б — ХН38ВТ

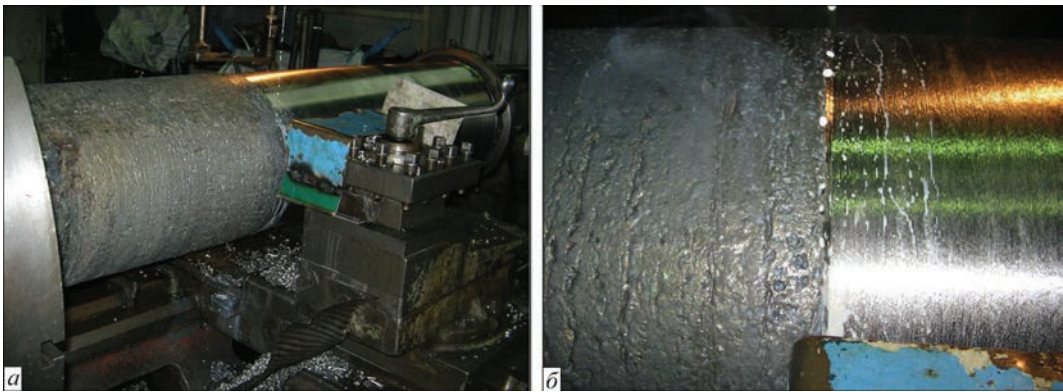


Рис. 9. Механічна обробка зливка діаметром 400 мм жароміцного ХН60ВТ

З метою видалення дефектів ливарного характеру зроблено механічну обробку поверхні отриманих зливок. Зливки обдирали на токарному верстаті DIP-500 (рис. 9).
Таким чином, відпрацьована технологія виплавки високоякісних зливок жароміцних сплавів на основі нікелю способом електронно-променевої плавки, що дозволяє отримувати зливки із задовільною якістю поверхні. Показано можливість застосування ЕПП замість ВДП для переплаву заготовок відкритої індукційної плавки.
Від отриманих зливок було здійснено відбір проб для ІСР аналізу в головній, середній та дон-

ній частинах. Відбір проб проводили з бічної поверхні зливок при їх механічній обробці наступним чином: попереднє засвердлювання на глибину 2...3 мм, стружка поверхневого шару при цьому відкидалася. Пробу відбирали при подальшому засвердлюванні на глибину 7...10 мм. Перегрівання стружки при відборі проб не допускалося. Мастоохолоджуючі рідини при відборі проб не застосовували. Відібрані проби укладали в пакети з паперу із зазначенням номера плавки та місця відбору проби. Вага кожної проби була щонайменше 20...30 г. Вміст елементів у зливках приймали

Таблиця 1. Хімічний склад зливок ЕПП сталей ХН60ВТ, ХН38ВТ, мас. %

Марка	Місце відбору проб	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr
ХН38ВТ	Початковий	34,209	0,07	0,343	0,674	36,351	21,521
Після ЕПП	1	34,709	0,11	0,357	0,435	35,802	21,131
	2	34,358	0,09	0,361	0,462	35,757	21,068
	ГОСТ 5632–72	31,08...41,44	0,06...0,12	<0,80	<0,70	35,0...39,0	20,0...23,0
ХН60ВТ	Початковий	0,214	0,08	0,393	0,455	58,83	23,526
Після ЕПП	1	0,218	0,09	0,198	0,194	59,13	23,363
	2	0,207	0,10	0,177	0,189	59,25	23,417
	ГОСТ 5632–72	<4,00	<0,10	<0,80	<0,50	50,874...63,200	23,50...26,50

Закінчення табл. 1.

Марка	Місце відбору проб	W	Ti	Al	Ce	S	P
ХН38ВТ	Початковий	3,450	0,856	0,460	<0,03	0,001	0,0065
Після ЕПП	1	3,490	0,891	0,464	—»—	—»—	0,010
	2	3,370	0,926	0,461	—»—	—»—	0,013
	ГОСТ 5632–72	2,80...3,50	0,70...1,20	<0,50	—»—	<0,020	<0,030
ХН60ВТ	Початковий	14,670	0,488	0,356	—»—	0,010	0,0081
Після ЕПП	1	14,460	0,429	0,379	—»—	0,003	0,0050
	2	14,980	0,433	0,400	—»—	—»—	0,0060
	ГОСТ 5632–72	13,0...16,0	0,30...0,70	<0,50	—»—	<0,013	<0,013

Таблиця 2. Вміст домішок і модифікаторів у зливках ЕПП сталей ХН60ВТ, ХН38ВТ, мас. %

Марка	Місце відбору проб	As	Ca	Cd	Ce	Co	Cu
ХН38ВТ	Початковий	<0,001	0,010	<0,001	<0,03	0,020	0,047
Після ЕПП	1	—»—	0,013	—»—	—»—	0,019	0,039
	2	—»—	0,011	—»—	—»—	—»—	0,040
ХН60ВТ	Початковий	—»—	0,032	—»—	—»—	0,003	0,002
Після ЕПП	1	—»—	0,009	—»—	—»—	0,002	—»—
	2	—»—	0,012	—»—	—»—	—»—	—»—

Закінчення табл. 2.

Марка	Місце відбору проб	Mg	Mo	Nb	Pb	Sb	V
ХН38ВТ	Початковий	0,005	0,155	0,013	0,003	0,017	0,010
Після ЕПП	1	0,004	0,158	0,012	0,002	0,015	0,011
	2	—»—	0,160	0,016	0,003	—»—	—»—
ХН60ВТ	Початковий	0,344	0,003	<0,001	0,004	0,013	<0,001
Після ЕПП	1	0,014	0,006	0,002	0,003	0,017	—»—
	2	—»—	0,007	0,004	—»—	0,013	—»—

рівним середньоарифметичному значенню результатів вимірювань всіх зразків.

За такою ж методикою було відібрано по одній точці з центральної частини кожної вихідної шихтової заготовки.

Вміст хімічних елементів визначали методом індуктивно-пов'язаної плазми/оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES) на ICP-спектрометрі ICAP 6500 DUO.

Результати вимірювань хімічного складу вихідних шихтових заготовок і готових зливок за основними елементами та домішками згідно з ГОСТ5632–71 наведено в табл. 1.

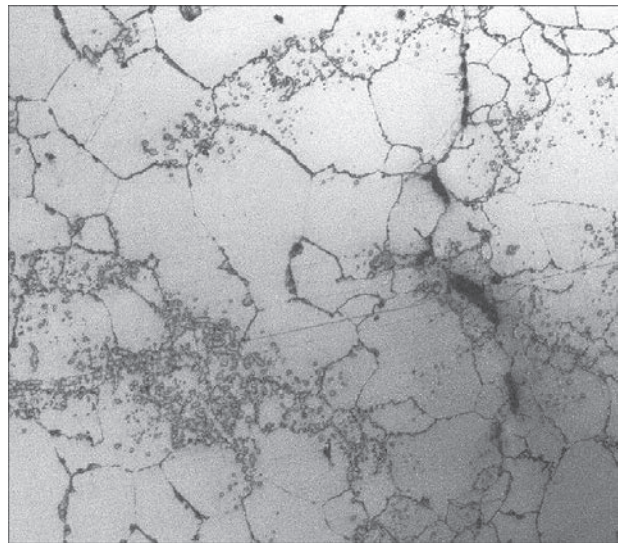


Рис. 10. Мікроструктура пруткової заготовки діаметром 165 мм зі сплаву ХН60ВТ (×100)

Крім того, були проведені вимірювання вмісту інших домішок і модифікаторів (табл. 2).

Аналіз отриманих результатів показав, що при ЕПП вихідних заготовок вміст марганцю зменшується на 35 % для сплаву ХН38ВТ і на 57 % для сплаву ХН60ВТ. Також у сплаві ХН60ВТ відбувається суттєве зниження вмісту магнію на 95 % і кремнію на 50 %. Слід зазначити деяке підвищення вмісту фосфору в сплаві ХН38ВТ. За вмістом інших хімічних елементів у зливках сплавів ХН60ВТ і ХН38ВТ після електронно-променевого переплаву суттєвої зміни немає.

Для визначення вмісту кисню і азоту виготовлялися зразки МІ-99 циліндричної форми діаметром та довжиною по 4 мм. Зразки виготовляли із заготовок, взятих із фаски торців зливок.

Визначення вмісту азоту і кисню у сплавах ХН60ВТ та ХН38ВТ проводили на аналізаторі ТС-500. Принцип дії аналізатора для визначення азоту/кисню ТС-500 полягає в тому, що аналізований зразок плавиться в графітовому тиглі печі опору в потоці гелію. При реакції кисню, що звільня-

Таблиця 3. Вміст газів у зливках ЕПП сталей ХН60ВТ, ХН38ВТ, мас. %

Марка	Стан	[O]	[N]
ХН38ВТ	Початковий	0,0048	0,0084
	Після ЕПП	0,0043	0,0078
ХН60ВТ	Початковий	0,0048	0,026
	Після ЕПП	0,0041	0,015

Таблиця 4. Механічні властивості прутків діаметром 165 мм зі сплаву ХН60ВТ, одержаних способом ЕПП

Номер зразка	δ , %	ψ , %	σ_r , МПа	σ_b , МПа
1	68,4	70,2	311	749
2	67,4	65,9	323	756
3	67,6	70,9	303	745
ТУ 14-1-286-72	45...60	52...60	295...390	740...880

ється, з графітом утворюється СО і частково СО₂. Ці гази спільно з гелієм відносяться і проходять через каталізатор (на основі CuO), де СО окислюється до СО₂. Суміш проходить через інфрачервону комірку, яка вимірює зниження інтенсивності інфрачервоного випромінювання, викликаного поглинанням СО₂, що пропорційно вмісту кисню, що визначається.

Потік газів з ІЧ комірки надходить через каталізатор «Lecosorb», де затримується СО₂ і Н₂О та азот, що залишився, виноситься в потоці гелію в термокондуктометричну комірку, де на принципі різної теплопровідності двох газів (детектована суміш азоту і гелію проти чистого гелію) визначається вміст азоту.

Результати вимірювання вмісту кисню й азоту у сплавах ХН60ВТ та ХН38ВТ наведено у табл. 3.

Як видно з таблиці, вміст кисню знижується на 10...14 % для сплавів ХН38ВТ і ХН60ВТ. Вміст азоту для металу ХН38ВТ знижується на 8 %, для металу ХН60ВТ на 42 %.

З метою подальшого вивчення якості металу отриманих зливок проведено дослідження з виготовлення напівфабрикатів у вигляді прутків сплаву ХН60ВТ.

Зі зливок діаметром 400 мм способом ковки виготовляли прутки діаметром 165 мм. Деформаційну обробку зливок проводили в діапазоні температур 1170...900 °С.

Дослідження одержаної пруткової заготовки діаметром 165 мм зі сплаву ХН60ВТ показали, що мікроструктура аустенітна, з величиною зерна, що відповідає 1-2 номеру ДЕРЖСТАНДАРТУ 5639 (рис. 10).

Дослідження механічних властивостей отриманого металу проводили шляхом випробування зразків на розтягування за $T = 20$ °С. Результати проведених випробувань (див. табл. 1) показують, що метал напівфабрикатів у вигляді прутків, отриманих в результаті проведеної роботи, відповідає вимогам стандарту. При цьому прутки характеризуються підвищеною пластичністю. Це може бути пов'язане з тим, що під час процесу ЕПП забезпечується більш глибоке видалення неметалевих включень та одержання низьких значень вмісту газів.

Проведені роботи показали, що спосіб електронно-променевої плавки дозволяє отримувати якісні бездефектні зливки жароміцних сплавів на основі нікелю, що задовольняють вимогам стандартів, і може бути використаний замість вторинного вакуумно-дугового переплаву. При використанні в якості вихідної шихтової заготовки зливок первинного індукційного переплаву не потрібно дошихтування легуючими елементами з високою пружністю пари для забезпечення хімічного складу, що задовольняє ГОСТ 5632-72. Крім цього необхідно підкреслити, що рівень механічних властивостей прутків сплаву ХН60ВТ практично повністю задовольняє вимогам ТУ 14-3-571-2004 на «Труби безшовні холоднодеформовані із сплаву ХН60ВТ(ЭИ868) та сплаву ХН60ВТ-ВД для авіаційної промисловості».

Список літератури/References

1. Bratkovsky, E.V., Zavodany, A.V. (2008) *Electrometallurgy of steel and special electrometallurgy*. Novotroitsk, NF MISiS [in Russian].
2. Zhouhua, J., Yanwu, D., Kuangdi, X. (2023) Vacuum Metallurgy. In: *The ECPH Encyclopedia of mining and metallurgy* Ed. by Xu, K. Springer, Singapore. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-19-0740-1_1388-1
3. Voskoboynikov, V.G., Kudrin, V.A., Yakushev, A.M. (2002) *General metallurgy: Textbook for universities*. 6th Ed. Moscow, ICC Akademkniga [in Russian].
4. Kudrin, V.A. (2003) *Theory and technology of steel production*. Moscow, Mir [in Russian].
5. Paton, B.E., Trigub, N.P., Kozlitin, D.A. et al. (1997) *Electron beam melting*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
6. Ladokhin, S.V., Levitskyi, M.I., Chernyavskyi, V.B. et al. (2007) *Electron beam melting in foundry production*. Kyiv, Stal [in Russian].
7. Paton, B.E., Trigub, N.P., Akhonin, S.V. (2008) *Electron beam melting of refractory and highly reactive metals*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
8. Trigub, N.P., Akhonin, S.V. (1996) Optimization of smelting of steel and alloy ingots in an electron beam installation with an cold hearth. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 2, 12–17 [in Russian].
9. Movchan, B.A., Trigub, N.P., Gromov, V.I. et al. (1975) Purity and properties of SH15, 18H2N4VA and H18N10T steels, premelted in an electron beam furnace with an cold hearth. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, 1, 48–50 [in Russian].
10. Trigub, N.P., Zhuk, G.V., Kornejchuk, V.D. et al. (2007) Industrial electron beam installation UE-5812. *Sovrem. Elektrometall.*, 1, 11–14 [in Russian].

MASTERING THE TECHNOLOGY OF PRODUCING INGOTS
FROM HEAT-RESISTANT ALLOYS KhN38VT AND KhN60VT
BY THE ELECTRON BEAM MELTING METHOD

S.V. Akhonin¹, V.O. Berezos¹, M.I. Medvedev², O.S. Bobukh², D.S. Ivanov³, O.G. Yerokhin¹
¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: titan.paton@gmail.com
²Ukrainian State University of Science and Technologies.

2 Lazaryan Str., 49010, Dnipro. E-mail: office@ust.edu.ua
³Zaporizhzhia Casting-Mechanical Plant.

72 Pivdenne Prosp., 69008, Zaporizhzhia, Ukraine. E-mail: venomzp@live.com

In order to optimize the technology of production of nickel- and iron-based heat-resistant alloys, the E.O. Paton Electric Welding Institute performed melting of a batch of ingots of Kh38VT and Kh60VT grades. The ingots were produced using the technology of cold-hearth electron beam melting and portioned feed of liquid metal to a water-cooled crucible. The conducted work showed that the electron beam melting method allows producing high-quality defect-free ingots of nickel-based heat-resistant alloys that meet the requirements of the standards, and it can be used instead of secondary vacuum-arc remelting. When using ingots of primary induction remelting as the initial charge billet, it is not necessary to add alloying elements with high vapor pressure to ensure a chemical composition that meets GOST 5632–72. In addition, the level of mechanical properties of KhN60VT alloy bars almost completely satisfies the requirements of TU 14-3-571–2004 on «Seamless cold-deformed pipes from the KhN60VT (EI868) alloy and KhN60VT-VD alloy for the aviation industry». 10 Ref., 4 Tabl., 10 Fig.

Keywords: heat-resistant alloy, charge billet, ingot, electron beam melting, cold-hearth, refining, impurities, metal quality

Отримано 06.08.2024
Отримано у переглянутому вигляді 11.09.2024
Прийнято 17.12.2024

ПЕРЕДПЛАТА 2025

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

*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою бандероллю.
** Журнал «The Paton Welding Journal» містить статті, отримані від авторів з усього світу і вибірково переклади на англійську мову статей з журналів «Автоматичне зварювання», «Сучасна електрометалургія», «Технічна діагностика та неруйнівний контроль». Передплату на журнали можна оформити по каталогах передплатних агенцій «УКРПОШТА», «Прес Центр», «Меркурій» 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.
На сайті видавництва у 2024 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2023 рр.

Адреса видавництва
Міжнародна Асоціація «Зварювання»
03150, Україна, Київ, вул. Казимира Малевича, 11. Тел.: (38044) 205-23-90
E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com

ОТРИМАННЯ ФЕРОВАНАДІЮ В УМОВАХ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОЇ ПЛАВКИ

Ю.В. Костецький, Є.О. Педченко, М.О. Вдовін, Г.О. Полішко, В.Л. Петренко, В.А. Зайцев

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

Розглянуто процес електроалюмінотермічного отримання ферованадію з ванадійвмісної шихтової суміші шлаком відновлення оксиду ванадію алюмінієм в шарі шлаку з одночасним електричним нагріванням шлакової ванни. Визначені ключові чинники, що впливають на базові показники процесу. Досліджено зразки кінцевого шлаку і визначено хімічний склад та розподіл металевих частинок у шарі шлаку. Бібліогр. 15, табл. 4, рис. 7.

Ключові слова: електрошлаковий процес, ферованадій, електроалюмінотермічне відновлення, шлак, хімічний склад, метал, включення

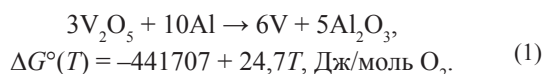
Вступ. Понад 90 % усього видобутого у світі ванадію використовується в металургійній промисловості для виробництва спеціальних сталей та легування титанових сплавів [1–4]. Додавання ванадію до хімічного складу сталі сприяє підвищенню зносостійкості, міцності та твердості металу [2, 5]. Ванадій зв'язує азот та зменшує чутливість сталі до старіння, одночасно підвищує її жаростійкість. Мікролегування ванадієм знайшло широке застосування в конструкційних сталях, значно покращуючи їх споживчі властивості [6, 7]. Ванадій також використовують для легування чавунів [8]. Титанові сплави, що містять до 4 % ванадію, широко використовують у аерокосмічній промисловості для виготовлення деталей реактивних двигунів та планерів літальних апаратів [3].

Світові тенденції в металургії і суміжних галузях свідчать про стале зростання попиту на ванадійвмісні сталі та сплави [4]. Під час виплавки сталей ванадій вводять в метал переважно у формі ферованадію [2, 9]. Інші ванадійвмісні сплави, так звані лігатури, використовують рідше. На ринку присутні марки ферованадію із вмістом ванадію від 35 до 85 % [9, 10]. Однак більшість ферованадію виробляють і споживають у вигляді феросплаву FeV80. З одного боку, у процесі його виробництва, більший вміст ванадію в сплаві зменшує питомі виробничі витрати на одиницю продукції, що робить виробництво більш рентабельним. З іншого, металургійні підприємства, як споживачі, також віддають перевагу FeV80, щоб мінімізувати загальну кількість феросплаву, яку необхідно витрачати під час легування сталі.

Основною сировиною для виробництва ферованадію є оксиди ванадію [9–11]. Відновлення ванадію з його оксидів може здійснюватися

вуглецем, кремнієм та алюмінієм. Використання вуглецю, як відновника, призводить до отримання сплаву з підвищеним вмістом вуглецю. Тому в промисловості для відновлення ванадію з його оксидів використовують кремній і алюміній. Однак силікотермічним способом неможливі отримувати ферованадій з великим вмістом ванадію і малим вмістом вуглецю [9, 10]. Між тим алюміній відновлює ванадій повніше ніж кремній завдяки більшій термодинамічній міцності оксиду алюмінію. Тому низьковуглецеві феросплави з вмістом ванадію більше 70 % отримують лише алюмінотермічним відновленням. Сплави з меншим вмістом ванадію часто виробляють силікотермічним способом [9, 10].

Реакція відновлення ванадію алюмінієм з пентаоксида є дуже екзотермічною:



Тепла, що виділяється під час цієї реакції, достатньо не лише для розплавлення заліза, що додається для отримання сплаву, але й для забезпечення ефективного розділення отриманого металу і шлаку, збагаченого оксидом алюмінію [12].

Усі промислові процеси з відновленням оксидів ванадію алюмінієм можна поділити на алюмінотермічні (термітні) та електроалюмінотермічні [7, 10].

У позапічному алюмінотермічному процесі (термітному) шихта складається з залізного брухту (або оксиду заліза), гранул п'ятиокису ванадію, алюмінію і флюсів, таких як кальциноване вапно та плавиковий шпат [9, 12]. Алюміній додають у шихту в кількості 100...102 % від потрібної для відновлення п'ятиокису ванадію за стехіометрією.

Ю.В. Костецький — <http://orcid.org/0000-0003-0742-0684>, Є.О. Педченко — <http://orcid.org/0000-0002-8824-4389>,
М.О. Вдовін — <https://orcid.org/0009-0007-4848-4154>, Г.О. Полішко — <http://orcid.org/0000-0001-7543-280X>,
В.Л. Петренко — <http://orcid.org/0000-0003-2440-1901>, В.А. Зайцев — <http://orcid.org/0000-0003-2498-8191>

Перед завантаженням у реактор шихтові матеріали ретельно перемішують у змішувальному барабані. Процес відновлення здійснюють у футерованих магnezитом реакторах. Отриманий таким способом ферованадій зазвичай містить 82...85 % V, до 2 % Si, 1,5 % Mn і 0,06 % C. За промислових умов у сплав переходить 90...95 % ванадію шихти. Кінцевий шлак містить до 4,5 % оксидів ванадію. Основними недоліками цього процесу є велика інтенсивність реакції, що супроводжується значними пилогазовими викидами, та значні втрати металу із залишками в шлаку після реакції.

Для збільшення вилучення ванадію в сплав застосовують схему плавки з додатковим електропідігрівом шлаку під час виробництва ферованадію [6, 9, 10]. Додатковий підігрів шлаку сприяє більш повному відновленню ванадію і покращує умови для розділення продуктів плавки, оскільки шлак залишається достатньо рідким на протязі усієї плавки. Електрошлаковий процес є менш активним і відповідно більш керованим ніж термітний, а вилучення ванадію за певних умов зростає до 95...97 %. Електроалюмінотермічний спосіб також дозволяє використовувати для виробництва ферованадію нижчі оксиди ванадію (V_2O_3 , V_2O_4), реакції відновлення яких супроводжуються меншим тепловим ефектом [10].

У цій роботі експериментально досліджено електроалюмінотермічний процес отримання ферованадію з ванадійовмісної сировини шляхом відновлення оксиду ванадію алюмінієм в шарі шлаку з одночасним електричним нагріванням шлакової ванни.

Експерименти проводили на лабораторній електрошлаковій печі типу УШ-114 і напівпромисловій флюсоплавильній печі типу А-550. Джерелом ванадію в шихті виступав гранульований технічний п'ятиокис ванадію фракцією 3...5 мм з хімічним складом, мас. %: 82...86 V_2O_5 , 3...8

Al_2O_3 , 4...7 CaO, до 2 Fe_2O_3 , 1,5 TiO_2 , 0,3 SiO_2 , 0,5 інші домішки. Як відновник використовували по-дрібнені алюмінієві відходи з розміром частинок 3...5 мм. До складу шихти також входив залізний порошок фракцією 1 мм. Для регулювання хімічного складу шлакової ванни використовували вапно і фтористий кальцій. Відправною точкою для визначення складу шихти слугував стехіометричний розрахунок згідно реакції (1). Для отримання феросплаву із заданим вмістом ванадію (C_v , %) до складу шихти необхідно ввести залізо у кількості, яку можна розрахувати за формулою:

$$m_{Fe} = \frac{100 - C_v}{C_v} m_v = \frac{100 - C_v}{C_v} 0,56 m_{V_2O_5}, \text{ кг.}$$

Отже, для отримання з 10 кг пентаоксиду ванадію феросплаву із вмістом ванадію 50 % в шихту необхідно додати 4,9 кг алюмінію і 5,6 кг заліза, а для отримання феросплаву з 80 % ванадію — 1,4 кг заліза. При цьому загальна розрахункова кількість отриманого сплаву складе 11,2 і 7,0 кг відповідно. Загальна кількість шлаку, що утвориться з Al_2O_3 і CaO, становитиме 12,3...13,3 кг. Оскільки в шихті використовується технічний оксид ванадію, який містить домішки, до шлаку разом з ним надійде 0,36...0,95 кг оксиду алюмінію і 0,48...0,83 кг оксиду кальцію. Окрім цього з пентаоксидом ванадію в шлак надійде до 0,24 кг Fe_2O_3 та 0,18 кг TiO_2 , які можуть бути відновлені алюмінієм до відповідних металів і перейти у феросплав. Наприклад, за умови повного відновлення оксиду титану, ферованадій з 80 % ванадію може отримати у хімічному складі до 1,5 % титану. З огляду на можливі витрати алюмінію на відновлення оксидів заліза і титану кількість алюмінію в шихті слід збільшити на 1...2 % від необхідної для відновлення усього оксиду ванадію шихти.

Для формування шлаку бажаного складу в шихту додають вапно і фторид кальцію. Щоб мати рідкий шлак, відповідно до діаграми рівноваги в системі $CaO-Al_2O_3$ [13], вміст вапна у ньому повинен становити 48...53 % від вмісту Al_2O_3 . Рациональну кількість фтористого кальцію в шихті визначали експериментально, оскільки він є не лише розріджувачем шлаку, але і регулятором його електричного опору. Під час лабораторних експериментів на печі УШ-114 шлакову суміш формували на основі флюсу типу АНФ-28 [14], який містить 41...49 % CaF_2 , 26...32 % CaO, 20...21 % SiO_2 та до 5 % Al_2O_3 . Відновлювальний процес здійснювали в графітовому тиглі. Загальна схема організації плавки показана на рис. 1.

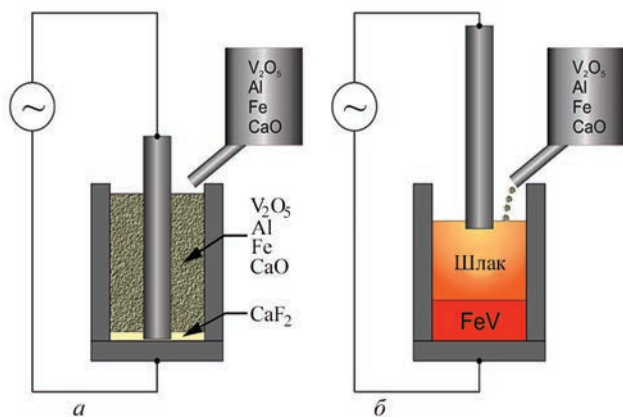


Рис. 1. Схема реалізації процесу відновної електрошлакової плавки ферованадію: а — ініціювання процесу; б — плавлення шихти

Таблиця 1. Склад шихти лабораторних плавок, г

Експеримент	V ₂ O ₅	CaF ₂	АНФ-28	Fe	Al	Разом
10	400	20	100	50	200	770
11	200	—»—	—»—	—»—	100	470
12	500	—»—	—»—	—»—	170	840
13	—»—	70	—»—	—»—	140	860
14	510	150	—	—»—	—»—	850

Таблиця 2. Хімічний склад отриманого металу, мас. %

Експеримент	V	Al	Si	Ti	Fe
10	41,38	14,7	2,51	1,63	38,48
11	24,45	7,21	1,43	нема даних	62,35
12	65,15	4,17	2,66	0,64	25,45
13	61,29	7,38	4,0	0,44	23,03
14	67,0	11,0	нема даних	нема даних	15,0

Плавку починали твердим стартом з розпаленням частини шлакоутворювальних матеріалів у тиглі. Після утворення рідкої шлакової ванни порціями завантажували шихтову суміш у простір між графітовим електродом і стінкою тигля. Для регулювання хімічного складу шлаку періодично додавали шлакоутворювальні компоненти. Швидкість завантаження шихти регулювали відповідно до швидкості її плавлення. Після розпалення усієї шихти шлакову ванну певний час витримували з підведеним живленням для завершення відновних реакцій і досягнення більш повного розділення металу і шлаку. По завершенню витримки джерело живлення відключали, а розпалені продукти плавки виливали з тигля в підготовлену металеву форму. Після їх застигання і охолодження на лабораторних вагах вимірювали масу отриманого металу та шлаку й відбирали проби для хімічного аналізу. Регулювання електричного режиму під час плавки здійснювали вручну.

У лабораторних умовах на електрошлаковій печі типу УШ-114 було здійснено серію плавок, під час яких експериментально вивчали особливості перебігу відновного електрошлакового процесу, стан шлакової ванни та визначали умови для досягнення найкращих результатів. У табл. 1, 2 подано склад шихти і хімічний склад отриманого металу для п'яти завершальних лабораторних плавок.

Експериментальні плавки в невеликому об'ємі дозволили відрегулювати склад шихти для отримання шлакової ванни з потрібною густиною і електричним опором, щоб забезпечити належний перебіг процесу відновлення та розділення шлаку й металу. Однак за малого об'єму розплаву і малої тривалості плавки, що не перевищувала 5 хв, плавильний тигель не встигав достатньо нагрітись,

щоб увесь отриманий метал перебував в рідкому стані до завершення процесу у всьому об'ємі плавильної зони. Як наслідок, певну частину металу не вдавалося вилити з тигля по завершенні плавки. Значні питомі втрати тепла з плавильного простору, як прояв масштабного фактору, також негативно впливали на повноту процесу відновлення, що ілюструє підвищений вміст алюмінію в отриманому металі (табл. 2) навіть за умови його фактичної нестачі в шихті відносно до розрахункового за стехіометрією. Збільшення температури шлакової ванни сприяло збільшенню вилучення ванадію в метал (плавки 12–14, табл. 2).

На підставі аналізу даних лабораторних плавок було розроблено шихтову суміш для виплавки ферованадію за електрошлаковою технологією без використання флюсу АНФ-28. Для експериментальної плавки в більшому масштабі, яку здійснювали на печі типу А-550, було обрано склад шихти, показаний у табл. 3.

Співвідношення шлакоутворювальних компонентів в шихті підібрали так, щоб на початку плавки отримати рідку шлакову ванну, що складається з CaF₂ і CaO, а в подальшому, у міру надходження в шлак оксиду алюмінію внаслідок протікання реакції (1), відсотковий вміст CaO в шлаку підтримувати на рівні 48...53 %.

Під час плавки шихта розпаллялась досить швидко, але без вираженого піроефекту. Загальна кількість шихти на плавку становила 23,6 кг. Тривалість процесу пропалвлення шихти склала

Таблиця 3. Склад шихти для експеримента з електрошлакової виплавки ферованадію, %

V ₂ O ₅	Al	Fe	CaF ₂	CaO	Разом
55	22	5	2	16	100



Рис. 2. Зовнішній вигляд шлаку та феросплаву у виливниці близько 16 хв і ще протягом 4 хв шлакову ванну витримували під струмом. По завершенні процесу продукти плавки злили у сталеву виливницю (рис. 2). При цьому в плавильному тиглі не залишилося жодних залишків металу чи шлаку. Загальна маса продуктів плавки склала 23,05 кг, з них 7,15 кг ферованадію та 15,9 кг шлаку (2,22 кг шлаку на кілограм металу). Втрати з випаровуванням склали 0,55 кг. Кількість отриманого ферованадію становить 84,3 % від сумарної розрахункової кількості ванадію і заліза шихти. При цьому питома витрата електроенергії становить 1,958 кВт·год/кг або 14 кВт·год на один експеримент.

Хімічний склад отриманого сплаву наведено в табл. 4. Зависокий вміст вуглецю в металі обумовлений проведенням відновного процесу в графітовому тиглі. Проте використання тигля з футерівкою з вогнетривкового матеріалу, який не містить вуглецю, забезпечить отримання у виробництві сплаву з вмістом вуглецю, яке відповідає вимогам. Вилучення ванадію шихти в метал склало 72 %. При цьому відновлення здійснювали з фактичною нестачею алюмінію в шихті відносно теоретично необхідного з метою визначення ступеня його використання і засвоєння металом. Аналіз отриманих даних показав, що безпосередньо на відновлення ванадію, який перейшов у ферованадій, витрачено 89 % алюмінію шихти, а до сплаву перейшло 3,9 % алюмінію шихти. Решта алюмінію витрачена на відновлення оксидів заліза, титана та втрачена з випаровуванням й окисненням. Вочевидь процес взаємодії металевого алюмінію зі шлаковою ванною потребує додаткового вивчення. Проте, у будь-якому випадку, для збільшення вилучення ванадію у сплав слід збільшити частку алюмінію в шихті з урахуванням відповідних стехіометричних співвідношень.

Таблиця 4. Хімічний склад отриманого ферованадію, мас. %

V	Si	Al	C	Mn	Ti
72,68...74,27	0,6...1,17	1,67...2,93	2,08	0,08...0,11	0,3



Рис. 3. Загальний вигляд шару шлаку у розрізі (знизу межа шлак–метал)

Було досліджено шлак експериментальної плавки, який надійшов у виливницю разом з металом. Товщина шару шлаку у виливниці становила приблизно 0,05 м (рис. 2). Шлак мав сірий колір і щільну волокнисту структуру (рис. 3). На поверхні шлаку, що відповідає межі шлак–метал, спостерігався тонкий жовтувато-білий шар. Дослідження показали, що він зовсім не містить оксиду ванадію. Між тим, у самому шлаку міститься до 4 % оксиду ванадію, 52...59 % оксиду алюмінію та 32...36 % оксиду кальцію. Ці дані показують, що для покращення результату слід не лише збільшити частку алюмінію в шихті, але й додавати вапно у шлакову ванну перед витримкою в такій кількості, щоб співвідношення вапно/оксид алюмінію в шлаку становило близько 1:1.

Дослідження зразків шлаку під електронним мікроскопом виявило наявність скупчення дрібних металевих включень уздовж поверхні шлак–метал у шарі товщиною приблизно 8 мм (рис. 4). Середній розмір виявлених частинок металу 120...125 нм (рис. 5). За хімічним складом вони являють собою ванадій (97...98 %) з домішкою алюмінію (рис. 5, 6). Аналіз хімічного складу шлаку в цьому шарі показав, що він складається переважно з оксиду алюмінію, оксиду кальцію та невеликої кількості оксиду ванадію (рис. 6).

Середній розмір частинок металу, виявлених у шарі шлаку, поступово зменшується зі 125 нм близько межі метал–шлак до 70 нм (рис. 7, а) у середині шару та до 10 нм близько межі шлак–атмосфера (рис. 7, б). При цьому вміст алюмінію в їх хімічному складі збільшується (рис. 6, 7). Вміст залишкового ванадію в шарі шлаку у напрямку

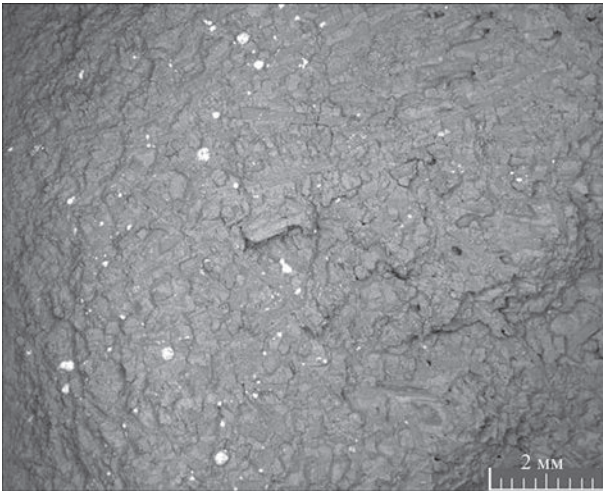


Рис. 4. Скупчення частинок металу в шарі шлаку біля межі шлак–метал (поверхня праворуч)

від межі шлак–метал (нижні шари) до поверхні шлак–атмосфера (верхні шари) подвоюється з 1,08 до 2,15 % поблизу поверхні. У середніх шарах залишковий вміст ванадію становить 1,79 %. Така картина є наслідком продовження перебігу

відновного процесу у шарі шлаку після його потрапляння у виливницю з одночасним осіданням краплинок металу в рідкому шлаці під дією сили тяжіння. Реакція (1) є сильно екзотермічною, тож зі зниженням температури рівновага в ній зміщується далі у бік відновлення ванадію. Зважаючи на це під час виробництва може бути доцільним вживати заходи, спрямовані на уповільнення охолодження шлаку у виливниці.

Слід зазначити, що у досліджених зразках шлаку не виявлені крупні за розміром включення металу, що є показником досить гарного розділення продуктів плавки. Усі виявлені в шарі шлаку частинки металу складаються з ванадію та алюмінію і не містять заліза. Можна припустити, що під час розплавлення заліза шихти (в експерименті це порошок фракцією 1 мм) крупні краплі розплавленого заліза, що утворюються, не подрібнюються у шлаковій ванні і досить швидко відокремлюються від неї, переходячи у ванну рідкого металу. У той час відновлення ванадію переважно відбувається саме на краплях алюмінію. Вони мають мен-

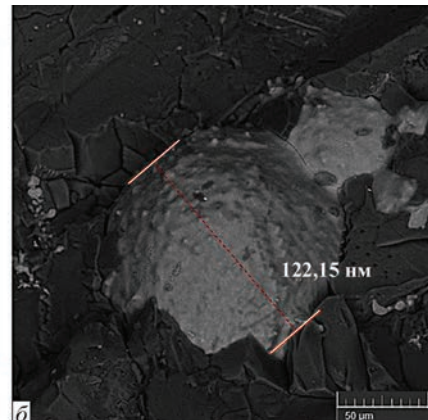
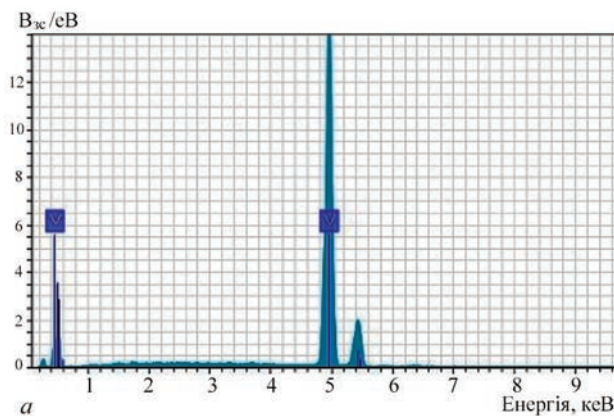


Рис. 5. Розмір (а) і хімічний склад (б) металевго включення в шлаку поблизу межі розділу шлак–метал

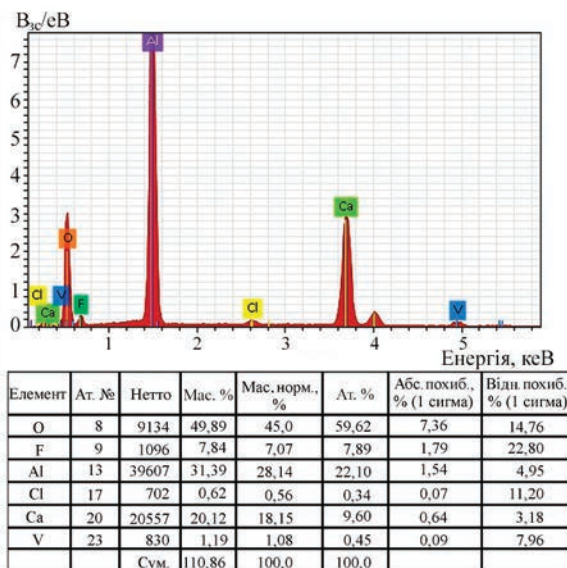
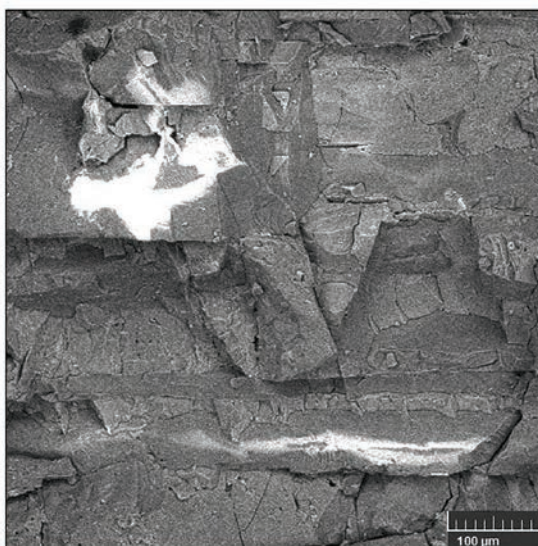


Рис. 6. Склад шлаку в шарі, насиченому металевими включеннями, поблизу межі розподілу шлак–метал

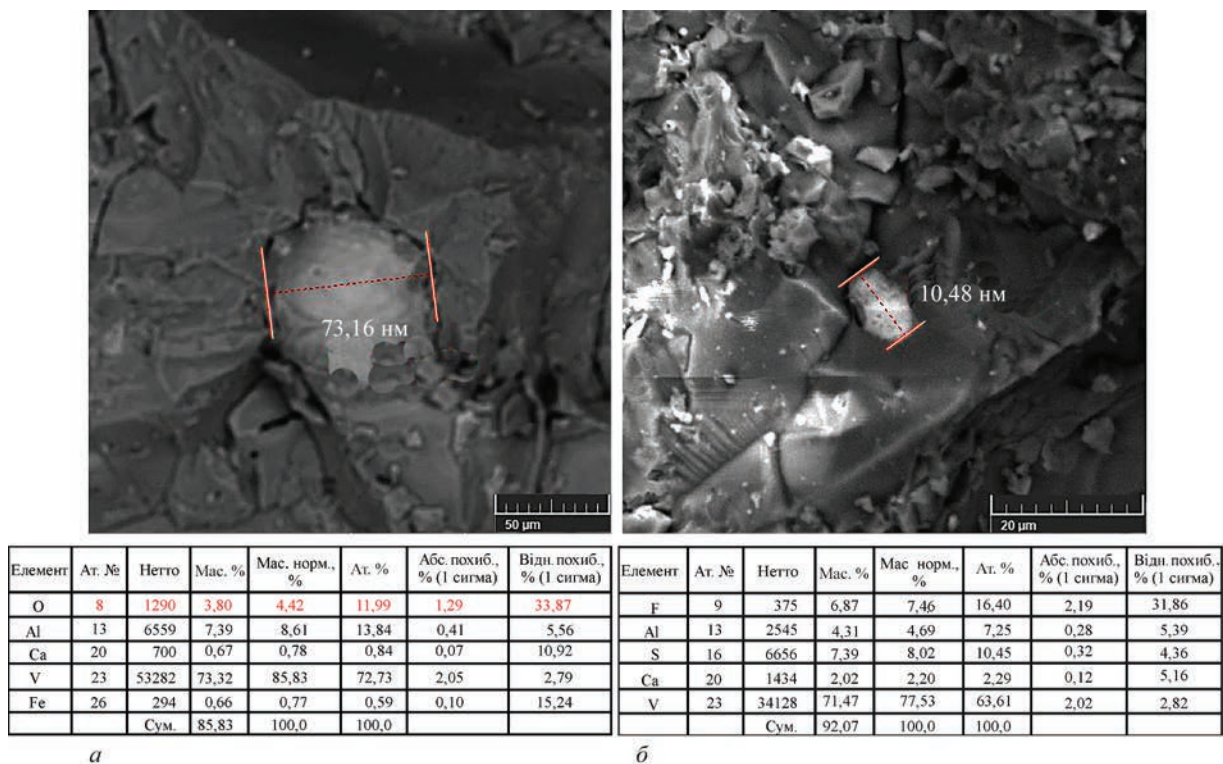


Рис. 7. Розмір та хімічний склад частинок металу в середині шару шлаку (а) та біля кордону шлак–атмосфера (б)

шу питому масу, ніж залізни і, відповідно, меншу швидкість осідання, та можуть бути захопленими потоками рідкого шлаку. Окрім того, протікання сильно екзотермічної реакції відновлення ванадію суттєво розігріває зону реакції, що призводить до зменшення величини поверхневого натягу присутніх речовин, розрідженню рідких фаз і тим самим сприяє диспергуванню металевої фази у шлаку внаслідок деформації крапель під дією динамічних напорів середовища, які перевищують сили міжфазного натягу [15]. Таким чином, рух, коалесценція та диспергування крапель металу різного складу в шарі шлаку відіграють значну роль у розділенні продуктів плавки і формуванні сплаву.

Висновки

1. Процес отримання ферованадію електроалюмінотермічним способом, під час якого ванадій відновлюється з свого оксиду алюмінієм у шарі шлаку в електрошлаковій печі, є менш активним і тому більш керованим ніж алюмінотермічний (термітний). За такої організації відновного процесу легше контролювати в'язкість шлаку, розділення продуктів плавки, розчинення вогнетривкої футеровки та досягати високої якості продукту. Завдяки можливості гнучко регулювати склад шихти можливо виробляти феросплави з вмістом ванадію від 40 до 80 % залежно від потреб. Ще однією важливою перевагою електроалюмінотермічного процесу є спрощені вимоги до підготовки сировини.
2. Під час експерименту з випробування розробленої методики отримання ферованадію, здійс-

неного на електрошлаковій плавильній печі типу А-550, в умовах, наближених до промислових, з шихти масою 23,6 кг було отримано 7,15 кг ферованадію з вмістом ванадію 73...74 % і 15,9 кг шлаку із залишковим вмістом оксиду ванадію до 4 %. При цьому вилучення ванадію в металеву фазу склало 72 %, а витрата електроенергії — 1,958 кВт·год/кг.

3. Металеві включення, виявлені в кінцевому шлаку, мають розмір 10...125 нм і за хімічним складом являють собою ванадій з невеликою домішкою алюмінію. Їх розподіл за розмірами і хімічним складом у шарі шлаку показує, що відновлення ванадію та сегрегація продуктів плавки продовжується й у виливниці під час остигання шлаку.

4. Роботи з подальшого удосконалення випробуваної технології та її адаптації до умов конкретного виробництва потребують вирішення завдань зі збільшення ступеня вилучення ванадію у сплав та оптимізації питомих енерговитрат.

Список літератури/References

1. Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M. (2003) Processing of vanadium: A review. *Minerals Engineering*, 16(9), 793–805. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00213-9)
2. Yang, B., He, J., Zhang, G. et al. (2021) Chapter 11 — Applications of vanadium in the steel industry. *Vanadium*. Elsevier, 267–332. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818898-9.00011-5>
3. Simandl, G.J. (2022) Vanadium as a critical material: Economic geology with emphasis on market and the main deposit types. *Applied Earth Sci.*, 131(4), 218–236. DOI: <https://doi.org/10.1080/25726838.2022.2102883>
4. Swinbourne, D.R., Richardson, T., Cabaltega, F. (2016) Understanding ferrovanadium smelting through computational

- thermodynamics modelling. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 125(1), 45–55. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000019>
5. Liu, Z., He, B., Lyu, T., Zou, Y. (2021) A review on additive manufacturing of titanium alloys for aerospace applications: Directed energy deposition and beyond Ti–6Al–4V. *JOM*, 73(6), 1804–1818. DOI: <https://doi.org/10.1007/S11837-021-04670-6>
 6. Villalobos, J.C., Del-Pozo, A., Campillo, B. et al. (2018) Microalloyed steels through history until 2018: Review of chemical composition, processing and hydrogen service. *Metals*, 8(5), 351. DOI: <https://doi.org/10.3390/met8050351>
 7. Baker, T.N. (2016) Microalloyed steels. *Ironmaking & Steelmaking*, 43(4), 264–307. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.00000000063>
 8. Kim, S., Baek, E., Jang, B. (2021) The effect of vanadium addition on the fracture and wear resistance of indefinite chilled cast iron. *Materials Today Communications*, 26(3), 101819. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101819>
 9. Gasik, M. (2013) Technology of vanadium ferroalloys. *Handbook of Ferroalloys*. Elsevier, 397–409. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04204-7>
 10. Yang, B., He, J., Zhang, G., Guo, J.B. (2021) Chapter 10 — Ferrovandium. *Vanadium*. Elsevier, 243–266. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818898-9.00010-3>
 11. Gasik, M., Dashevskii, V., Bizhanov, A. (2021) *Ferroalloys: Theory and practice*. Springer. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-57502-1>
 12. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L. (1978) *Aluminothermy*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 13. Hallstedt, B. (1990) Assessment of the CaO–Al₂O₃ system. *J. of the American Ceramic Society*, 73(1), 15–23. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05083.x>
 14. GOST 30756–2001: *Fluxes for electroslag technologies. General specifications*. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification.
 15. Nekrasov, O.P., Veretenchenko, B.A. (2018) *Surface phenomena and disperse systems*. Kharkiv, NTU KhPI.

PRODUCTION OF FERROVANADIUM UNDER THE CONDITIONS OF ELECTROSLAG MELTING

Yu.V. Kostetsky, E.O. Pedchenko, M.O. Vdovin, G.O. Polishko, V.L. Petrenko, V.A. Zaytsev
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

The electroaluminothermic process is considered for ferrovanadium production from a vanadium-containing charge mixture by reducing vanadium oxide with aluminum in a slag layer with simultaneous electrical heating of the slag bath. The key factors influencing the fundamental parameters of the process have been identified. Samples of final slag were examined, and chemical composition and metal particle distribution in the slag layer were determined. 15 Ref., 4 Tabl., 7 Fig.

Keywords: electroslag process, ferrovanadium, electroaluminothermic reduction, slag, chemical composition, metal, inclusions

Отримано 04.09.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 28.10.2024

Прийнято 16.12.2024



INTERNATIONAL TRADE FAIR

JOINING ▲ CUTTING ▲ SURFACING

JOIN THE FUTURE

15. – 19.09.2025

www.schweissen-schneiden.com | [#schweissenundschneiden](https://twitter.com/schweissenundschneiden) |

**MESSE
ESSEN**

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОНОМІЧНОСТІ ОТРИМАННЯ ЗЛИТКА ЕШП
ДІАМЕТРОМ 800 мм І МАСОЮ ШІСТЬ ТОНН
ЗА РАХУНОК ЛИТОГО ЕЛЕКТРОДА
ЗБІЛЬШЕНОГО ЗМІННОГО ПЕРЕРІЗУ

С.Г. Кійко, І.М. Логозинський, С.В. Давидченко, О.Г. Федьков, М.С. Мосієвич, Ю.В. Роговська

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

Виконано роботи з проектування та виготовлення виливниці для виливки електрода змінного збільшеного перерізу для виплавки злитка ЕШП діаметром 800 мм і масою шість тонн. Відпрацьовано технологічну схему виготовлення литого витрачуваного електрода змінного перерізу й технологію його ЕШП в кристалізатор діаметром 800 мм зі збільшеним коефіцієнтом заповнення кристалізатора. Наведено результати з витрат електроенергії при ЕШП литого електрода і зниження собівартості зливка ЕШП на 10...15 %. Розроблено технологію виливки електродів збільшеного діаметра для виробництва злитків ЕШП перетином 800 мм і масою шість тонн ледебуритного типу Х12МФ-Ш та інших марок сталей 40Х13-Ш, 15Х12Н2МВФАБ-Ш (ЕП517-Ш). Визначено оптимальну геометричну форму електрода та режим електрошлакового переплаву зі збільшеним коефіцієнтом заповнення кристалізатора, що забезпечують якість поверхні злитків ЕШП для деформаційного переділу. Бібліогр. 8, табл. 4, рис. 12.

Ключові слова: собівартість, електрошлаковий переплав, електрод, злиток ЕШП, виливниця, кристалізатор, поковка

Вступ. Поковки збільшеного перерізу до кристалізатора 600 мм і смуги від 202×805 до 300×805 мм із марок сталей Х12МФ-Ш, 40Х13-Ш, 4Х5МФ1С та ін. на ПрАТ «Дніпроспецсталь» виготовляють із злитка ЕШП діаметром 800 мм та масою 6 т.

Електроди для виплавки злитка ЕШП діаметром 800 мм ледебуритних марок сталей отримують куванням зі злитка масою 7,4 т, для інших марок виготовляють прокаткою зі злитків відкритої дугової виплавки (ОДВ). При цьому на виплавку одного злитка ЕШП витрачається два злитки ОДВ масою 3,7 т.

Собівартість злитка ЕШП найбільше залежить від електрода, частка витрат на виготовлення якого сягає 80 %. Тому для ПрАТ «Дніпроспецсталь» питання зниження собівартості злитка ЕШП дуже

актуально. Найбільш раціональним за способом виробництва є литий електрод, але на заводі немає установок безперервного розливання, тому єдиний можливий спосіб виготовлення литого електрода — розлив зверху у виливницю рідкого металу. Основна перевага цього способу — витрати нижчі, ніж при безперервному розливанні за рахунок відсутності спеціальної ділянки та обладнання для розливання сталі. Другим чинником на користь розливу зверху є можливість організації виливки електродів у двох сталеплавильних цехах ПрАТ «Дніпроспецсталь», що дозволяє охопити весь марочний асортимент як конструкційних, так і корозійностійких марок сталей, що за обсягом замовлень має значення для заводу та цеху електрошлакового переплаву СПЦ-5.

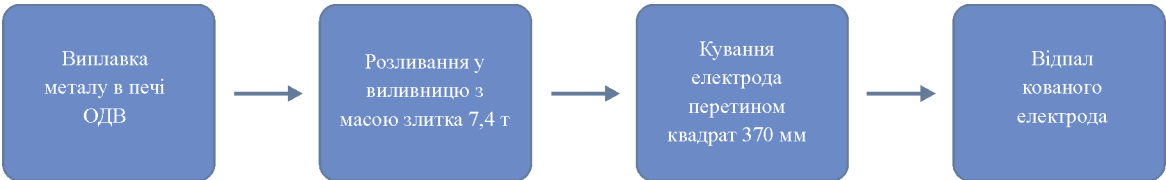


Рис. 1. Діюча структурно-технологічна схема виготовлення електродів куванням для ЕШП ледебуритних марок сталі

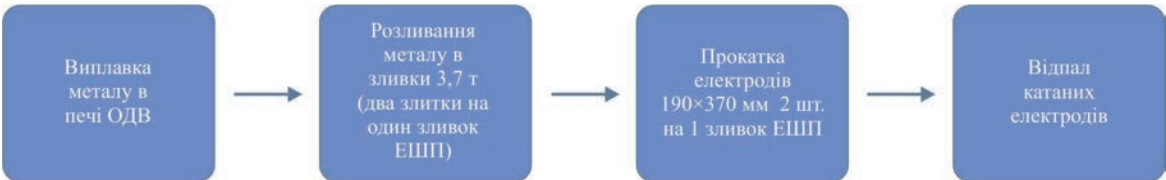


Рис. 2. Діюча структурно-технологічна схема виготовлення електродів прокаткою



Рис. 3. Ковані експериментальні електроди змінного перерізу із сталі Х12МФ-Ш для злитка діаметром 800 мм

Діючі структурно-технологічні схеми виготовлення електродів представлені на рис. 1, 2.

Подані схеми показують, що розлив металу в зливки та деформаційний переділ їх на електрод доцільно замінити однією операцією — розливом металу безпосередньо на електрод. Ще одним значним недоліком даних схем є велика довжина витратного електрода, яка становить 6,7 м. Це призводить до підвищеної витрати електроенергії через те, що переважна більшість активних витрат при електрошлаковому переплаві посідає електрод, його частка у сумарному активному опорі печі становить 60...80 % [1–8]. Таким чином, виготовлення литого електрода збільшеного діаметра замість розливання металу в злитки під кування або прокатку дозволить вирішити три завдання: знизити питому витрату металу; виключити дорогий деформаційний переділ; зменшити витрати електроенергії; знизити собівартість злитка ЕШП.

Мета роботи — зниження собівартості зливка ЕШП діаметром 800 мм та масою 6 т для поковок діаметром до 600 мм, товщиною від 200 до 300 мм



Рис. 4. Виливниця для виливки електрода змінного перерізу діаметрами 560/400 мм



Рис. 5. Зовнішній вигляд головної частини виливниці з проміжною ємністю після виливки електрода для ЕШП

та шириною до 800 мм. Покращення техніко-економічних показників процесу ЕШП.

Завдання роботи. Спроекувати і виготовити виливницю для виливки електрода для ЕШП, форма та геометричні розміри якого дозволять знизити витрату електроенергії. Розробити технологію виливки та ЕШП литого електрода, дослідити якість металу із злитків ЕШП, забезпечити вимоги нормативної документації та споживачів до якісних характеристик поковок.

Методика досліджень, обладнання та матеріали. Об'єктом досліджень є технологічний процес отримання зливка ЕШП діаметром 800 мм і масою шість тонн, який включає проектування та виготовлення виливниці для виливки електрода збільшеного змінного перерізу, відпрацювання технології розливання електрода і режимів електрошлакового переплаву в кристалізатор діаметром 800 мм з підвищеним коефіцієнтом заповнення кристалізатора. ЕШП проводили на печі ОКБ 1065, яку модернізували для виплавки злитка діаметром 800 мм.



Рис. 6. Теплоізолююча вставка для формування головної частини хвостовика для затискання електрода в електродотримачі



Рис. 7. Електрошлаковий переплав електрода змінного перерізу на печі ЕШП ОКБ 1065, кристалізатор діаметром 800 мм

Геометричну форму та розміри електрода визначали методом математичного моделювання, який враховував параметри електрода, кристалізатора, режим ЕШП. За результатами моделювання способом кування виготовляли дослідні електрооди (рис. 3), на яких експериментально відпрацьовували режими електрошлакового переплаву, проводили дослідження та атестацію якості металу. Поковки відвантажували споживачам на замовлення. На основі аналізу накопиченої бази даних переплаву дослідних електродів, отриманих куванням, визначили форму та розміри литого електрода, відповідно до яких виготовили виливницю для вилівки електрода ЕШП (рис. 4).

Виливку електродів проводили зверху через проміжну сміст. Зовнішній вигляд виливниці після розливання показаний на рис. 5. У головну частину виливниці вставляли теплоізолюючу вставку (рис. 6), за допомогою якої формувався хвостовик електрода перетином 370 мм^2 для затискача електрода в електродотримачі печі. Наявність хвостовика на електроді знижує вихід придатного від електрода до злитка ЕШП, але

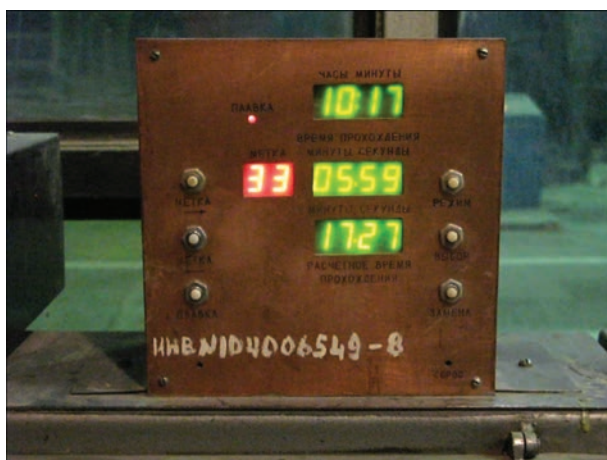


Рис. 8. Прилад для контролю заглиблення і швидкості сплавлення електрода розробки ПрАТ «Дніпроспецсталь»



Рис. 9. Литий електрод змінного перерізу діаметрами 560/400 мм для ЕШП, кристалізатор діаметром 800 мм

виключає трудомістку операцію приварювання електрода до інвентарю, на яку необхідні трудовитрати персоналу, витрата флюсу, електроенергії, зварювального прутка, інвентарних головок для приварювання. Також унеможливилося придбання спеціального дорогого зварювального обладнання.

Відпрацювання технологічних режимів ЕШП проводили експериментально, керуючись результатами вимірювань ЕШП проводили на флюсі АНФ-6 і синтетичній суміші, яка була розроблена раніше та впроваджена у технологію переплаву. Кількість шлаку для ЕШП встановили таким чином, щоб висота його становила $200 \dots 250 \text{ мм}$. Ця висота шлаку була визначена на підставі досвіду виплавки злитків



Рис. 10. Злиток Х12МФ-Ш діаметром 800 мм та масою шість тонн з литого електрода змінного перерізу

Таблиця 1. Середні витратні коефіцієнти за дослідною та діючою технологіями

Марка сталі	Спосіб виробництва електродів	Середня маса електродів, кг	Маса злитків ЕШП, кг	Витратний коефіцієнт, кг/т	Економія, кг/т
				Електрод/злиток	
Х12МФ-Ш	Лиття	6540	5950	1099	82
	Кування	7090	6002	1181	
40Х13-Ш, 15Х12Н2МВФА Б-Ш (ЭП1517-Ш)	Лиття	6697	5972	1121	120
40Х13-Ш, 15Х12Н2МВФАБ-Ш	Катання	7621	6142	1241	

ЕШП перерізом квадрат 565 мм і масою до 4,5 т, яка дозволяє забезпечити гарне рафінування металу, стабільність процесу та високу якість злитка. Початок процесу (розведення) проводили на твердому старті. Для забезпечення якості донної частини тривалість розведення збільшили на 50 % порівняно зі стандартною технологією. Електричний режим ЕШП електрода змінного перерізу визначали варіюванням потужності та зміною заглиблення електрода в шлаку. У початковий період при перепаві тоншої донної частини електрода діаметром 400 мм встановлювали заглиблення аналогічне діючої технології для електрода квадрат 370 мм. При переході на період ЕШП основної частини збільшеного електрода діаметром 560 мм для стабілізації процесу заглиблення збільшували до 0,3...0,5 висоти шлакової ванни. Процес електрошлакового переплавлення електрода змінного перерізу представлений на рис. 7.

У процесі ЕШП кожного електрода контролювали технологічні параметри: заглиблення електрода, лінійну швидкість сплаву, струм і напругу. Витрату електроенергії контролювали за лічильником, встановленим на живильній підстанції. Заглиблення і лінійну швидкість електрода контролювали приладом для контролю швидкості сплавлення розробки ПрАТ «Дніпроспецсталь». Прилад дозволяє встановлювати заглиблення з точністю до одного міліметра і показує на електронному табло лінійну швидкість переміщення кожні 100 мм електрода. Дані зберігаються у пам'яті приладу протягом усієї плавки. Зовнішній вигляд приладу подано на рис. 8.

Таблиця 2. Витрати електроенергії при ЕШП литих і катаних електродів у кристалізатор діаметром 800 мм

Значення витрат електроенергії	Витрата електроенергії, кВт·ч/т		Економія, кВт·ч/т
	Литий 560/400	Катаний 190×370	
Min	1440	1647	–207
Max	1785	1800	–15
Середнє	1611	1754	–143

Якість макроструктури поковок досліджували візуально на протравлених поперечних темплетях.

Мікродослідження зразків проводили за допомогою мікроскопа OLYMPUS IX70.

Оцінку забрудненості неметалевими включеннями поковок сталі марок Х12МФ-Ш і 40Х13-Ш виконали на поздовжніх шліфах зі збільшенням ×100 за шкалами ASTM E45 та DIN 50602.

Контроль карбідної неоднорідності сталі марки Х12МФ-Ш проводили на поздовжніх зразках, вирізаних на середині радіусу поковки, зі збільшенням ×100 за шкалою фірми «Белер».



Рис. 11. Зливки ЕШП сталі 40Х13-Ш з литого електрода змінного перерізу



Рис. 12. Карбідна неоднорідність у зразку від поковки діаметром 520 мм сталі марки Х12МФ-Ш, ×100

Таблиця 3. Результати контролю якості металопродукції зі сталі марки 40X13-Ш

Профіль, мм	Результати оцінки забрудненості неметалевими включеннями за ASTM E45, метод А, min–max/середній бал							
	$A_{тн}$	$A_{тл}$	$B_{тн}$	$B_{тл}$	$C_{тн}$	$C_{тл}$	$D_{тн}$	$D_{тл}$
Смуги перетином від 202×805 до 300×805	$\frac{1,0...1,0}{1,0}$	$\frac{0...1,0}{0,6}$	$\frac{1,0...1,0}{1,0}$	$\frac{0...1,0}{0,7}$	0	0	$\frac{1,0...1,0}{1,0}$	$\frac{0...1,0}{0,85}$
Вимоги замовника	Не більше, середній бал							
	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0

Таблиця 4. Результати контролю якості металопродукції із сталі марки Х12МФ-Ш

Профіль, мм	Результати оцінки забрудненості неметалевими включеннями за DIN 50602, метод К	Результати оцінки карбідної неоднорідності за шкалою фірми «Белер», номер фотоеталона
	Сумарний параметр K1 (оксиди+сульфіди)	
Діаметр 520	K1 = 1,3	43
Вимоги замовника	K1 ≤ 15	Не більше 41; 42; 43; 44

Результати досліджень та їх обговорення. В результаті проведення роботи були отримані електроди змінного перерізу (рис. 9) і визначено електричний режим електрошлакового переплаву литого електрода змінного перерізу. Після переплаву електродів отримані злитки ЕШП діаметром 800 мм різних марок сталі — Х12МФ-Ш, 15Х12Н-2МВФАБ-Ш (ЕП517-Ш), 40Х13-Ш. Якість поверхні злитків відповідає вимогам під кування (рис. 10, 11).

Зі злитків ЕШП відкували смуги перетином від 202×805 до 300×805 мм і поковки діаметром до 600 мм. Металопродукція атестована та відвантажена споживачам відповідно до вимог замовлень.

Електроди на поверхні мали незначні забруднення, які перед ЕШП у процесі підготовки до переплаву видаляли. Якість поверхні хвостовика литого електрода дещо поступається якістю катанам і кованим, тому для забезпечення якісного контакту з струмопідвідними щочками в електродотримачі печі його грані зачищали машиною абразивної зачистки. Ці операції передбачені технологією ЕШП і застосовувалися як для дослідної, так і діючої технології ЕШП.

Злитки ЕШП діаметром 800 мм представлені на рис. 10, 11. Видно, що на поверхні відсутні дефекти шлаку, перетискання або гофри, якість злитків відповідає вимогам під кування. У табл. 1 наведено середні витратні коефіцієнти металу від електрода до зливка ЕШП. З таблиці видно, що середня економія металу на сталі Х12МФ-Ш становила 82 кг/т, на марках сталі 40Х13-Ш, 15Х12Н-2МВФАБ-Ш (ЕП517-Ш) — 120 кг/т.

Дані щодо витрати електроенергії при ЕШП литих електродів змінного перерізу порівняно з катаними наведені в табл. 2. З таблиці видно, що мінімальна витрата електроенергії при ЕШП литого електрода змінного перерізу становить 1449; максимальна — 1785; середня — 1611 кВт·год/т. Економія з витрат електроенергії по відношенню до чинної технології в середньому склала 143 кВт·год/т.

Відповідно до розрахунку (без урахування зниження витрати електроенергії) зниження собівартості зливка ЕШП діаметром 800 мм за дослідною технологією становить 10...15 %.

Якість металопродукції. При візуальному контролі макроструктури протравлених поперечних темплетів сталі марок 15Х12Н2МВФАБ-Ш (ЕП517-Ш), Х12МФ-Ш, 40Х13-Ш, вироблених за діючою та дослідною технологіями, встановили, що метал щільний, порожнечі, пузири, тріщини, розшарування, шлакові включення в макроструктурі проб відсутні. Якість металопродукції по макроструктурі вище перерахованих марок сталей, виплавлених за діючою і дослідною технологіями, знаходиться на одному рівні та відповідає вимогам нормативної документації.

Результати контролю забрудненості неметалевими включеннями металу представлені в табл. 3, 4. Аналіз отриманих результатів показує, що забрудненість неметалевими включеннями дослідних плавок відповідає вимогам замовника.

Результати контролю карбідної неоднорідності сталі марки Х12МФ-Ш представлені в табл. 4, з якої видно, що карбідна неоднорідність у дослі-

джуваних зразках дослідної плавки відповідає вимогам споживача і виглядає як слабо деформована сітка карбідів з ділянками евтектики (рис. 12).

Висновки

1. Виконано проект, виготовлено виливницю та відпрацьовано технологію виливки електродів збільшеного змінного перерізу для виплавки зливка ЕШП діаметром 800 мм, масою шість тонн.

2. Відпрацьовано режими електрошлакового переплаву литого електрода збільшеного діаметра змінного перерізу.

3. Електрошлаковий переплав електрода змінного перерізу дозволив знизити витрати електроенергії в середньому на 143 кВт·год/т.

4. Якість поковок зі зливка ЕШП з використанням литого електрода відповідає вимогам замовників.

5. Зниження собівартості зливка ЕШП з литого електрода в порівнянні з технологією, що діє, становить 10...15 %.

Список літератури

1. Медовар Б.И., Цыкуленко А.К., Дяченко Д.М. (1990) *Качество электрошлакового металла*. Патон Б.Е., Медовар Б.И. (ред.) Киев, Наукова думка.
2. Медовар Б.И. (2006) *Вибрані праці НАН України Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона*. Київ, Наукова думка.
3. *Материалы V Междунар. симп. по технологии электрошлакового перепада (г. Питсбург, США)*. Электрошлаковий перепад. Вып. 4. Медовар Б.И. (ред.).
4. Свенчанский А.Д., Жердев И.Т., Кручинин А.М. и др. (1981) *Электрические промышленные печи: Дуговые печи и установки специального нагрева*: Уч. для вузов. Свен-

чанский А.Д. (ред.). 2-е изд., перераб. и доп. Москва, Энергоиздат.

5. Шульте Ю.А., Цивирко Э.И., Улитенко А.Н. и др. (1990) *Качество поверхности металлопродукции из конструкционной стали*. Киев, Техника.
6. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. (1989) *Марочник сталей и сплавов*. Сорокин В.Г. (ред.). Москва, Машиностроение.
7. Раузин Я.Р. (1963) *Термическая обработка хромистой стали*. Москва, Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы.
8. Волков С.Е., Волков А.Е., Забалуев Ю.И., Буряковский Г.А. (1979) *Неметаллические включения и дефекты в электрошлаковом слитке*. Москва, Metallurgiya.

References

1. Medovar, B.I., Tsykulenko, A.K., Dyachenko, D.M. (1990) *Quality of electroslag metal*. Ed. by B.E. Paton, B.I. Medovar. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
2. Medovar, B.I. (2006) *Selected transactions of the NANU, PWI*. Kyiv, Naukova Dumka [in Ukrainian].
3. In: *Proc. of 5th Inter. Symp. on Technology of Electroslag Remelting, Pittsburg, USA*, Issue 4: Electroslag remelting. Ed. by B.I. Medovar.
4. Sventchansky, A.D., Zherdev, I.T., Kruchinin, A.M. et al. (1981) *Electric industrial furnaces. Arc furnaces and installations of special heating: Manual for higher education institutions*. Ed. by A.D. Sventchansky. 2nd Ed. Moscow, Energoizdat [in Russian].
5. Shulte, Yu.A., Tsivirko, E.I., Ulitenko, A.N. et al. (1990) *Quality of surface of metal products from structural steel*. Kyiv, Tekhnika [in Russian].
6. Sorokin, V.G., Volosnikova, A.V., Vyatkin, S.A. et al. (1979) *Database of steels and alloys*. Ed. by V.G. Sorokin. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
7. Rauzin, Ya.R. (1963) *Heat treatment of the chromium steel*. Moscow, State Sci.-Tekhn. Publishing House of Mechanical Engineering Literature [in Russian].
8. Volkov, S.E., Volkov, A.E., Zabaluev, Yu.I., Buryakovsky, G.A. (1979) *Nonmetallic inclusions and defects in electroslag ingot* [in Russian]. Moscow, Metallurgiya.

INCREASE OF COST EFFECTIVENESS OF PRODUCING AN ESR INGOT OF 800 mm DIAMETER AND SIX TON WEIGHT DUE TO APPLICATION OF A CAST ELECTRODE WITH LARGER VARIABLE CROSS-SECTION

S.G. Kiyko, I.M. Logozyń'sky, S.V. Davydchenko, O.G. Fedkov, M.S. Mosievych, Yu.V. Rohovska
PJSC «Electrometallurgical Plant «Dnipropetsstal».

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

Design and manufacturing of a casting mold for casting electrodes of a larger variable cross-section for melting an ESR ingot of 800 mm dia. and six ton weight were performed. The technological scheme for manufacturing a cast consumable electrode of a variable cross-section and technology of its ESR into an 800 mm dia. crucible with an increased crucible filling factor were optimized. Results on power consumption at ESR of a cast electrode and lowering of the ESR ingot cost by 10...15 % are given. Technology of casting larger diameter electrodes for production of ESR ingots of 800 mm cross-section and six ton weight of ledeburite type of Kh12MF-III and other steel grades, namely 40Kh13-III, and 15Kh12N2MVFB-Sh (EP517-III), was developed. An optimal geometrical shape of the electrode and electroslag remelting mode with an increased crucible filling factor were determined, which ensure the quality of ESR ingot surface for deformation processing. 8 Ref., 4 Tabl., 12 Fig.

Keywords: cost, electroslag remelting, electrode, ESR ingot, mold, crucible, forging

Отримано 28.10.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 19.12.2024

Прийнято 23.12.2024

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ КОМПОНЕНТІВ В СИСТЕМІ ГНІТ–ГРАФІТОВИЙ ЕЛЕКТРОД НА ПРОМИСЛОВІЙ ДУГОВІЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНІЙ ПЕЧІ ПОСТІЙНОГО СТРУМУ ТИПУ ДСП ПС-12

О.В. Махненко, О.С. Костеневич, Г.Ю. Саприкіна, О.Г. Богаченко, І.О. Гончаров, І.О. Нейло

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

Показана можливість застосування апарату математичного моделювання для прогнозування розподілу хімічних компонентів в системі гніт–електрод при роботі в дуговій сталеплавильній печі, враховуючи процеси дифузії. На основі розробленої двовимірної скінченно-елементної моделі процесу дифузії компонентів в цій системі, а також беручи до уваги експериментальні дані щодо залишкового розподілу вмісту компонентів у поперечному перерізі гнотового електрода, визначено коефіцієнти дифузії для кожного компонента, на основі яких проведено моделювання процесу дифузії для оцінки можливого розподілу вмісту компонентів у гнотових електродах збільшеного діаметра і показано результати моделювання з урахуванням різних вихідних концентрацій. Бібліогр. 6, табл. 2, рис. 8.

Ключові слова: дугові сталеплавильні печі, графітовані гнотові електроди, питомий електроопір, компоненти, концентрація, дифузія, математичне моделювання

Вступ. Склад гнотів графітованих електродів може змінюватися у широких межах в залежності від типу печі, виду і якості шихти, марки сталей, електричних режимів тощо [1, 2]. Гніт в початковому стані складається із суміші графіту з домішками компонентів, що вміщують Li, Na, K та ін.

Оптимізація початкового (вихідного) хімічного складу гнота для електродів різного типорозміру (діаметра) і призначення може виконуватись шляхом чисельних експериментів (математичного моделювання) процесу взаємної дифузії хімічних елементів (компонентів) в системі гніт–електрод при високих температурах в печі з урахуванням відомих даних стосовно коефіцієнтів дифузії цих елементів в графіті. Але наявність таких даних з урахуванням високих температур у печі (1800...2300 °C) та при дуговій частині самого електрода до 4000 °C у відкритому доступі практично відсутня. Наприклад, в роботах [3–5] представлені експериментальні дані відносно коефіцієнтів дифузії деяких елементів (Li, Na, K) в графіті, але при низьких температурах (25 та 960 °C) [6]. Тому один із шляхів вирішення цих питань є визначення або приблизна оцінка значень коефіцієнтів дифузії компонентів гноту в результаті обробки існуючих експериментальних даних за залишковим вмістом цих компонентів в системі гніт–електрод.

У цій роботі приведені результати першої спроби математичного моделювання процесів дифузії компонентів гнотів для електрода з вихідним діаметром 350 мм і електродів збільшеного діаметра — 508 та 600 мм двох составів (умовне позначення F_0 і F'_0).

З загальний вигляд промислового гнотового електрода з вихідним діаметром 350 мм, що застосовується на 12-тонній промисловій печі постійного струму типу ДСП ПС-12, представлений на рис. 1. В роботі були використані зразки для досліджень, які було відібрано з нижньої (придугової) частини електрода після його роботи на печі впродовж 18 год та подальшого охолодження до кімнатної температури. Зразки відбирали на відстані 35 мм від осі гнота та 80 і 105 мм від границі гніт–електрод щодо фактичного розподілення компонентів гнота в тілі цього електрода (рис. 2).

Методика визначення коефіцієнтів дифузії компонентів в системі гніт–електрод. Розподіл вмісту дифузійного компонента в поперечному перерізі гнотового електрода можна визначити рішенням рівняння дифузії у двовірній постановці:

$$\frac{dc}{dt} = D_c \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} \right), \quad (1)$$

де c — концентрація дифузійного компонента; D_c — коефіцієнт дифузії дифузійного компонента; t — час; x, y — координати.

Початкові граничні умови:

$$c(t = 0) = c_0 \text{ — в гноті при}$$

О.В. Махненко — <http://orcid.org/0000-0002-8583-0163>, О.С. Костеневич — <http://orcid.org/0000-0002-7427-2805>, Г.Ю. Саприкіна — <http://orcid.org/0000-0003-1534-7253>, О.Г. Богаченко — <http://orcid.org/0000-0002-3306-6626>

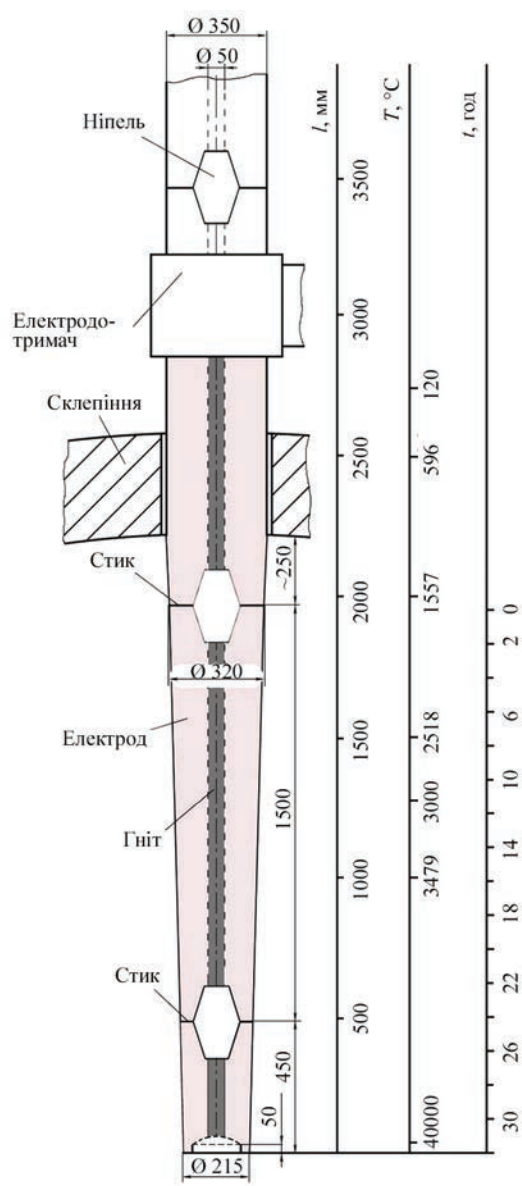


Рис. 1. Розподіл температури та зміни геометричних параметрів у реальному часі роботи в печі для гнотового електрода з вихідним діаметром 350 мм

$$0 < r = \sqrt{x^2 + y^2} < D_{\text{гн}};$$
$$c(t = 0) = 0 \text{ — в електроді при}$$
$$D_{\text{гн}} < r = \sqrt{x^2 + y^2} < D_{\text{ел}}.$$

(2)

Вихідними для моделювання були фактичні дані стосовно вмісту компонентів в гноті у початковому стані (табл. 1) та в гноті і електроді після роботи в печі гнотового електрода з вихідним діаметром 350 мм (рис. 2). Після використання в печі діаметр електрода зменшився за рахунок окислення до 215 мм (рис. 1).

Була розроблена двовимірна скінченна елементна модель дифузії у поперечному перерізі гнотового електрода (рис. 3). У гноті ($r < R_{\text{гн}} = 23$ мм) задавали початкову концентрацію (вміст)

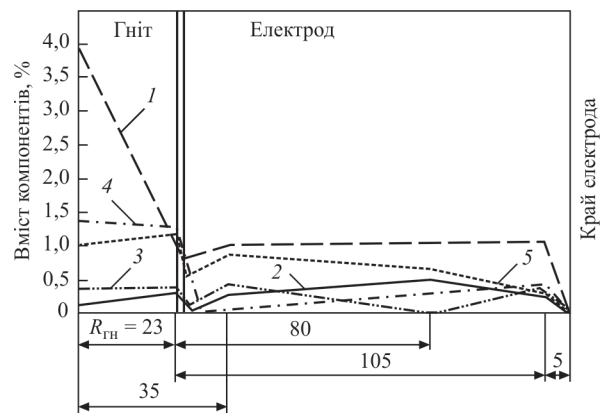


Рис. 2. Розподіл вмісту компонентів в перерізі гнота і електрода з вихідним діаметром 350 мм; 1 — Cu; 2 — K; 3 — Cr; 4 — Ba; 5 — Ti

кожного компонента (табл. 1), в решті електрода (23 мм $< r < 105$ мм) — початкову концентрацію прирівнювали нулю.

Через відсутність даних стосовно значень коефіцієнтів дифузії в графіті розглянутих компонентів при високих температурах було зроблено припущення, що коефіцієнти дифузії від температури електрода в діапазоні температур 30...4000 °C можуть бути визначенні як усереднені. Термін роботи електрода було задано 3 год, виходячи з того, що через деякий час від початку роботи електрода в печі в результаті дифузії вміст компонентів гнота і електрода відповідає вказаному на рис. 2. В результаті проведених чисельних експериментів визначали коефіцієнти дифузії для кожного компонента за умови максимального збігу з експериментальними даними за розподілом вмісту компонента за радіусом електрода наприкінці його роботи. Ітеративний підбір коефіцієнтів дифузії виконували за найменших квадратичних відхилень [6]:

$$\sum_{i=1}^n (f_i - f_x)^2 \rightarrow \min,$$

(3)

де $(f_i - f_x)^2$ — квадратичне відхилення між фактичною величиною f_i і відповідною їй розрахунковою f_x ; n — число пар значень, які порівнюються.

Проводили додаткову перевірку та коригування експериментальних даних щодо розподілу вмісту компонентів в електроді. Сумарна кількість компонента (здобуток вмісту на об'єм) в електроді після 3 год роботи не повинна перевищувати початкову кількість в гноті і залишатися приблизно

Таблиця 1. Початковий вміст компонентів у гноті (склад F_0) для розрахунку коефіцієнтів дифузії, мас. %

Час, год	Cu	K	Cr	Ba	Ti
0	15,6	2,0	2,75	2,1	9,4
3	дані на рис. 2				

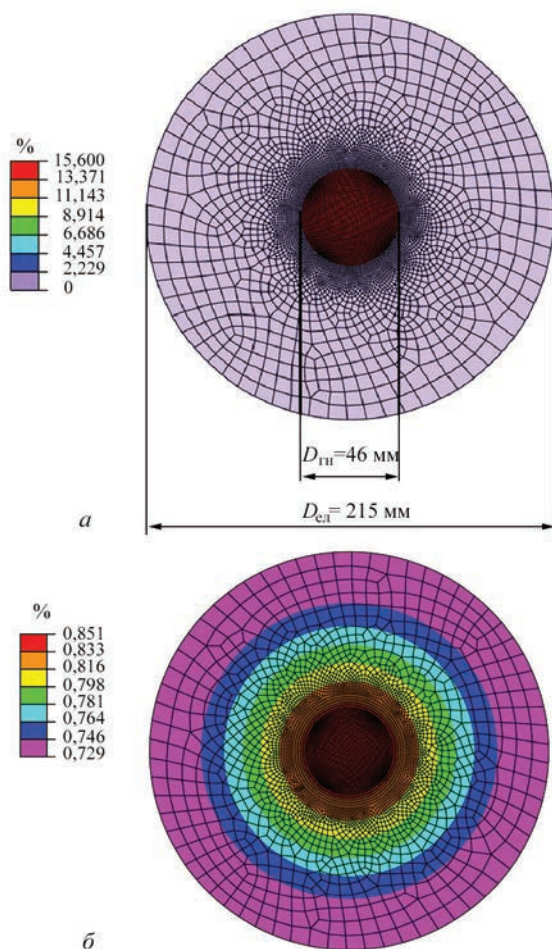


Рис. 3. Двовимірні скінченна елементна модель дифузії в поперечному перерізі гнотового електрода: *a* — концентрація Cu 3 у початковому стані; *б* — після 3 год роботи електрода

однаковою (без урахування втрат на вигорання та дифузію в зовнішнє середовище). Кількість компонента до і після роботи в печі можна оцінити за початковим вмістом компонента у гноті і залишковим сумарним вмістом в гноті та електроді.

Результати визначення коефіцієнтів дифузії компонентів гнота. За представленою методикою були підібрані ітераційним шляхом коефіцієнти дифузії для кожного компонента, що міститься у гноті. На рис. 4 представлені результати коригування експериментальних даних стосовно розподілу вмісту компонента Ti після роботи в печі за умови збереження кількості компонента до і після роботи гнотового електрода в печі, а також кілька розрахункових розподілів вмісту компонента Ti після роботи печі для різних ітерацій щодо визначення коефіцієнта дифузії із позначенням середньоквадратичного відхилення від скоригованих експериментальних даних. В результаті ітеративного підбору коефіцієнт дифузії для компонента Ti складає $540 \text{ мм}^2/\text{год}$ (середньоквадратичне відхилення — $0,024$).

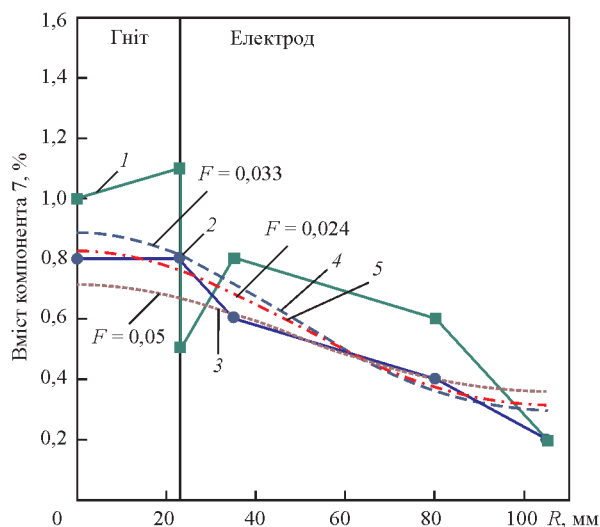


Рис. 4. Експериментальні і розрахункові розподіли вмісту компонента Ti в залежності від радіальної координати електрода з вихідним діаметром 350 мм після 3 год роботи печі: 1, 2 — початкові і скореговані експериментальні дані; 3 — розрахункові дані при $D = 650 \text{ мм}^2/\text{год}$; 4, 5 — при $D = 500$ та $540 \text{ мм}^2/\text{год}$

На рис. 5, *a* представлені прогнозні розрахункові розподіли компонентів в перерізі гнотового електрода з вихідним діаметром 350 мм після використання в печі, діаметр якого зменшився за рахунок обгорання до 215 мм у відповідності до визначених коефіцієнтів дифузії. Можна побачити, що розподіли всіх компонентів достатньо рівномірні з невеликим підвищенням до центру електрода.

На основі визначених розрахункових значень коефіцієнтів дифузії компонентів та різних вихідних їх концентрацій у гноті було проведено моделювання процесу дифузії для прогнозу оцінки можливого розподілу їх вмісту у гнотових електродах збільшеного діаметра (508 та 600 мм) після 3 год роботи в печі. Результати моделювання (рис. 5, *б*, *в*) показали, що вихідна концентрація компонентів у гноті електродів збільшеного діаметра, як в електроді діаметром 350 мм, не забезпечила розподілу рівномірного вмісту цих компонентів по всьому поперечному перерізі графітових електродів. В перерізі електрода, ближче до його зовнішньої поверхні, вміст компонентів (крім компонента Cu) через 3 год роботи залишається майже нульовим, що є негативним фактором для забезпечення ефективної роботи електрода.

Враховуючи те, що в результаті моделювання отримано досить низький вміст компонентів в електродах збільшених діаметрів (508 та 600 мм) після 3 год роботи в печі, було вирішено для цих діаметрів електродів збільшити вихідну концентрацію (вміст) окремих компонентів у гноті F'_0 (табл. 2).

На основі отриманих розрахункових значень коефіцієнтів дифузії компонентів та збільшених ви-

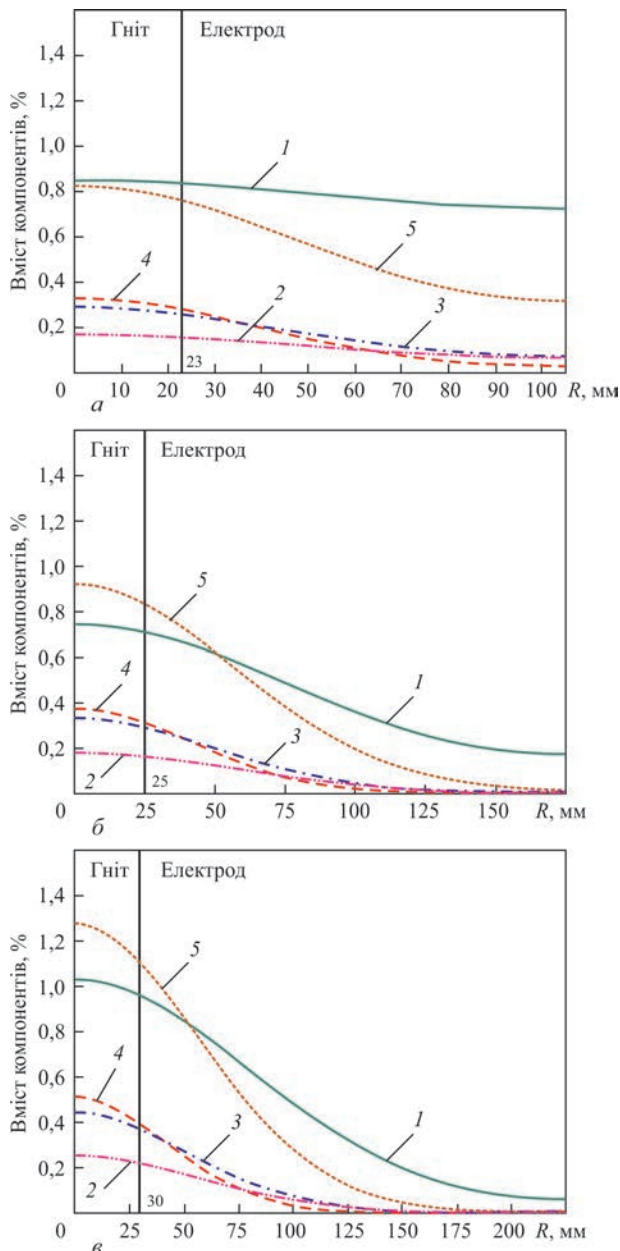


Рис. 5. Розрахункові розподіли вмісту компонентів гнота в залежності від радіальної координати електродів з вихідними діаметрами 350 мм (а), 508 мм (б), 600 мм (в) після 3 год роботи печі та компоненти і відповідні значення коефіцієнтів дифузії D , мм²/год: 1 — (Cu) 1170; 2 — (K) 620 ; 3 — (Cr) 460; 4 — (Ba) 290; 5— (Ti) 540

хідних концентрацій окремих компонентів (K, Cr, Ba) у гноті було проведено моделювання процесів дифузії для оцінки можливого розподілу вмісту компонентів у гнотовому електроді діаметром 508 та 600 мм після 3 год роботи в печі (рис. 6 а, б). Результати моделювання показали, що навіть суттєве підвищення вихідного вмісту компонентів в гноті у 2...3 рази не забезпечило рівномірного розподілу цих компонентів в поперечному перерізі графітового електрода збільшеного діаметра після 3 год роботи. На периферії, ближче до зовнішньої поверхні електрода, вміст компонентів залишився дуже низьким. Тільки мідь за рахунок самого висо-

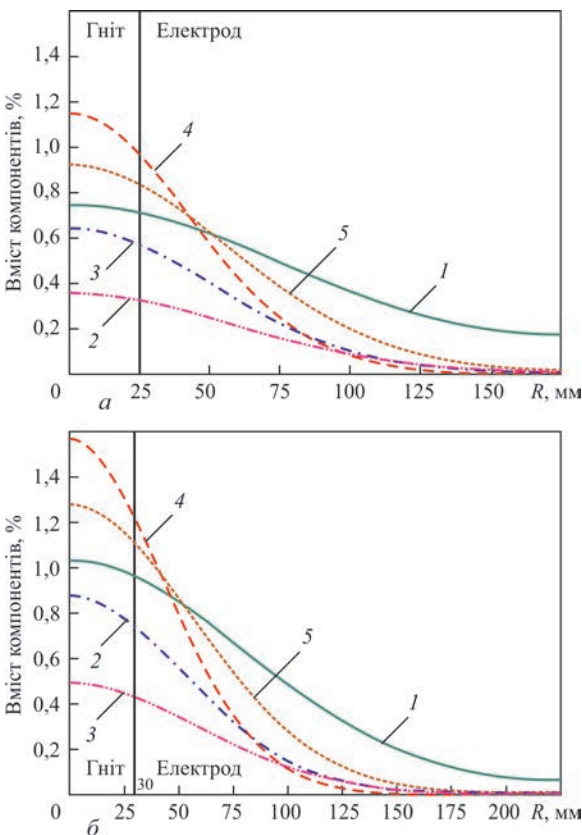


Рис. 6. Розподіл вмісту компонентів у радіальному напрямку електрода діаметром 508 (а) і 600 мм (б) після 3 год роботи та компоненти і відповідні значення коефіцієнтів дифузії D , мм²/год: 1 — (Cu) 1170; 2 — (K) 620 ; 3 — (Cr) 460; 4 — (Ba) 290; 5— (Ti) 540 при збільшенні вихідного вмісту окремих компонентів у гноті

Таблиця 2. Граничні параметри збільшеного початкового вмісту компонентів F'_0 у гноті електродів діаметрів 508 та 600 мм, мас. %

Час, год	Cu	K	Cr	Ba	Ti
0	15,6	4,0	5,5	6,6	9,4

Примітка. Початковий вміст компонентів в електроді дорівнює нулю.

кого значення коефіцієнта дифузії має не нульовий розподіл вмісту за всім перерізом електрода.

Висновки

1. Вперше показано, що математичне моделювання можна використовувати для прогнозування розподілу компонентів в системі гніт–електрод під час роботи в дуговій печі з урахуванням процесів дифузії.
2. Через відсутність даних стосовно значень коефіцієнтів дифузії в графіті розглянутих компонентів при високих температурах було зроблено припущення, що коефіцієнти дифузії від температури електрода в діапазоні температур 30...4000 °C можуть бути визначенні як усереднені. Термін роботи електрода було задано три години.

3. На основі використання розробленої двовимірної скінченної елементної моделі процесу дифузії компонентів в системі гніт–електрод у поперечному перерізі гнотового електрода і експериментальних даних стосовно розподілу вмісту компонентів (Cu, K, Cr, Ba, Ti) у початковому стані та після трьох годин роботи гнотового електрода з вихідним діаметром 350 мм, шляхом чисельних експериментів ітеративно визначені коефіцієнти дифузії для кожного компонента за умови максимального збігу за найменших квадратичних відхилень з експериментальними даними при завершенні роботи електрода в дуговій печі постійного струму.

4. На основі визначених розрахункових значень коефіцієнтів дифузії компонентів та різних вихідних їх концентрацій у гніті було проведено моделювання процесу дифузії для прогновної оцінки можливого розподілу їх вмісту у гнотових електродах збільшеного діаметра (508 та 600 мм) після трьох годин роботи в печі. Результати моделювання показали, що навіть суттєве підвищення вихідного вмісту компонентів у гніті у 2...3 рази не забезпечило рівномірного розподілу вмісту цих компонентів в поперечному перерізі графітових електродів збільшеного діаметра, і на периферії, ближче до зовнішньої поверхні електрода, вміст компонентів через 3 год роботи близький до нуля. Тільки мідь за рахунок досить високого вмісту в

гніті та високого коефіцієнта дифузії має не нульовий розподіл вмісту по перерізу електрода.

5. Вважати за необхідне продовжити роботи щодо математичного моделювання процесів дифузії в системі гніт–електрод стосовно до дугових сталеплавильних печей.

References

1. Bogachenko, A.G., Mishchenko, D.D., Braginets, V.I. et al. (2016) Saving electricity on arc DC steelmaking furnaces with graphitized wick electrodes. *Sovrem. Elektrometall.*, **1**, 58–64. hDOI: <https://doi.org/10.15407/sem2016.01.09>
2. Paton, B. E., Bogachenko, O. G., Kyiko, S. G. et al. (2021) Experience of application of graphitized wick electrodes in an industrial arc steel-making furnace. *Suchasna Elektrometal.*, **1**, 48–53. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2021.01.06>
3. Hua-jun Guo, Xin-hai Li, Xin-ming Zhang et al. (2007) Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon. *New Carbon Materials*, **1**, 7–11. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(07\)60006-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(07)60006-7)
4. Persson, K., Sethuraman, V. A., Hardwick, L.J. et al. (2010) Lithium diffusion in graphitic carbon. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**(8), 1176–1180. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz100188d>
5. Wang, Z., Ratvik, A. P., Grande, T., Selbach, S.M. (2015) Diffusion of alkali metals in the first stage graphite intercalation compounds by vdW-DFT calculations. *The Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, 15985–15992. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra15529g>
6. Dedenko, L. G., Kerzhentsev, V. V. (1977) *Mathematical processing and presentation of experimental results*. Moscow, Moscow State University Publ. House [in Russian].

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESSES OF COMPONENT DIFFUSION IN A WICK-GRAPHITE ELECTRODE SYSTEM IN INDUSTRIAL DC ARC STEEL MELTING FURNACE OF DSP PS-12 TYPE

O.V. Makhnenko, O.S. Kostenevich, G.Yu. Saprykina, O.G. Bogachenko, I.O. Goncharov, I.O. Neilo
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

The work shows the possibility of using the method of mathematical modeling to predict the distribution of chemical elements in the «wick-electrode» system when operating in an arc steel-melting furnace, allowing for the diffusion processes. The coefficients of diffusion for each component were determined on the basis of the developed two-dimensional finite element model of the process of component diffusion in this system, and taking into account the experimental data on the residual distribution of the component content in the cross-section of the wick electrode. These coefficients were used to conduct modeling of the diffusion process in order to assess the possible distribution of the component content in larger-diameter wick electrodes and to demonstrate the modeling results, taking into account different initial concentrations. 6 Ref., 2 Tabl., 8 Fig.

Keywords: arc steel-melting furnaces, graphitized wick electrodes, specific electrical resistance, components, concentration, diffusion, mathematical modeling

Отримано 09.01.2024

Отримано у переглянутому вигляді 08.08.2024

Прийнято 23.12.2024

**СУЧАСНА
ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ**

Передплата доступна
у друкованому
та цифровому форматах!
ПІДПИШІТЬСЯ СЬОГОДНІ

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

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ЖАРОМІЦНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕПЗ

С.В. Ахонін¹, В.Ю. Білоус¹, Е.Л. Вржижевський¹, Р.В. Селін¹,
І.К. Петриченко¹, С.Л. Шваб¹, С.Л. Антонюк²

¹ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: belousvy@gmail.com

²ДП «АНТК ім. О.К. Антонова». 03062, м. Київ, вул. Мрії, 1. E-mail: info@antonov.com

Жароміцні псевдо- α -сплави на основі титану знайшли широке застосування в багатьох галузях сучасної промисловості, що обумовлено високим рівнем їх питомих механічних властивостей при підвищених температурах. При виготовленні деталей і вузлів з жароміцних титанових сплавів найбільш доцільно застосовувати технологію електронно-променевого зварювання. Її особливістю є великі швидкості охолодження металу шва і зони термічного впливу, що ускладнює зварювання жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, в якому високий вміст кремнію обумовлює понижені пластичні характеристики при кімнатній температурі. Досліджено вплив електронно-променевого зварювання на структуру металу шва та зони термічного впливу на механічні властивості зварних з'єднань жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si. Встановлено, що застосування електронно-променевого зварювання з локальною термічною обробкою при 750 °C призводить до зменшення розміру пакетів відмаштетової морфології з 50...100 до 20...50 мкм та збільшення міцності зварних з'єднань з 996 до 1041 МПа, що відповідає міцності основного металу. Бібліогр. 24, табл. 2, рис. 14.

Ключові слова: жароміцний титановий сплав, мікроструктура, механічні властивості, електронно-променеве зварювання, локальна термічна обробка

Вступ. Жароміцні титанові сплави поєднують в собі високі питомі значення міцності, підвищені характеристики опору втомі і поширенню тріщин, а також корозійної стійкості [1, 2], але встановлення можливості отримати якісні зварні з'єднання нових жароміцних титанових сплавів є актуальним завданням в зв'язку з зростаючими вимогами до вузлів двигунів, які проектується [3, 4]. Жароміцні псевдо- α -сплави на основі титану вважають перспективними матеріалами в авіаційній і космічній техніці, автомобільній промисловості за рахунок збереження α -структури при підвищених температурах, що обумовлено підтриманням на максимально високому рівні температури поліморфного ($\alpha \rightarrow \beta$)-перетворення. При поліморфному ($\alpha \rightarrow \beta$)-перетворенні гексагональна щільно упакована кристалічна решітка більш жароміцного α -титану втрачає свою стійкість і переходить у кубічну об'ємноцентровану модифікацію менш жароміцного β -титану [5, 6]. Найбільшу жароміцність демонструють леговані сплави систем Ti–Si–X завдяки формуванню у литому стані каркасу зі зміцнюючих фаз, які виникають при евтектичній кристалізації [7]. Одним з напрямків підвищення жароміцності титанових сплавів є створення in-situ композитів на основі з'єднань тугоплавких силіцидів. В системі Ti–Al–Si уздовж ізоконцентра-

ції близької до 10 ат. % Si утворюється безперервний ряд евтектичних складів, в яких α -Ti виступає в ролі матриці, а силіцид Ti_5Si_3 — в ролі зміцнюючої фази [8, 9]. Одним з таких перспективних сплавів є дослідний псевдо- α -сплав Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, з якого можливо виготовлення деталей ротора турбокомпресорів ГТД, а також двигуна та систем охолодження двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), тому що вони матимуть питому вагу майже вдвічі меншу у порівнянні із традиційними матеріалами [10, 11].

Переважає більшість конструкцій з жароміцних титанових сплавів виготовляється за допомогою технологій електронно-променевого зварювання (ЕПЗ) [12, 13]. Особливостями ЕПЗ є висока якість захисту зони зварювання від контакту з атмосферними газами та виконання зварювання за один прохід, а також можливість виконання локальної термічної обробки (ЛТО) зварного з'єднання у вакуумній камері зразу після зварювання. Можливість здійснення локального підігріву і подальшої термічної обробки у вакуумній камері є суттєвою перевагою технології ЕПЗ [14, 15]. Попередній підігрів зварних з'єднань є досить ефективним технологічним прийомом, який використовують при зварюванні високоміцних сталей

С.В. Ахонін — <http://orcid.org/0000-0002-7746-2946>, В.Ю. Білоус — <http://orcid.org/0000-0002-0082-8030>,
Е.Л. Вржижевський — <http://orcid.org/0000-0001-8651-8510>, Р.В. Селін — <http://orcid.org/0000-0002-2990-1131>,
І.К. Петриченко — <http://orcid.org/0009-0008-1097-7137>, С.Л. Шваб — <http://orcid.org/0000-0002-4627-9786>

Таблиця 1. Режими електронно-променевого зварювання жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si

Режим	Струм променя, мА	Швидкість зварювання, мм/с	Температура попереднього підігріву, °С	Температура ЛТО, °С	Тривалість ЛТО, хв
1	90	7	–	–	–
2	—»—	—»—	400	–	–
3	—»—	—»—	—»—	750	10

для попередження утворення холодних тріщин [16–18].

Особливістю ЕПЗ є великі швидкості охолодження металу шва і зони термічного впливу, що зумовлює знижену міцність зварного з’єднання з жароміцних титанових сплавів в стані після зварювання. У разі виконання зварних з’єднань перспективного жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si ЕПЗ ускладнене в зв’язку з високим вмістом кремнію в кількості, яка в декілька разів перевищує розчинність кремнію в титані в металі зварного шва [19]. В результаті впливу термічного циклу зварювання в металі шва і зоні термічного впливу цього сплаву відбуваються структурні зміни, в результаті яких утворюється напружений стан і при низькій пластичності металу, легованого кремнієм, відбувається утворення холодних тріщин [20, 21].

Таким чином, необхідним є дослідження здатності до зварювання жароміцних титанових сплавів нового покоління і визначення технологічних режимів зварювання, які забезпечать оптимальну структуру металу шва та ЗТВ для досягнення комплексу високих механічних властивостей зварних з’єднань з міцністю не менше 90 % від міцності основного матеріалу.

Метою цієї роботи є дослідження впливу електронно-променевого зварювання на структуру металу шва та ЗТВ, а також механічні властивості зварних з’єднань жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si.

Матеріали і методика проведення експериментів. Жароміцний титановий сплав Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si відрізняється високою чутливістю до термічного циклу зварювання, тому необхідно вивчити вплив на можливості отримання бездефектних зварних з’єднань таких технологічних прийомів, доступних для електронно-променевого зварювання, як попередній підігрів і локальна термічна обробка у вакуумній камері.

Електронно-променеве зварювання виконували на установці УЛ-144, яка оснащена енергоблоком ЕЛА 60/60. Для проведення досліджень були використані пластини, виготовлені зі зливка жароміцного титанового сплаву системи Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, отриманого методом електронно-променевої плавки [22]. Гарячекатані пластини товщиною 10 мм з вказаного сплаву були виготовлені на реверсивному прокатному двовалковому стані 500/350 фірми «Skoda» [23]. Прокатування починали при температурі 1050 °С, температура закінчення прокатування була не нижче 800 °С. Після прокатування метал піддавали відпалу при 900 °С протягом 1 год.

Хімічний склад дослідного сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, мас. %: Ti — основа; Al — 6,4...6,8; Zr — 5,1...5,4; Sn — 1,8...2,5; Mo — 0,55...0,75; Nb — 0,5...0,6; Si — 0,74...0,76.

Виконували ЕПЗ зразків товщиною 10 мм. Збирання зразків жароміцного сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si виконували без розкриття кромок та зазору. Режими ЕПЗ жаро-

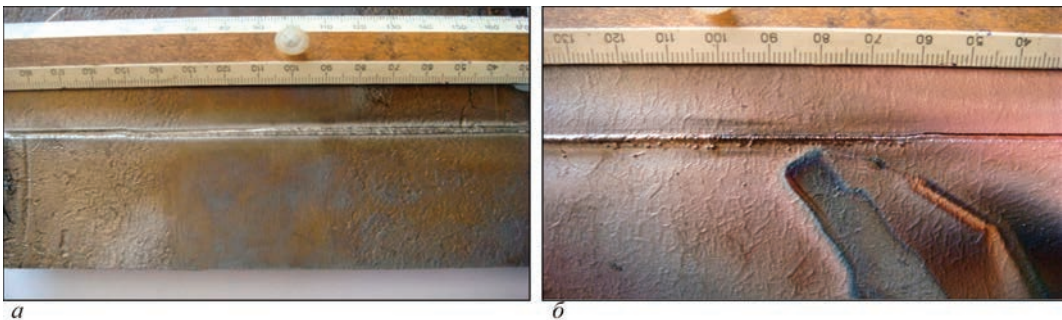


Рис. 1. Зварне з’єднання жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, виконане ЕПЗ (режим 1), в стані після зварювання: а — лицьова сторона; б — коренева сторона

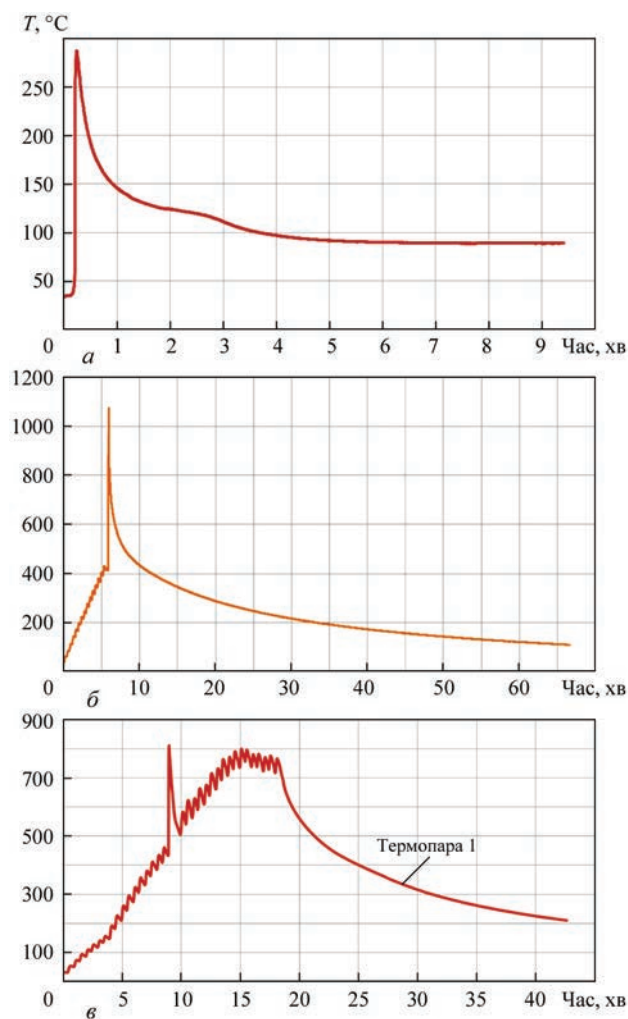


Рис. 2. Термічний цикл в ЗТВ при ЕПЗ жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$: а — без підігріву і ЛТО; б — з попереднім підігрівом до 400 °С; в — з попереднім підігрівом до 400 °С і подальшою ЛТО при 750 °С

міцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ наведено в табл. 1. На рис. 1 наведено приклад зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконане ЕПЗ без застосування попереднього підігріву та ЛТО.

Потужність електронного променя в процесі попереднього підігріву і ЛТО становила 3 кВт, що забезпечило температуру в зоні обробки до

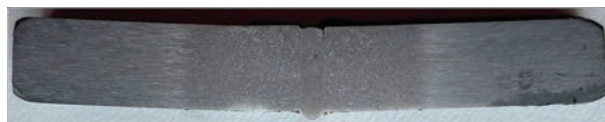


Рис. 3. Макрошліф зварного з'єднання жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ в стані після зварювання (режим 3)

750 °С. Ширина зони обробки при попереднім підігріві і ЛТО вздовж шва — 30 мм. Температуру в зоні ЛТО контролювали за допомогою термопари і фіксували багатоканальним потенціометром КСП4. На рис. 2, б наведено приклад термічного циклу при зварюванні з попереднім підігрівом до 400 °С, на рис. 2, в — записаного термічного циклу при зварюванні з попереднім підігрівом до 400 °С і ЛТО після зварювання при 750 °С.

Дослідження поперечних шліфів зварних з'єднань жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаних ЕПЗ, показало, що макроструктура основного металу, металу шва та ЗТВ більш однорідна в стані після попереднього підігріву і ЛТО (рис. 3).

Мікроструктура зварних з'єднань жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, отриманих ЕПЗ. Сплав $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ належить до групи псевдо- α -сплавів, в яких матриця сплаву утворюється α -фазою, та в залежності від конкретних умов формування мікроструктури в сплаві може формуватися деяка кількість β -фази. Дослідження вихідної структури сплаву безпосередньо після закінчення прокатки показало, що метал у стані після прокатування має дрібнозернисту структуру, утворену глобулярними (рівноосними) зернами розміром 5...15 мкм, а виділення кристалітів β -фази у відносно невеликій кількості спостерігаються по границях зерен α -фази (рис. 4).

Перед проведенням зварювання сплав був підданий вакуумному відпалу при температурі 900 °С. Аналіз мікроструктури свідчить, що відпал привів до зміни морфології структури сплаву (рис. 5, а). При охолодженні після відпалу сфор-

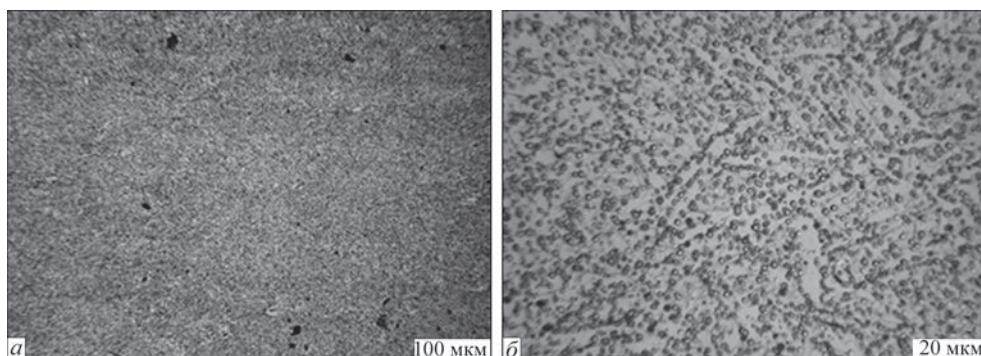


Рис. 4. Мікроструктура центральної зони гарячекатаного листа сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ після прокату

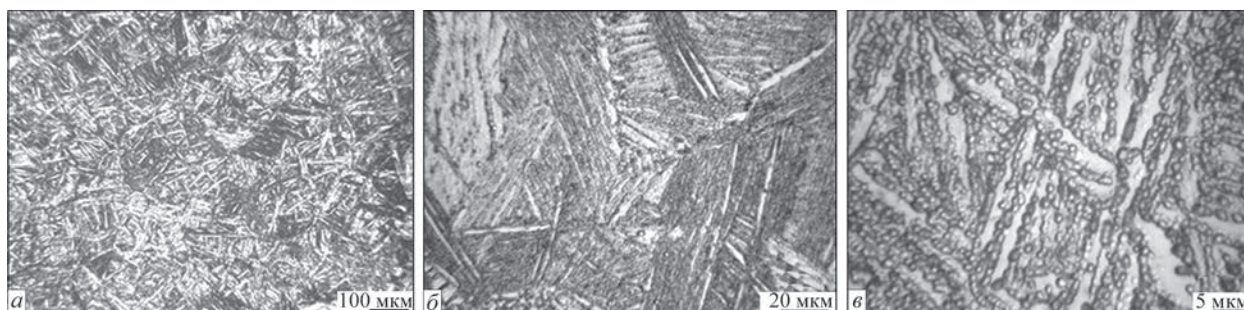


Рис. 5. Мікроструктура центральної зони гарячекатаного листа товщиною 10 мм сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ після відпалу

мувалася відманштетова структура (структура кошикового плетіння), утворена пластинами α - та β -фази. Розмір окремих пакетів відманштетової структури, оцінений по максимальній довжині пластин у пакеті становить 20...50 мкм (рис. 5, б), що свідчить про значне зростання розміру зерен матричної α -фази у процесі відпалу.

Мікроструктура металу шва зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, яке виконували ЕПЗ, показана на рис. 6. Збільшення зображення визначається по масштабній позначці на відповідному фото. Аналіз мікроструктури свідчить, що в зоні зварного шва формується типова дендритна структура литого металу (рис. 6, а). Вона є щільною і в ній не виявлено дефектів типу пористості, тріщин, неметалевих включень. Розмір гілок дендритів у перетині шліфа можна орієнтовно оцінити по різниці травимості окремих ділянок, він становить 100...500 мкм. Границі дендритних ділянок не містять виділень

надлишкових фаз і не є слабкими місцями матеріалу. Важливо, що внаслідок швидкого охолодження розплавленого металу шва при ЕПЗ у дендритних ділянках формуються досить дисперсні пакети відманштетової морфології з розміром пакетів (по розміру найбільших пластин) в діапазоні 20...50 мкм, що близько до характеристик дисперсності структури основного металу.

Зважаючи на високу швидкість охолодження до температур нижче $T_{\text{мн}}$, внутрішньозеренна структура металу шва представлена мартенситною голчастою α' -фазою (рис. 6, б), що утворюється завдяки перетворенню $\beta \rightarrow \alpha'$. Границі первинних зерен обрамлені тонкою, переривчастою α -оторочкою, товщина якої становить близько 1...2 мкм. Товщина мартенситних голок 1...2 мкм. Присутні в металі шва і дисперсні частинки силіцидів титану розміром до 1 мкм, а також переривчастий прошарок між пластинами мартенситу (рис. 6, в).

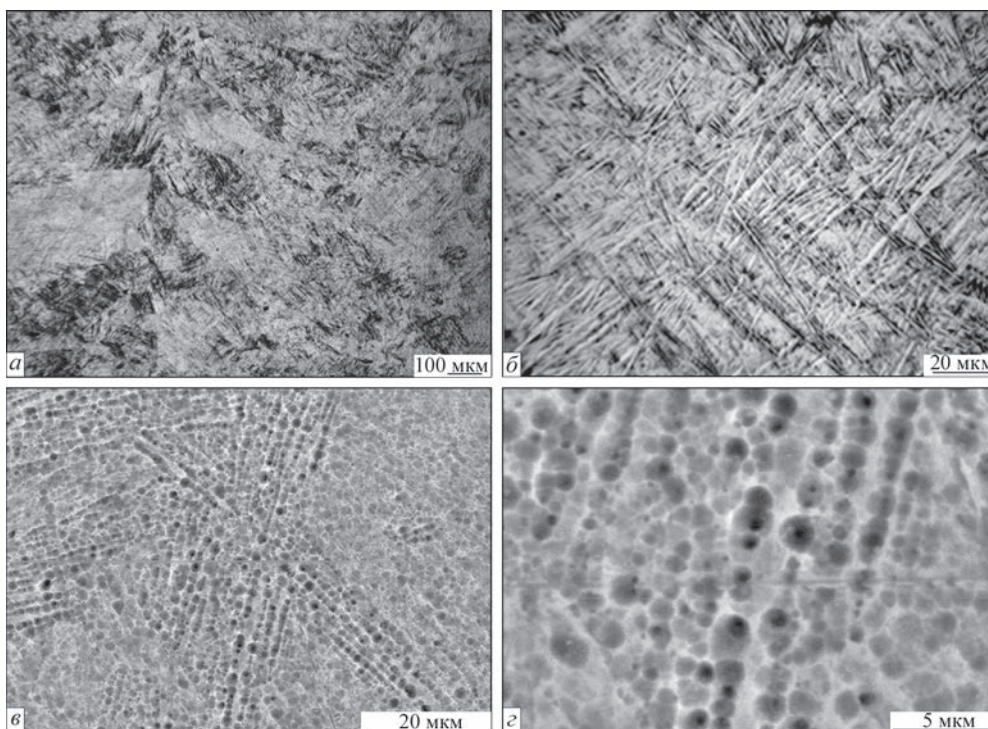


Рис. 6. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, в стані після зварювання

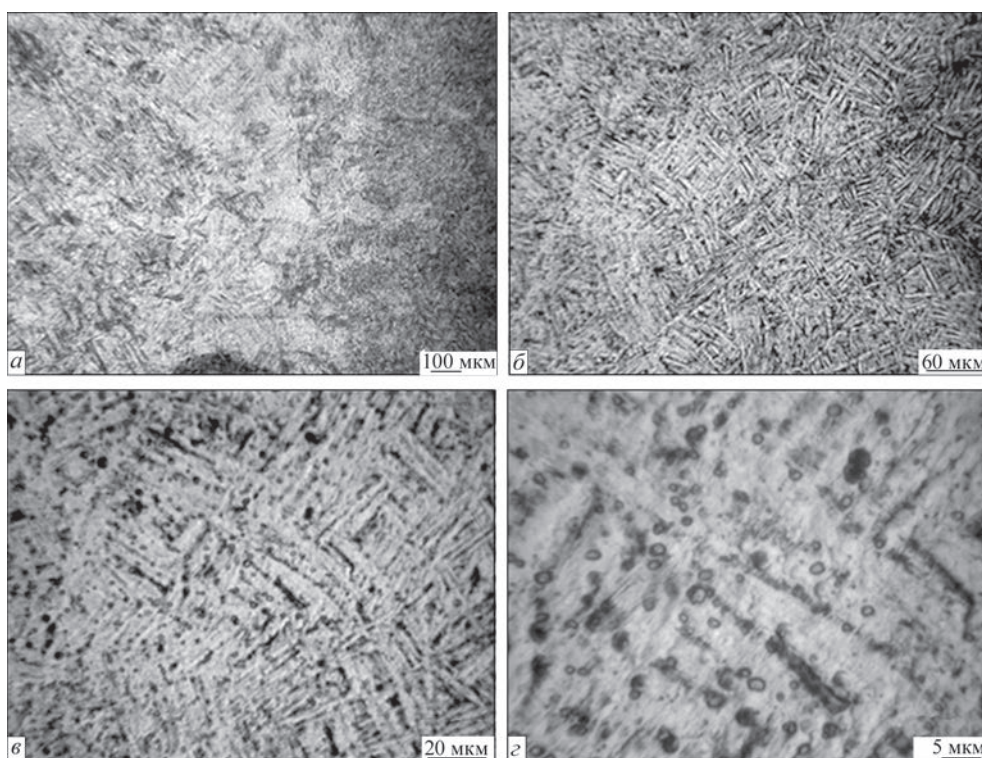


Рис. 7. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, в стані після зварювання

Аналіз мікроструктури металу ЗТВ зварного з'єднання жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, свідчить, що метал ЗТВ зберігає основні морфологічні та розмірні характеристики основного металу (рис. 7).

Очевидно, виділення β -фази у матриці α -фази, а також потенціальне формування виділень α_2 -фази (Ti_3Al) під впливом тепла зварювання та часткового розпаду метастабільної β -фази блокує зростання зерна матриці. Це припущення підтверджується також тим, що у ЗТВ спостерігається деяке зменшення кількості β -фази порівняно зі структурою основного металу. Ширина ЗТВ становить близько 500 мкм. Метал ЗТВ складається з рівноосних зерен із пластинчастою внутрішньозеренною структурою, товщина α -пластин у колоніях становить 1,5...5,0 мкм (рис. 7, б). Дисперсні частинки розміром від менше 1,0 до 1,5 мкм локалізуються в основному по межах пластин, місцями спостерігаються подовжені прошарки іншої фази між сусідніми пластинами довжиною до 3...8 мкм (рис. 7, в, г).

Встановлення розподілу мікротвердості в зварному з'єднанні жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, в стані після зварювання дозволило зробити висновок, що рівень мікротвердості в різних ділянках зварних з'єднань дуже неоднорідний (рис. 8).

Найбільші значення мікротвердості фіксуються в металі шва на рівні 3000 МПа. Найменший рівень зафіксовано в основному металі на рівні 2400 МПа, в металі ЗТВ — посередній на рівні 2500 МПа. Слід відмітити, що неоднорідний розподіл мікротвердості є причиною неоднорідності механічних властивостей зварного з'єднання.

Для забезпечення однорідності мікроструктури, однорідного розподілу мікротвердості в різних ділянках зварних з'єднань жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ було застосовано ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С.

Аналіз мікроструктури металу шва зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, яке виконували ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С, свідчить про формування в зоні зварного шва типової дендритної структури литого металу (рис. 9). Вона є щільною і в ній не виявлено дефектів типу пористості, тріщин, неметалевих включень. Метал шва складається з рівноосних і витягнутих у напрямку тепловідведення первинних β -зерен. Рівноосні зерна локалізуються переважно вздовж осі шва.

Уздовж меж первинних зерен розташована α -оторочка, товщина якої складає 1,5...7,0 мкм (рис. 9, а). Розмір гілок дендритів у перетині шліфу можна орієнтовно оцінити по виділенню прошарків α -фази на границях дендритних ділянок. Він становить 200...300 мкм. Виділення таких

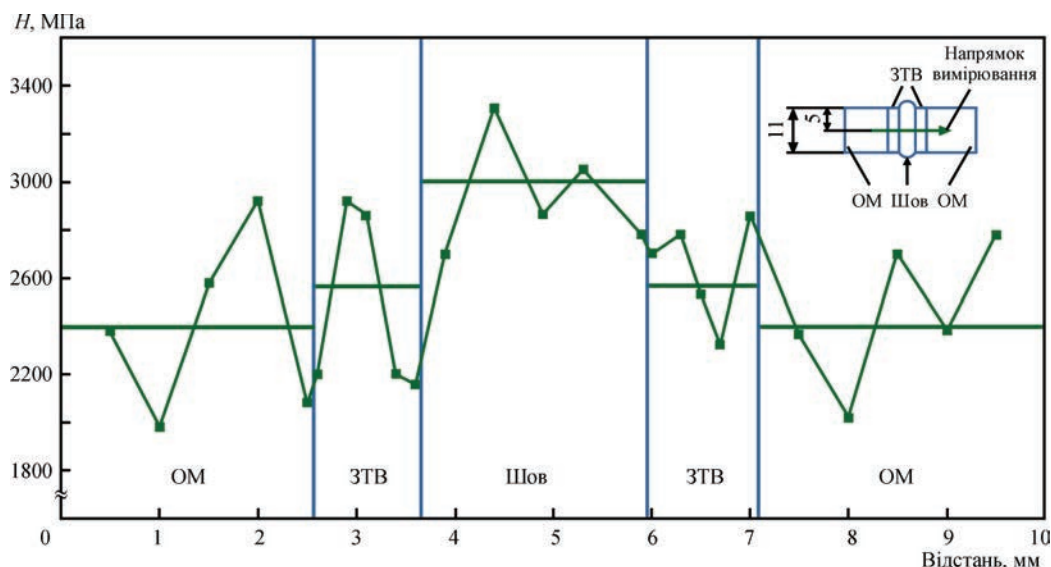


Рис. 8. Розподіл мікротвердості (H) в зварному з'єднанні жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, в стані після зварювання

прошарків знижує однорідність структури і потенційно може полегшувати розповсюдження тріщин при руйнуванні. Внутрішньозеренна структура складається з мартенситної α -фази, що утворює, в основному, колонії невеликих розмірів, ширина колоній 5...20 мкм (рис. 9, б). Товщина пластин від 1 до 2 мкм. Між пластинами α -фази спостерігаються ланцюжки дисперсних частинок.

Як і у випадку зварювання без підігріву, внаслідок прискореного охолодження розплавленого металу шва у дендритних ділянках формуються досить дисперсні пакети відманштетової морфології. Але у даному випадку формуються більш огрублені пакети з розміром (по розміру найбільших пластин) в діапазоні 50...100 мкм, що більше, ніж при зварюванні без підігріву та більше, ніж в структурі основного металу. В поєднанні з формуванням прошарків α -фази на границях дендритних ділянок і на границях окремих пакетів відманштету це потенційно може полегшити зародження та розповсюдження тріщин при руйнуванні.

Аналіз мікроструктури металу зони термічного впливу зварного з'єднання жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, яке виконували ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С, свідчить, що в ЗТВ при зварюванні з підігрівом спостерігається огрублення структури у порівнянні зі структурою основного металу (рис. 10). Метал ЗТВ складається з рівноосних первинних зерен розміром 50...300 мкм (рис. 10, б, в), обрамлених α -оторочкою, товщина якої становить 1...7 мкм. Внутрішньозеренна структура складається з пластинчастої α -фази, що утворює невеликі колонії розміром до 20 мкм (рис. 10, в, г). Товщина пластин складає 1,5...5,0 мкм. У проміжках між пластинами спостерігаються поодинокі дисперсні частинки, їх скупчення (рис. 10, г).

Аналогічні фазові виділення спостерігалися і в інших ділянках зварного з'єднання цього сплаву, а також у зварному з'єднанні, виконаному ЕПЗ без підігріву. Можна відзначити, що структури зварних з'єднань, виконаних ЕПЗ без попереднього пі-

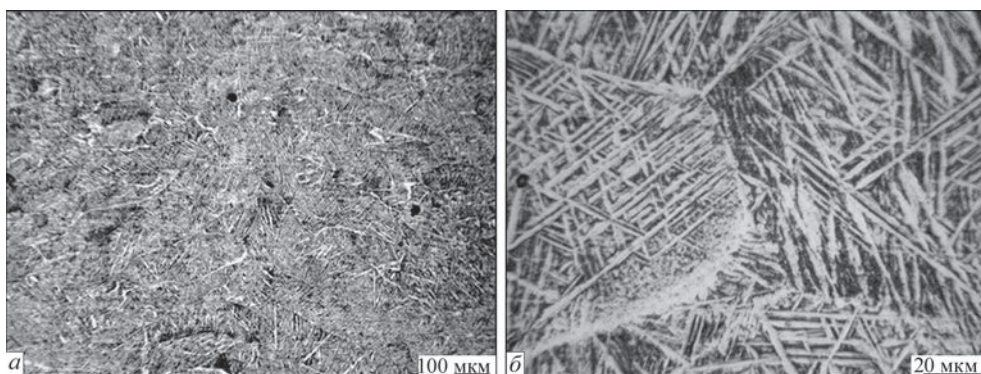


Рис. 9. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С, в стані після зварювання

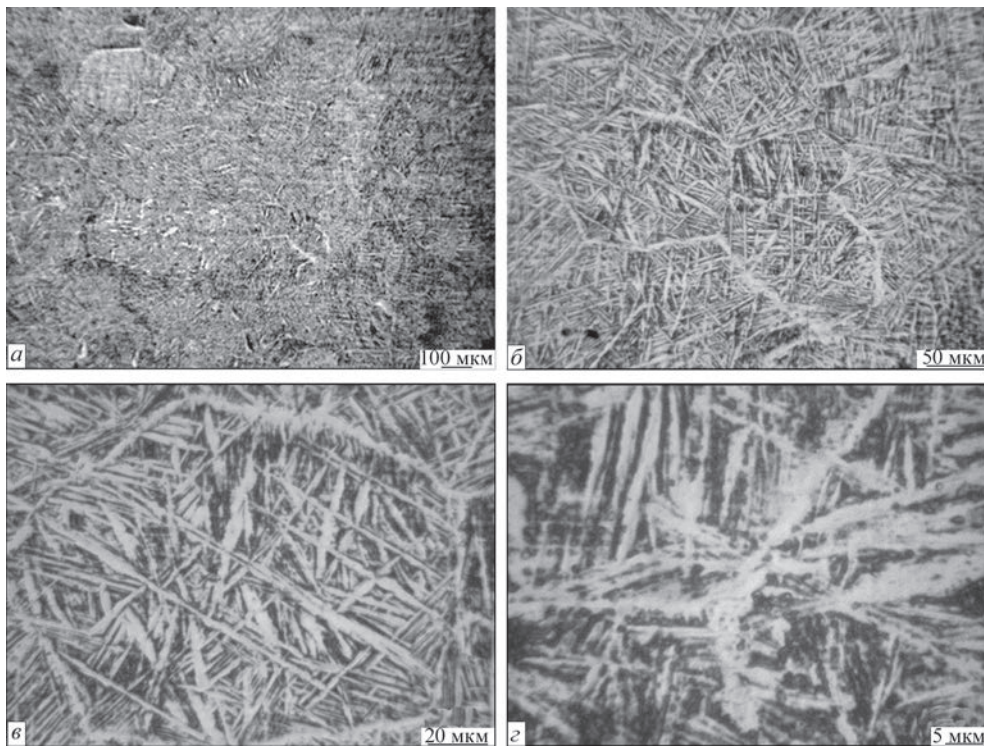


Рис. 10. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання жароміцного сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si, виконаного ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С, в стані після зварювання

дігріву та з попереднім підігрівом, у відповідних ділянках є ідентичними.

Таким чином, при збереженні основних морфологічних характеристик основного металу (структура кошикового плетіння), розмір пакетів відмаштету дещо більше і спостерігається формування прошарків α -фази на границях пакетів. Додаткове введення теплової енергії в зону зварювання за рахунок підігріву при ЕПЗ сприяє підвищенню температури у зоні зварювання й сповільненню охолодження після закінчення процесу зварювання,

що приводить до значного огрублення структури шва і протікання процесів росту зерна у ЗТВ.

Встановлення розподілу мікротвердості в зварному з'єднанні жароміцного титанового сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si, виконаного ЕПЗ в стані після зварювання з попереднім підігрівом до 400 °С, дозволило зробити висновок, що рівень мікротвердості в різних ділянках зварних з'єднань також дуже неоднорідний (рис. 11). Найбільші значення мікротвердості фіксуються в металі шва на рівні 3000 МПа. Найменший

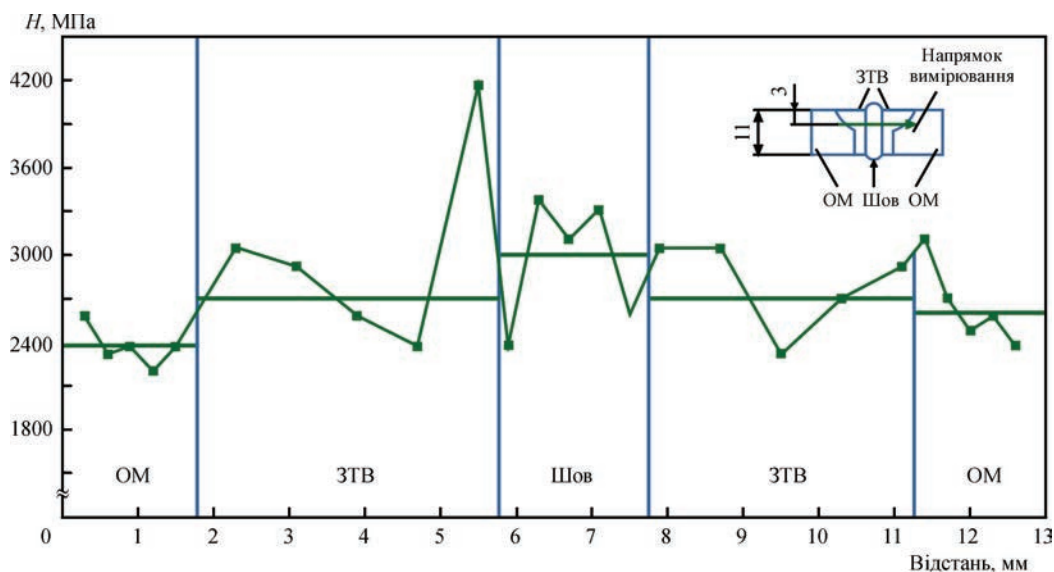


Рис. 11. Розподіл мікротвердості (H) в зварному з'єднанні жароміцного сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si, виконаного ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400 °С, в стані після зварювання

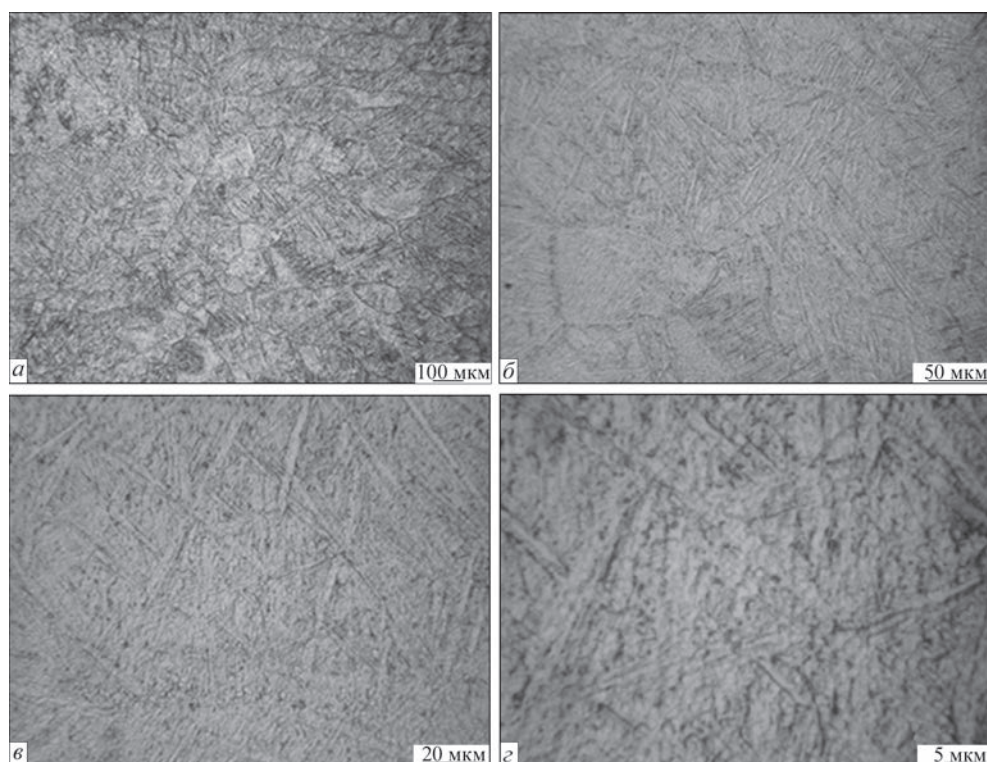


Рис. 12. Мікроструктура металу шва зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ з ЛТО 750°C

рівень зафіксовано в основному металі на рівні 2400 МПа .

Для забезпечення однорідного розподілу мікротвердості, однорідності мікроструктури в різних ділянках зварних з'єднань жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ було застосовано ЕПЗ з попереднім підігрівом до 400°C та ЛТО при 750°C протягом 10 хв (режим 3 див. табл. 1).

Аналіз мікроструктури отриманих зварних з'єднань (рис. 12) свідчить, що в зоні зварного шва формується типова дендритна структура литого металу. Вона є щільною і в ній не виявлено дефектів типу пористості, тріщин, неметалевих включень. Розмір гілок дендритів у перетині шліфу становить $100\ldots 500\text{ мкм}$. Границі дендритних ділянок не містять виділень надлишкових фаз і не є слабкими місцями матеріалу. Важливо, що внаслідок швидкого охолодження розплавленого металу шва у дендритних ділянках формуються досить дисперсні пакети відманштетової морфології з розміром пакетів (по розміру найбільших пластин) в діапазоні $20\ldots 50\text{ мкм}$, що близько до характеристик дисперсності структури основного металу.

У металі шва утворюються менші первинні β -зерна розміром до $100\ldots 150\text{ мкм}$ (рис. 12, а), ніж в разі простого ЕПЗ розміром $300\ldots 400\text{ мкм}$. Крім рівноосних первинних зерен, локалізованих поблизу осі, в металі шва присутні і нерівноосні, витягнуті в напрямку тепловідведення,

зерна (рис. 12, б). Внутрішньозеренна структура металу шва пластинчастого типу (рис. 12, в), ширина пластин становить $1\ldots 2\text{ мкм}$. Дисперсні частинки розміром 1 мкм і менше розташовуються як вздовж меж пластин, так і в проміжках між ними (рис. 12, г). Очевидно, дисперсні частинки є силіцидами титану (Ti_5Si_3), які утворюються в сплаві, що зварюється, через підвищений вміст у ньому кремнію, що перевищує його розчинність в α -титані.

Структура металу ЗТВ зразків з різною термічною обробкою показана на рис. 13. Аналіз мікроструктури свідчить, що ЗТВ зберігає основні морфологічні та розмірні характеристики основного металу (рис. 13, а).

Відмінностей в структурі після різних режимів термічної обробки не спостерігається. В структурі ЗТВ вбачається більш чітке окреслення пластин α -фази за рахунок виділення по границям пластин виділень β -фази і, можливо, формування часток інтерметалідів (рис. 13, в). Дисперсні частинки розміром 1 мкм і менше розташовуються як в зоні сплавлення поблизу ЗТВ вздовж меж пластин, так і в проміжках між пластинами (рис. 13, г). Розмір зерен у металі ЗТВ становить $200\ldots 500\text{ мкм}$.

Хоча проведення різних режимів термічної обробки і не привело до формування суттєвих змін у мікроструктурі зварного з'єднання, різниця у інтенсивності травлення структур та у кількості β -фази на границях пластин α -фази дозволяє при-

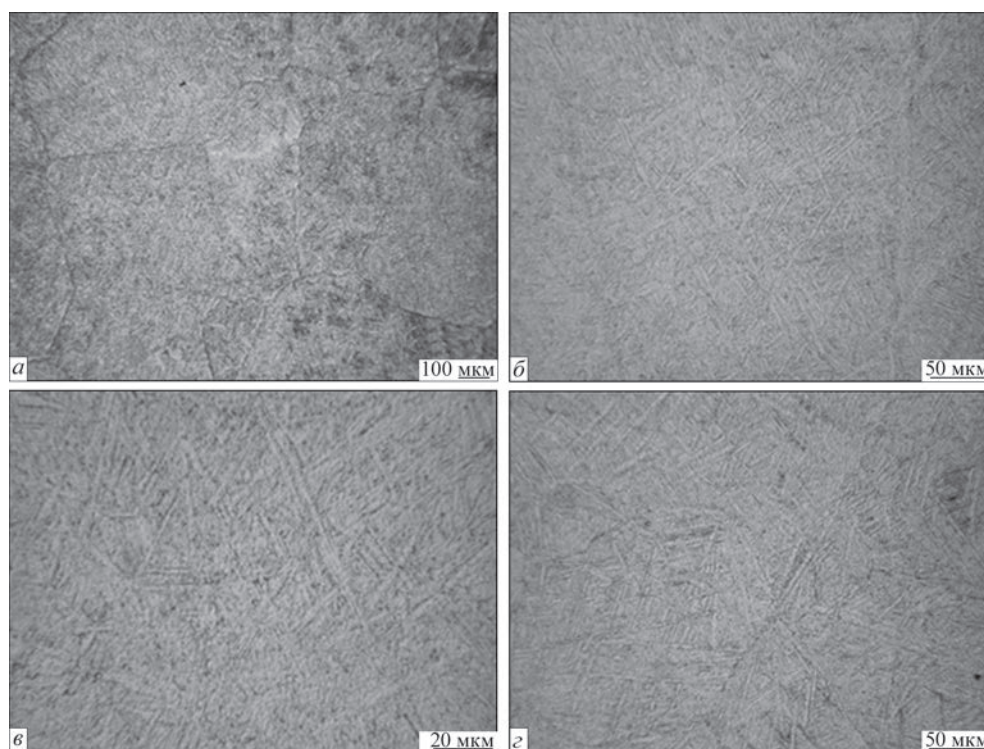


Рис. 13. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ з ЛТО $750\text{ }^{\circ}\text{C}$

пустити, що під дією термічного впливу могли змінитися механічні властивості з'єднань внаслідок релаксації механічних напружень та за рахунок формування надлишкових фаз.

Таким чином, технологія електронно-променевого зварювання жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ з ЛТО дозволяє отримати щільне з'єднання без пористості, тріщин та неметалевих включень. При ЕПЗ без підігріву формується відносно дрібнозерниста структура зварного шва і відсутнє огрублення мікроструктури ЗТВ.

Обговорення результатів. Слід відзначити, що при ЕПЗ з попереднім підігрівом до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається значне огрублення структури зварного шва і зростання розміру зерна у ЗТВ. Тому застосування лише підігріву для ЕПЗ жароміцного сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$ недоцільно. Це можливо пояснити небажаним інтервалом швидкостей охолодження при ЕПЗ з одним лише попереднім підігрівом. Так, швидкість охолодження в ЗТВ при $700\text{...}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при ЕПЗ без попереднього підігріву та ЛТО становить $88\text{...}131\text{ }^{\circ}\text{C}$, швидкість охолодження в ЗТВ при ЕПЗ з попереднім підігрівом — $30\text{...}50\text{ }^{\circ}\text{C/c}$, швидкість охолодження при ЕПЗ з попереднім підігрівом 400 та ЛТО $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $8,3\text{...}8,8\text{ }^{\circ}\text{C/c}$.

Встановлення розподілу мікротвердості в зварному з'єднанні жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, вико-

наного ЕПЗ з ЛТО, дозволило зробити висновок, що розподіл мікротвердості в різних ділянках зварного з'єднання все ще неоднорідний (рис. 14, а). Слід відзначити, що запропонована ЛТО розширила зону термічного впливу зварного з'єднання. Ширина ділянки основного металу, в якому відбулося підвищення значень мікротвердості до 3000 МПа , розширилася до ширини зони ЛТО, в даному разі до 30 мм . Для отримання повністю однорідного металу шва, ЗТВ та основного металу необхідно застосування пічного відпалу. Так вакуумний відпал зварних з'єднань при температурі $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ інтенсифікував перебіг дифузійних процесів, в результаті яких відбувся перерозподіл легуючих елементів в структурі зварних з'єднань. Розподіл мікротвердості в зварному з'єднанні жароміцного титанового сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаного ЕПЗ, в стані після відпалу показав, що рівень мікротвердості в різних ділянках зварних з'єднань однорідний і знаходиться на рівні основного металу — $2100\text{...}2300\text{ МПа}$ (рис. 14, б).

Встановлення механічних властивостей зварних з'єднань жароміцного титанового псевдо- α -сплаву $\text{Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si}$, виконаних ЕПЗ, дозволили зробити висновок, що найнижчі значення міцності в стані після зварювання мають з'єднання, виконані ЕПЗ з попереднім підігрівом $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ та складають 910 МПа (табл. 2) або $88\text{ \%}$ від міцності ОМ після відпалу. Найбіль-

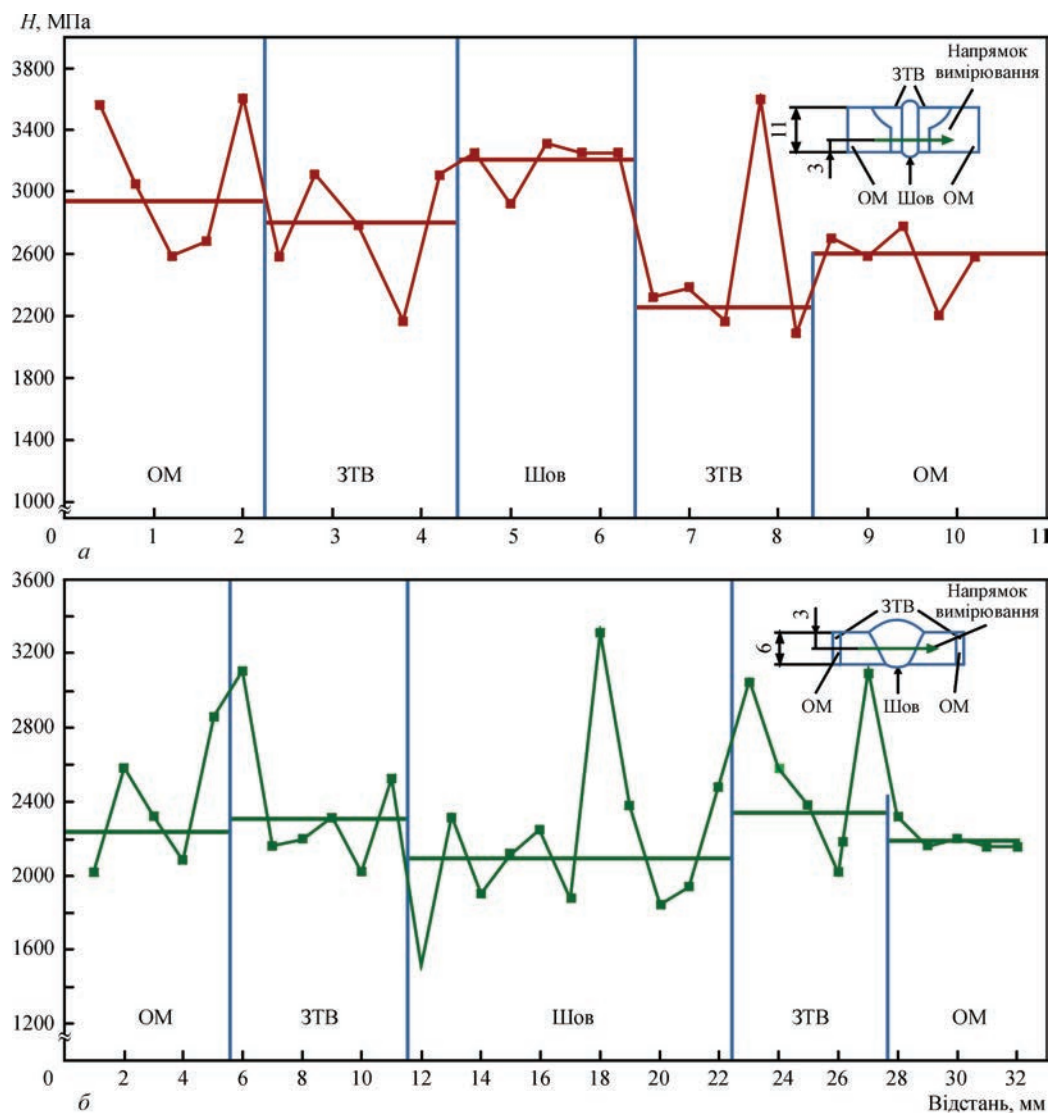


Рис. 14. Розподіл мікротвердості в зварному з’єднанні жароміцного титанового сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, виконаному ЕПЗ в стані після ЛТО 750 °С протягом 10 хв (а), після відпалу 850 °С — 1 год (б)

ші значення міцності мають зварні з’єднання ЕПЗ, виконані з ЛТО при 750 °С (режим 3, див. табл. 1) та складають 1041 МПа, що знаходиться на рівні міцності ОМ. Зварні з’єднання, виконані простим ЕПЗ без застосування додаткових технологічних заходів, мають посередні значення показника міцності на рівні 996 МПа або 97 % від міцності ОМ.

Основною відмінністю зварних з’єднань жароміцного титанового псевдо-α-сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si є те, що за-

стосування одного лише попереднього підігріву призводить до огрублення мікроструктури зварних з’єднань і погіршенню їх механічних властивостей. Тоді як для псевдо-β-сплавів ЕПЗ у поєднанні з попереднім підігрівом дозволяє отримати більш дрібнодисперсну мікроструктуру зварних з’єднань, підвищити міцність зварних з’єднань та забезпечити рівномірність зварних з’єднань основному металу [24].

Таблиця 2. Механічні властивості зварних з’єднань жароміцного титанового псевдо-α-сплаву Ti–6,5Al–5,3Zr–2,2Sn–0,6Mo–0,5Nb–0,75Si, виконаних ЕПЗ в стані після зварювання

Режим	$T_{\text{підгр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ЛТО}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{02}, \text{МПа}$	$\delta_s, \%$	$KCV, \text{Дж/см}^2$
Основний метал після відпалу	—	—	1027	996	2,7	13,9
ЕПЗ, режим 1	—	—	996	901	—	12,3
ЕПЗ з попереднім підігрівом, режим 2	400	—	910	840	—	17,9
ЕПЗ з ЛТО, режим 3	—»—	750	1041	1012	—	17,4

Таким чином, застосування ЕПЗ в поєднанні з ЛТО для виконання зварних з'єднань жароміцного титанового псевдо- α -сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si дозволяє отримати зварні з'єднання рівноміцні основному металу, а для забезпечення однорідної структури у всіх зонах зварного з'єднання, включаючи ЗТВ, необхідно застосування додаткового пічного відпалу.

Висновки

1. Дослідженнями структури зварних з'єднань титанового жароміцного сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si встановлено, що застосування ЕПЗ з ЛТО при 750 °C призводить до зменшення розміру пакетів відманштетової морфології з 50...100 до 20...50 мкм та збільшення міцності зварних з'єднань з 996 до 1041 МПа.

2. ЕПЗ жароміцного сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si з застосуванням одного лише попереднього підігріву призводить до значного огрублення структури шва і до протікання процесів росту зерна у ЗТВ, в металі формуються збільшені пакети відманштетової морфології розміром 50...100 мкм, що більше, ніж в структурі основного металу, та погіршенню механічних властивостей зварних з'єднань.

3. Встановлення механічних властивостей зварних з'єднань жароміцного титанового псевдо- α -сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si, виконаних ЕПЗ з додатковими технологічними заходами, такими як попередній підігрів і локальна термічна обробка, дозволили зробити висновок, що найбільші значення міцності мають зварні з'єднання ЕПЗ, виконані з ЛТО при 750 °C, та складають 1041 МПа, що знаходиться на рівні міцності основного металу.

4. Запропонований технологічний процес ЕПЗ з ЛТО жароміцного титанового псевдо- α -сплаву Ti-6,5Al-5,3Zr-2,2Sn-0,6Mo-0,5Nb-0,75Si, який передбачає попередній підігрів зварних з'єднань до температури 400 °C і ЛТО при 750 °C, що забезпечує формування в зварних з'єднаннях дрібнодисперсної мікроструктури з високою однорідністю та забезпечує значення міцності зварних з'єднань в стані після зварювання на рівні 1041 МПа, що знаходиться на рівні міцності основного металу.

Список літератури/References

- (2003) *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications*. Ed. by Leyens and M. Peters. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA.
- Ertuan Zhao, Shichen Sun, Yu Zhang (2021) Recent advances in silicon containing high temperature titanium alloys. *J. of*

Materials Research and Technology, **14**, September–October, 3029–3042.

- Firstov, S., Kulak, L., Miracle, D. et al. (2001) *Proc. of 8th Annual Inter. Conf. on Composites Engineering ICCE/8*, Aug. 5–11, Tenerife, Canary Islands, Spain. Ed. by D. Hui, 245–246.
- Saha, R.L., Nandy, T.K., Misra, R.D.K. (1991) Microstructural changes induced by ternary additions in a hypo-eutectic titanium-silicon alloy. *J. of Materials Sci.*, **26**, 2637–2644.
- Firstov, S.O., Kulak, L.D., Kuzmenko, M.M., Shevchenko, O.M. (2018) Alloys of Ti–Al–Zr–Si system for high temperature operation. *Fiz.-Khimich. Mekhanika Materialiv*, **54**(6), 30–35 [in Ukrainian].
- Shichen Sun, Hongze Fang, Yili Li et al. (2023) Formation mechanism and effect on the mechanical properties of TiSi phase for Ti–5Al–5Mo–5Cr–3Nb–2Zr alloyed by silicon. *J. of Alloys and Compounds*, **938**(25), 168510.
- Hong Feng, Shuzhi Zhang, Fan Peng et al. (2023) Enhanced mechanical properties of a near- α titanium alloy by tailoring the silicide precipitation behavior through severe plastic deformation. *Materials Sci. and Eng.*, **880**(26), 145356.
- Wu, T., Beaven, P., Wagner, R. (1990) The Ti_3 (Al, Si) + Ti_5 (Si, Al)₃ eutectic reaction in the Ti–Al–Si System. *Scripta Metallurgica*, **24**, 207–212.
- Bulanova, M., Tretyachenko, L., Golovkova, M. (1997) Phase equilibria in the Ti-rich corner of the Ti–SiAl system. *Zeitschrift Metallkunde*, **88**, 257–265.
- Mazur, V.I., Taran, Y.N., Kapustnikova, S.V. et al. (1994) *Titanium matrix composites*. US Pat. No. 5366570, Nov. 22.
- Hayat, M.D., Singh, H., He, Z., Cao, P. (2019) Titanium metal matrix composites: An overview. *Pt A. Composites*, 121418–121438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.composite-sa.2019.04.005>
- Akhonin, S.V., Vrzhezhevsky, E.L., Belous, V.Yu., Petrichenko, I.K. (2017) Influence of preheating parameters and local heat treatment on structure and properties of dispersion-strengthened joints of silicon-containing titanium alloys made by electron beam welding. *The Paton Welding J.*, **7**, 43–47. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2017.07.09>
- Li, Y., Wang, H., Han, K. et al. (2017) Microstructure of Ti–45Al–8.5Nb–0.2W–0.03Y electron beam welding joints. *J. of Materials Proc. Technology*, **250**, 401–409.
- Kurashkin, S.O., Tynchenko, V.S., Seregin, Y.N. et al. (2020) The model of energy distribution during electron beam input in welding process. *J. of Physics: Conf. Series*, **1679**(4), 042036. IOP Publishing.
- Seregin, Y.N., Murygin, A.V., Laptinok, V.D., Tynchenko, V.S. (2018) Modeling of electron beam distribution in electron beam welding. *IOP Conf. Series: Materials Sci. and Eng.*, **450**(3), 032036. IOP Publishing.
- Liu, P., Zhang, G.M., Zhai, T., Feng, K.Y. (2017) Effect of treatment in weld surface on fatigue and fracture behavior of titanium alloys welded joints by vacuum electron beam welding. *Vacuum*, **141**, 176–180.
- Schmidt, P. (2019) Vorteile und Besonderheiten: Elektronen Strahlschweißen von Titanbauteilen. *Der Praktiker*, **4**, 158–162.
- Zhao, X., Lu, X., Wang, K., He, F. (2022) Investigation on the microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V titanium alloy electron beam welding joint. In: *Proc. of the Institution of Mechanical Eng., Pt C. J. of Mechanical Eng. Sci.*, **236**(6), 2957–2966.
- Hansen, M., Kessler, H.D., McPherson, D.J. (1952) *Transact. Amer. Soc. Met.*, **44**, 518.
- Akhonin, S., Hryhorenko, G., Berdnikova, O. et al. (2019) Fine structure of heat-resistant titanium alloys welded joints. In: *Proc. of 9th Inter. Conf. on Nanomaterials: Applications &*

- Properties (NAP-2019). September 15–20, Odessa, Ukraine.* Pt 1., Sumy, Sumy State University, 1–5.
21. Pederson, R., Niklasson, F., Skystedt, F., Warren, R. (2012) Microstructure and mechanical properties of friction- and electron-beam welded Ti–6Al–4V and Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo. *Materials Sci. and Eng., A*, **552**, 555–565.
 22. Akhonin, S.V., Berezos, V.O., Pikulin, O.M. et al. (2022) Producing high-temperature titanium alloys of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system by electron beam melting. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 3–9. DOI: <http://doi.org/10.37434/sem2022.02.01>
 23. Akhonin, S.V., Severin, A.Yu., Pikulin, O.M. et al. (2022) Structure and mechanical properties of high-temperature titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system after deformation treatment. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 43–48. DOI: <http://doi.org/10.37434/sem2022.04.07>
 24. Akhonin, S.V., Belous, V.Yu., Selin, R.V. et al. (2018) Electron beam welding and heat treatment of welded joints of high-strength pseudo- β titanium alloy VT19. *The Paton Welding J.*, **7**, 10–14. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/tpwj2018.07.02>

STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF HEAT-RESISTANT TITANIUM ALLOY OF THE SYSTEM Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si PRODUCED BY EBW

S.V. Akhonin¹, V.Yu. Bilous¹, E.L. Vrzhyzhevskiy¹, R.V. Selin¹, I.K. Petrychenko¹, S.L. Schvab¹, S.L. Antonyuk²

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

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

²SC «O.K. Antonov ANTK». 1 Mriya Str., 03062, Kyiv, Ukraine. E-mail: info@antonov.com

Heat-resistant titanium-based pseudo- α -alloys have become widely applied in many sectors of modern industry, which is due to a high level of their specific mechanical properties at higher temperatures. Application of electron beam welding technology is the most rational when manufacturing parts and components from heat-resistant titanium alloys. Its special feature are high rates of cooling of the weld metal and HAZ, which complicates welding of heat-resistant titanium alloy Ti–6.5Al–5.3Zr–2.2Sn–0.6Mo–0.5Nb–0.75Si, where the high silicon content ensures lower plastic characteristics at room temperature. The influence of electron beam welding on the weld metal and HAZ structure, and on the mechanical properties of the heat-resistant titanium alloy Ti–6.5Al–5.3Zr–2.2Sn–0.6Mo–0.5Nb–0.75Si was studied. It was found that application of electron beam welding with local heat treatment at 750 °C leads to reduction of the size of packs with Widmanstatten morphology from 50...100 to 20...50 μm and increase of welded joint strength from 996 to 1041 MPa, which corresponds to base metal strength. 24 Ref., 2 Tabl., 14 Fig.

Keywords: heat-resistant titanium alloy, microstructure, mechanical properties, electron beam welding, local heat treatment

Отримано 11.10.2024

Отримано у переглянутому вигляді 25.11.2024

Прийнято 12.12.2024

НОВА КНИГА



Ахонін С.В., Білоус В.Ю., Селін Р.В. **Аргондугове та електронно-променеве зварювання економнолегованих титанових сплавів.** — Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2024. — 136 с. ISBN 978-617-7785-64-3. Формат 145×200 мм, м'яка обкладинка.

Монографія присвячена детальному дослідженню процесів формування зварних з'єднань економнолегованих титанових сплавів методами аргондугового та електронно-променевого зварювання. Особлива увага приділена аналізу мікроструктури та механічних властивостей зварних швів, а також фазовому складу матеріалу після різних видів зварювання. Розглянуто вплив термічної обробки на характеристики з'єднань та їхню поведінку в експлуатаційних умовах. Дослідження мікроструктури проводились із використанням сучасних методів мікроскопії, що дозволило виявити особливості розподілу фаз та вплив параметрів зварювання на розмір зерен, морфологію та дефекти в зварних швах. Механічні випробування показали, як різні режими зварювання та термічна обробка впливають на міцність, твердість і пластичність з'єднань, що є критично важливим для оцінки їх надійності в різних умовах експлуатації. У монографії детально розглянуто фазовий склад матеріалів і трансформації фаз під час зварювання, а також вплив охолодження на фазові перетворення. Окремо виділено розділи, що стосуються термічної обробки після зварювання, які демонструють способи оптимізації властивостей з'єднань і зниження ймовірності утворення тріщин та інших дефектів. Монографія є корисною для науковців, інженерів і практиків, що працюють у сфері зварювання титанових сплавів і прагнуть покращити розуміння процесів, які впливають на якість зварних з'єднань.

Для наукових та інженерно-технічних працівників, а також студентів металургійних спеціальностей.

Бібліогр. 96, табл. 32, рис. 103.

Книгу можна замовити в редакції журналу

МОДИФІКУВАННЯ ТА МІКРОЛЕГУВАННЯ МЕТАЛУ ШВІВ ВИСОКОМІЦНИХ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗВАРЮВАННЯ ПЛАВЛЕННЯМ (Огляд)

М.П. Ремінний¹, В.А. Костін², В.В. Жуков²

¹Київський академічний університет. 03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36. E-mail: info@kau.org.ua

²ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: valerykkos@gmail.com

У статті розглядаються різні аспекти модифікування металу швів високоміцних низьколегованих сталей дисперсними частинками різних сполук. Висвітлюється сутність і взаємозв'язок процесів в контексті поліпшення механічних властивостей металу швів. Були проаналізовані методи та технології модифікації структури високоміцних низьколегованих сталей та їх зварних з'єднань. Розглядається використання різноманітних технологій та методів введення модифікаторів у рідку зварювальну ванну, визначаючи їх ефективність та вплив на якість кінцевого продукту. Проаналізовано вплив різних типів модифікаторів на формування структури, особливості кінетики фазових перетворень, структурну і хімічну ліквіацію та механічні властивості отриманих зварних з'єднань. Особлива увага приділяється аспектам наномодифікування металів швів, визначаючи його переваги та недоліки. Бібліогр. 37, рис. 7.

Ключові слова: високоміцні низьколеговані сталі, модифікування, мікролегування, мікроструктура, механічні властивості, автоматичне зварювання, метал шва, ліквіація, наночастинки

Вступ. Зварювання в сучасній індустрії є неодмінною частиною виробничих процесів, що створює невід'ємний елемент будівництва та виробництва. Здатність створювати з'єднання, які забезпечують міцність та стійкість, робить зварювання критичним етапом виробничого циклу. Однак з технічним розвитком та розширенням вимог щодо якості, зростає необхідність вдосконалення технік та матеріалів, які використовуються у зварювальному процесі.

Зокрема, зварювання високоміцних низьколегованих (ВМНЛ) сталей, які містять незначний вміст легуючих елементів, постає перед викликом у забезпеченні не тільки міцності, але й в'язкості структури металу шва.

Управлінню формуванням первинної мікроструктури металу шва в літературі приділено велику увагу. Основними факторами, завдяки яким можна збільшити рівень міцності і в'язкості металу шва, є подрібнення зерен [1], легування та мікролегування твердого розчину [2], а також формування неметалевих включень певного розміру, складу і морфології (в тому числі шляхом введення в зварювальну ванну дисперсних важкоплавких частинок) [3]. Серед цих методів використання методу модифікування металу шва частинками другої фази стає невід'ємним елементом для досягнення оптимальних результатів.

Під терміном мікролегування слід розуміти метод впливу на структуру й властивості металу (сплаву) тільки за рахунок введення в його склад малих добавок ($\leq 0,1\%$) елементів або їх з'єднань,

які значно впливають на процеси, що протікають у твердій фазі.

Під терміном модифікування слід розуміти сукупність будь-яких хімічних, фізичних чи комплексних процесів, що впливають на кінцеву структуру й властивості металу (сплаву). Це процес активного регулювання первинної кристалізації та/або зміни ступеня дисперсності фаз, що кристалізуються. Модифікування металів можна проводити введенням в розплав добавок-модифікаторів або активним впливом на розплав різних фізичних (механічних) методів.

Під терміном наномодифікування слід розуміти введення наночастинок або наноматеріалів розміром менше 100 нм у рідку зварювальну ванну з метою впливу на формування мікроструктури металу шва для підвищення його властивостей.

Дисперсне зміцнення, у якому використовуються частинки другої фази, як механізм перешкоджання зростанню зерна, так само як механізм подрібнення мікроструктурних складових, особливо важливий для зварювальних сталей. Подрібнення структури більшості сталей і сплавів сприятливо позначається на всьому комплексі їх механічних властивостей [4].

Існує велика кількість матеріалів і способів реалізації модифікування у сучасних технологічних процесах. Одним з них є введення у рідкий розплав тугоплавких, екзогенних включень (інокуляція). Зазвичай розглядають два основних механізми впливу екзогенних включень на кристалізацію розплаву [5]. Відповідно до першого, частинки

М.П. Ремінний — <https://orcid.org/0009-0004-1786-2560>, В.А. Костін — <https://orcid.org/0000-0002-2677-4667>,

В.В. Жуков — <https://orcid.org/0000-0002-3358-8491>

служать самостійними центрами кристалізації, здійснюючи пряме гетерогенне зародкоутворення, або утворюють такі у результаті взаємодії з розплавом. За другим механізмом частинки блокують зростання кристалітів або елементів структури, що виникають у процесі охолодження.

В результаті модифікування подрібнюються зерна або структурні складові. У ряді випадків можливе пряме сполучення обох процесів, яке призводить до трансформації фаз з голкоподібною або пластинчастою структурою на більш рівноважну глобулярну, що підвищує міцність, пластичність, в'язкість металу, запобігає виникненню концентрацій внутрішніх напружень і розвитку тріщин.

В останні роки для підвищення якості литого металу великий інтерес викликає застосування спеціально підготовлених нанопорошкових інокуляторів або модифікаторів — нанопорошків з розмірами частинок <100 нм з тугоплавких сполук (оксидів, нітридів, карбідів, боридів та ін.) [6, 7]. При введенні у розплав вони розподіляються по об'єму рідкого металу і слугують ефективними центрами кристалізації.

Широкі перспективи використання дисперсних порошків для модифікуючого впливу на розплав в металургії дозволяють по-новому поглянути на можливості управління процесом кристалізації зварювальної ванни при дугових процесах зварювання плавленням [8, 9].

Модифікування широко використовується у виробництві матеріалів для будівництва, транспорту, машинобудування та інших галузей промисловості, внаслідок підвищення міцності, пластичності та ударної в'язкості металевих виробів, що працюють в умовах високих навантажень та екстремальних умовах експлуатації [4].

Однак, разом з безсумнівними перевагами використання методу модифікування, використання модифікування для зварних з'єднань може стикатися з деякими викликами та потенційними нега-

тивними наслідками. Перш за все це можливість утворення макро- та мікроефектів, утворення порожнин, пор, тріщин та інших дефектів, утворення ділянок хімічної неоднорідності та ліквідації у зварному шві. По-друге, частинки можуть повністю розчинятися в рідкій ванні без модифікуючого впливу, що вимагає використання додаткових специфічних вимог до контролю температур та технічних параметрів зварювання. По-третє, неоднорідний розподіл частинок в металі шва буде приводити до неоднорідності у мікроструктурі, та як наслідок зниженню механічних властивостей в окремих ділянках шва.

Метою даної роботи є аналіз літературних даних щодо модифікування і мікролегування металу зварних швів, впливу модифікуючих частинок різних сполук на структуру та механічні властивості, а також перспективи використання наночастинок для зварювання високоміцних низьколегованих сталей.

Модифікування та мікролегування металу швів. Введення порошкоподібного матеріалу в зварювальну ванну (рис. 1) може призводити до різних наслідків, а саме: в металі шва залишаються первинні частинки модифікатори (модифікування); частинки повністю розчиняються, змінюючи склад твердого розчину (мікролегування) [10]; нові частинки виділяються у вигляді дисперсних неметалевих включень (дисперсне твердіння); частинки коагулюють та/або злипаються між собою утворюючи складні фазові виділення (коагулювання); частинки змінюють морфологію і склад вже існуючих у металі неметалевих включень.

Зміна хімічного складу металу шва та частинок також буде впливати на кінетику перетворення у твердому стані, температури перетворення, мікроструктуру, що формується. Вплив модифікаторів при кристалізації рідкого металу може впливати на первинну дендритну структуру металу шва, ширину та будову дендритної структури шва [11]. На мікроструктуру буде впливати склад, розподіл та розмір модифікуючих та вторинних частинок [12].

Внаслідок того, що у процесі модифікування дисперсними частинкам вони взаємодіють з рідким металом, то ймовірно їх повне або часткове розчинення, що призводить до мікролегування металу в окремих ділянках зварного шва. Тому при модифікуванні дрібними частинками неможливо розглядати цей процес без відносно до мікролегування.

Широко відомо, що мікророзмір хімічних елементів або їх сполук в металі або зварному з'єднанні може істотно впливати на характер кристалізації металу, форму і склад неметалевих включень, будову границь зерен і приграничних зон, зварюваність, прогартуваність, термо- і зносостійкість та ін. — тобто на цілий комплекс технологічних і службових властивостей [13].

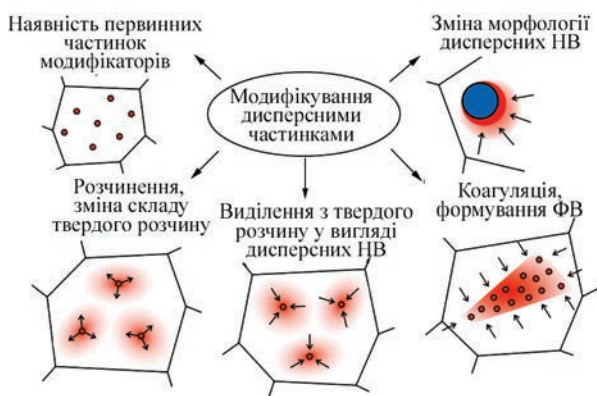


Рис. 1. Вплив модифікування на характер перетворень дисперсних частинок [31]

Один з ефективних методів керування складом рідкого металу під час електродугового зварювання є його модифікація та мікролегування за допомогою зварювальних матеріалів, що є економічно та технологічно вигідним. Літературні джерела досить широко висвітлюють проблему мікролегування сталей та їх зварних з'єднань [14].

Хоча вміст окремих елементів при мікролегуванні не перевищує 0,1 ваг.% вони чинять значний вплив на процеси, що протікають у твердій фазі (на структурно-фазові перетворення, на фазовий склад, розмір первинного аустенітного зерна, будову і чистоту границь і приграничних зон та інше) [15].

Так, мікролегування хромом збільшує твердість, міцність, в'язкість, зносостійкість, збільшує корозійну стійкість, також пластичність, але знижує теплопровідність. Ванадій підвищує твердість, міцність, в'язкість, стійкість проти динамічних напружень та зношування, зменшує відпускну крихкість, подрібнює структуру та підвищує стійкість проти перегріву при загартуванні. Молібден підвищує твердість, міцність, прожарюваність, оброблюваність різанням, жароміцність, сприяє утворенню дрібнозернистої структури, покращує зварюваність та механічні властивості зварних з'єднань. Мікродобавка титану підвищує твердість, міцність, зносостійкість, але знижує прожарювання. Титан застосовуються у вигляді його з'єднань з вуглецем, азотом та бором. Найчастіше в якості модифікатора використовують карбонітриди титану $Ti(C, N)$, що призводить до подрібнювання зерна. Використання в металі низьколегованої сталі карбиду вольфраму WC призводить до формування більш однорідної мікроструктури, підвищуючи пластичні характеристики [16]. Мікродобавки бору використовують для поліпшення комплексу механічних властивостей сталей, які зазнають загартування з відпуском. При цьому вплив бору пов'язують із підвищенням прогартуваності та подрібненням аустенітного зерна. У деяких випадках використовують не вільний бор, який важко ввести у рідкий метал, а його сполуки TiB_2 , LaB_6 , CaB_6 та інші.

Останнім часом також стали застосовувати для модифікування наноматеріали, такі як наночастинки вуглецю [17, 18], графену [19] або дрібні оксиди важкоплавких металів [20].

Модифікування металу зварних з'єднань дозволяє ефективно використовувати режими після зварювальної термічної обробки для досягнення бажаних структурних складових та механічних властивостей.

В загальному випадку можна відзначити, що застосування мікролегування та модифікування приводить до подрібнювання зерна й одержанню більш рівномірної структури, що позитивно позначається на в'язких та пластичних характеристиках

зварних з'єднань, впливає на технологічні та інші властивості металу [20, 21].

Технології введення модифікаторів. Традиційно у металургійному виробництві використовуються різні технології модифікування, а саме: хімічні, електрохімічні та фізичні (мікрохолодильники) та комбіновані, шляхом введення у розчин добавок-модифікаторів або впливом на розчин різних фізичних (механічних) методів.

Серед технологій модифікування широко застосовують хімічні методи, що використовують хімічний стан модифікуючих добавок для модифікації структури металу. Це досягається за допомогою введення у рідку ванну порошків різних хімічних з'єднань у вигляді порошкових дротів, стрічок, аерозолів або попередньому нанесенню (клеєнню) порошків на поверхню. Цей підхід дозволяє подрібнювати структуру металу та формувати нові зміцнюючі фази, що в свою чергу сприяє підвищенню його експлуатаційних характеристик [22, 23].

До фізичних методів впливу, що мають модифікувальний ефект, належать такі як ультразвукове оброблення, високо частотне проковування, температурно-часове оброблення, накладення на розплави електромагнітного поля та інші. Великий інтерес викликають процеси, пов'язані із застосуванням тиску на метал виливків, що кристалізується. Зокрема, в технологічних схемах лиття з кристалізацією сплавів під тиском (ЛКТ) тиск, що прикладається на розплави у процесі затвердіння, значно впливає на характер кристалізації.

На сьогодні у літературі небагато посилань про використання комбінованих технологій введення модифікаторів, що впливають на структурні складові металу і тим самим підвищують його службові властивості [24].

Серед сучасних методів введення модифікаторів у розплави чавуну та сталі слід виділити: метод пострілу кульками; метод блоків, що утоплюються; обробку кусковими феросплавами; обробку порошкоподібним дротом та продування порошкоподібними феросплавами.

Використання комбінованих ультразвукових методів модифікування поверхні зварного з'єднання з використанням нанорозмірних модифікуючих добавок може покращити ефективність модифікування. Зменшення розмірів модифікуючих частинок призводить до зменшення середніх розмірів зерен металу шва та коефіцієнта інтенсивності напружень [24]. Використання нанодисперсних частинок, що мають підвищену питому поверхневу енергію, збільшує імовірність хімічної взаємодії між частинками та металом, що призводить до утворення міцних зв'язків та більш ефективного подрібнення структури наплавленого металу (рис. 2).

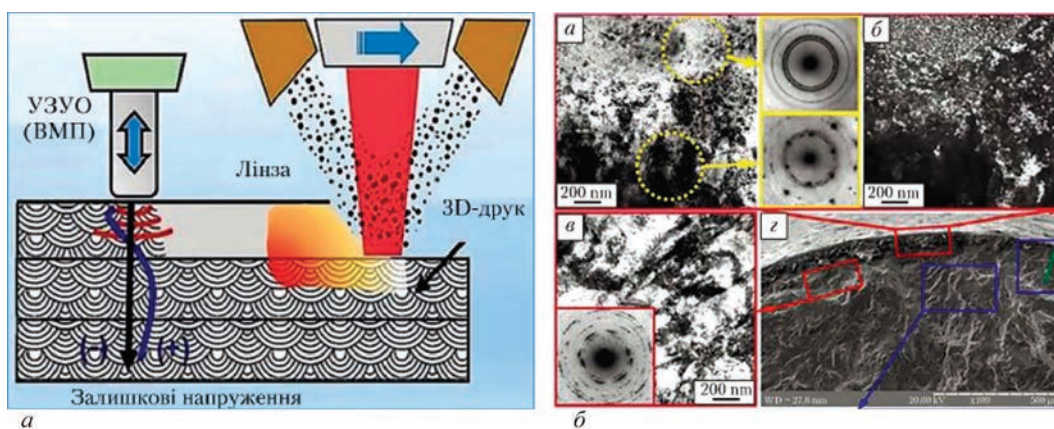


Рис. 2. Схема комбінованого застосування ультразвукових методів модифікування поверхні: *a* — ультразвукова ударна обробка (ВМП); *б* — мікроструктура поверхні та рентгенограми дослідних ділянок [24]

Способи модифікування металу зварних з'єднань також, як для металургійного виробництва, можна розділити на три основні групи: хімічні (введення модифікуючих добавок), фізичні (застосування зовнішніх фізичних впливів) та комбіновані [14]. А всі модифікатори можна розподілити на три класи в залежності від того, як вони впливають на кристалізацію металу шва [22].

Модифікатори 1-го роду підвищують змочуваність однієї складової сплаву іншою, тобто знижують енергію поверхневого тяжіння на міжфазній границі, й тим самим полегшують зародження нової твердої фази, що контактує з рідкою (рис. 3). Модифікатори 2-го роду безпосередньо є зародками кристалізації. Однак вони можуть бути такими досить умовно — у випадку коли температура розплаву настільки близька до температури затвердіння модифікаторів, що вона буде недостатньою для розплавлення введених у рідку ванну модифікаторів. Модифікатори 3-го роду (інокулятори) змінюють структуру металу шва за рахунок зменшення тем-

ператури перегріву рідкого металу, який кристалізується [14]. Більша швидкість охолодження підвищує швидкість кристалізації й сприяє зменшенню розвитку ліквідаційних процесів, що сприятливо позначається на мікроструктурі металу швів.

Крім цього модифікатори можливо розділити на два типи: такі, що не змінюють поверхневі властивості фази, яка кристалізується, і такі, що змінюють поверхневий натяг на границі розплав-частинки [14]. Домішки другого типу зазвичай називають поверхнево-активними, вони вибірково концентруються на поверхні кристалів (дендритів). Поверхнево-активні речовини здатні створити суцільний адсорбційний шар. Це означає, що при практичній відсутності розчинності поверхнево-активного модифікатора у твердій фазі навколо неї формується оболонка рідини, збагачена елементами модифікатора [14].

Комплексні модифікатори являють собою систему, яка складається із двох і більше модифікаторів з одного або різних типів елементів із наведених

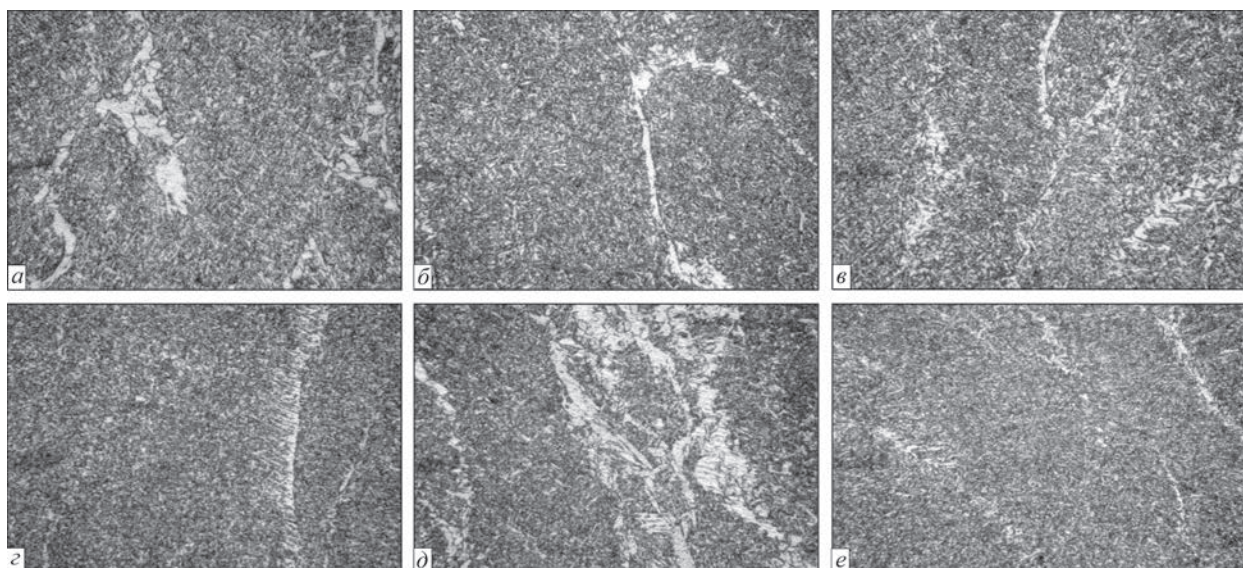


Рис. 3. Мікроструктура ($\times 500$) металу зварних швів ВМНЛ сталі 14ХГНДЦ з додавання модифікаторів: *a* — без додавання; *б* — MgO ; *в* — ZrO_2 ; *г* — TiO_2 ; *д* — Al_2O_3 ; *е* — SiC

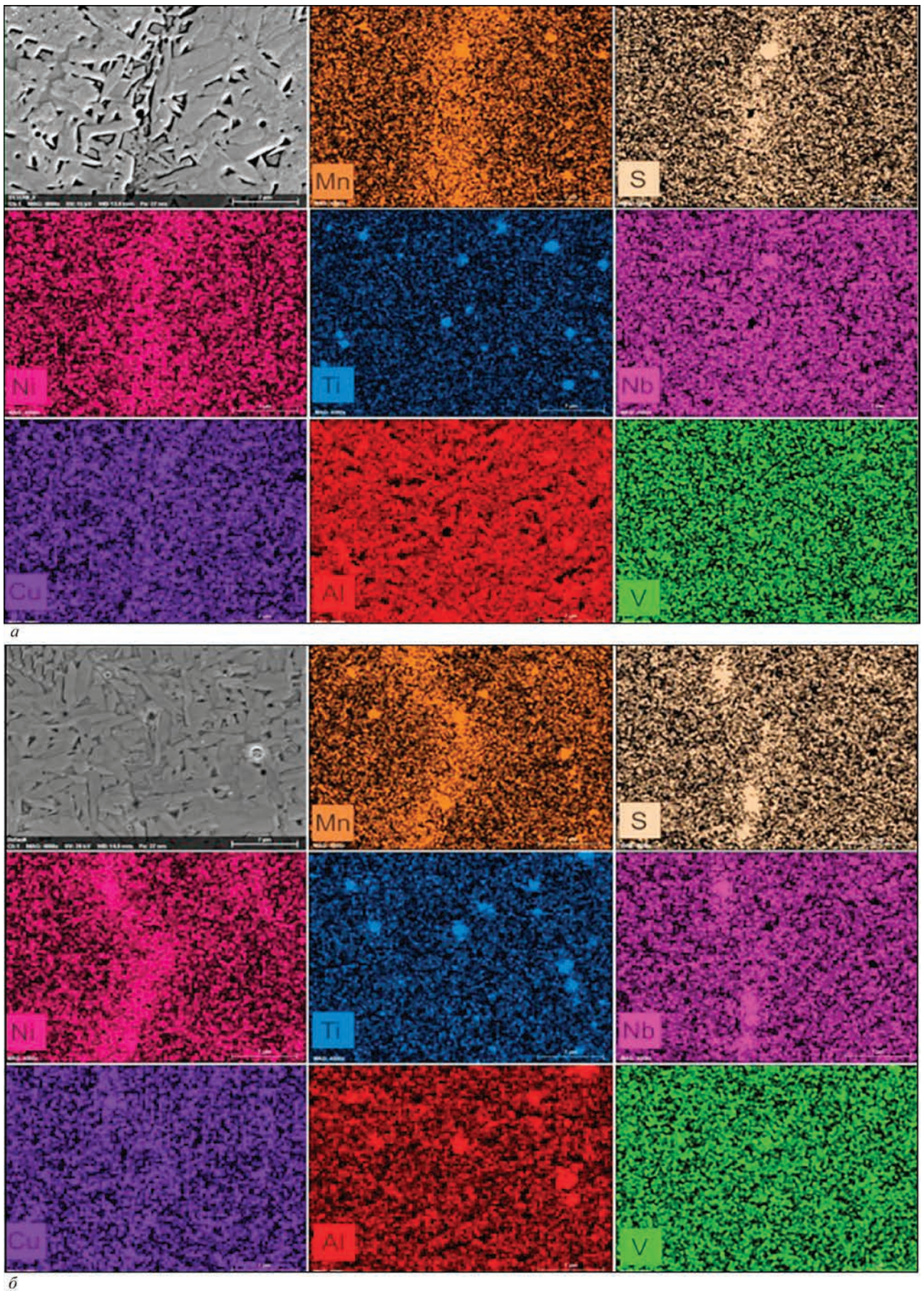


Рис. 4. Вплив модифікуючих добавок (Nb, V, Ti, Ni) на ліквідацію легуючих елементів у металі швів HSLA сталей: *a* — сталь A572 G50; *б* — сталь A656 G80 [25]

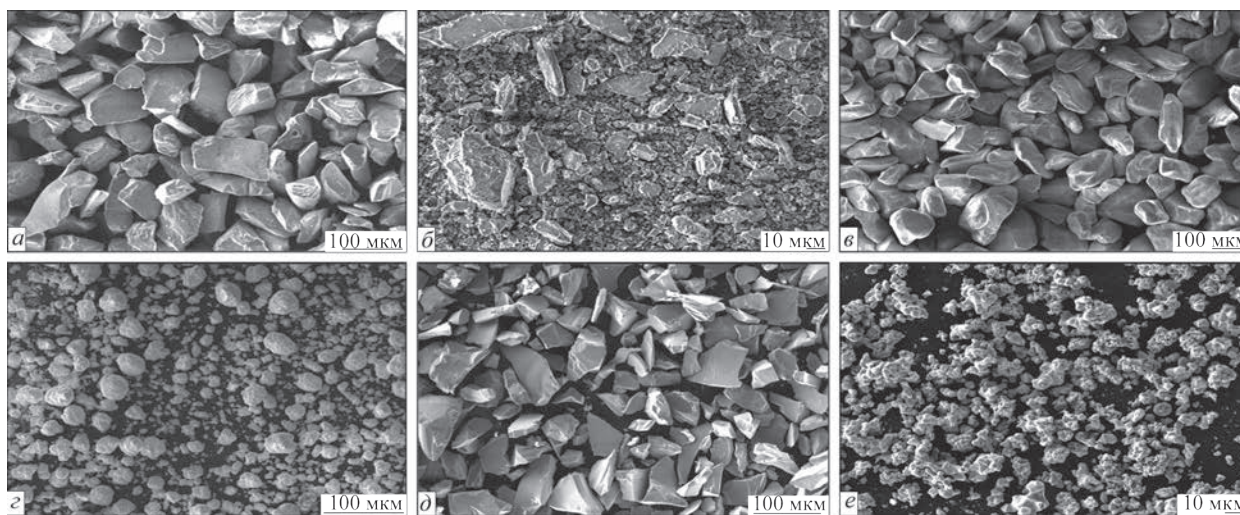


Рис. 5. Зовнішній вигляд порошків модифікаторів: *a* — Al_2O_3 ; *b* — MgO ; *c* — TiO_2 ; *d* — SiC ; *e* — TiC

вище. Таке комплексне застосування модифікаторів може значно знизити ліквідаційні процеси у металі швів та зоні термічного впливу, що буде приводити до більш рівномірного розподілу легуючих елементів, зниженню концентраційних градієнтів та вирівнювання властивостей рис. 4 [25]. Зазвичай дія таких модифікаторів, в залежності від їх типу, проявляється більш інтенсивно та комплексно, одночасно впливаючи на механічні, технологічні і експлуатаційні властивості металу шва [26].

До фізичних способів модифікування відносять такі, що базуються на впливі фізичних процесів на процеси кристалізації та формування структури металу швів. Це, зокрема, застосування вібрацій в процесі зварювання; імпульсне введення енергії від джерела нагріву; імпульсна подача електродного або присадкового дроту; застосування джерел з модуляцією зварювального струму, а також у ряді випадків введення додаткових теплових джерел, що впливають на зону термічного впливу близько до лінії сплавлення зварного шва; зовнішній електромагнітний вплив і т.п. [14, 27]. В роботі [28] автори застосували комбінований метод обробки зварних з'єднань сталі 40Х. Нітридний шар був нанесений за допомогою плазмового азотування, а потім оброблений за допомогою скануючого електронного променя. Встановлено, що твердість (850 НВ) зросла більш ніж у три рази порівняно з вихідним матеріалом. Застосування цього комбінованого методу (PN + EBТ) підвищує зносостійкість сталі проти абразивного зношування більш ніж в два рази порівняно з плазмовим азотуванням.

Вплив модифікаторів на структуру та властивості металу швів ВМНЛ сталей. У якості модифікаторів при зварюванні ВМНЛ сталей часто використовують порошкові дроти з різним ступенем наповнення частинками оксидів, карбідів та нітридів переважно важкоплавких металів. Часто для цих цілей використовують сполуки: TiC ,

SiC , NbC , TiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiN , TiB . Зовнішній вигляд порошків модифікаторів приведено на рис. 5.

У роботі [29] було встановлено, що карбідні модифікатори (TiC , SiC , NbC) впливають на кінетику перетворення і формування вторинної кристалічної структури за рахунок їх розчинення і зміни хімічного складу металу, а оксидні модифікатори (TiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO) та модифікатори на основі сполук титану розчиняються і виділяються на поверхні неметалевих включень, а також у вигляді окремих неметалевих включень і фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічні властивості модифікованого металу зварного шва.

Було показано [29], що при модифікуванні частинками на основі сполук титану, формуються нові неметалеві включення, що утворюються всередині зерен металу шва з високою щільністю дислокацій ($10^{-10} \dots 10^{-11} \text{ см}^{-2}$) навколо включень, що негативно позначається на показниках пластичності металу зварного з'єднання.

Модифікатори на основі оксидів надають комплексний вплив на процеси структуроутворення і можуть бути рекомендовані для промислового використання. На основі отриманих результатів авторами було сформовано ряд за ступенем впливу модифікаторів на міцність та пластичність металу швів: $\text{ZrO}_2\text{--MgO--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що для підвищення пластичності і ударної в'язкості слід рекомендувати модифікування порошками ZrO_2 , а для підвищення міцності — Al_2O_3 .

У роботі [30] було встановлено, що модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до деякого підвищення температур початку перетворення для швидкостей охолодження нижче $17\text{ }^\circ\text{C/с}$. Модифікування частинками TiC , SiC , NbC , TiO_2 , Al_2O_3 та TiN призводить до зниження критичних температур перетворення. Модифікування карбідними модифікаторами та TiN призводить до ви-

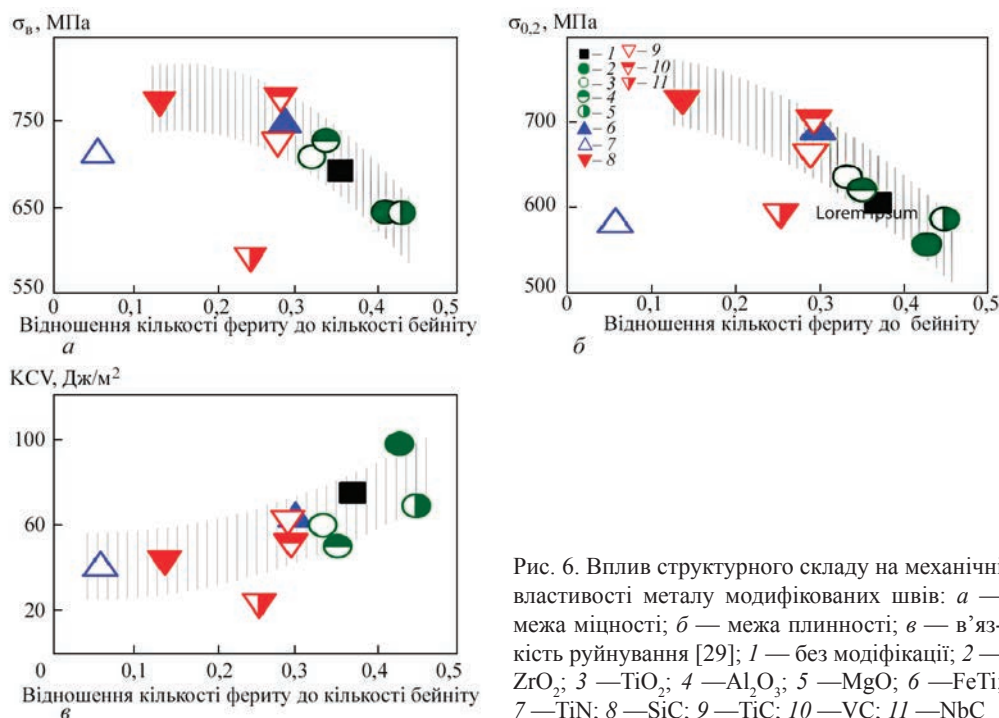


Рис. 6. Вплив структурного складу на механічні властивості металу модифікованих швів: *a* — межа міцності; *б* — межа плинності; *в* — в'язкість руйнування [29]; 1 — без модифікації; 2 — ZrO_2 ; 3 — TiO_2 ; 4 — Al_2O_3 ; 5 — MgO ; 6 — $FeTi$; 7 — TiN ; 8 — SiC ; 9 — TiC ; 10 — VC ; 11 — NbC

никнення вираженої мартенситної фази при дилатометричних та металографічних дослідженнях. Найбільший вміст мартенситу та найбільші значення мікротвердості металу отримані для зразків, що були модифіковані частинками TiN .

Залежність температури перетворення від швидкості охолодження показує зниження температури перетворення для всіх досліджених зразків. Слід зазначити, що модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до підвищення температури перетворення на $50...75\text{ }^{\circ}C$, і в цілому значення температур перетворення для оксидних модифікаторів MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 знаходяться вище, ніж для карбідних частинок SiC , VC , NbC . Найнижчі значення температури перетворення спостерігаються для зразка, модифікованого нітридом титану TiN [30].

Вплив типу модифікуючих частинок на механічні властивості металу швів ВМНЛ сталей (рис. 6), показує зниження характеристик міцності і підвищення характеристик пластичності при підвищенні співвідношення кількості феритної фази до кількості бейнітної.

Разом з тим при модифікуванні металу швів частинками TiN та NbC було встановлено протилежну залежність, що було пояснено присутністю мартенситної фази в структурі металу швів цих зразків, внаслідок розчинення карбідоутворюючих елементів модифікаторів.

Наномодифікування. Переваги та недоліки. Подальшим розвитком технології модифікування структури металу стало застосування більш дрібних частинок або порошків важко плавких металів. Використання таких частинок розміром менше 100 nm з одного боку дає змогу керувати

структурою металу вже на мікро- і навіть атомарному рівні, а з іншого потребує розробки спеціальних технологій та обладнання для їх реалізації. Використання таких наночастинок дає змогу більш ретельно впливати на ріст первинних зерен в процесі кристалізації рідкого металу; керувати процесами, що відбуваються на границях зерен; формувати складну субзерену мікроструктуру; впливати на розподіл дислокацій, домішок та рівень хімічної неоднорідності, тобто у тому чи іншому виді покращувати структуру металу та підвищувати його механічні властивості.

Разом з тим, перед дослідниками виникають достатні складнощі як технологічного, так і дослідницького плану. З технологічної точки зору треба розробити обладнання для введення нанопорошків у зварювальну ванну та зберігання їх від розчинення на стадії кристалізації металу шва. Треба зберегти їх від розчинення, що є більш складним завданням порівняно з традиційними частинками більшого розміру, що використовуються для модифікування. Крім того треба забезпечити рівномірний розподіл наночастинок не зважаючи на їх прагнення до об'єднання — формування кластерів, скупчень.

Тому більшість робіт, що присвячена модифікуванню зварних з'єднань наночастинок, стосується зварювання у твердій фазі, тобто зварювання де не відбувається розплавлення. Ті ж роботи, у яких застосовані методи зварювання плавленням (TIG, MIG/MAG) розчинність наночастинок майже не контролюється.

Так у роботі [29] була зроблена спроба оцінити зміну розміру наночастинок в процесі зварювання ВМНЛ сталі. Аналіз розподілу частинок та розмі-

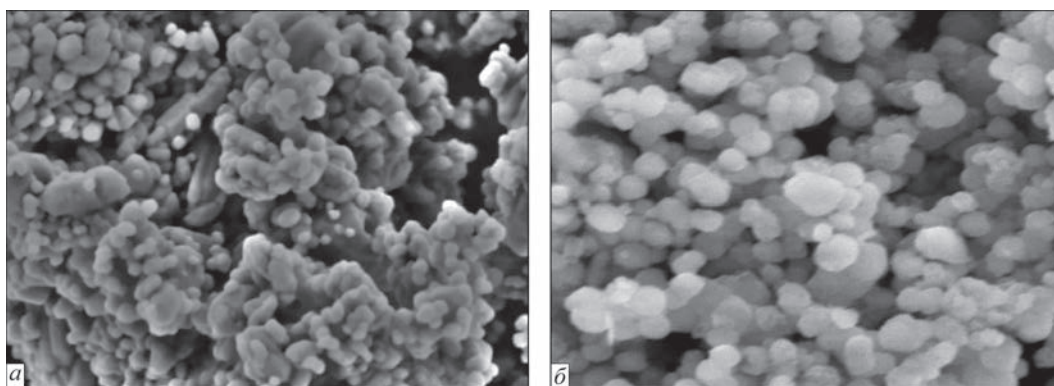


Рис. 7. Загальний вигляд нанопорошків: а — Al_2O_3 ; б — TiO_2 ($\times 100000$)

ру включень у метали швів без модифікаторів та з їх використанням свідчить про зменшення частки дрібних включень, та збільшення частки включень розміром крупніше за $0,36 \mu\text{м}$.

Важливим технологічним аспектом наномодифікування є проблема введення наночастинок у зварювальну ванну. Висока питома поверхнева енергія наночастинок, що пов'язана з великою загальною площею поверхні, призводить до нерівномірного розподілу наночастинок (рис. 7) [31, 32]. Найчастіше вони об'єднуються утворюючи конгломерати чи скупчення наночастинок або осідають на дні зварювальної ванни. Також у зварювальних процесах температура в зоні дії джерела тепла перевищує температуру плавлення багатьох тугоплавких нанодисперсних сполук, що викликає їх дисоціацію і подальше розчинення продуктів в розплаві зварювальної ванни [33].

Так у роботі [15] досліджено вплив титановмісних наночастинок на кристалізацію голчастого фериту та механічні властивості металів для багато прохідного дугового зварювання. У роботі диспергування частинок проводили за допомогою ультразвукової обробки. Однак, щоб отримати рівномірний розподіл наночастинок в рідкому склі для подальшого покриття електродів, необхідна обробка протягом 6 годин, що непрактично при серійному виробництві. Автори також встановили, що процентний вміст голчастого фериту в метали швів зростає зі збільшенням кількості наночастинок оксиду титану TiO_2 в покритті електрода.

У роботі [34] було досліджено вплив наночастинок TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 і Mn_2O_3 на особливості руйнування ударних зразків Шарпі з V-подібним надрізом, отриманих із зварювання під флюсом. Встановлено підвищення міцності та ударної в'язкості зварних швів внаслідок збільшення поверхневої щільності голчастого фериту при зменшенні товщини рейок внаслідок модифікування наночастинами TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 або Mn_2O_3 .

У роботі [35] було використано наночастинок SiC і TiO_2 при зварюванні тертям з перемішуванням алюмінієвих сплавів AA7075 і AA2024. Вста-

новлено, що наночастинок розсіюються в зоні зварювання, створюючи витончену мікроструктуру та запобігаючи утворенню шкідливих дефектів. Цей розподіл покращує несучу здатність, ефективно збільшуючи міцність з'єднання на розрив. Наночастинок сприяють більш рівномірному розподілу напружень та гальмують виникнення та поширення тріщин.

У роботі [36] було досліджено вплив наночастинок SiO_2 , графенових нанопластин (Gnps) та біовугілля, що було додано до зварювальної ванни при FSW зварюванні сталі AISI-SAE 1010 та міді CDA 101. Встановлено, що додавання значної кількості наночастинок створювали небажані значення коефіцієнта міцності. Разом з тим, мікроструктура зварного шва з використанням наночастинок була досить сприятлива. Зерна у зоні термічного (HAZ) та термомеханічного (TMAZ) впливу були значно подрібнені за рахунок використання наночастинок. Результат показав, що отримані природним шляхом наночастинок біовугілля мають потенціал для заміни дорогих нанонаповнювачів при зварюванні металів.

Утворення тріщин у процесі затвердіння зварювальної ванни було серйозною проблемою зварювання плавленням високоміцних і високолегованих сплавів протягом багатьох років. Нещодавно було встановлено, що використання наночастинок TiC у якості присадок є ефективним способом усунення тріщин при затвердінні під час TIG зварювання листів алюмінієвого сплаву AA7075. Результати експерименту показали, що присадний метал з наночастинками TiC ефективно усуває тріщини при кристалізації. Оцінки мікроструктури показують рівновісну морфологію зерен в зонах плавлення [37].

Таким чином використання наномодифікування при зварюванні має декілька переваг. По-перше це поліпшення структури: наномодифікатори дозволяють отримати більш дисперсну структуру у металів швів, а при відповідних умовах досягти більш однорідної структури, зменшити його дефектність, змен-

шити рівень залишкового водню, підвищити стійкість до крихкого руйнування, зменшити пористість. По-друге це підвищення механічних характеристик: наночастинки в процесі первинної кристалізації будуть гальмувати ріст кристалітів, переважно зосереджуючись на їх границях, а це призведе до подрібнення вторинної мікроструктури, що буде сприяти підвищенню твердості, міцності та, саме важливе, ударної в'язкості при негативних температурах випробувань. По-третє — підвищення стійкості металу швів до впливу навколишнього середовища: наночастинки можуть покращити стійкість металу швів до окислення, корозії та інших агресивних факторів, які діють в екстремальних умовах.

Висновки

1. Проведений аналіз літературних джерел показав, що модифікування та мікролегування металу зварних швів шляхом введення порошкового дроту з дисперсними частинками оксидних сполук є перспективним технологічним прийомом керування структурою та підвищення механічних властивостей металу зварних швів ВМНЛ сталей, який може бути застосований в умовах промислового виробництва.

2. У сучасних технологіях модифікування використання тугоплавких хімічних сполук різних елементів призначене для активного регулювання процесів первинної кристалізації, зміни ступеню дисперсності фаз, що кристалізуються та формування дрібної вторинної структури.

3. Наномодифікування металу зварних швів ВМНЛ сталей та інших сплавів може бути успішно використано для різних способів зварювання (TIG, MIG/MAG, FSW), що дозволяє значно вплинути на структуру металу швів, подрібнити розмір як первинної так і вторинної структури, зменшити розмір зерен, зменшити ліквідацію та підвищити їх функціональні характеристики міцності, пластичності, в'язкості та зносостійкості.

Список літератури/References

- Morrison, W. (2000) Past and future development of HSLA steels. In: *Proc. of HSLA Steels, 30 October – 2 November 2000, Xi'an, China, Beijing*, 11–19.
- Golovko, V.V., Kostin, V.A., Zhukov, V.V., Pribitko, I.A. (2010) Influence of manganese and titanium alloying on peculiarities of austenite decomposition in low-alloyed weld metal. *Vestnik Chernig. GTU*, **45**, 125–133 [in Russian].
- Suzuki, T., Inoue, J., Koseki, T. (2008) Effect of oxides and their volume fraction on intragranular ferrite formation in steel. Trends in Welding Research. In: *Proc. of 8th Inter. Conf., June 1–6, 2008, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA*, 292–296.
- Goldshtejn, Ya.E., Mizin, V.G. (1986) *Modification and microalloying of cast iron and steel*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Kalinin, N.A., Shumilov, A.A., Bilonik, I.M. (2012) Analysis of possibility of ultradispersed particle application for modi-

- fication of metal in electrosag surfacing with flux-cored electrode. *Metalurgiya: Zbirnyk Naukovykh Prats*, **26(1)**, 35–42 [in Russian].
- Trotsan, A.I., Kaverinskiy, V.V., Brodetskiy, I.L., Karlikova, Ya.P. (2011) Modification of melt by dispersed particles alloying for their size distribution. *Visnyk PDTU, Seriya Tekhnichni Nauky*, **22**, 144–150 [in Russian].
 - Shash, A.M., El-Fawkhry, K., Rahman, Sh.A.A.E. et al. (2017) Improvement of mechanical properties and structure modifications of low carbon steel by inoculations with nano-size silicon nitride. *J. of NanoResearch*, **47**, 24–32. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.47.24>
 - Grigorenko, G.M., Kostin, V.A., Golovko, V.V. et al. (2015) Influence of nanopowder inoculators on the structure and properties of cast metal of high-strength low-alloyed steels. *Sovrem. Elektrometall.*, **2**, 32–41. http://nbuv.gov.ua/UJRN/sovele_2015_2_7
 - Grigorenko, G.M., Kostin, V.A., Golovko, V.W., Zukov, V.W. (2016) Effect of nanoparticles on the structure and properties of welds made of high strength low-alloy steels. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*, **6**, 65–69. DOI: <http://dx.doi.org/10.17729/ebis.2016.6/9>
 - Nejmark, V.E. (1977) *Modified steel ingot*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 - Holovko, V.V., Yermolenko, D.Yu., Stepanyuk, S.M. et al. (2020) Influence of introduction of refractory particles into welding pool on structure and properties of weld metal. *The Paton Welding J.*, **8**, 8–14. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2020.08.01>
 - Bhadeshia, H.K.D.H. (2001) *Bainite in steels — transformation, microstructure and properties*. 2nd Ed. London, Institute of Materials Communication Ltd.
 - Manyak, N.A., Manyak, L.K. (2002) Influence of boron on structure and toughness of low-alloyed steel. *Metall i Litiyo Ukrainy*, **5–6**, 23–25 [in Ukrainian].
 - Babinets, A.A., Ryabtsev, I.O. (2021) Classification of methods of modification and microalloying of deposited metal (Review). *The Paton Welding J.*, **9**, 2–8. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2021.09.01>
 - Lobanov, L.M., Syzonenko, O.M., Holovko, V.V. et al. (2021) Pulsed-discharge treatment of the Al–Ti–C system modifier. *The Paton Welding J.*, **5**, 24–29. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2021.05.04>
 - Aleshin, N.P., Grigor'ev, M.V., Kobernik, N.V. et al. (2018) Modification of weld metal with tungsten carbide and titanium nitride nanoparticles in twin submerged arc welding. *High Energy Chemistry*, **52(5)**, 440–445. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143918050028>
 - Tsekhmistrenko, S.I., Bityutskyi, V.S., Tsekhmistrenko, O.S. et al. (2022) Application of nanoparticles. In: *Ecological biotechnologies of "green" synthesis of nanoparticles of metals, metal oxides, metalloids and their application*. Bila Tserkva, BNAU, 167–249 [in Ukrainian].
 - Novikov, S. (2018) *Influence of TiC nanopowder on operational characteristics of deposited layer*. In: Syn. of Thesis for Master Degree. Kyiv [in Ukrainian].
 - Shim, J.-H., Cho, Y.W., Chung, S.H. et al. (1999) Nucleation of intragranular ferrite at Ti₂O₃ particle in low carbon steel. *Acta Materialia*, **47**, 2751–2760.
 - Cuixin Chen, Haitao Xue, Huifen Peng et al. (2014) Inclusions and microstructure of steel weld deposits with nanosize titanium oxide addition. *J. of Nanomaterials*, **2014**, 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/138750>
 - Seliverstov, V., Dotsenko, Yu., Dotsenko, N. (2016) Prospects of application of complex technological solutions for

- improvement of mechanical properties of Al-Si casting alloys. In: *Proc. of Conf. Titan-2016 on Production and Use in Aircraft Manufacturing*, 23–25.
22. Dotsenko, Yu.V., Selivyorstov, V.Yu., Dotsenko, N.V. et al. (2015) Study of influence of modern complex technology on properties of castings of Al–Si system alloys. *Young Scientist*, 1(16), 13–16.
 23. Aikin, M., Shalomoev, V., Lukyanenko, O. (2021) Study of influence of cooling high speeds on structure and properties of Mg–Zr–Nd alloy system. *Innovative Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Eng.*, 1, 25–33. DOI: <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-1-4>
 24. Morduk, B.M. (2022) Ultrasonic methods of surface modification and diagnostics of advanced metallic materials. *Visnyk NANU*, 4, 42–53 [in Ukrainian]. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/visn2022.04.042>
 25. Mohammad Saadati, Amir Keyvan Edalat Nobar zad, Mohammad Jahazi (2019) On the hot cracking of HSLA steel welds: Role of epitaxial growth and HAZ grain size. *J. of Manufacturing Proc.*, 41, 242–251. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.03.032>
 26. Xu, H. et al. (2024) New method for the production of medium-Mn steel with micro-segregation bands induced by sub-rapid solidification. *The Minerals, Metals & Materials Series, Cham*. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-50304-7_22
 27. Sidun, K.Yu. (2024) *Technological ensuring surface integrity and improvement of corrosion resistance of die steel by combined laser-ultrasonic surface treatment*: Syn. of Thesis for Master Degree. Kyiv [in Ukrainian].
 28. Razmyshlyayev, A.D., Ageeva, M.V. (2018) On mechanism of weld metal structure refinement in arc welding under action of magnetic fields (Review). *The Paton Welding J.*, 3, 25–28. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.03.05>
 29. Zhukov, V.V. (2021) *Peculiarities of structure and mechanical properties of 14KhGNDTs steel welds modified by dispersed particles of carbides, oxides and titanium-based compounds*: Syn. of Thesis for Cand. of Tekh. Sci. Degree, Kyiv, PWI [in Ukrainian].
 30. Kostin, V.A., Zhukov, V.V., Berdnikova, O.M. et al. (2021) Effect of modification of weld metal of high-strength low-alloy steels on their structure and properties. *The Paton Welding J.*, 5, 57–64. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2021.05.10>
 31. Morozov, V.P. (2006) Peculiarities of process of primary structures formation of welds of different system aluminium alloys. *Izv. Vuzov, Mashinostroenie*, 9, 51–64 [in Russian].
 32. Aftandilyants, E. (2021) Effect of alloying and modification on properties of heat-resistant steel castings. In: *Proc. of Sci-Pract. Online Conf. on Current Problems and Prospects of Development of Mechanical Engineering in Ukraine. National Un-ty of Bioresources and Nature Management*, 23 September, 2021. Kyiv [in Ukrainian].
 33. Kuznetsov, V.D., Smyrnov, I.V., Stepanov, D.V., Shapovalov, K.P. (2013) Effect of modification by oxide nanoparticles on structure formation of welds of low-alloyed steels. *Mizhvuzivskyi Zb. Naukovi Notatky*, Lutsk, 61–69 [in Ukrainian]
 34. A Jiménez-Jiménez et al. (2021) CVN impact energy and fracture characteristics correlations with different oxide nanoparticles improving submerged arc welds. *Materials Research Express*, 8(1), 2053–1591. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdaf2>
 35. Mouria, P.K., Singari, R.M., Wattal, R. (2023) Microstructural and mechanical response of SiC and TiO₂ particles reinforced friction stir welded AA7075 and AA2024. *Inter. J. Interact. Des. Manuf.*, 3, 1331–1343. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01667-0>
 36. Giridharan, K., Sevel, P., Ramadoss, R., Stalin, B. (2022) Stalin friction stir processing of nanofiller assisted AISI 1010 steel-CDA 101 copper dissimilar welds: A strength factor approach. *Metall. Res. Technol.*, 119(5), 505. DOI: <https://doi.org/10.1051/metal/2022065>
 37. Abdollahi, A., Nganbe, M., Kabir, A.S. (2023) Fusion weldability of Al7075 sheets with TiC nanoparticle-enhanced filler metal with different welding parameters. In: *Proc. of 62nd Conf. on Metallurgists, COM 2023*. Springer, Cham. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-38141-6_55

MODIFICATION AND MICRO ALLOYING OF THE METAL OF WELDS ON HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY STEELS PRODUCED BY FUSION WELDING METHOD (Review)

M.P. Reminnyi¹, V.A. Kostin², V.V. Zhukov²

¹Kyiv Academic University. 36 Acad. Vernadskyi Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: info@kau.org.ua

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

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

The paper considers various aspects of the modification of weld metal of high-strength low-alloy steels with dispersed particles of various compounds. The essence and relationship of the processes is highlighted in the context of improving the mechanical properties of the weld metal. The methods and technologies of modification of the structure of high-strength low-alloy steels and their welded joints were analyzed. The use of various technologies and methods of introducing modifiers into the liquid weld pool is considered, with determination of their effectiveness and impact on the quality of the final product. The influence of different types of modifiers on structure formation, features of the kinetics of phase transformations, structural and chemical liquation and mechanical properties of the resulting welded joints have been analyzed. Particular attention is paid to the aspects of nanomodification of weld metal, determining its advantages and disadvantages. 37 Ref., 7 Fig.

Keywords: high-strength low-alloy steels, modification, microalloying, microstructure, mechanical properties, automatic welding, weld metal, liquation, nanoparticles

Отримано 03.09.2024

Отримано у переглянутому вигляді 02.10.2024

Прийнято 22.11.2024

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ДОМІШОК КИСНЮ, НІТРОГЕНУ, ГІДРОГЕНУ В ГЕРМАНІЇ

Р.В. Козін, О.М. Калинюк, А.М. Кібкало, М.М. Калинюк, С.Г. Григоренко

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

Представлено літературний огляд способів одержання полікристалічного та монокристалічного германію та визначення в них вмістів кисню, нітрогену, гідрогену. Основним методом визначення вмісту кисню в германії є ІЧ спектроскопія, а гідрогену — відновлювальне плавлення в потоці газу-носія (нітрогену). Германій не взаємодіє з вуглецем та газоподібним нітрогеном в умовах аналізування (температура 750...2500 °С, тиск газоподібного нітрогену ~1...3 атм). Методом ІЧ спектроскопії можна визначати тільки вміст кисню, розчиненого (оптично активного) у матриці германію. Вміст кисню, зв'язаного у GeO_2 , цим методом визначити неможливо. Вироблення зразка для цього методу ~1,5...2,0 год. Час аналізування ~30 хв. Розроблено експресний метод визначення вмісту кисню в германії відновлювальним плавленням в графітовому тиглі в потоці гелію з попереднім усуненням впливу забруднень на поверхні зразка: кисень, розчинений у матриці (оптично активний); кисень, зв'язаний у GeO_2 ; кисень, оптично активний та зв'язаний у GeO_2 , що визначають протягом аналізування одного зразка. Вироблення зразка для цього методу ~5...10 хв. Час аналізування — від 40 до 120 с. Наведено порівняння нашого методу з ІЧ спектроскопією. Розроблено метод визначення вмісту гідрогену в германії. Бібліогр. 19, табл. 4, рис. 5.

Ключові слова: визначення, германій, кисень, гідроген, нітроген

Вступ. Моно- та полікристалічний германій використовують у нанотехнологіях, ядерній енергетиці (детектори γ — випромінювання, високоомні опори, γ — спектрометри), аерокосмічній техніці (перетворювачі сонячної енергії в електричну з коефіцієнтом корисної дії до 40 %), радарних пристроях (тонкі плівки Ge та GeO_2), у виробництві мікроскопів, ширококутових фото-кінокамер та скла, що пропускає ІЧ випромінювання, у протипожежній (чутливі теплові датчики), ювелірній та зубопротезній (сплави Au–Ag–Ge) практиці [1–8].

Металевий германій отримують відновленням GeO_2 до металу гідрогеном. Ефективним методом одержання високочистого германію є термічне розкладання герману (GeH_4). Моно- та полікристалічний германій вирощують зонним плавленням та методом Чохральського в атмосфері інертного газу (Ar, He) або гідрогену. В останньому випадку гідроген працює і як розкислювач [1–8].

Основні джерела забруднення моно- та полікристалічного германію домішками — це герман і початковий германій в процесі його відновлення, парогазова фаза та графітові деталі у плавильному просторі [5–9].

Кисень у германії є однією з основних домішок, які визначають його якість (створення включень GeO_2 у розплаві, час життя нерівноважених носіїв зарядів, температурна стабільність, створення мікро дефектів, електрофізичні та експлуатаційні характеристики) [2, 5–8].

Кисень існує в германії в атомарному та зв'язаному (у вигляді GeO_x) станах.

Включення GeO_x створюються або в процесі зростання кристалів, або можуть бути захоплені з поверхні розплаву кристалами, або в результаті розкладання пересиченого твердого розчину кисню в процесі після відпалення та охолодження. Через флуктуації концентрацій та температур можливе формування в кристалах вторинних фаз на основі GeO_2 . Ці фази представляють собою суміш GeO_2 та аморфного германію [1, 2, 5, 7, 8, 10].

У германії, легованому киснем, міжвузельний кисень випадає в осад при термічній обробці у діапазоні температур 450...650 °С. Цей процес приводить до виділення оксидів германію (GeO_x). Високі концентрації кисню (10^{16} – 10^{18} ат/см³) (~0,0005...0,0015 % мас.) знаходять тільки в кристалах, які вирощені в атмосфері, що вміщує кисень [2]. Для одержання монокристалів Ge з низьким вмістом кисню менше ніж 10^{15} ат/см³ (~0,0003 % мас.) на етапі вирощування методом Чохральського необхідно виключити попадання кисню з парогазової фази та графітових деталей у розплав Ge [5–8].

У металургійному сенсі германій не реагує з графітом та нітрогеном. Це пояснює використання графітових тиглів для плавлення та вирощування кристалів германію. Комерційні кристали германію інколи вирощують в атмосфері нітрогену, що робить останній важливим компонентом процесу [1, 2, 6].

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, А.М. Кібкало — <https://orcid.org/0009-0007-8657-8389>,

М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>, С.Г. Григоренко — <https://orcid.org/0000-0003-0625-7010>

Взаємодія германію з водородом представляє великий інтерес, оскільки Ge отримують відновленням герману (GeH_4) [1, 3]. Останній при нагріванні до температур, вищих за 370°C , дисоціює з утворенням металевого германію. Вперше розчинність водороду в германії була досліджена в [11]. Автори показали, що в інтервалі температур $750 \dots 1000^\circ\text{C}$ германій практично не розчиняє водород, а вміст водороду в германії не перевищує $0,0001$ мас. %.

В інтервалі температур $1500 \dots 1700^\circ\text{C}$ розчинність водороду в рідкому германії описується температурною залежністю [12]:

$$\lg x = 0,5 \lg p - 2,97 - 750/T,$$

де x — концентрація водороду в германії, ат. %; p — парціальний тиск водороду в газовій фазі, Па; T — температура германію, К.

Розчинність водороду в германії при $T_{\text{пл}} - 4 \cdot 10^{14}$ ат/см³ ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мас. %) [2].

Інформація за взаємодію водороду з германієм доволі суперечлива. Розчинність водороду в германії швидко падає зі зростанням температури, а вміст водороду в зразках германію зменшується зі збільшенням їхньої температури в плазмі [2, 3]. Довгий час вважали, що водород — це неактивний елемент у напівпровідниках. Однак, дослідження водороду в германії з високим питомим опором показали, що він також може вводити електрично активні дефекти [2, 3]. У зливках германію, які виготовляють у контакті з водородом, вміст останнього — від $(3 \dots 4) \cdot 10^{18}$ до 10^{19} ат/см³ ($0,0010 \dots 0,0015$ мас. %) [13]. Взаємодія водороду з германієм залишається областю активних досліджень. Для вирішення проблем взаємодії германію з водородом необхідно мати високоякісні зразки германію [3].

Методи визначення вмістів домішок оксигену, нітрогену, водороду в германії.

Оксиген:

- метод інфрачервоної спектроскопії [1–3, 5–8, 10, 13–15, 18];
- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17];
- метод активаційний [15, 19];
- мас-спектрометрія [4, 14, 15].

Нітроген:

- фотометричний метод [13, 15];
- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17].

Водород:

- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17];
- спектральний метод [13, 15];

- метод спалювання в потоці газоподібного оксигену [13, 15].

Розчинений (оптично активний) та розміщений у міжвузлях оксиген у монокристалах германію є електронейтральним і викликає інфрачервону абсорбцію. Це використовують для визначення концентрації оксигену [1, 2, 6, 7]. Нижня межа визначення оксигену в германії методом ІЧ спектроскопії складає $\sim 10^{15}$ ат/см³ ($\sim 0,0003$ мас. %) [2].

Методом інфрачервоної абсорбції можна визначати вміст тільки оптично активного (розчиненого у матриці германію) оксигену. Кількість останнього, зв'язаного з германієм в GeO_2 , цим методом визначати не можна. Вміст оксигену, зв'язаного у GeO_x , визначали за допомогою електронного мікроскопа на просвічування. Було показано, що осадження в матриці — це суміш GeO_2 та аморфного германію [1, 2, 5, 7, 8, 10]. Автори [5–8] визначили вміст оптично активного оксигену в кристалах германію, вирощених методом Чохральського, в межах $10^{16} \dots 10^{17}$ ат/см³ ($\sim 0,0005 \dots 0,0010$ мас. %). Вміст оптично активного оксигену в зразках германію високої якості змінюється від $1,03 \cdot 10^{16}$ до $1,07 \cdot 10^{16}$ ат/см³, а в кристалах особливо чистого германію — у межах $0,8 \cdot 10^{16} \dots 0,98 \cdot 10^{16}$ ат/см³ ($\sim 0,0005$ % мас.) [8].

Основним методом визначення вмісту оксигену в германії є ІЧ спектроскопія.

У наш час методи мас-спектрометрії та активації практично не використовують для визначення вмісту оксигену в германії, а методи спектральний та спалювання зразка в потоці оксигену — для визначення вмісту водороду [4, 13, 14, 15, 19]. Ці методи цікаві як історичні факти розвитку методів аналізування германію на вмісти оксигену та водороду. Відновлювальне плавлення в потоці інертного газу — класичний метод визначення вмісту оксигену, нітрогену, водороду в металах та неорганічних матеріалах переживає нове життя. У 80-х роках 20-го сторіччя були створені прилади з використанням цього методу з програмуванням всього процесу аналізування. Цей метод має великі перспективи для визначення вмістів оксигену та водороду, а можливо і нітрогену, в германії [16, 17].

Враховуючи викладене вище, було поставлено завдання розробити метод визначення в германії вмістів:

- оксигену, усунувши вплив поверхневих забруднень: оптично активного, що міститься у міжвузольних просторах кристалічної ґратки (домішки упродовження); зв'язаного в GeO_2 , який міститься в матриці у вигляді неметалевих включень.

Таблиця 1. Хімічний склад монокристалічного германію

Вміст елементів у германії, мас. % × 10 ⁻⁴					
Ag, Be, Cd, Co, Ga, Hf, Hg, In, Li, Mn, Nb, P, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Tl, Ti, V, W	As, B, Ba, Bi, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Zn, Zr	Al	Ca	Fe	S
Менший від 0,1	0,1	0,5	0,6	0,7	0,3

- гідрогену.
- Аналізатори та матеріали:**
- Аналізатори:
 - фірма «LECO»: TC 436 — визначення вмістів кисню та нітрогену (газ–носії–гелій); RO 316 — визначення вмісту кисню (газ–носії–нітроген); TN 114 — визначення вмісту нітрогену (газ–носії–гелій); RH 402 — визначення вмісту гідрогену (газ–носії–нітроген);
 - фірма «Termo Fisher»: ICP-OES Icar 6500 DUO — визначення хімічного складу германію.
 - Монокристалічний германій (табл. 1).
 - Газоподібні гелій, нітроген, аргон високої чистоти (не менше 99, 998 об. %).
 - Графітові тиглі фірми «LECO».
 - Хімічні реактиви для очищення газів (гелій, нітроген, аргон) та конвертації CO у CO₂ на аналізаторах TC 436, TN 114, RH 402 фірми «LECO»: мідна стружка № 501–621; аскаріт № 502–174; ангідрон № 501–171; закис міді з РЗМ № 501–170; реагент Шутца № 761–747.
 - Чисті метали для калібрування температури нагрівання графітового тигля (Pb, Al, Cu, Pt, V, Nb, Mo, Ta) [16].
 - Еталони з відомими вмістами кисню, нітрогену, гідрогену для калібрування аналізаторів (табл. 2).
- Підготування аналізаторів та попередні експерименти
- Вмісти кисню, нітрогену, гідрогену в германії знаходяться на рівні 0,0001...0,0010 мас. % [1–3, 5–8, 14]. Щоб забезпечити визначення вмі-

- тів цих елементів на такому рівні, ми спеціально готували аналізатори до роботи:
- Щоденно:
 - перевірка роботи всіх детекторів, клапанів та інших вузлів;
 - перевірка, заміна, змащування гумових прокладок рухомих частин і деталей;
 - перевірка натікання в аналізаторах (перевірка щільності — тест «Leak check»).
 - Заповнення скляних трубок напередодні аналізу свіжими хімічними реагентами, які рекомендує фірма — виробник аналізаторів.
 - Використання графітових тиглів, які рекомендує фірма-виробник аналізаторів.
 - Попереднє дегазування графітових тиглів за температури ~2500 °С та їхнє зберігання в ексікаторах, заповнених поглиначами вологи та осушеними повітрям й аргонном.
 - Використання газоподібних гелію, нітрогену та аргону високої чистоти (не менше 99,998 об. %).
 - Додаткове очищення гелію, нітрогену, аргону.
 - Калібрування нагрівання графітових тиглів за температурами плавлення чистих металів, які в процесі плавлення або не взаємодіють, або слабо реагують з вуглецем [16].
 - Калібрування детекторів аналізуванням еталонів з відомими вмістами кисню, нітрогену та гідрогену (табл. 2) [16].
 - Хімічний склад германію визначали методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно-пов’язаною плазмою на аналізаторі ICP–OES Jcor 6500 DUO фірми «Termo Fisher».

Таблиця 2. Еталони для калібрування аналізаторів

Еталон	Країна, фірма	Матеріал еталону	Вміст домішок, мас. % × 10 ⁻⁴		
			Оксиген	Нітроген	Гідроген
CRM CA01a	Україна, асоціація «Метал та якість»	Вуглецева сталь	3,5±0,4	29±2	—
CRM CA08			152±3	34±2	1,8±0,2
CRM CA011		Нержавіюча сталь	—	74±4	1,1±0,2
№ 502-197 lot № J 0375-20	США, «LECO»	Вуглецева сталь	12±3	—	—
№ 502-255 lot № 1000-2			450±9	6±2	—
№ 502-416 lot № J 0375-1			30±1	450±7	3,4±0,2

Виконання цих процедур дозволило мати такі рівні холостої поправки: для ТС 436, RO 316, TN 114 — оксиген, нітроген — $2 \cdot 10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-5}$ мас. %; для RH 402 — гідроген — $2 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-6}$ мас. %.

На аналізаторах RO 316, TN 114, RH 402 були проведені попередні експерименти:

- Вивчено взаємодію германію з графітовими тиглями, газами-носіями (газоподібними гелієм та нітрогеном) та з рідкими металевими ваннами (нікель, мідь, олово). Германій не взаємодіє з графітом та газоподібним нітрогеном. Результати визначення вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену в германії з використанням розплавлених ванн (Ni, Cu, Sn) чи без них не відрізнялись. Але рівень холостої поправки підвищувався при використанні ванн.

- Визначені технологічні особливості підготування ванн та зразків германію. Їхнє завантаження в тигель або шлюз печі, маси аналітичних зразків. Зразок германію масою $\sim 0,3 \dots 0,6$ г треба завантажувати в шлюз, а ванну — не використовувати.

- Обрано оптимальну конструкцію тигля — подвійні тиглі фірми «LECO» (№ 775–431 та № 775–433). Зовнішній тигель — нагрівальний. Через нього проходить електричний струм до 1000 А, який нагріває цей тигель. Внутрішній — нагрівається за рахунок теплопередачі від зовнішнього ($\sim 500 \dots 2500$ °C). Перевага подвійного тигля в тому, що розплавлений метал у внутрішньому тиглі не взаємодіє з електричним струмом. Тому метал не «затягує» на стінку тигля, як це трапляється в звичайному тиглі. У внутрішньому тиглі — плоска ванна розплавленого металу товщиною $\sim 1,5$ мм, яка добре дегазується. Зовнішній тигель можна використовувати повторно (до 10...20 визначень).

- Проведені експерименти з використанням методів: «Ramp» — поступове нарощування температури тигля за заданою програмою; «Sample

preparation» — підготування зразка в тиглі до аналізування [16, 17].

- Визначено сумарний вміст оксигену в германії (оптично активний та зв’язаний в GeO_2) — до $10 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

- Перевірена можливість аналізування германію на вміст нітрогену.

Підготування проб. Аналітичні зразки германію виготовляли відколюванням їх від зливка та відбиранням таких шматочків, які не були на поверхні зливка, й не могли бути окисленими. У такий спосіб із процедури пробопідготування було виключено травлення, промивання у різних розчинах, сушіння. Час виготовлення зразків германію $\sim 5 \dots 10$ хв. Час зберігання готових зразків до аналізування не перевищував 10 хв. Маса аналітичних зразків германію $0,3 \dots 0,6$ г. За реальних умов вироблення монокристалічного германію, щоб не псувати зливки, необхідно відбирати зразки не з середини, а з його поверхні.

Результати експериментів. На аналізаторах ТС 436, RH 402 були визначені основні параметри — температура та час, маси аналітичних зразків, активне підготування зразків германію в тиглі до початку процесу [16, 17]. Експерименти проводили без використання ванн з розплавленого металу.

На аналізаторі ТС 436 вмісти оксигену та нітрогену визначали двома методами:

- Метод «Ramp» — поступове нарощування температури нагрівання зразка германію в графітовому тиглі від $750 \dots 2200$ °C з кроком 20 °C/c.

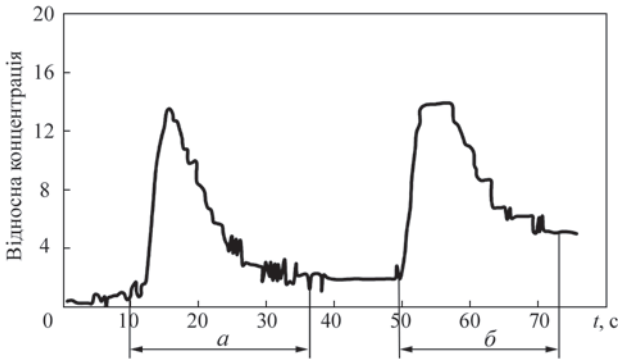
- Метод «Sample preparation» — активне підготування зразка германія в графітовому тиглі до аналізування (нагрівання зразка до ~ 400 °C протягом 20 с) [17].

У табл. 3 наведені середні результати визначення вмісту оксигену цими методами. Незалежно від вибраного методу вмісти оксигену однакові.

На рисунку наведено приклад аналізування монокристалічного германію на вміст оксигену методом «Ramp». За час аналізування (~ 100 с) зафіксовано два піки видалення оксигену у вигляді монооксиду вуглецю (CO): перший — за температури 950 °C з ~ 10 до ~ 35 с (видалення оптично активного оксигену); другий — за температури 2000 °C з ~ 50 до ~ 80 с (видалення оксигену, зв’язаного в GeO_2).

Таблиця 3. Вміст оксигену в германії, мас. %, $\times 10^{-4}$

Режим «Sample preparation»*	Режим «Ramp»*	Температура аналізу, °C
$1,4 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	950
$3,6 \pm 1,4$	$3,7 \pm 0,8$	2000
*Середнє з 10 паралельних визначень.		



Аналізування монокристалічного германію на вміст оксигену: а — оптично активного $T_{\text{аналізу}} \approx 950$ °C, оксиген — $0,00015$ мас. %; б — зв’язаного в оксид германію $T_{\text{аналізу}} \approx 2000$ °C, оксиген — $0,00026$ мас. %

Таблиця 4. Порівняння методів визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену в германії

Характеристика методу	Метод відновлювального плавлення	Метод ІЧ спектроскопії
Пробопідготування	Шматочки Ge будь якої форми масою 0,3...0,6 г, відібрані з поверхні зливка, не розрізаючи його. Виготовлення — 5...10 хв	Плоскопаралельн. поліров. Зразок 30×30 мм або Ø25...50 мм, товщина 2,0±0,04 мм. Зливки треба різати. Виготовлення — до 120 хв
Що можна та не можна визначати ?	Можна визначати вміст: кисню, розчиненого в матриці (оптично активний); кисню, зв'язаного в GeO ₂ ; сумарно (1+2) з одного зразка; гідрогену; нітрогену	Можна визначати тільки вміст кисню, розчиненого в матриці (оптично активний). Не можна визначати: вміст кисню, зв'язаний в GeO ₂ ; вміст гідрогену; вміст нітрогену
Час аналізування	~40...120 с	~ 30 хв
Експресність (пробопідготування та аналізування)	Без травлення — до 5 хв; з травленням — ~10 хв	~ 150 хв
Поширеність методів	Можна рекомендувати для експресного визначення вмістів кисню та гідрогену в германії	Загальноприйнятий метод визначення вмісту кисню в моно- та полікристалічн. германії

Для рутинних робіт був вибраний метод «Sample preparation», тому що час аналізування — ~80 с, а для метода «Ramp» — до 150 с.

Методом відновлювального плавлення в потоці нітрогену на RH 402 було визначено вміст гідрогену в германії. Були протестовані ванни з розплавлених Ni, Sn, Cu для розчинення германію за температур 950...1500 °C. Найкращі результати отримано без використання ванн за температури 950 °C у діапазоні маси аналітичних зразків — 0,3...0,6 г. Не виявлено залежності результатів аналізування від маси зразків. Середній результат 25 паралельних визначень вмісту гідрогену в монокристалічному германії 0,000121±0,000014 мас. %.

У табл. 4 наведено порівняння найбільше поширеного методу аналізування германію на вміст кисню (ІЧ спектроскопія) та розробленого нами. Метод відновлювального плавлення має переваги перед класичним. Головні переваги — це експресність та можливість визначати вміст оптично активного кисню та зв'язаного в GeO₂, не руйнуючи зливки.

Зразки германію після визначення в них вмісту кисню та гідрогену на RO 316 та RH 402, в яких газ-носіє-газоподібний нітроген, аналізували на вміст нітрогену на TN 114 та TC 436, де газ-носіє-гелій. Вміст нітрогену в германії був на рівні холостої поправки — 0,00002...0,00003 мас. %, тобто аналізування пустого тигля. Зразки германію після аналізування випадали з тигля у вигляді блискучих, не окислених, майже сферичної форми кульок. Маси зразків до та після таких випробувань були однаковими.

Із точки зору аналізування германії не реагує з вуглецем та газоподібним нітрогеном. Це нами встановлено експериментально на аналізаторах RO 316, TN 114, RH 402, TC 436.

Висновки

- 1. Нітроген та вуглець не взаємодіють з германієм в умовах аналізування (температура 750...2500 °C, тиск газоподібних гелію та нітрогену ~1...3 атм).
- 2. Кисень (монооксид вуглецю) виділяється в газову фазу при поступовому нагріванні зразка германію в графітовому тиглі в потоці гелію у виді двох піків: перший — за температури 950 °C — оптично активний кисень; другий — за температури 2000 °C — кисень, зв'язаний у GeO₂.
- 3. Розроблено метод визначення вмісту кисню в монокристалічному германії: оптично активного; зв'язаного GeO₂; послідовно з одного аналітичного зразка, оптично активного та зв'язаного в GeO₂.
- 4. Розроблено метод визначення вмісту гідрогену в монокристалічному германії.

Список літератури/References

1. Claeys, C., Simoen, E. (2007) *Germanium-based technologies*. From Materials to Devices.

2. De Gryse, O., Vanmeerbeek, P., Vanhellemont, J., Clauws, P. (2006) Infrared analysis of the precipitated oxide phase in silicon and germanium. *J. Physica*, **B 376–377**, 113–116.

3. Weber, J., Hiller, M., Lavrov, F.V. (2006) Hydrogen in germanium. *Materials Sci. in Semiconductor Processing*, **9(4–5)**, 564–570.

4. Karandashev, V.K., Bezrukov, L.B., Kornoukhov, V.N. et al. (2009) Analysis of specimens of germanium and germanium dioxide by methods of mass-spectrometry and atomic emission. *Zh. Analit. Khimii*, **64(3)**, 274–282 [in Russian].

5. Pavlyuk, T.O., Filatov, R.A., Gorodishcheva, A.N., Ulturgasheva, A.V. (2015) Influence of annealing on oxygen behavior in germanium single crystals. In: *Nanomaterialy i Nanotekhnologii v Aerokosmicheskoi Otravli*, 538–539 [in Russian].

6. Gracheva, M.A., Golubovskaya, N.O. (2015) Study of oxygen behavior in germanium single crystals. *Aktualnye Problemy Aviatsii i Kosmonavтики*, **2(11)**, 72–75 [in Russian].

7. Shimanski, A.F., Pavluk, T.O., Kopytkova, S.A., Gorodishcheva, A.N. (2017) Effect of oxygen dissolved in germanium

- on defect formation and optical properties of single crystals. In: *Proc. of 21st Inter. Sci. Conf. on Reshetnev Reading*, 1–5.
8. Podkopaev, O.I., Kulakovskaya, T.V., Shimansky, A.F. et al. (2013) Interaction of gas phase with melt during growing process of germanium single crystals. *Zh. Sibirsk. Federal. Unta, Tekhnika i Tekhnologii*, **6**, 674–679 [in Russian].
 9. Krylov, V.A., Chernova, O.Yu. Sozin, A.Yu., Zorin, A.D. (2015) Chromato-mass-spectrometric analysis of high purity germanium. *Analitika i Kontrol*, **19**(1), 45–51 [in Russian].
 10. De Gryse, O., Vanhellemont, J., Clauws, P. (2006) Determination of oxide precipitate phase and morphology in silicon and germanium using infrared absorption spectroscopy. *Materials Sci. in Semiconductor Processing*, **9**, 246–251.
 11. Hagen, H., Sieverts, A. (1930) Germanium, Indium, Niob, Titan und Wasserstoff. *Z. Anorg. und Allgem. Chem.*, **185**, 225–238.
 12. Lyakishev, N.P., Bannykh, O.A., Rykhlin, L.L. (1996) *State diagrams of binary metallic systems*: Refer. Book in 3 Vol., Vol. 1, Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
 13. Vasserman, A.M., Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
 14. Litvinov, V.V., Svensson, B.G., Murin, L.I. et al. (2006) Determination of interstitial oxygen concentration in germanium by infrared absorption. *J. Appl. Physics*, **100**, 033525.
 15. Nazarenko, V.A. (1973) *Analytical chemistry of germanium*. Moscow, Nauka [in Russian].
 16. Kozin, R.V., Kalinyuk, O.M., Kibkalo, A.M. et al. (2024) Analyzing silicon for the content of oxygen, nitrogen and hydrogen impurities. *Suchasna Elektrometal.*, **1**, 49–56 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2024.01.06>
 17. Kalinyuk, O.M., Kozin, R.V., Kalinyuk, M.M. et al. (2023) Active and passive preparation of analytical samples of metals for determination of oxygen, nitrogen and hydrogen concentrations in them. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 54–60 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.04.07>
 18. Standard ASTM F122-70T: *Method of Test for Interstitial Atomic Oxygen Content of Germanium by Infrared Absorption*.
 19. Aleksandrova, G.I., Goncharov, L.A., Iljin, M.A. et al. (1976) Determination of oxygen in germanium. *Zavod. Laboratoriya*, **42**(9), 1079–1081 [in Russian].

DETERMINATION OF THE CONTENT OF OXYGEN, NITROGEN, AND HYDROGEN IMPURITIES IN GERMANIUM

R.V. Kozin, O.M. Kalinyuk, A.M. Kibkalo, M.M. Kalinyuk, S.G. Grygorenko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

Literature review of the methods of producing polycrystalline and monocrystalline germanium and determination of oxygen, nitrogen, and hydrogen contents in them is given. The main method of determination oxygen content in germanium is IR-spectroscopy, and for determination of hydrogen content it is reduction melting in a flow of carrier gas (nitrogen). Germanium does not react with carbon and gaseous nitrogen under the analysis conditions (temperatures of 750...2500 °C, pressure of gaseous nitrogen of ~1...3 at. %). Only the content of oxygen, dissolved in the matrix of germanium (optically active), can be determined by IR-spectroscopy. It is impossible to determine the content of oxygen bound in GeO₂ by this method. Preparation of the sample for this method took ~ 1.5 ...2.0 h. Time of analysis was ~ 30 min. Express method of determination oxygen content in germanium by reduction melting in a graphite crucible in a helium flow with preliminary elimination of the influence of surface contamination on the sample was developed: oxygen, dissolved in the matrix of germanium (optically active); oxygen bound in GeO₂; oxygen optically active and bound in GeO₂, which are determined during analysis of one sample. Sample preparation for this method took ~ 5...10 min. Time of analysis was from 40 to 120 s. Comparison of these methods with IR-spectroscopy is given. Method of determination of hydrogen content in germanium was developed. 19 Ref., 4 Tabl., 5 Fig.

Keywords: *determination, germanium, oxygen, hydrogen, nitrogen*

Отримано 17.05.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 02.10.2024

Прийнято 07.11.2024

**НОВА СЕРІЯ
ЗВАРЮВАЛЬНИХ
ІНВЕРТОРІВ**



PATON.UA



ОСВОЄННЯ ВИРОБНИЦТВА НОВИХ ВИСОКОЛЕГОВАНИХ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СТАЛЕЙ, ВИГОТОВЛЕНИХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

С.Г. Кійко, І.М. Логозинський, О.Г. Федьков, С.М. Карпунін, В.В. Мільчев, В.М. Ген

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

Розроблено, освоєно та впроваджено технологію виплавки, розпилення, компактування, деформаційного переділу, термічної та ад'юстажної обробки нових порошкових високолегованих інструментальних сталей марок Р3М3Ф4-МП, Р7М7Ф7К11-МП, Р14М3Ф5К11-МП, 140Х5М4Ф4-МП, 110Х8М2ФС-МП, Х14МФ9-МП, Х18МФ3С-МП, 8Х8МФ3-МП. Якість сортової металопродукції нових порошкових сталей відповідає вимогам ТУ ДСС 005-13 та технічних протоколів. Бібліогр. 2, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: інструментальні сталі, розпилення, розплав, металевий порошок, деформаційний переділ, мікроструктура, карбідна неоднорідність

Вступ. Розвиток виробництва нових найпрогресивніших інструментальних сталей, що забезпечують максимально можливу стійкість інструментів різного призначення, є актуальним завданням.

Розпилення інертним газом є найпоширенішим процесом одержання металевих порошків з особливими вимогами до якості, такими як сферична форма, висока сипкість, висока чистота, низький вміст кисню і структура, що утворилася внаслідок швидкого затвердіння. Як правило, ці спеціальні характеристики неможливо отримати іншими виробничими методами.

Застосування методу порошкової металургії для інструментальних сталей з розпорошених порошків можна розглядати як принципово новий засіб впливу на литу структуру складнолегованих сталей.

Збільшення обсягів споживання порошкових сталей і пуск нових потужностей з їх виробництва у світі визначив необхідність оперативного освоєння виробництва нових порошкових швидкорізальних та штампових сталей з високими службовими характеристиками. Одним із найбільших виробників прокату і поковок із порошкових інструментальних сталей є ПрАТ «Дніпроспецсталь», яке до 2000 р. спеціалізувалося в основному на випуску металопродукції із шести порошкових швидкорізальних сталей у профілях діаметром до 150 мм за ГОСТ 28393–89 [1].

Наявність на підприємстві унікального обладнання дозволила організувати в Україні виплавку порошкових сталей зі складною схемою легування, виробництво яких за традиційною технологією (відкрите дугове виплавлення) викликає великі труднощі або взагалі неможливо.

Основними легуючими елементами швидкорізальних і штампових сталей є хром, вольфрам, мо-

лібден, ванадій. Крім них деякі сталі легують кобальтом. Залежно від призначення штампові сталі можуть легувати кремнієм, марганцем. Важливим компонентом цих сталей є вуглець, вміст якого змінюється від 0,4 до 2,7 %.

Структура порошкової сталі відрізняється більш дрібним аустенітним зерном, рівномірним розподілом дрібнодисперсних (до 2...3 мкм) карбідів, що забезпечує їй вищі технологічні та службові властивості [2], технологічна пластичність порошкових сталей у кілька разів перевищує пластичність сталі, виготовленої традиційним способом, особливо важливо при гарячому деформаційному переділі.

Перевага порошкових сталей: підвищена стійкість виготовленого із такої сталі інструмента (до 3-х разів); суттєво менший вплив масштабного фактора на міцність та в'язкість порошкової сталі, а, отже, і більш високий рівень механічних властивостей при значному зниженні їхньої анізотропії у заготовках великого перерізу порівняно з металом традиційного виробництва; значне зменшення впливу термообробки на зміну геометричних розмірів інструмента, покращується шліфування сталі; у вихідних порошкових виробках (пресовках) не існує проблем донної і головної частини зливка, явищ ліквіації та наявності залишків ледебуритної евтектики у мікроструктурі, характерній для інструментальної сталі, виготовленої традиційним способом.

Дисперсність мікроструктури порошкових частинок обумовлена високими швидкостями охолодження крапель рідкого металу в інтервалі температур кристалізації ($1 \cdot 10^5 \dots 3 \cdot 10^3$ град/с). Мікроструктура частинок порошку не має дефектів, властивих структурі зливка. Мікроструктури час-

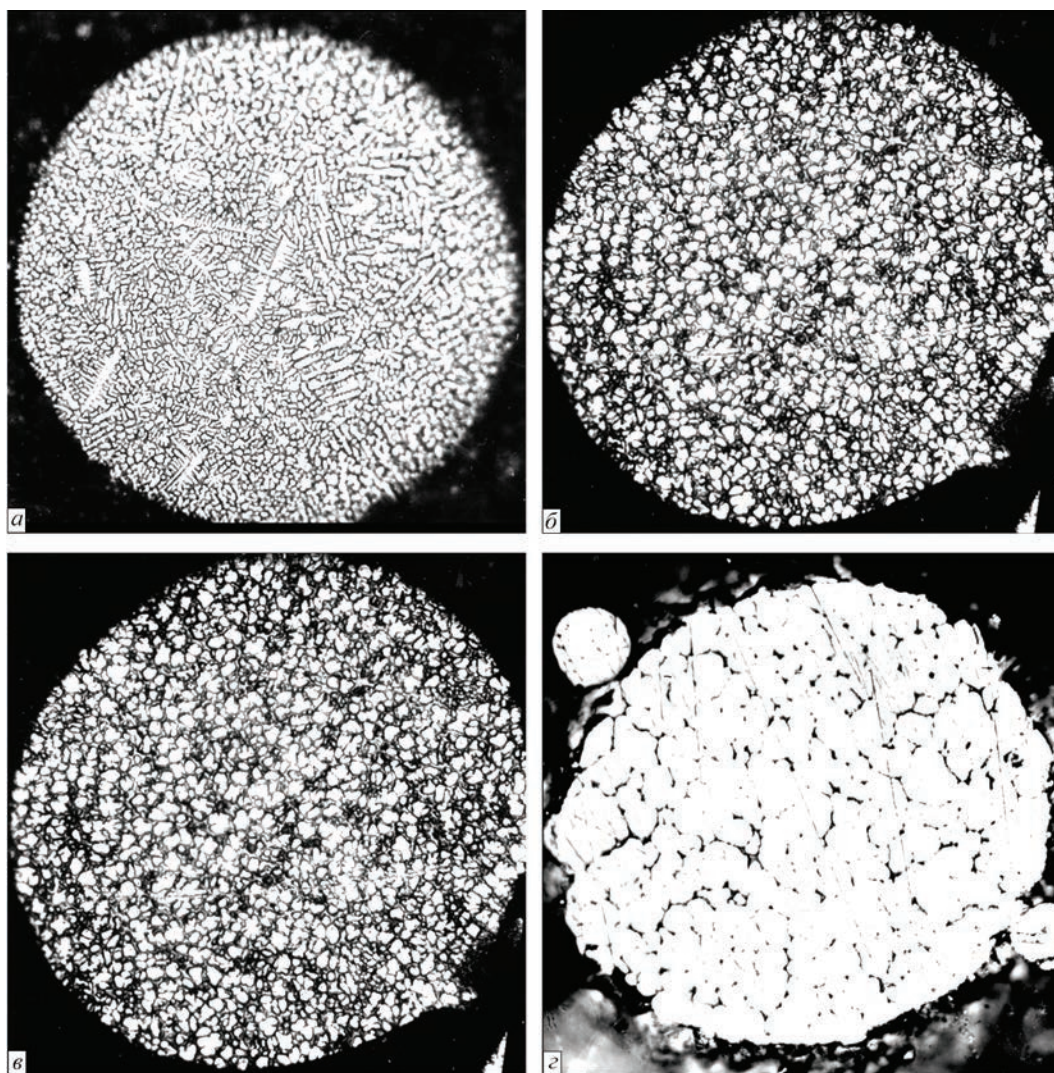


Рис. 1. Мікроструктури частинок сталей: *а* — швидкорізальна сталь Р6М7Ф6К10-МП (ASP2060) (аналог Р7М7Ф7К11-МП); *б* — штампова сталь для холодного деформування 17Х5В3МФ5С2-МП (ДІ-90МП); *в* — корозійностійка сталь з підвищеною зносостійкістю Х18МФ6-МП (440-РМ); *з* — штампова сталь для гарячого деформування 38В3М4-МП, $\times 315$

тинок деяких марок сталей, виготовлених методом порошкової металургії, представлені на рис. 1.

Завдяки проведенню на ПрАТ «ДНПРО-СПЕЦСТАЛЬ» науково-дослідних робіт за останні роки освоєно виробництво восьми нових для підприємства швидкорізальних і штампових порошкових марок сталей: Р3М3Ф4-МП, Р7М-7Ф7К11-МП, Р14М3Ф5К11-МП, 140Х5М4Ф4-МП, 110Х8М2ФС-МП, Х14МФ9-МП, Х18МФ3С-МП, 8Х8МФ3-МП. Хімічний склад нових марок сталей представлений у табл. 1.

Технологічна схема отримання пресовок передбачає: виплавку сталі в індукційній печі, розпилення розплаву азотом високої чистоти, заповнення порошком металевих капсул (використовується робоча фракція порошку до 800 мкм), вакуумування, заповнення капсул з порошком азотом, герметизацію, холодне гідростатичне та гаряче газостатичне пресування, деформаційний переділ пресовок (рис. 2).

Відпрацювання та освоєння технології виплавки та розпилення нових порошкових марок сталей у цеху порошкової металургії (ЦПМ) здійснювали на промислових плавках.

Освоєння нових порошкових марок сталей включає наступні етапи: відпрацювання технології виплавки, розпилення сталі, компактування порошку; розробку режимів нагрівання та деформації пресовок на кувальних агрегатах і прокатних станах; розробку режимів термічної та ад'юстажної обробки проміжних заготовок і сорту.

У зв'язку з відсутністю стандартних зразків (еталонів) марок сталей, що освоюються, для визначення хімічного складу спектральним методом легування перших дослідних плавок виробляли за розрахунком. При варіюванні температури металу в тиглі визначали оптимальні температури, що забезпечують стабільний процес виплавки та розпилення.

Таблиця 1. Хімічний склад освоєних марок сталей, виготовлених методом порошкової металургії, мас. %

Марка сталі		C	Si	Mn	P	S
Повне позначення	Аналог за ГОСТ					
ASP 2005	РЗМЗФ4-МП	1,45...1,55	не більше 0,40	не більше 0,45	не більше 0,030	не більше 0,030
DPM 60 (1.3292)	Р7М7Ф7К11-МП	2,20...2,40	—»—	не більше 0,70	не більше 0,050	—»—
GPM A60M	Р14МЗФ5К11-МП	1,90...2,10	0,20...0,40	0,30...0,70	не більше 0,030	—»—
DPM V4E	140Х5М4Ф4-МП	1,35...1,45	0,30...0,50	0,30...0,50	—»—	—»—
CPM 3V	8Х8МФ3-МП	0,75...0,85	0,30...0,60	0,30...0,60	—»—	—»—
K340-PM	110Х8М2ФС-МП	1,00...1,20	0,30...0,50	0,70...1,10	—»—	—»—
Z-420V PM	Х14МФ9-МП	2,20...2,40	0,30...0,60	0,30...0,60	—»—	—»—
DPM X818	Х18МФ3С-МП	1,65...1,75	0,20...0,40	0,70...0,90	—»—	—»—

Продовження табл. 1

Марка сталі		Cr	W	Mo	V	Co
Повне позначення	Аналог за ГОСТ					
ASP 2005	РЗМЗФ4-МП	3,80...4,20	2,35...2,65	2,35...2,65	3,80...4,20	не більше 0,50
DPM 60 (1.3292)	Р7М7Ф7К11-МП	3,50...4,50	6,70...7,30	6,70...7,30	6,30...6,70	10,0...11,0
GPM A60M	Р14МЗФ5К11-МП	3,50...4,10	13,60...15,00	2,30...2,70	4,90...5,30	10,60...11,40
DPM V4E	140Х5М4Ф4-МП	4,40...5,00	не більше 0,50	3,30...3,70	3,50...3,90	не більше 0,50
CPM 3V	8Х8МФ3-МП	7,25...7,75	—»—	1,20...1,40	2,50...3,00	—»—
K340-PM	110Х8М2ФС-МП	8,00...8,60	—»—	1,90...2,30	0,35...0,65	—»—
Z-420V PM	Х14МФ9-МП	13,50...14,50	не більше 0,30	0,90...1,10	8,80...9,20	—»—
DPM X818	Х18МФ3С-МП	17,50...18,50	не більше 0,20	—»—	2,85...3,15	—»—

Закінчення табл. 1

Марка сталі		Ni	Cu	N	O	Al	Ti
Повне позначення	Аналог за ГОСТ						
ASP 2005	РЗМЗФ4-МП	не більше 0,75		не більше 0,08	не більше 0,015	не більше 0,035	не більше 0,03
DPM 60 (1.3292)	Р7М7Ф7К11-МП	не більше 0,40	не більше 0,30	—»—	—»—	—»—	—»—
GPM A60M	Р14МЗФ5К11-МП	не більше 0,75		—»—	—»—	—»—	—»—
DPM V4E	140Х5М4Ф4-МП	—»—		не більше 0,15	не більше 0,020	—»—	—»—
CPM 3V	8Х8МФ3-МП	—»—		—»—	—»—	—»—	—»—
K340-PM	110Х8М2ФС-МП	—»—		—»—	—»—	—»—	—»—
Z-420V PM	Х14МФ9-МП	—»—		—»—	—»—	—»—	—»—
DPM X818	Х18МФ3С-МП	не більше 0,40	не більше 0,30	не більше 0,20	—»—	—»—	—»—

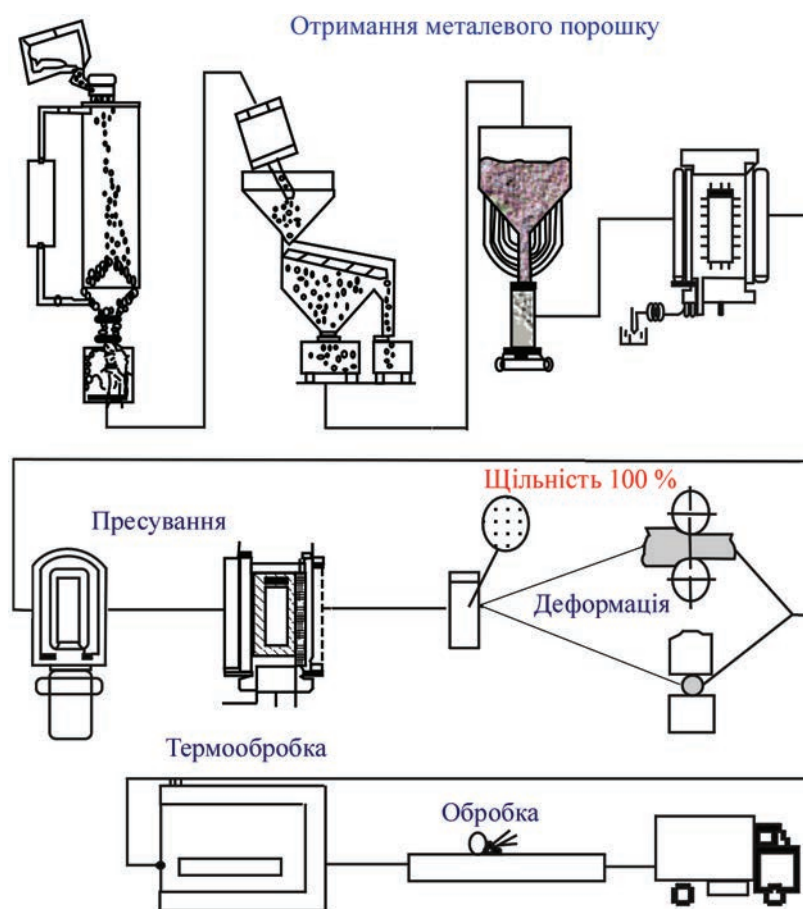


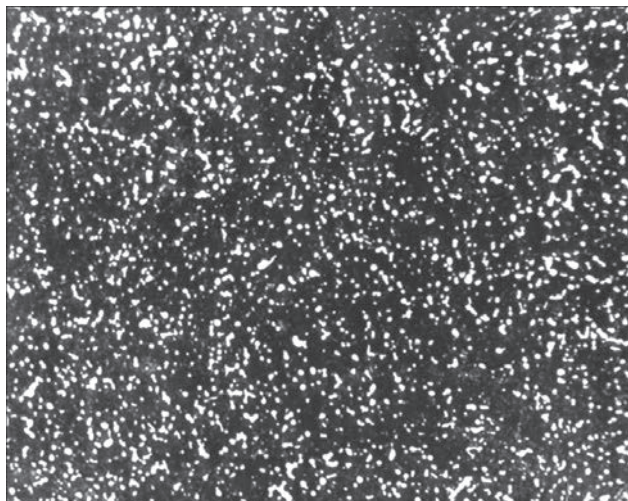
Рис. 2. Схема виробництва продукції із порошкових сталей

У процесі відпрацювання режимів плавлення та розпилення відбирали проби для виготовлення еталонів та коригування хімічного складу.

Робота з освоєння нових порошкових марок сталей включала також режими нагрівання та деформації пресовок у ковальсько-пресовому (КПЦ), прокатному та ковальському цехах. Відповідальною операцією у процесі освоєння порошкових марок сталей є термічна й ад'юстажна обробки.

Для відпалу проміжних заготовок і готового сорту порошкових сталей, що освоюються, задіяли термічні засоби всіх передільних цехів підприємства: КПЦ, прокатного, термічного, ковальського, калібрувального.

Порошкова металопродукція, що поставляється заводом ПрАТ «Дніпрспецсталь», характеризується високими показниками якості мікроструктури як у відпаленому стані, так і після остаточної термічної обробки (загартування + відпустка). Після відпалу структура порошкових сталей є сорбітоподібним перлітом з рівномірно розподіленими дрібнодисперсними карбідами, що свідчить про застосування оптимізованих режимів відпалу. Структура порошкових швидкорізальних сталей після гарту характеризується дрібним зерном аустеніту, відсутністю різнозернистості, укрупнених карбідів, що свідчить про застосування вдосконалених технологій деформаційного переділу. Після остаточної термічної обробки (загартування + відпустка) порошкові швидкорізальні сталі набувають структури дрібнокристалічного мартенситу з рівномірним розподілом карбідних фаз типу Me_6C і MeC розміром до 2...3 мкм. Після вибіркового травлення у структурі сталей виразно виявляються карбіди W і Mo типу Me_6C і карбіди

Рис. 3. Мікроструктура швидкорізальної сталі РЗМЗФ4-МП після загартування і відпустки, $\times 200$

Таблиця 2. Неметалеві вclusions у метали нових марок сталей, виготовлених методом порошкової металургії

Марка сталі	Оцінка HB ASTM E 45 (метод A), середній бал						
	Кількість партій, шт.	A		B		C	
		тонкі	товсті	тонкі	товсті	тонкі	товсті
P3M3Ф4-МП	6	0,5	0	1,0	0,33	0,5	0,17
P7M7Ф7K11-МП	5	0,3	—»—	0,8	0,17	0,6	0,17
P14M3Ф5K11-МП	4	0,25	—»—	0,88	0,13	0,75	0,13
140X5M4Ф4-МП	8	0,38	0,6	0,94	0,19	0,5	0,19
8X8МФ3-МП	14	0,5	0,04	1,0	0,61	0,82	0,71
110X8M2ФC-МП	16	0,28	0,03	0,82	0,46	0,79	0,34
X14МФ9-МП	4	0,63	0,25	0,88	0,25	0,83	0,58
X18МФ3C-МП	20	0,33	0	0,93	0,32	0,80	0,37
ТУ ДСС 005–2013, Технічні протоколи	—	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5

Закінчення табл. 2

Марка сталі	Оцінка HB ASTM E 45 (метод A), середній бал				HB по DIN 50602 (метод K)
	Кількість партій, шт.	D		Сума балів	K0
		тонкі	товсті		
P3M3Ф4-МП	6	1,0	1,0	4,5	3,3
P7M7Ф7K11-МП	5	—»—	0,9	3,94	3,0
P14M3Ф5K11-МП	4	—»—	1,0	4,14	—
140X5M4Ф4-МП	8	—»—	0,56	4,36	—
8X8МФ3-МП	14	0,96	0,75	5,39	—
110X8M2ФC-МП	16	1,0	0,63	4,35	—
X14МФ9-МП	4	1,0	1,0	5,42	3,9
X18МФ3C-МП	20	1,0	0,83	4,58	—
ТУ ДСС 005–2013, Технічні протоколи	—	2,0	1,5	14,0	K0 ≤ 10

ванадію типу MeC розміром до 1...2 мкм, що виділилися при відпустці. Зображення мікроструктури наведено на рис. 3.

Велику роботу проведено по підвищенню чистоти сталі від неметалевих включень (НВ). У табл. 2 представлені результати оцінки вмісту НВ у нових порошкових марках сталі. При оцінці по ASTM E 45 (метод A) середній бал за всіма видами НВ не перевищує 1,0 (при нормі 1,5 і 2,0 бали). При оцінці по DIN 50602 сумарний індекс K0 не перевищує 3,9 при нормі 10.

Порошкова металопродукція у вигляді сортового прокату, кованих прутків і смугових профілів поставляється в основному до країн Євросоюзу, Північної Америки. Протягом останніх років від-

бувається активне освоєння ринку азіатських країн, таких як Китай, Південна Корея та Індія.

Висновки

На ПрАТ «Дніпроспецсталь» розроблено, освоєно та впроваджено технологію виплавки, розпилення, компактування, деформаційного переділу, термічної й ад'юстажної обробки нових порошкових високолегованих інструментальних сталей марок: P3M3Ф4-МП, P7M7Ф7K11-МП, P14M3Ф5K11-МП, 140X5M4Ф4-МП, 110X8M2ФC-МП, X14МФ9-МП, X18МФ3C-МП, 8X8МФ3-МП. Якість сортової металопродукції нових порошкових сталей відповідає вимогам ТУ ДСС 005-13, технічних протоколів, що дозволяє задовольнити зростаючий попит споживачів на високоякісні сталі.

Список літератури

1. Кійко Г.В., Ревякін С.В., Тумко О.М., Яценко О.С. (1992) Виробництво порошкових сталей на заводі «Дніпроспец-сталь». *Сталь*, **9**, 86–89.
2. Гіммельфарб А.І., Якименко В.Б., Гіпш Я.Л. та ін. (1981) Організація промислового виробництва швидкорізальної сталі методом порошкової металургії. *Сталь*, **1**, 79–83.

References

1. Kiiko, G.V., Revyakin, S.V., Tumko, O.M., Yatsenko, O.S. (1992) Production of powder steels at Dniprospeetsstal plant. *Stal*, **9**, 86–89 [in Ukrainian].
2. Gimmelfarb, A.I., Yakymenko, V.B., Gipsh, Ya.L. et al. (1981) Establishing of industrial production of high-speed steel by powder metallurgy method. *Stal*, **1**, 79–83 [in Ukrainian].

MASTERING THE PRODUCTION OF NEW HIGH-ALLOY TOOL STEELS, MANUFACTURED BY POWDER METALLURGY METHOD

S.G. Kiyko, I.M. Logozyn'sky, O.G. Fedkov, S.M. Karpunin, V.V. Milchev, V.M. Gen PJSC «Electrometallurgical Plant «Dniprospeetsstal».

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

We developed, mastered and introduced the technology of smelting, dispersion, compacting, deformation processing, heat and adjustment treatment of new powder high-alloy tool steels of the following grades: R3M3F4-MP, R7M-7F7K11-MP, R14M3F5K11-MP, 140Kh5M4F4-MP, 110Kh8M2FSC-MP, Kh14MF9-MP, Kh18MF3S-MP, 8Kh8MF3-MP. The quality of sectional metal products of the new powder steels meets the requirements of TU DSS 005-13 and technical protocols. 2 Ref., 2 Tabl., 3 Fig.

Keywords: tool steels, melt dispersion, metal powder, deformation processing, microstructure, carbide heterogeneity

Отримано 23.12.2024

Отримано у переглянутому вигляді 19.12.2024

Прийнято 23.12.2024

ЧЕСЬКА КОМПАНІЯ SAZ s.r.o. — НАДІЙНА ТЕХНІКА ДЛЯ ЗАЛІЗНИЦІ

Україно-чеське співробітництво

Сімдесятирічний досвід успішної роботи компанії SaZ s.r.o. дав можливість вирішити актуальну проблему – створення ефективного устаткування для зварювання залізничних рейок. У 2023 р. компанією SaZ s.r.o. у тісному співробітництві з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України успішно налагоджено виробництво дводорожних (double-track) рейкозварювальних комплексів WELDERLINER, оснащених мобільними машинами K922-1 для контактного стикового зварювання оплавленням (FBW).

<https://www.saz.cz>

