

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

Дідікін Г.Г., Осокін В.О., Стельмах Я.А. Рафінування
металургійного кремнію 3

ЕЛЕКТРОШЛАКОВА ТЕХНОЛОГІЯ

Нетяга А.В., Кусков Ю.М., Костін В.А. Оцінка впливу обертання
шлакової ванни на структурування швидкокорозійної
сталі 11

ВАКУУМНО-ІНДУКЦІЙНА ПЛАВКА

*Шаповалов В.О., Бурнашев В.Р., Гнатушенко О.В.,
Барабаш В.В., Жиров Д.М.* Ефективність використання
стружки для виплавки і розкиснення сталі ШХ15 в індукційній
печі 15

ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ МЕТАЛУРГІЇ

*Никитенко Ю.О., Шаповалов В.О., Якуша В.В., Гніздо О.М.,
Жиров Д.М.* Дослідження впливу електроерозійної різки на
утворення пошкодженого шару при обробці монокристалів
вольфраму 19

*Акреєв В.В., Приходько С.В., Мельник С.О., Надточій А.А.,
Овчарук А.М.* Підвищення стійкості футерування конвертера
при рафінуванні електротермічного феронікелю 26

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Шаповалов В.О., Могилатенко В.Г., Карпець М.В., Козін Р.В.
Одержання розплаву в'юститу при термічному розкладанні
гематитових котунів аргоною плазмою 33

*Северин А.Ю., Білоус В.Ю., Радченко Л.М., Костін В.А.,
Алексеєнко І.І., Єремеева Л.Т., Кузьменко М.М.* Дослідження
температур фазових перетворень жароміцного титанового
сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn 40

*Крушинська Л.А., Стельмах Я.А., Ткач Р.А., Юкальчук О.О.,
Дудник О.О.* Вплив термічної обробки на структуру, властивості
і довговічність плоских вольфрамових катодів 45

*Шваб С.Л., Селін Р.В., Ворон М.М., Білоус В.Ю., Петриченко І.К.,
Радченко Л.М.* Мікроструктура металу сплаву системи Ti-Zr-Nb,
отриманого методом WAAM з присадним металопорошковим
дротом 51

ІНФОРМАЦІЯ

Ф.К. Біктагірову — 75! 58

*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. Kostetskiy, 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, Zaporizhzhzia 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

Didikin G.G., Osokin V.O., Stelmakh Ya.A. Refining metallurgical silicon 3

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Netyaga A.V., Kuskov Yu.M., Kostin V.A. Evaluation of the effect of slag bath rotation on the structure formation of high-speed steel ... 11

VACUUM-INDUCTION MELTING

Shapovalov V.O., Burnashev V.R., Hnatushenko O.V., Barabash V.V., Zhyrov D.M. The efficiency of using chips for melting and deoxidizing ShKh15 steel in an induction furnace 15

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Nikitenko Yu.O., Shapovalov V.O., Yakusha V.V., Gnizdylo O.M., Zhirov D.M. Study of the effect of electrical discharge cutting on formation of a damaged layer during processing of tungsten single crystals 19

Akreiev V.V., Prykhodko S.V., Melnyk S.O., Nadtochii A.A., Ovcharuk A.M. Increasing the lifetime of converter lining during refining of electrothermic ferronickel 26

MATERIALS SCIENCE

Shapovalov V.O., Mogylatenko V.G., Karpets M.V., Kozin R.V. Producing a wustite melt by thermal decomposition of hematite pellets with argon plasma 33

Severyn A.Yu., Bilous V.Yu., Radchenko L.M., Kostin V.A., Alekseenko I.I., Yermeyeva L.T., Kuzmenko M.M. Study of the temperatures of phase transformation of heat-resistant titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn alloying system 40

Krushinska L.A., Stelmakh Ya.A., Tkach R.A., Yukalchuk O.O., Dudnik A.A. Influence of heat treatment on the structure, properties and life of flat tungsten cathodes 45

Schwab S.L., Selin R.V., Voron M.M., Bilous V.Yu., Petrichenko I.K., Radchenko L.M. Microstructure of the Ti–Zr–Nb system alloy obtained by the WAAM method with a metal powder wire 51

INFORMATION

F.K. Biktagirov is 75! 58

*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>

РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУРГІЙНОГО КРЕМНІЮ

Г.Г. Дідікін, В.О. Осокін, Я.А. Стельмах

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

Представлено сучасні технології, що застосовуються для рафінування металургійного кремнію до чистоти рівня 5...6 N для фотоелектричних перетворювачів. Рафінування кремнію з використанням метала-посередника Al для уловлювання домішок кремнію після його сплавлення з Si. При цьому показано видалення C, Ca, Fe, Ti, P з розплаву Al-Si із Si. Після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях. Позитивні результати отримано при плазмовому перепаї з одночасним використанням в активній зоні газів Ar-H₂, H₂-H₂O, O₂ або H₂ в плазмі на основі Ar. Електромагнітне перемішування ванни забезпечує прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні з контролем форми поверхні. Досягнуто видалення металевих домішок Na, Ca, Ba і Al до 90...100 % при використанні 30 % H₂ у плазмі Ar. Видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C. Виявлено, що H₂ ефективніший у плазмі, ніж O₂. Постійна напруга на рідкій ванні збільшує ефективність рафінування в 10 разів. Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволоженим аргонем або водяною парою. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості. Під час електронно-променевого перепаї відзначено можливість очищення кремнію від елементів з високою пружністю пари та окислювального рафінування від домішок бору сумішшю кисню з інертним газом з використанням проміжної ємності і зонної перекристалізації. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки, після збільшення глибини вакууму, кількість кисню і фосфору в кремнії можна зменшити в 10 разів. Бібліогр. 47, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: кремній металургійний, очищення, вакуумне та окисне рафінування, плазмовий перепад, електронно-променева плавка, кремній, сонячна градація, елементи-домішки

Вступ. Володіючи низкою переваг, зокрема, природним достатком, кремній є найбільш придатним матеріалом для сонячної фотоелектричної енергетики [1]. Вимоги до чистоти кремнію сонячної градації (SoG-Si) для фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) набагато вищі, ніж до металургійного кремнію карботермічного відновлення кремнезему (MG-Si) і для його отримання потрібне додаткове очищення. З огляду на різницю у вимогах до чистоти кремнію для електронної та фотоелектричної промисловості і високу вартість обладнання для рафінування, інтерес до дослідження різних методів розробки технологій прямого виробництва кремнію SoG-Si залишається актуальним. В роботі представлені відомі технології рафінування металургійного кремнію MG-Si.

Методика досліджень, устаткування і матеріали. Об'єктом досліджень обрані технологічні процеси рафінування металургійного кремнію до чистоти, придатної для виробництва фотоелектричних перетворювачів.

Рафінування кремнію розчинником — один із металургійних підходів для отримання SoG-Si з MG-Si з використанням металічного посередника, що діє як уловлювач домішок під час затвердіння після його сплавлення з Si. Під час охолодження чисті кристали кремнію осідають з розплаву, а домішки разом з посередником відтісняються до

фронті затвердіння і залишаються в рідкій фазі. Продукт (Si) витягують методами фільтрації рідини, вилуговування або електрохімічного розчинення затверділого сплаву та електромагнітно-індукованого розділення. Метал-посередник повинен мати велику спорідненість до бору і фосфору, що мають низький коефіцієнт сегрегації в кремнії, легко розчиняється в рідкому кремнії і має невелику розчинність у твердому кремнії (рис. 1) [2].

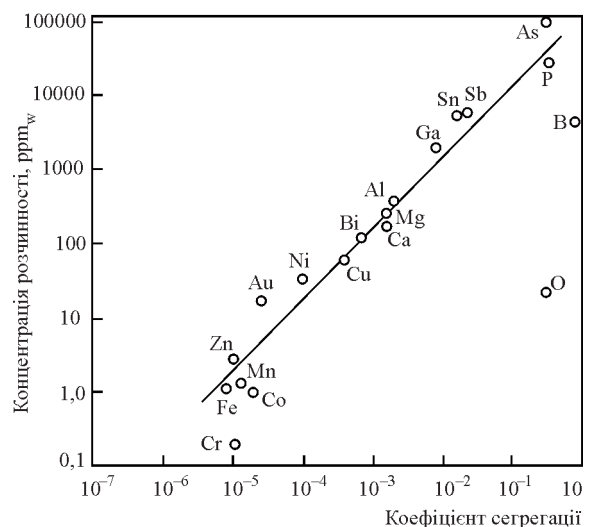


Рис. 1. Розчинність деяких елементів у кремнії в твердому стані залежно від коефіцієнта сегрегації [2]

Г.Г. Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>, В.О. Осокін — <https://orcid.org/0000-0002-0632-7739>,

Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>

Як метал-посередник може слугувати Al. У роботах [3, 4] вивчали процес видалення С, Са, Fe, Ti, P з розплаву Al-Si. Результати показали лише часткове видалення цих елементів із Si. У роботах [5–8] використовували алюміній як очищення для отримання кремнію сонячної градації. У результаті різко знизився вміст Fe, Ti в кремнії і після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях. Автори роботи [9] повідомили про зниження концентрації Fe, Zr, V, Ca, Ba, P, Cu, Ti, Cr і Mn завдяки рафінуванню алюмінієм, вміст бору залишився незмінним, а вміст P знизився з 45 до 15 ppm. У роботах [10, 11] показано ефективно видалення домішок Fe, Ti, Cu, Mn і Ni порівняно з P і B. Згідно з отриманими результатами коефіцієнти сегрегації між твердим Si і розплавом Si-Al зменшуються за нижчих температур (за 1000 °C [10]), що є сприятливішими для рафінування Si, ніж коефіцієнт сегрегації між твердим і рідким кремнієм (за температури його плавлення 1414 °C [11]).

Плазмове плавлення і реактивний газ. Поряд із традиційною стадією рафінування під час плазмового плавлення для підвищення ефективності видалення бору в процесі рафінування розчинником проводилися експерименти з одночасним використанням газів різного складу, які вводять в активну зону. Автори роботи [12] провели експерименти в атмосфері Ar-H₂, ґрунтуючись на результатах роботи [13], в якій досліджено метод зони, що плавиться, у присутності суміші H₂-H₂O. Було відзначено збільшення питомого опору кремнію, отриманого цим методом, у зв'язку з випаровуванням бору. Більш прогресивний метод полягає в розплавленні кремнію за допомогою плазмового пальника при подачі реактивного газу. Надалі цю методику вивчали, як правило, використовуючи O₂ або H₂ в плазмі на основі Ar для видалення бору. Деякі важливі експериментальні результати наведено в таблиці [14–17].

Бор — найбільш важковидалеяема домішка в кремнії, його гранична концентрація для кремнію класу SoG-Si ≤ 0,3...0,4 ppm_w. В окислювальних

умовах бор може утворювати низку оксидів, з яких найбільш легкими є BO [18] або HBO [19] (в атмосфері H₂-H₂O). Серйозним обмеженням процесу плазмової плавки є те, що тільки верхня поверхня кремнієвої ванни піддається впливу факела, отже, видалення домішок залежить від дифузії їх до поверхні. Перемішування ванни за допомогою нової техніки електромагнітного перемішування було використано в роботі [20]. Цей метод забезпечує прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні, дає змогу контролювати форму поверхні, керуючи індукційним ефектом. Використовуючи ту саму методику, автори роботи [21] визначили, що фосфор може випаровуватися у вигляді P₂ за температури плавлення кремнію, а для ефективного видалення бору потрібна присутність H₂ (або H₂O) і O₂ для утворення HBO. Це, однак, спричинило проблеми, пов'язані з втратою кремнію, а також з пасивацією поверхні кремнію шляхом утворення шару твердого SiO₂.

У роботі [22] було виявлено, що H₂ ефективніший у плазмі, ніж O₂, для видалення металевих домішок. Ефективність видалення Na, Ca, Ba і Al становила 90...100 % при використанні 30 % H₂ у плазмі Ar. Видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C. Автори роботи [23] модифікували процес, подавши постійну напругу на рідку ванну, що збільшило ефективність рафінування в 10 разів за позитивного зміщення 105 В. У процесі плазмової плавки та гідрогенізації кремнієвої ванни [24] присутність водню в плазмі призвела до видалення залишкового кисню в градці кремнію і сприяла пасивації дефектів. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості.

Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволоженим аргонем або водяною парою [25, 26]. Поєднання процесу вирощування злитків кремнію та його рафінування є перспективним напрямком у створенні нових технологій виробництва злитків кремнію. У роботі [27] був виплавлений злиток завдовжки 100 мм (швидкість його

Експерименти з плазмовим плавленням

Параметри	Масштаби	Значні результати
Ar-0,079 до 0,1 об. % O ₂ [14]	250 г	Збільшення додавання O ₂ покращує видалення B
Ar-1,24 об. % H ₂ O, 25 хв [15]	5 г	[B] знижено з 35,7 до 0,4 ppm _w
Ar-0,66 об. % O ₂ , 30 хв	10...40 г	[B] знижено з 12 до 3 ppm _w
Ar-H ₂ O, від 15 до 60 хв [16]	–	Швидкість видалення [B] зростає зі збільшенням додавання H ₂ O
Ar, Ar + He, Ar + H ₂ w/H ₂ O до 14,2 об. % [17]	0,6 до 300 кг	[B] постійно знижується до <0,1 ppm _w ; вищі температури прискорюють окислення бору

втягування 1,5 мм/хв) зі щільною та однорідною структурою за допомогою безперервного плавлення кремнію з використанням секційного кристалізатора (для компенсації розширення злитка під час кристалізації) і високочастотного нагріву. На заключній стадії плавки завдяки використанню рівномірно нагрітого графітового тіла у верхній частині установки було забезпечено спрямовану вгору кристалізацію злитка за умови обдування газоподібним реагентом ($\text{Ar}-1,2\% \text{H}_2\text{O}$ в кількості 0,04 г/хв), загальна витрата газової суміші 4 л/хв. Вміст бору в кремнії при обдуванні протягом 15 хв знизився на 4 ppm_w (з 28 до 24 ppm_w).

Вирішенням проблеми виробництва фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) до вимог SoG-Si 99,9999 (0,3 ppm_w В і 1,5 ppm_w Р) може стати створення лабораторного устаткування з індукційною безтигельною плавкою в підвищеному стані [28–30]. В ІЕС ім. Є.О. Патона розроблено та виготовлено стенд для досліджень процесів очищення кремнію від бору під час індукційної плавки у зваженому стані за температур 2150...2250 °С, часу витримки кремнію в рідкому стані 1...5 хв і продування сумішшю ($\text{O}_2-10\% \text{H}_2$) на основі аргону. Плавку вели в секційному кристалізаторі в середовищі аргону. Інтенсивне перемішування краплі кремнію в електромагнітному полі під час продування аргон-водневою сумішшю в присутності кисню в металургійному кремнії сприяє утворенню легких сполук системи В–О–Н. Згідно з отриманими даними при витримці рідкої краплі кремнію протягом 5 хв вміст бору знизився з 0,00141 (14,1 ppm_w) до 0,00118 мас. % (11,8 ppm_w), тобто на 16,4 %.

Електронно-променевий перепплав, методи випарювання. Наразі ФЕП сонячних панелей виготовляються з кремнію SG-Si, у т. ч. кремнієві монокристалічні (mono-crystalline-Si) [31], полікристалічні (multi-crystalline-Si), також поширюється використання тонкоплівкових (thin film-Si) [32]. Електронно-променевий перепплав (ЕПП) є одним із ефективних способів рафінування кремнію. Відомі дослідницькі роботи [33–35] на електронно-променевих установках ІЕЗ ім. Є.О. Патона по рафінуванню скрапу (обрізки монокристалічного кремнію), технічного кремнію (ТУ 48-0106.01-04) і досліджено особливості структури високочистого кремнію, одержаного вакуумним (ВР) і окисним рафінуванням (ОР) металургійного кремнію. У роботах наведено технологічні особливості застосування ЕПП — ВР або ОР. Для видалення фосфору були зроблені спроби вдосконалити технологію плавлення у вакуумі за допомогою електронного пучка. Вивчено поведінку металевих і неметалевих домішок під час ви-

далення залежно від часу плавлення, потужності пучка і продуванням газу (Ar або O_2). У результаті кількість Р знизилася з 40 до 3 ppm_w, вміст В не змінився [36, 37]. У роботах [38, 39] подрібнений вилужений MG-Si чистотою 99,92 % і цільний металургійний кремній з початковою чистотою по 99,88 % розплавляли електронним променем для отримання дисків діаметром 99 мм і товщиною 25 мм. Отримано кремній чистотою 5N, але його чистота була обмежена ділянками у верхній і крайовій частині диска. Очищення від металевих домішок перевищувало 99 %, від фосфору — 98 % (0,4 ppm_w Р), однак видалення бору було неефективним. Автори роботи [40] досліджували видалення фосфору за допомогою електронно-променевого способу в періодичній і безперервній конфігурації. В експериментах періодичної дії швидкість видалення фосфору пропорційна температурі на межі розділу фаз і залежить від потужності пучка, але зі збільшенням потужності швидкість випаровування кремнію зростає. У безперервних експериментах досягнуто рівня фосфору $\leq 0,1$ ppm_w за швидкості подачі кремнію до 50 кг/год і потужності пучка до 250 кВт, а це призвело до значних втрат кремнію.

В роботі [41] відзначено екологічну чистоту процесу ЕПП, можливість вакуумного рафінування кремнію за допомогою випаровування домішок з високою пружністю пари і зонної перекристалізації [42]. Наголошено на можливості очищення кремнію за один технологічний цикл вакуумного та окисного рафінування сумішшю кисню з інертним газом (зокрема, з метою видалення домішки бору у вигляді оксидів бору — BO , B_2O , B_2O_3). Автором запропоновано схему процесу ЕП очищення кускового кристалічного кремнію з використанням проміжної ємності для випаровування елементів з високою пружністю пари та окислювального рафінування від домішок бору, виливниці для зонного очищення від домішок Al, Cu, Fe, Ti тощо. Розроблено технологічне оснащення з використанням кварцового скла.

Електронно-променеве безтигельне зонне плавлення. У роботі [43] наведено дані про вплив стерильності вакуумної плавильної камери на вміст фонових і легуючих домішок у монокристалах кремнію, отриманих способом електронно-променевого безтигельного зонного плавлення. Проблема очищення кремнію від кисню є актуальною при використанні його як радіаційно-стійкого матеріалу. Наявність кисню в кремнії зменшує швидкодію електронних приладів і є причиною невідтворюваних параметрів приладів [44, 45]. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки очищення кремнію від легуючих і фонових домішок викли-

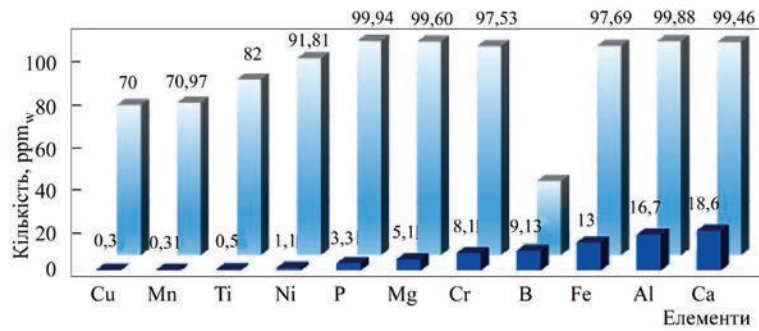


Рис. 2. Вміст елементів домішок у вихідному стані в металургійному кремнії марки Кр0 (ГОСТ 2169–69) і ступінь їхнього очищення після ЕЛП і окислювального рафінування

кане зонною перекристалізацією і десорбцією домішок з поверхні зразка [46]. На вміст домішок у кремнії впливає залишкова атмосфера плавильної вакуумної камери. Це має сприяти десорбції домішок з поверхні зразка кремнію в ході плавки. Дослідження з використанням методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії показали, що після промивання камери гелієм і зі збільшенням глибини вакууму вміст кисню знижується більш ніж на порядок, при цьому вміст фосфору знижується на порядок.

Автори даної статті розглянули особливості вакуумного та окисного рафінування під час електронно-променевої плавки металургійного кремнію різної чистоти. Для проведення досліджень були виготовлені зливки способом електронно-променевої плавки в холодному мідному тиглі вихідного металургійного кремнію (рис. 3). Для отримання злиwkів кремнію ЕПП шматкового МG–Si проводили шляхом поступового збільшення потужності електронного променя (ЕП), а саме рафінування при постійному значенні його потужності із витримкою розплаву протягом контрольованого (17 хв) проміжку часу. Для наступної кристалізації потужність ЕП поступово зменшували, забезпечуючи перепад температур від краю до центру зливка, що сприяло процесу зонного очищення при плавці, а також компенсації об’ємного розширення Si при кристалізації зливка для запобігання його розтріскуванню. Технологічний час проведення експерименту 20 хв. Отримані зливки мали форму опуклого диску діаметром 95 мм і товщиною

30 мм (рис. 3). Після завершення етапів вакуумного й окисного рафінування поступово знижували потужність нагріву ванни кремнію до моменту повної кристалізації матеріалу отриманого зливка [47].

За однакової температури і тиску проведення технологічного процесу більш імовірно рафінування розплаву від елементів-домішок, які мають вищий парціальний тиск (пружність пари) із урахуванням його коефіцієнта розподілу/активності у розплаві [9–14]. Кінетика рафінування при цьому суттєво залежить від технологічних параметрів, так як реальні процеси відбуваються за суттєво нерівноважних термодинамічних умов.

При нагріванні електронним пучком вихідного кремнію парову фазу над твердим кремнієм і його розплавом складають Si газ (г), Si₂ (г), Si₃ (г). До температури 1227 °С у паровій фазі присутній переважно Si (г), за 1727 °С — 94,8% Si (г), 4,94 % Si₂ (г) і 0,26 % Si₃ (г). Тиск парів кремнію в точці плавлення (1417 °С) становить 5,66·10⁻⁷ атм. Помітно кремній починає випаровуватися при температурах вище 1527 °С.

У системі кремній–кисень існують два оксиди кремнію: SiO — температура плавлення 1702 °С, температура кипіння 1880 °С і діоксид кремнію SiO₂ з T_{пл} = 1723 °С. SiO утворюється при відновленні SiO₂ кремнієм за високих температур.

Під час проведення перекристалізації металургійного кремнію електронним променем у вакуумі у сформованому зливку відбувається вакуумне рафінування, яке базується на відмінності пружності парів різних елементів. При цьому видалятимуться компоненти, для яких пружність парів вища за пружність парів кремнію. На рис. 4, а показано тиск пари в точці плавлення елементів-домішок металів.

У системі бор–кисень у твердому стані найстабільнішим оксидом є оксид бору B₂O₃. Ця модифікація плавиться в інтервалі температур 325...450 °С. При нагріванні оксиду бору з елементарним бором вище 1000 °С у парах існують термічно стійкі лінійні молекули O=B–B=O. Ступінь і швидкість очищення кремнію від бору силь-

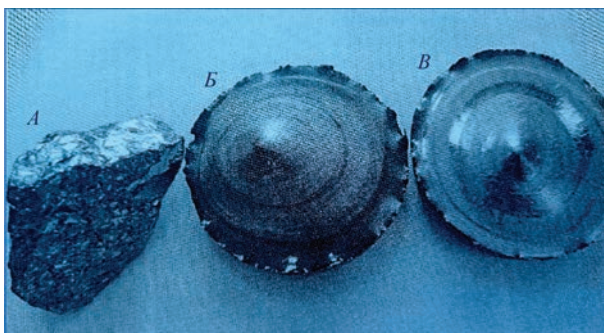


Рис. 3. Вихідний металургійний кремній (А) та зливки після вакуумного (Б) і окислювального (В) рафінування

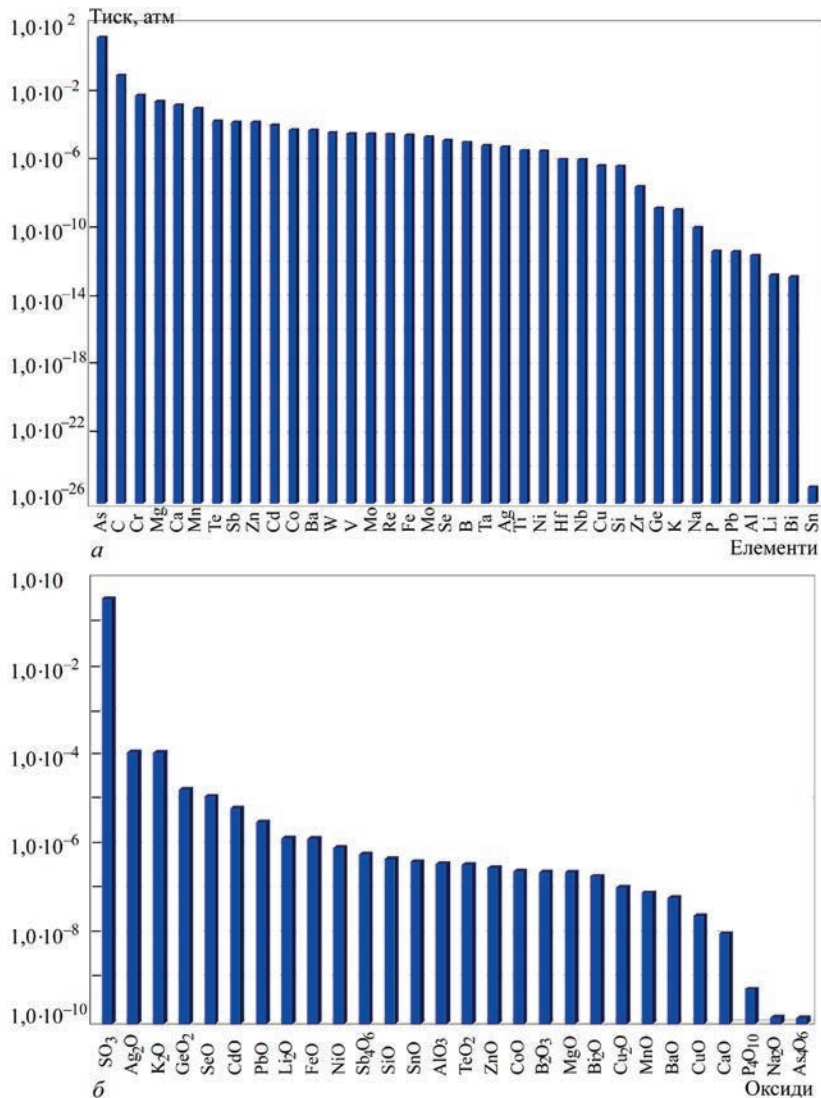


Рис. 4. Парціальний тиск насиченої пари в точці плавлення елементів-домішок металів (а) і оксидів (б)

но залежать від температури. Помітно бор починає випаровуватися при температурах вище 2027 °С, у точці плавлення 2075 °С тиск парів бору дорівнює $1,37 \cdot 10^{-5}$ атм, швидкість випаровування стає рівною $4,122 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·с) [15]. Для ефективного очищення температуру розплаву слід було б підвищувати до 2500 °С і вище.

Про різницю швидкості випаровування кремнію і бору з розплаву кремнію можна судити за літературними даними, наприклад, для температури 2127 °С, яка становить $(102,8 \text{ і } 0,7) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с). Відповідно це призводить до вибіркового випаровування кремнію у вигляді оксидів і, як наслідок, підвищення вмісту бору в розплаві.

Для вивчення можливості рафінування Mg–Si від домішок із низьким парціальним тиском (В, Р, Ві та ін.) за ЕПП використовували окислювальне рафінування (ОР), що полягає в обробці розплаву газами/парою, які містять окиснювач (водяну пару, кисень) з великою хімічною спорідненістю до домішок із утворенням високолетких сполук/

оксидів. На рис. 4, б наведено тиск пари в точці плавлення елементів-домішок оксидів.

Летючість одноатомного фосфору низька, найбільш летким є двоатомний фосфор (P₂). Видалення фосфору може здійснюватися зволженим повітрям з утворенням PH₂, PH₃, PN при температурах 1400...1500 °С. За більш високих температур відбувається термічне розкладання цих летких компонентів і, як наслідок, за температури ~1700 °С очищення кремнію від фосфору через PH₂, PH₃, PN стає практично неможливим.

При проведенні експериментального окисного рафінування (ОР) Mg–Si під час ЕПП для обробки розплаву металургійного кремнію використовували кисень з швидкістю подачі 70...80 мл/хв. Додатковим чинником рафінування від домішок при ЕПП є їх подрібнення й часткове видалення внаслідок локального перегрівання включень в зоні високоенергетичного впливу ЕПП [16]. При цьому включення, які суттєво відрізняються за своїми теплофізичними параметрами (теплопровідність,

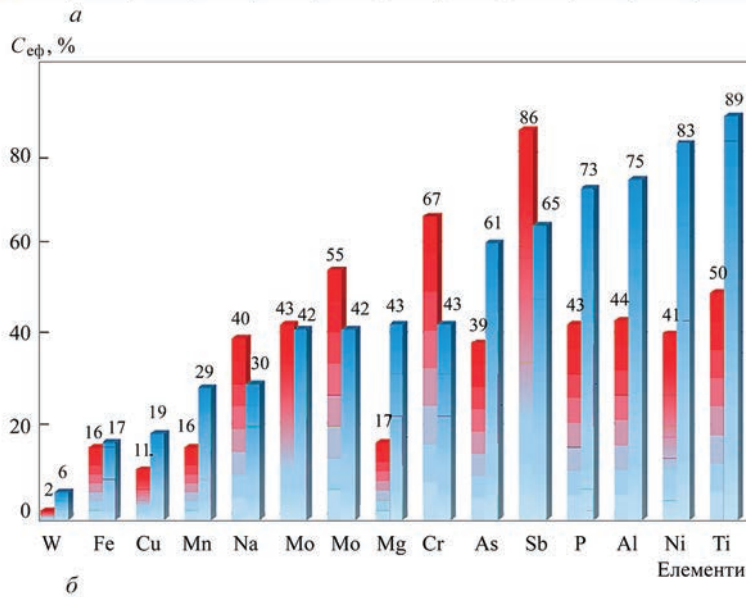
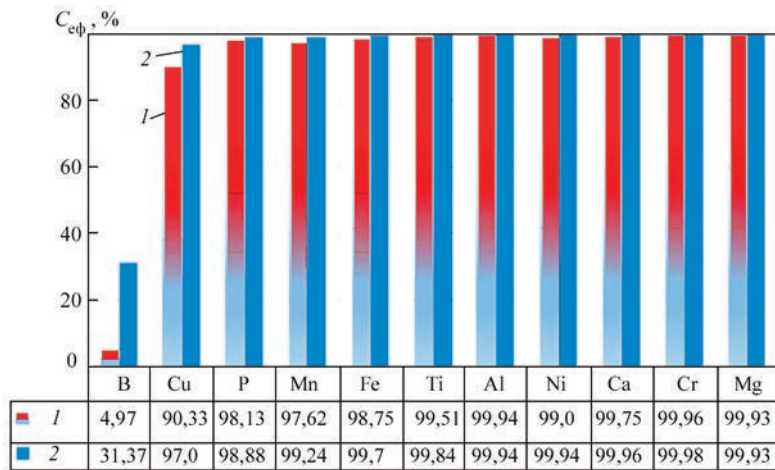


Рис. 5. Ефективність рафінування зразків металургійного кремнію (а) і кремнію підвищеної чистоти (б) після вакуумного та окисного рафінування: 1 — вакуумне рафінування; 2 — окисне

теплоємність) порівняно з основним компонентом розплаву (Si) швидко перегріваються, частково сублімуються, руйнуються і видаляються з розплаву. Описаний процес у вигляді мікровибухів з частковим винесенням часток матеріалу з поверхні розплаву часто спостерігається візуально під час проведення технологічного процесу ЕПП металів і сплавів взагалі та Mg–Si, зокрема.

Ефективність рафінування металургійного кремнію визначали по формулі

$$C_{\text{эф}} = (C_{\text{вих}} - C_{\text{вр.ор}}) \cdot 100 / C_{\text{вих}}$$

де $C_{\text{эф}}$ — ефективність рафінування; $C_{\text{вих}}$ — концентрація домішок вихідного кремнію; $C_{\text{вр.ор}}$ — концентрація домішок після електронно-променевих вакуумного і окисного рафінування.

На рис. 5, а, б представлені результати ефективності випаровування домішок металургійного кремнію (а) і кремнію підвищеної чистоти (б).

Отримані результати підтвердили ефективність очищення Mg–Si від металевих домішок Sb, Cr,

Mo, K, Ti під час вакуумного рафінування та можливість очищення від Ti, Ni, Al, As, P і частково бору під час окислювального рафінування. Більш ефективного рафінування кремнію від елементів-домішок і бору під час ЕПП можна очікувати за умови розвиненої поверхні розплаву та збільшення тривалості перебування поверхні зливка в розплавленому стані.

Висновки

1. Представлено сучасні технології, що застосовуються для рафінування металургійного кремнію.

2. Метал-посередник (Al) діє як уловлювач домішок під час рафінування кремнію після його сплавлення з Si. Низькі температури (за 1000 °C) є сприятливішими для рафінування Si. Показано часткове видалення C, Ca, Fe, Ti, P та різке зниження вмісту Fe, Ti з розплаву Al–Si із Si. Після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях.

3. Для видалення бору позитивні результати отримано при плазмовому перепплаві з одночасним використанням газів, які вводять в активну зону: Ar-H_2 , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, O_2 або H_2 в плазмі на основі Ar .

4. За допомогою техніки електромагнітного перемішування ванни забезпечується прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні, контролюється форма поверхні.

5. Виявлено, що H_2 ефективніший у плазмі, ніж O_2 для видалення металевих домішок: ефективність видалення Na , Ca , Ba і Al становила 90...100 % при використанні 30 % H_2 у плазмі Ar , а видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C.

6. Постійна напруга на рідкій ванні збільшує ефективність рафінування в 10 разів. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості.

7. Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволоженим аргеном або водяною парою.

8. Відзначено можливість очищення кремнію від елементів з високою пружністю пари й окислювального рафінування від домішок бору за один технологічний цикл вакуумного та окисного рафінування сумішшю кисню з інертним газом з використанням проміжної ємності і зонної перекристалізації.

9. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки очищення кремнію від легуючих і фонових домішок викликана зонною перекристалізацією і десорбцією домішок з поверхні зразка. Після збільшення глибини вакууму вміст кисню знижується більш ніж на порядок, при цьому вміст фосфору знижується на порядок.

Список літератури/References

- Despoto, E., El Gammal, A., Fontaine, B. et al. (2010) *Global market outlook for photovoltaics until 2014*, European Photovoltaic Industry Association, Brussels, 2010). https://www.academia.edu/98819863/High_Temperature_Refining_of_Metallurgical_Grade_Silicon_A_Review?uc-sb-sw=98763071
- Johnston, M.D., Khajavi, L.T., Li, M. et al. (2012) High-temperature refining of metallurgical grade silicon: A review. *JOM*, **64**, 935. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0384-3>
- Obinata, I., Komatsu, N. (1957) Thermodynamics of phosphorus in solvent refining of silicon using ferrosilicon alloys. *Sci. Rep. RITU*, **A-9**, 118–30. <https://ouci.dntb.gov.ua/en/works/lbWBkY7/>
- Ciftja, A., Engh, T.A., Tangstad M. (2008) *Refining and recycling of silicon: A review*. NTNU, Trondheim. https://www.researchgate.net/publication/267552614_Refining_and_Recycling_of_Silicon_A_Review
- Kotval, P.S., Strock, H.B. (1978) US Pat. 4,124,410, Union Carbide Corporation.

- Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. a) US Pat. 4,193,974, Union Carbide Corporation.
- Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. b) US Pat. 4,193,975, Union Carbide Corporation.
- Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. c) US Pat. 4,195,067, Union Carbide Corporation.
- Gumaste, J., Mohanty, B., Galgali, R. et al. (1987) Solvent refining of metallurgical grade silicon. *Sol. Energy Mater.*, **16**, 289–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90077-3)
- Yoshikawa, T., Morita, K. (2005) In: *EPD Congress on High-Temperature Refining of Metallurgical-Grade Silicon (TMS, Warrendale, PA)*, 549–58. https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/93627/1/High%20Temp_TSpace.pdf
- Bathey, B., Cretella, M.C. (1982) Vacuum refining of molten silicon. *J. Mater. Sci.*, **17**, 3077–96. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01203469>
- Yoshikawa, T., Arimura, K., Morita, K. (2005) Thermodynamics of impurities removal from Si-Fe alloy. *Metall. Mater. Transact. B*, **36B(6)**, 837–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0085-1>
- Theuerer, H.C. (1956) Boron removal from silicon by humidified gases. *J. Metals*, **8**, 1316–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
- Morvan, D., Amouroux, J., Charpin, M.C., Lauvrey, H. (1983) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Rev. Phys. Appl.*, **18(4)**, 239–51. <http://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012JOM....64h.935J/abstract>
- Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N. (1992) *ISIJ Int.*, **32(5)**, 630–34. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02662772>
- Ikeda, T., Maeda, M. (1996) High-temperature refining of metallurgical grade silicon. *Mater. Transact., JIM*, **37(5)**, 983–87. https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/93627/1/High%20Temp_TSpace.pdf
- Nakamura, N., Baba, H., Sakaguchi, Y., Kato, Y. (2004) Boron removal from silicon by humidified gases. *Mater. Transact.*, **45(3)**, 858–64. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-005-0085-1>
- Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N. (1992) Thermodynamics of boron in a silicon melt. *ISIJ Int.*, **32(5)**, 630–34. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-012-9671-1>
- Lynch, D. (2009) Winning the global race for solar silicon. *JOM*, **61(11)**, 41–48. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-009-0166-8>
- Delannoy, Y., Alemany, C., Li, K.-I. et al. (2002) Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72**, 69–75. https://www.academia.edu/6146609/Plasma_refining_process_to_provide_solar_grade_silicon
- Alemany, C., Trassy, C., Pateyron, B. et al. (2012) Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72**, 41–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.011>
- Tsao, S., Lian, S.-S. (2005) Boron removal from silicon by humidified gases. *Mat. Sci. Forum*, **475–479**, 2595–98. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
- Rousseau, S., Benmansour, M., Morvan, D., Amouroux, J. (2007) Boron removal from silicon by humidified gases. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91(20)**, 1906–15. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
- Benmansour, M., Rousseau, S., Morvan, D. (2008) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 839–43. <http://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012JOM....64h.935J/abstract>
- Moon, D.V., Lee, H.M., Kim, B.K. (2010) Boron removal from UMG-Si by hydrid melting utilizing Steam plasma torch and EMCM. In: *Proc. of Conf. on Photovoltaic Specialist, 35th IEEE, Honolulu, 20–25 June 2010*, 002194–002197.

26. Nakamura, N., Baba, H., Sakaquchi, Ya., Kato, Yo. (2004) Boron removal in molten silicon by a steam-faded plasma melting method. *Materials Transact.*, 45(3), 858–864.
27. Shapovalov, V.A., Sheiko, I.V., Nikitenko, Yu.A. et al. (2012) Induction melting and refining of silicon in a sectional solidification mould. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 259–263.
28. Grigorenko, G.M., Shapovalov, V.A., Sheiko, I.V. et al. (2013) Refining of silicon in levitation melting. *Advances in Electrometallurgy*, 1, 40–45.
29. Fogel, A.A. (1979) *Induction method of liquid metal containment in levitation*. Leningrad, Mashinostroenie [in Russian].
30. Grigorenko, G.M., Sheiko, I.V. (2006) *Induction melting of metals in cold crucibles and cooled sectional moulds*. Kyiv, Stal [in Russian].
31. *Future of solar photovoltaic, deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects*. <https://www.irena.org/publications/2019/Nov/Future-of-Solar-Photovoltaic>
32. *Solar power Europe, what's cool in solar: Wafers*. <https://www.solarpowereurope.org/whats-cool-in-solar-wafers/>
33. Osokin, V.A., Shpak, P.A., Ishchenko, V.V. et al. (2008) Electron beam technology of polycrystalline silicon refining for solar energy. *Metallurg*, 2, 69–73 [in Russian].
34. Osokin, V.A., Panibratsky, V.A. (2010) Refining of metallurgical silicon by vacuum electron beam method. *Vymiryuvalna ta Obchyslyuvalna Tekhnika v Tekhnologichnykh Protsessakh*, 2, 40–47 [in Russian].
35. Osokin, V.A., Panibratsky, V.A., Shpak, P.A., Piyuk, E.L. (2011) Peculiarities of structure of high-pure silicon produced by electron beam refining of metallurgical silicon. *Metallurg*, 8, 82–87 [in Russian].
36. Ikeda, T., Maeda, M. (1992) Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting. *ISIJ Int.*, 32(5), 635–642. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.635>
37. Suzuki, K., Sakaguchi, K., Nakagiri, T., Sano, N. (1990) Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon. *J. Japan Inst. Met.*, 54(2), 161–67. DOI: https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.54.2_161
38. Pires, J.C.S., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2003) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Energy Mater. Sol. Cells*, 79(3), 347–55.
39. Pires, J.C.S., Otubo, J., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2005) The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *Mat. Proc. Tech.*, 169(1), 16–20.
40. Hanazawa, K., Yuge, N., Kato Y. (2004) Model implementation of boron removal using CaCl₂–CaO–SiO₂ slag system for solar-grade silicon. *Mater. Transact.*, 45(3), 844–49. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1105-7>
41. Berezos, V.A. (2013) Electron beam refining of crystalline silicon. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 188–194.
42. Berezos, V.A., Erokhin, A.G. (2009) Refining silicon by electron beam melting. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 174–177.
43. Asnis, E.A., Piskun, N.V., Statkevich I.I. (2011) Purification of silicon to remove phonon and doping impurities in electron beam crucibleless zone melting. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 215–217.
44. Paton, B.E., Asnis, E.A., Zabolotin, S.P. et al. (2003) Production of extrapure bulk semiconductor materials under space vacuum. *Kosmichna Nauka i Tekhnologiya*, 9(5–6), 30–32 [in Russian].
45. Pfann, B. (1970) *Zone melting*. Moscow, Mir [in Russian].
46. Nepomnyashchikh, A.I., Krasin, B.A., Vasilieva, I.E. et al. (2002) Multicrystalline silicon for solar energy. *Materialy Elektronnoj Tekhniki*, 4, 16–24 [in Russian].
47. Osokin, V.O., Stelmakh, Y.A., Kurapov, Yu.A., Shpak, P.O. (2022) Features of impurity segregation and microstructure of Si ingot obtained by electron-beam purification of metallurgical grade silicon. *J. of Nano- and Electronic Physics*, 14(6), 06012. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.14(6).06012)

REFINING METALLURGICAL SILICON

G.G Didikin, V.O. Osokin, Ya.A. Stelmakh

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

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

The review presents modern technologies used to refine metallurgical silicon to a purity of 5...6 N for photovoltaic cells. Refining of silicon is performed using an intermediate metal Al to capture silicon impurities after its fusion with Si. The removal of C, Ca, Fe, Ti, P from the Al-Si melt with Si is shown. After a two-time directional crystallization of the melt, Si of a purity acceptable for use in photovoltaic technologies was produced. Positive results were obtained during plasma remelting with the simultaneous application of gases in the core: Ar–H₂, H₂–H₂O, O₂, or H₂ in an Ar-based plasma. The electromagnetic stirring of the bath provides accelerated mass transfer in the liquid compared to the reaction rate on the surface with control of the surface shape. Removal of metal impurities Na, Ca, Ba, and Al up to 90...100 % was achieved using 30 % H₂ in Ar plasma. Carbon removal was observed using oxygen in the plasma at temperatures above 1530 °C. It was found that H₂ is more effective in plasma than O₂. A constant voltage in the liquid bath increases the refining efficiency by 10 times. The best results in removing boron from molten silicon were obtained by blowing the melt with humidified argon or water vapor. The resulting silicon product had favorable electronic properties. During electron beam remelting, it is possible to purify silicon from elements with high vapor pressure and perform oxidative refining from boron impurities using a mixture of oxygen and inert gas with application of a cold hearth and zone recrystallization. In the process of EBCZM, after increasing the vacuum depth, the amount of oxygen and phosphorus in silicon can be reduced by a factor of 10. 47 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: metallurgical silicon, purification, vacuum and oxidative refining, plasma remelting, electron beam melting, silicon, solar gradation, impurity elements

Отримано 10.06.2024

Отримано у переглянутому вигляді 31.10.2024

Прийнято 26.02.2025

ОЦІНКА ВПЛИВУ ОБЕРТАННЯ ШЛАКОВОЇ ВАННИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ШВИДКОРІЗАЛЬНОЇ СТАЛІ

А.В. Нетяга, Ю.М. Кусков, В.А. Костін

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

Проведено оцінку впливу швидкості обертання шлакової ванни на подрібнення структури металу, наплавлено порошком ПР-10Р6М5 на прикладі електрошлакового наплавлення в струмопідвідному кристалізаторі діаметром 180 мм. Встановлено, що обертання шлакової ванни, яке забезпечується конструкцією струмопідвідного кристалізатора, сприяє подрібненню зерна наплавленої сталі в 1,3...1,5 рази. Показано, що за допомогою програмного забезпечення «MIPAR» можна об'єктивно оцінити зміни, що відбуваються у структурі наплавленого металу під час структурних перетворень при його кристалізації. Бібліогр. 13, рис. 2.

Ключові слова: електрошлакове наплавлення, швидкорізальна сталь, струмопідвідний кристалізатор, обертання шлакової ванни, структура наплавленого металу, величина зерна

Вступ. Вже на самому початку появи та розвитку нових технологій, заснованих на використанні електрошлакового процесу, було встановлено, що електрошлаковий метал за багатьма показниками кращий за литий звичайного виробництва, і навіть у низці випадків його властивості перевищують властивості деформованого металу. Проте було поставлено завдання ще більшого підвищення його якості. Зазвичай це пов'язувалося з бажанням виключити з закристалізованого металу зони транскристалізації та зменшити розміри стовпчастих кристалів. Одним із способів, які пропонувалося використовувати для цих цілей, було застосування в технологічному процесі електромагнітного впливу на рідку металеву ванну [1–5]. Зменшення розмірів зерна сприяло не тільки отриманню однорідної структури, а й підвищенню механічних властивостей металу, особливо пластичних [6].

Тому прогнозування експлуатаційних характеристик металу виробів різного призначення шляхом об'єктивної оцінки його структури, зокрема величини зерна, є важливим завданням у розумінні можливої працездатності обладнання в тих чи інших умовах його експлуатації.

Методика досліджень і матеріали. Метою даної роботи є вибір й апробування металознавчої методики об'єктивної оцінки металу, отриманого при електрошлаковому наплавленні в струмопідвідному кристалізаторі.

У роботі [7] представлені результати досліджень впливу обертального ефекту шлакової ванни з кутовою швидкістю 40...60 об/хв на структуру швидкорізальної сталі, наплавленої в струмопідвідному кристалізаторі діаметром 180 мм. У якості наплавочного матеріалу використовували порошок ПР-10Р6М5, а струмопідвідний кристалізатор (СПК), що забезпечує обертання шлакової ванни, мав можливість завдяки електричному за-

миканню технологічного поздовжнього розрізу в його струмопровідній секції перетворюватися на звичайний кристалізатор, у якому був відсутній ефект електромагнітного обертання ванни. Таким чином, в одному і тому ж пристрої, що формує наплавлений метал, можна було окремо оцінити структурні зміни, які відбуваються під час подачі в шлакову ванну наплавленого порошку з обертанням шлакової ванни і за його відсутності. Іншими словами, такий технологічний підхід дав змогу оцінити вплив процесів інокулювання (кристалізації) спільно з обертанням ванни та лише одного інокулювання на зміну параметрів мікроструктури (розмір зерен, об'ємну частку фаз, однорідність розподілу та інше) наплавленого металу, тим самим визначивши частку обертального руху у формуванні структури, що отримується.

Слід уточнити використовуване нами поняття — обертання шлакової ванни. Цей показник під час наплавлення металу фіксується візуально, проте обертання шлакової ванни через сили в'язкого тертя призводить до обертання металеві ванни. Саме цей рух і надає в кінцевому підсумку вплив на структуроутворення наплавленого металу. За наявними уявленнями його пояснюють або виходячи зі змін теплового стану в процесі кристалізації [8], або теплового і механічного впливу на тверді кристали, що виникають у рідкому металі (зламування їх і поява нових зародків зростання) [9, 10]. Існує й особливий погляд на зміну умов кристалізації під впливом магнітного поля, що забезпечує обертальний ефект у струмопідвідному кристалізаторі [10]. Не виключений і вплив на процес кристалізації виникнення в рідкому металі й інших потоків, як це має місце під час електрошлакового переплаву [11, 12]. Але наявність

А.В. Нетяга — <https://orcid.org/0000-0002-0576-8006>, Ю.М. Кусков — <https://orcid.org/0000-0002-8091-2274>,

В.А. Костін — <https://orcid.org/0000-0002-2677-4667>

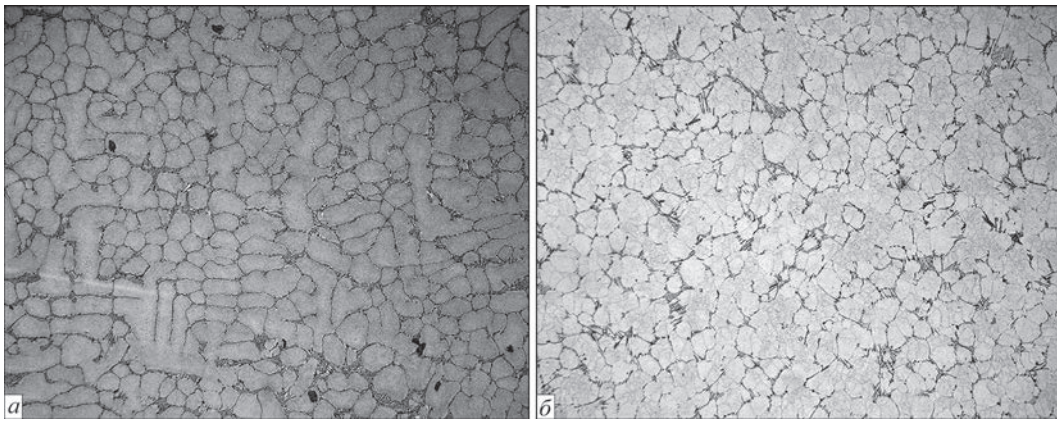


Рис. 1. Мікроструктура металу зразків, отриманих методом оптичної металографії (×100): *a* — метал, що закристалізувався без обертання шлакової ванни; *б* — метал, що закристалізувався в умовах обертання шлакової ванни

цих явищ потребує додаткового спеціального дослідження. Наявність же оберального ефекту було підтверджено експериментально [13].

У результаті проведених металографічних досліджень було встановлено відмінності в структурі наплавленої швидкорізальної сталі в разі її кристалізації під час обертання шлакової ванни: подрібнення структури; різнозернистість — ко-

мірки мають розмір від 30 до 120 мкм, проте середній діаметр становить приблизно 45...50 мкм (без обертання ванни — 80...90 мкм); утворення тонких меж субзерен, які декоровані дрібними карбідними включеннями; більші точкові карбіди в тілі осередків; макротвердість становить у середньому 57 HRC і більш рівномірно розподілена за поперечним перерізом наплавленого зразка.

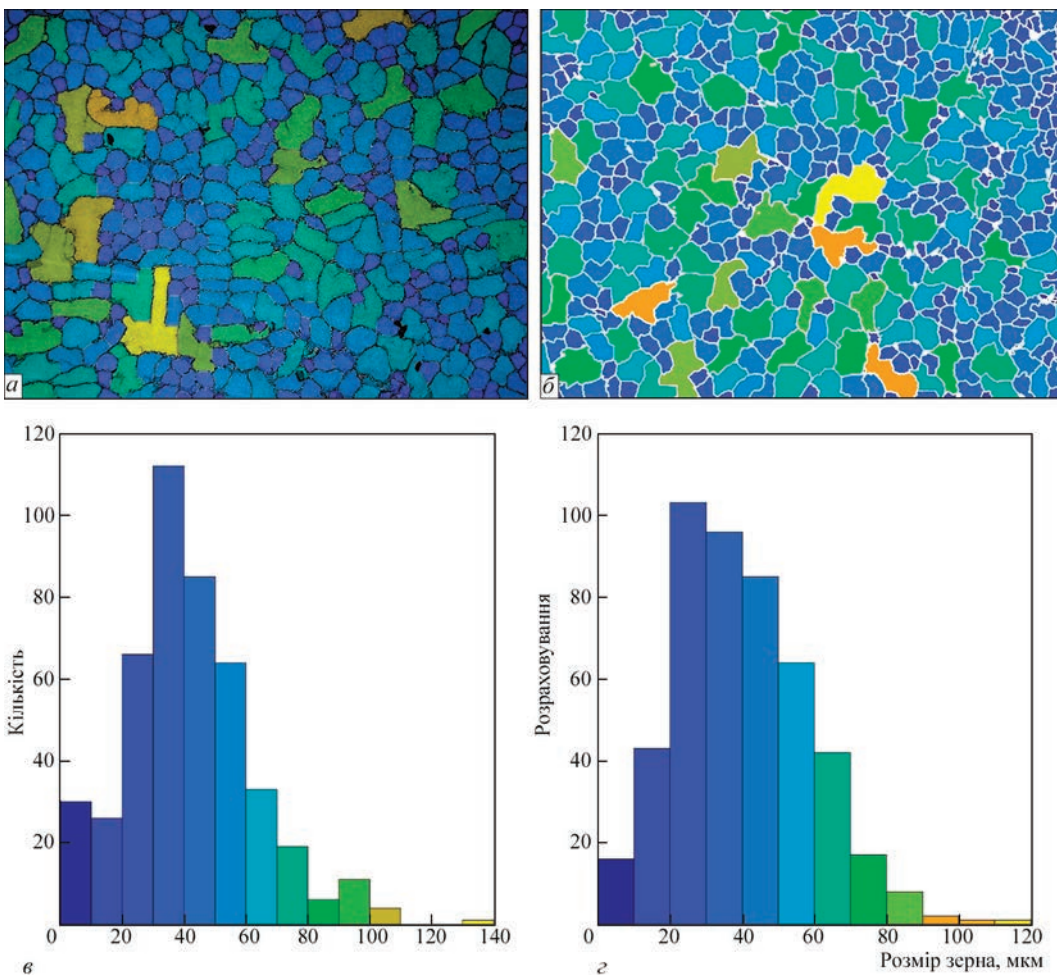


Рис. 2. Дослідження мікроструктури металу (×100) за допомогою програмного забезпечення «MIPAR»: *a* — мікроструктура металу зразка, що закристалізувався без обертання шлакової ванни; *б* — мікроструктура металу зразка, що закристалізувався в умовах обертання шлакової ванни; *в* — гістограма розподілу розміру зерна без обертання шлакової ванни; *г* — гістограма розподілу розміру зерна в умовах обертання шлакової ванни

Незважаючи на те, що завдяки обертанню шлакової ванни вдається отримати метал із дрібнішою структурою порівняно з металом, наплавленим без обертання ванни, різнозернистість структури, що має місце, ускладнює візуальну (за допомогою мікрофотографій) їх ідентифікацію та підтвердження статистичних даних вимірювань.

На жаль перед сучасними дослідниками стоїть непросте завдання опрацювати недосконалі мікрофотографії, для чого потрібен гнучкий набір інструментів. Для вирішення цієї проблеми зараз використовується відповідне програмне забезпечення — програма аналізу зображень. У роботі було використано програмний комплекс «MIPAR» (<http://mipar.us/>). Аналіз зображень за допомогою програмного комплексу «MIPAR» поєднує в собі індивідуальні алгоритми та потужні системи глибокого навчання для створення технологій, здатних виконувати складні дослідження мікроструктур: виділяти та аналізувати окремі фрагменти структур зерна, фази, дрібні неметалеві включення, розраховувати їх частку і розмір, орієнтацію та інші геометричні параметри.

Програмний комплекс «MIPAR» дозволяє проводити аналіз зображень, здатних ідентифікувати і вимірювати характеристики практично будь-якого зображення, яке можна захопити за допомогою цифрових оптичних фотокамер та електронних мікроскопів. Завдяки п'яти інтегрованим програмам «MIPAR» (Image Processor, Batch Processor, Real-Time Processor, Post Processor, 3D Toolbox) пропонує потужне та ефективне середовище для вирішення різних завдань, що виконуються при аналізі 2D та 3D зображень. MIPAR пропонує робочі процедури, які добре підходять для вирішення різних завдань металографічного аналізу зображень.

У програмі «MIPAR» використовується технологія глибокого навчання штучного інтелекту (ШІ), яка дозволяє навчити програмне забезпечення адаптуватися до мікрофотографій, які характеризуються різним контрастом, яскравістю та особливостями текстури, а також способом виявлення мікроструктури на підготовлених зразках.

В останніх версіях програми «MIPAR» використовується велика бібліотека процедур (recipe) для визначення розмірів зерен, об'ємної частки та розподілу за розмірами фаз і включень, визначення орієнтації та неоднорідності структури, особливостей текстури для різних металів та сплавів (сталей, алюмінієвих та титанових сплавів та ін.).

Саме програмний комплекс «MIPAR» був залучений для експериментального визначення параметрів зерен наплавленого металу.

Об'єктами дослідження слугував метал зразків, що кристалізувався поблизу формувальної стінки

кристалізатора. На рис. 1 представлені мікрофотографії зразків, отриманих методом оптичної металографії, а на рис. 2 — той самий метал, досліджений за допомогою програмного забезпечення «MIPAR». Як видно з гістограми розподілу розміру зерен у металі, отриманому з обертанням шлакової ванни і за його відсутності (рис. 2, в, з), перший кристалізується з формуванням структурних осередків з розмірами, меншими приблизно в 1,3...1,5 раза.

Так аналіз отриманих результатів показав, що середній розмір зерен металу наплавки без обертання шлакової ванни становить 35...40 мкм (рис. 2, в), тоді як середній розмір зерен в умовах обертання шлакової ванни становить 18...20 мкм. Суттєво відрізняється і характер розподілу зерен за розмірами. В наплавленому металі, отриманому без обертання шлакової ванни, формується більше великих зерен (тобто частка зерен більше 40 мкм становить більше 60 %), тоді як у наплавленому металі, отриманому в умовах обертання шлакової ванни, навпаки формується більше дрібних зерен.

Таким чином, експериментально підтверджено вплив обертання шлакової ванни на формування мікроструктури наплавленого металу, яке при відповідних умовах може забезпечити отримання дрібнозернистої структури з рівнем твердості наплавленого металу на рівні 57...60 HRC з використанням порошку швидкорізальної сталі 10P6M5.

Висновки

1. Шляхом металографічних досліджень металу, наплавленого в ТПК порошком швидкорізальної сталі 10P6M5, встановлено, що обертання шлакової (і металеві) ванни є додатковим фактором подрібнення структури сталі так само, як інокулювання.

2. Застосування при металографічних дослідженнях наплавленого металу програмного забезпечення «MIPAR» дає змогу об'єктивно експериментально визначити параметри зерен в умовах складного структурно-фазового стану та оцінити характер впливу зовнішніх факторів на структурні зміни під час кристалізації наплавленого металу.

3. За допомогою програмного забезпечення «MIPAR» встановлено, що відносно невелике обертання шлакової ванни (<60 об/хв) сприяє подрібненню зерен швидкорізальної сталі в 1,3...1,5 рази.

Список літератури

1. Лагаш Ю.В., Медовар Б.И. (1970) *Електрошлаковий переплав*. Москва, Металлургия.
2. Трочун И.П., Черныш В.П. (1965) Магнитное управление кристаллизацией при электрошлаковом процессе. *Сварочное производство*, **11**, 15–19.
3. Кусков Ю.М., Рябцев И.А., Кузьменко О.Г., Лентюгов И.П. (2020) *Електрошлаковий технології наплавки і рециклінга металургічних і металосодержащих отходов*. Киев, Інтерсервіс.

4. Билоник И.М., Попов С.Н., Шумикин С.А. и др. (2019) Анализ способов повышения эффективности электрошлакового процесса путем изменения тепловых условий плавления расходоуемого электрода. *Металлургия. Запоріжжя, ЗНУ*, Вип. 1, 23–29. DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2019-1-41-04>
5. Радченко А.А. (2000) Влияние внешних электромагнитных воздействий на технологию электрошлаковой наплавки покрытий и их свойства. *Сб. тр. науч.-техн. конф. «Сварочные конструкции», Киев, октябрь, 2000 г., Киев, ИЭС им. Е.О. Патона*, сс. 115–116.
6. Армстронг Р.В. (1973) Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном. *Сверхмелкое зерно в металлах*. Москва, Металлургия, сс. 41–82.
7. Netyaga A.V., Kuskov Yu.M., Biktagirov F.K. et al. (2022) Effect of slag pool rotation on the structure of a high-speed steel in current — Supplying mold. *Steel in Translation*, 52(6), 598–601. DOI: <http://dx.doi.org/10.3103/S0967091222060109>
8. Видов С.В., Вишкарев А.Ф., Зверев Б.Ф. и др. (1993) Воздействие слабых магнитных полей на процесс кристаллизации металла. *Сталь*, 1, 18–22.
9. Протокивиллов И.В. (2011) Измельчение кристаллической структуры полых титановых слитков при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке. *Современ. электрометаллургия*, 4, 3–5.
10. Нетяга А.В., Кусков Ю.М. (2021) Особливості кристалізації металеві ванни під час електрошлакового наплавлення в струмопідвідному кристалізаторі. *Металлургія, Запоріжжя, ЗНУ*, вип. 2, 30–34. DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-04>
11. Компан Я.Ю., Назарчук А.Т., Протокивиллов И.В., Петров Д.А. (2012) Возможности использования импульсных электромагнитных воздействий в электрошлаковых процессах. *Современ. электрометаллургия*, 2, 8–13.
12. Миронов Ю.М. (2018) *Установки электрошлаковой металлургической технологии*. Москва, ИНФРА-М.
13. Кусков Ю.М., Соловьев В.Г. (2018) Экспериментальное изучение вращения шлаковой и металлической ванн при электрошлаковом процессе в токоподводящем кристаллизаторе. *Автоматическая сварка*, 7, 41–44. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/as2018.07.07>
2. Trochun, I.P., Cherny, V.P. (1965) Magnetic control of crystallization at electroslag process. *Svarochn. Proizvodstvo*, 11, 15–19 [in Russian].
3. Kuskov, Yu.M., Ryabtsev, I.A., Kuzmenko, O.G., Lentyugov, I.P. (2020) *Electroslag technologies of cladding and recycling of metal and metal-containing waste*. Kyiv, Interservice.
4. Bilonik, I.M., Popov, S.N., Shumikin, S.A. et al. (2019) Analysis of the ways to increase the efficiency of the electroslag process by changing the thermal conditions of the consumable electrode melting. *Zaporizhzhia, Zbirnyk ZNU*, 1, 23–29. DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2019-1-41-04>
5. Radchenko, A.A. (2000) Influence of external electromagnetic effects on the technology of electroslag cladding of coatings and their properties. *Abstracts of Pap. of Intern. Conf. on Welding Structures*, Kyiv, October, 2000. Kyiv, PWI, 115–116.
6. Armstrong, R.V. (1973) Strength properties of metals with superfine grain. In: *Superfine Grain in Metals*. Moscow, Metallurgiya, 41–82.
7. Netyaga A.V., Kuskov Yu.M., Biktagirov F.K. et al. (2022) Effect of slag pool rotation on the structure of a high-speed steel in current — Supplying mold. *Steel in Translation*, 52(6), 598–601. DOI: <http://dx.doi.org/10.3103/S0967091222060109>
8. Vidov, S.V., Vishkarev, A.F., Zverev, B.F. et al. (1993) Effect of weak magnetic fields on the process of metal crystallization. *Stal*, 1, 18–22 [in Russian].
9. Protokovilov, I.V. (2011) About feasibility of refining crystalline structure of hollow ingots of titanium alloys in magnetically-controlled electroslag melting. *Sovrem. Elektrometall.*, 4, 3–5.
10. Netyaga, A.V., Kuskov, Yu.M. (2021) Features of crystallization of a metal bath during electroslag surfacing in a current-supply crystallizer. *Zaporizhzhia, Vestnik ZNU*, 2021, Issue 2, 30–34. DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-04>
11. Kompan, Ya.Yu., Nazarchuk, A.T., Protokovilov, I.V., Petrov, D.A. (2012) Possibilities of using pulsed electromagnetic effects in electroslag processes. *Sovrem. Elektrometall.*, 2, 8–13.
12. Mironov, Yu.M. (2018) Installations of electroslag metallurgical technology. Moscow, INFRA-M.
13. Kuskov, Yu.M., Soloviev, V.G. (2018) Experimental study of slag and metal bath rotation during electroslag process in the current-feeding crystallizer. *Avtomatychne Zvaryuvannya*, 7, 41–44. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/as2018.07.07>

References

1. Latash, Yu.V., Medovar, B.I. (1970) *Electroslag remelting*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

EVALUATION OF THE EFFECT OF SLAG BATH ROTATION ON THE STRUCTURE FORMATION OF HIGH-SPEED STEEL

A.V. Netyaga, Yu.M. Kuskov, V.A. Kostin

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

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

The influence of the slag bath rotation speed on refining of the structure of metal deposited with PR-10R6M5 powder was evaluated by example of electroslag surfacing in Ø 180 mm current-carrying mould. It is established that rotation of the slag bath, provided by the design of the current-carrying mould, contributes to the refinement of the deposited steel grain by 1.3...1.5 times. It is shown that the MIPAR software can be used to objectively assess the changes that occur in the structure of the deposited metal during structural transformations during its crystallization. 13 Ref., 2 Fig.

Keywords: electroslag surfacing, high-speed steel, current-carrying mould, slag bath rotation, structure of deposited metal, grain size

Отримано 15.10.2024

Отримано у перегляданому вигляді 20.11.2024

Прийнято 25.02.2025

ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ СТРУЖКИ ДЛЯ ВИПЛАВКИ І РОЗКИСНЕННЯ СТАЛІ ШХ15 В ІНДУКЦІЙНІЙ ПЕЧІ

В.О. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, О.В. Гнатушенко, В.В. Барабаш, Д.М. Жиров

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

Розглянуто можливості переробки стружки в тигельній індукційній печі. Для скорочення часу переплаву стружки сталі ШХ15 і алюмінію в тигельній індукційній печі її пресували в брикети діаметром 100 мм та переплавили в тигельній індукційній печі. Досліджено поведінку газових домішок під час виплавки та розкиснення. Показано, що в умовах тигельної індукційної печі можливо отримати метал як для безпосереднього виготовлення виробів, так і отримання витратних електродів. Бібліорг. 10, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: тигельна індукційна піч, сталь ШХ15, пресування, брикети, алюміній, розкиснення

Вступ. Важливим резервом економії металу є використання відходів металообробки як сировини для металургійної промисловості. При належній переробці стружки можна повернути у виробництво значну кількість металу.

Основним способом утилізації металевої стружки у теперішній час є металургійний переплав непідготовленої стружки, що визначається порівняно низькою рентабельністю. При переплаві сталевих стружок втрати на вигорання становлять 15...30 %, при цьому вигорають як залізо, так і легуючі елементи [1, 2]. Але вирішення проблеми утилізації стружки актуальне не тільки для сталі, а і для більшості металів і сплавів, особливо для легких металів, наприклад, алюмінію. Переплав алюмінієвої стружки пов'язаний з великими втратами металу на вигорання під час нагрівання та розплавлення. Зважаючи на невідворотне забруднення алюмінієвих відходів, вторинний алюміній доцільно використовувати не як сировину для алюмінієвих виробів, а для розкиснення та мікролегування сталей і сплавів [3].

Істотного зменшення втрат на вигорання металів можна досягти завдяки утилізації відходів механічної обробки в знежиреному та компактному вигляді. Іншими перевагами такого методу утилізації є зниження втрати та засміченості стружки при її транспортуванні та зберіганні, значне зменшення витрат на транспортування відходів, оскільки їх переплавлення може бути здійснено на тому ж підприємстві, де вони утворюються.

Аналіз способів і пристроїв з підготовки металевої стружки до переплавлення показує, що існуючі методи ще недостатньо ефективні [4–6]. Ключовим елементом у процесі підготовки є операція брикетування. В існуючих способах брикетуван-

ня використовують великі зусилля пресування (~300...400 МПа), іноді в поєднанні з нагріванням стружки, що дозволяє одержати брикети щільністю 50...70 % від щільності переплавленого металу [7]. Однак навіть за такої щільності брикету його міцність недостатня.

Тому завданням цього дослідження було підвищення ефективності використання алюмінієвих відходів у вигляді стружки для розкиснення та мікролегування сталей ШХ15, а також можливість заміни плавеного фероалюмінію ФА-20 на пресовані брикети відповідного складу.

Обладнання і матеріали. В ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України розроблено спосіб і створено обладнання для гарячого пресування (компактування) дрібних та середніх фракцій металевих матеріалів. Створене обладнання дозволяє компактувати стружку, крупу, гранули, порошки в електроди діаметром 100 мм та довжиною до 1000 мм або у таблетки діаметром 100...200 мм при щільності 60...70 % від щільності плавеного матеріалу. Компактування можливе у вакуумі, повітрі і в інертній атмосфері [8]. Електроди і таблетки мають високу механічну міцність та малий відсоток осипу.

Компактування таблеток і електродів із стружки відбувається з використанням матриці спеціальної конструкції. Установка для компактування [9] оснащена механізмами пресування та витягування напруженого електрода. Струм підводиться безпосередньо до бічної поверхні заготовки або до затравки (у стартовий період). Процес проводиться за відносно невеликих зусиль пресування (~2,5 МПа). Це значно знижує вартість устаткування.

Як матеріал для компактування використовували стружку сталі ШХ15 і стружку алюмінію та алюмінієвих сплавів.

В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.Р. Бурнашев — <https://orcid.org/0000-0001-6807-3810>, О.В. Гнатушенко — <https://orcid.org/0000-0002-0328-0875>, В.В. Барабаш — <https://orcid.org/0000-0001-8138-3565>, Д.М. Жиров — <http://orcid.org/0000-0002-9435-8075>



Рис. 1. Зовнішній вигляд брикетів

На наступній стадії отримані брикети використувалися при виплавці та розкисненні сталі ШХ15 в індукційній печі тигельного типу ємністю 35 кг.

Методика проведення експериментів. На першому етапі досліджень було одержано брикети стружки сталі ШХ15 діаметром 100 мм і висотою 30...50 мм методом компактування.

Для цього через сталеву або суміш сталеві та алюмінієвої стружки, що знаходяться у матриці, пропускали струм силою 7 кА при напрузі 7,5 В. При проходженні струму джоулеве тепло нагріває метал в місцях його контакту до температури плавлення і розміщує стружку. У цей момент відбувається пресування брикету. Щільність брикету сягає 60...70 % від щільності металу (рис. 1).

На другому етапі досліджень брикети зі сталі ШХ15 (100 %) завантажували в індукційну тигельну піч.

Після розплавлення брикетів у ванну рідкого металу вводили брикети, що складаються зі стружки сталі ШХ15 (80 %) і алюмінію (20 %) для остаточного розкиснення сталі. Щільність брикету становила 45 % від щільності сталі. Така щільність брикету технологічно прийнятна для розкиснення рідкої сталі.

Після введення в рідку ванну брикету з алюмінієм під час плавки відбиралися проби металу кожні 3 хв. Це робилося для того, щоб зафіксувати поведінку газових домішок та алюмінію у процесі подальшої плавки.

Паралельно з виконаними дослідженнями було проведено експерименти за тією ж схемою відбору проб, але як розкиснювач був використаний стан-

дартний сплавлений фероалюміній марки ФА-20 (табл. 1, плавка 2).

Методи дослідження якості одержаного металу. Визначення масових часток кремнію, марганцю, хрому, міді, нікелю, алюмінію виконано методом спектрального аналізу на квантиметрі ДФС-10 (відносна похибка 2 %), масову частку вуглецю визначено кулонометричним методом на АН-160 (абсолютна похибка $5 \cdot 10^{-4}$ %), вміст кисню, азоту та водню — методом вакуумного плавлення на газоаналізаторах фірми «Лесо» (RO-16, TN-14, TC-30) та фірми Hereus — UN8 (відносна похибка $\pm 1 \cdot 10^{-4}$).

Результати дослідження хімічного складу виплавлених зливок наведено у табл. 1.

Для оцінки забрудненості неметалевими включеннями було відібрано зразки від головної та донної частини зливка, оцінку проведено на мікроскопі «Neophot-32». Для визначення об'ємної частки неметалевих включень застосовано автоматизований комплексний аналіз переглядом великої кількості полів зору. Твердість за Вікерсом виміряно на твердомірі М400 фірми «Лесо» при навантаженні 100 кгс.

В результаті проведених експериментів було одержано два зливки сталі ШХ15 вагою 15 кг кожен. Отримані зливки прокатували на квадрат 40 мм. З них було виготовлено зразки для механічних випробувань та металографічних досліджень [10].

Результати механічних досліджень наведено у табл. 2.

Обговорення отриманих результатів. За даними хімічного аналізу, наведеними у табл. 1, видно, що хімічний склад виплавлених зливок (рис. 2)

Таблиця 1. Хімічний аналіз виплавлених зливок сталі ШХ15, мас. %

Зразок	Вміст основних легуючих елементів				Вміст домішок, не більше							Вміст газів	
	C	Mn	Si	Cr	S	P	Al	Ni	Cu	Ni+Cu	Ti	[O]	[N]
ГОСТ 801–78	0,95...1,1	0,2...0,4	0,17...0,37	1,3...1,65	0,02	0,027	–	0,30	0,25	0,50	0,1	–	–
Вих.	1,0	0,42	0,28	1,65	0,01	0,008	–	0,09	–	0,09	–	0,0076	0,015
1	→–	0,23	0,20	1,45	0,007	0,002	–	0,02	–	0,04	–	0,008	0,07
2 (ІТП)	1,05	0,37	0,28	1,35	0,01	0,008	0,01	0,09	–	0,09	–	0,0075	0,0148
3 (ІТП)	1,02	0,25	0,25	→–	0,008	→–	0,068	0,07	–	0,08	–	0,009	0,09

Примітка. 1 — плавка ПДП [8]; 2 — плавка брикетів Fe–Al; 3 — ФА-20.

Таблиця 2. Механічні властивості сталі ШХ15, виплавленої різними способами спеціальної електрометалургії

Спосіб виплавки	σ_r , МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	Примітка
ЕДП	562,9	777,26	17,252	40,063	Плавка з флюсом
ПДП	637,86	857,53	14,46	29,786	Плавка без флюса
ПДП	698,13	905,5	12,23	24,69	Плавка з флюсом
ІТП	544,0	768,1	11,34	19,82	Плавка без флюса

Примітка. ЕДП — електродугова плавка; ПДП — плазмово-дугова плавка; ІТП — індукційна тигельна плавка.



Рис. 2. Зливкок зі сталі ШХ-15

відповідає складу сталі ШХ15 (ГОСТ 801–78). Слід зазначити, що у зразках сталі, виплавленої з пресованої стружки, спостерігається зниження концентрації таких елементів як кремній і хром. У процесі переплаву відбувається підвищення вмісту кисню і азоту. Це пояснюється тим, що плавки проводили у відкритій тигельній печі.

На рис. 3 показано поведінку газових домішок у процесі розкиснення сталі ШХ15. Встановлено, що при введенні в сталь 0,2 % плавленого ФА-20 або пресованих брикетів (20 % алюмінієвої стружки і 80 % стружки ШХ15) спостерігається незначне підвищення вмісту азоту та зниження вмісту кисню на 70 %. При цьому залишковий вміст алюмінію в металі, розкисненому спресованими брикетами, становить 0,01 %, що трохи вище, ніж у металі, розкисненому ФА-20 (0,008 %). Хоча характер кінетичних кривих поведінки азоту і кисню практично ідентичний в обох плавках.

З наведених даних у табл. 2 видно, що механічні властивості сталі ШХ15, виплавленої способом індукційної тигельної плавки спресованих зі стружки брикетів, трохи нижче за механічні властивості сталі, виплавленої іншими способами спецеелектрометалургії, але знаходяться на досить високому рівні.

У досліджуваних зразках спостерігаються такі неметалеві включення: точкові оксиди, сульфід, окисульфід, рядки силікатів, карбонітриди та одиночні силікати. Забрудненість неметалевими включеннями відповідає балу 1 згідно з ГОСТ 1778–70.

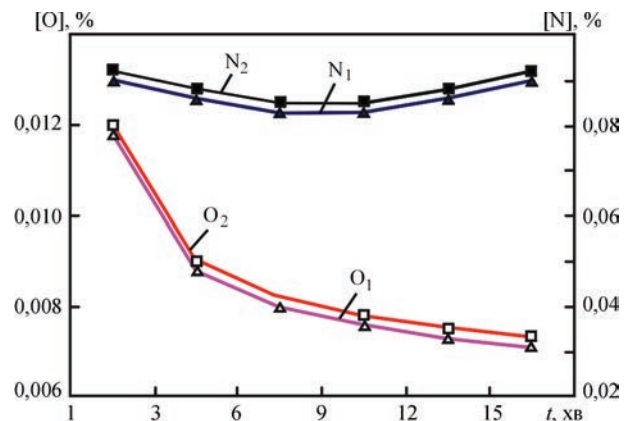


Рис. 3. Поведінка кисню і азоту при розкисненні сталі ШХ15 стандартним фероалюмінієм та пресованими брикетами: O₁ — поведінка кисню під час першої плавки; N₁ — поведінка азоту під час першої плавки; O₂ — поведінка кисню під час другої плавки; N₂ — поведінка азоту під час другої плавки

Твердість за Вікерсом складає 283 кгс/мм². Об’ємна частка неметалевих включень — 0,28 %.

Проведені дослідження показали можливість переробки брикетів зі стружки сталі ШХ15 з використанням брикетів з цієї ж сталі з додаванням алюмінієвої стружки для мікролегування і розкиснення алюмінієм в умовах тигельної індукційної плавки. У подальших дослідженнях доречно перевірити можливість виплавки сталей з більшим вмістом легуючих елементів, таких як хром, молібден, ніобій та ін., з використанням брикетів з метою мікролегування та долегування сталі. При цьому основа брикетів для легування має складатися зі стружки тієї ж сталі, що виплавляється.

Дослідження якості металу зливоків сталі ШХ15, отриманих із спресованих зі стружки брикетів, дозволяють зробити висновок про можливість їх використання у якості заготовок для подальшого переплаву способами спецеелектрометалургії.

Висновки

1. Встановлено можливість переробки стружки сталі ШХ15 шляхом пресування стружки у брикети з подальшим мікролегуванням та розкисненням алюмінієм, доданим у брикети, в умовах тигельної індукційної плавки.

2. Кінетичні криві поведінки кисню та азоту при розкисненні брикетами з алюмінієм і плавленим фероалюмінієм ідентичні, залишковий вміст алюмінію становить 0,1...0,08 %.

3. Показано доцільність досліджень можливості застосування брикетів з такими елементами як хром, молібден, ніобій та ін. для легування і долегування при виплавці високолегованих сталей.

4. Визначено, що в процесі переплаву брикетів зі стружки сталі ШХ15 можливе одержання заготовок для подальшого переплаву способами спецелектрометалургії.

Список літератури

1. Кипарисов С.С., Падалко О.В. (1979) Проблемы получения порошков и изделий из них с использованием в качестве сырья стружковых отходов. *Порошковая металлургия*, **9**, 56–65.
2. Носков В.А., Чернышов А.В., Кармазина В.В. (2008) Исследование параметров процесса пакетирования металлической стружки. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, **4**, 125–127.
3. Нікітін В.В. (2002) Створення та дослідження технології брикетування порошкових відходів алюмінієвого виробництва: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, 05.03.05. Донецьк.
4. Веретільник О.В., Біктагіров Ф.К., Шаповалов В.О. та ін. (2020) Технології переробки металеві стружки (Огляд). *Сучасна електрометалургія*, **2**, 31–38. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.02.06>
5. Жеребцов С.Н. (2012) Применение технологии электрошлакового переплава стружки высоколегированных сталей и сплавов для получения мерной заготовки. *Электрометаллургия*, **4**, 32–34.
6. (2010) Спосіб отримання злитків зі стружки. Україна, Пат. 54324, C22B9/00. № u201003645.
7. Абрамова К.Б., Самуилов С.Д. (2005) Метод брикетирования металлической стружки. *Рынок вторичных металлов*, **28(2)**, 50–54.
8. (2007) Спосіб компактування металеві шихти. Україна, Пат. 79977, C22B1/248. № a200501214.

9. Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Биктагіров Ф.К. и др. (2009) Переработка стружки жаропрочной стали ЭП609-Ш способом компактирования под электрическим током с последующим электрошлаковым переплавом. *Современная электрометаллургия*, **3**, 43–45.
10. Шаповалов В.О., Бурнашев В.Р., Грищенко Т.І. та ін. (2021) Плазмово-дуговий переплав шарикопідшипникової сталі ШХ15. *Сучасна електрометалургія*, **1**, 35–38. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2021.01.04>

References

1. Kiparisov, S.S., Padalko, O.V. (1979) Problems of producing of powders and products from them using chip waste as raw material. *Poroshk. Metallurgiya*, **9**, 56–65 [in Russian].
2. Noskov, V.A., Chernyshov, A.V., Karmazyna, V.V. (2008) Investigation of the parameters of the metal shaving packaging process. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost*, **4**, 125–127 [in Russian].
3. Nikitin, V.V. *Creation and research of the technology of briquetting powder waste from aluminum production*: Syn. of Thesis for Cand. of Techn. Sci. Degree. Donetsk, 2002.
4. Veretilnyk, O.V., Biktahirov, F.K., Shapovalov, V.O. et al. (2020) Metal shaving processing technologies (Review). *Suchasna Elektrometalurhiya*, **2**, 31–38 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.02.06>
5. Zherebtsov, S.N. (2012) Application of technology of electroslag remelting of shavings of high-alloyed steels and alloys to obtain a dimensional workpiece. *Elektrometallurgiya*, **4**, 32–34 [in Russian].
6. (2010) *Method for producing of ingots of cutting waste*. Ukraine, Pat. 54324, Int. Cl. C22B9/00, No u201003645.
7. Abramova, K.B., Samuylov, S.D. (2005) Method of briquetting metal shavings. *Rynok Vtorichnykh Metallov*, **28(2)**, 50–54 [in Russian].
8. (2007) *Method for metal charge compacting*. Ukraine, Pat. 79977, Int. Cl. C22B1/248, No a200501214.
9. Shapovalov, V.A., Burnashev, V.R., Biktahirov, F.K. et al. (2009) Recycling of chips of heat-resistant steel EP609-Sh using the method of compacting at electric current with subsequent electroslag remelting. *Sovrem. Elektrometall.*, **3**, 43–45.
10. Shapovalov, V.A., Burnashev, V.R., Grishchenko, T.I. et al. (2021) Plasma-arc remelting of ShKh15 bearing steel. *Suchasna Elektrometalurhiya*, **1**, 35–38. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2021.01.04>

THE EFFICIENCY OF USING CHIPS FOR MELTING AND DEOXIDIZING ShKh15 STEEL IN AN INDUCTION FURNACE

V.O. Shapovalov, V.R. Burnashev, O.V. Hnatushenko, V.V. Barabash, D.M. Zhyrov
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

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

The possibilities of recycling chips in a crucible induction furnace (CIF) are examined. To reduce the remelting time of ShKh15 steel and aluminum chips, they were pressed into briquettes with a diameter of 100 mm and remelted in the CIF. The behavior of gaseous impurities during melting and deoxidation was studied. It was shown that under CIF furnace conditions, it is possible to obtain metal suitable for both direct manufacturing of products and for the production of consumable electrodes. 10 Ref., 2 Tabl., 3 Fig.

Keywords: crucible induction furnace, ShKh15 steel, pressing, briquettes, aluminum, deoxidation

Отримано 31.10.2024

Отримано у переглянутому вигляді 08.01.2025

Прийнято 26.02.2025

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНОЇ РІЗКИ НА УТВОРЕННЯ ПОШКОДЖЕНОГО ШАРУ ПРИ ОБРОБЦІ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМУ

Ю.О. Никитенко, В.О. Шаповалов, В.В. Якуша, О.М. Гніздило, Д.М. Жиров

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: nikyu80@gmail.com

Новий різновид електроерозійної різки без занурення деталі, що обробляється, відрізняється більш економічною собівартістю, спрощеною системою обслуговування і безпечністю. Також у якості ріжучого інструменту, замість одноразового латунного дроту, використовують молібденовий із багаторазовою реверсивною подачею. У цьому дослідженні наведені результати експериментів з обробки монокристалів вольфраму при варіації технологічних режимів електроерозійної різки. Встановлено залежності впливу тривалості імпульсів електричного розряду і паузи між ними на морфологію поверхні, глибину утворення міжплощинних тріщин та швидкість різання. Як інструмент і робочий матеріал в досліджах використовували молібденовий дріт діаметром 0,18 мм і монокристал вольфраму товщиною 15 мм. Бібліогр. 7, табл. 3, рис. 11.

Ключові слова: монокристал, вольфрам, електроерозійна різка, пошкоджений шар, міжплощинні тріщини

Вступ. Унікальні властивості монокристалів, що обумовлені структурною досконалістю та анізотропією кристалічної ґратки, відіграють істотну роль у забезпеченні необхідних параметрів та довговічності виробів, що з них виготовляються. Тому питання оброблення монокристалічних виробів є актуальним як для напівпровідникових, так і металевих матеріалів, оскільки невіддалений ушкоджений поверхневий шар повністю нівелює унікальні властивості, що притаманні монокристалічній структурі [1]. Внаслідок високих термомеханічних навантажень, що мають місце при механічному обробленні, утворюється дефектний шар із високою концентрацією дислокацій. Поверхневий шар з порушеною структурою — один з найбільш поширених типів дефектів при виготовленні виробів із монокристалів, оскільки виготовлення твердотільних елементів пов'язано з певним комплексом необхідних операцій оброблення поверхні, як то різання, шліфування, полірування, так і наступного більш тонкого фінішного оброблення для забезпечення заданих характеристик виробу. Це питання особливо актуально для загального дослідження властивостей монокристала у сенсі дослідження глибини пошкодженого шару, його впливу на наступні етапи обробки з метою уникнення його розвитку та вивчення внутрішньої (справжньої, неспотвореної) кристалічної будови [2].

Визначення товщини порушеного поверхневого шару монокристалів, тобто після різання, шліфування та хіміко-механічного полірування, доз-

воляє оптимізувати режими механічної обробки кристалів.

Оскільки монокристал вольфраму є досить твердим матеріалом, його механічна обробка різальним інструментом досить проблематична як для інструмента, так і для самого кристала. Характерні параметри ушкодженого поверхневого шару в значній мірі визначають ступінь структурної досконалісті самого монокристала. Значення цієї величини може залежати не тільки від способу обробки монокристалів, але й від напрямків силового впливу на оброблюваний кристал, що має задану кристалографічну орієнтацію.

Тому для первинної обробки монокристалів тугоплавких металів (для виключення жорсткого механічного оброблення) часто застосовують електроерозійне (електроіскрове) різання. Електроерозійна обробка — це контрольоване руйнування струмопровідного матеріалу під дією електричних розрядів між електродом і деталлю. Розряди проходять у імпульсному режимі для того, щоб міжелектродний простір встиг відновити свій електричний опір.

Після електроерозійної обробки, особливо монокристалів вольфраму, на поверхні металу утворюється полікристалічний шар із аксіальною текстурою. Тонка структура цього шару, а також механізм її утворення, тісно пов'язані з анізотропією властивостей металів у монокристалічному стані.

Найпоширенішим методом електроіскрової різки Wire Electrical Discharge Machining (WEDM) є спосіб різання зразків, що повністю занурені

Ю.О. Никитенко — <https://orcid.org/0000-0002-3603-2333>, В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3089>, В.В. Якуша — <https://orcid.org/0000-0001-5962-9194>, О.М. Гніздило — <http://orcid.org/0000-0001-7537-6481>, Д.М. Жиров — <https://orcid.org/0000-0002-9435-8075>

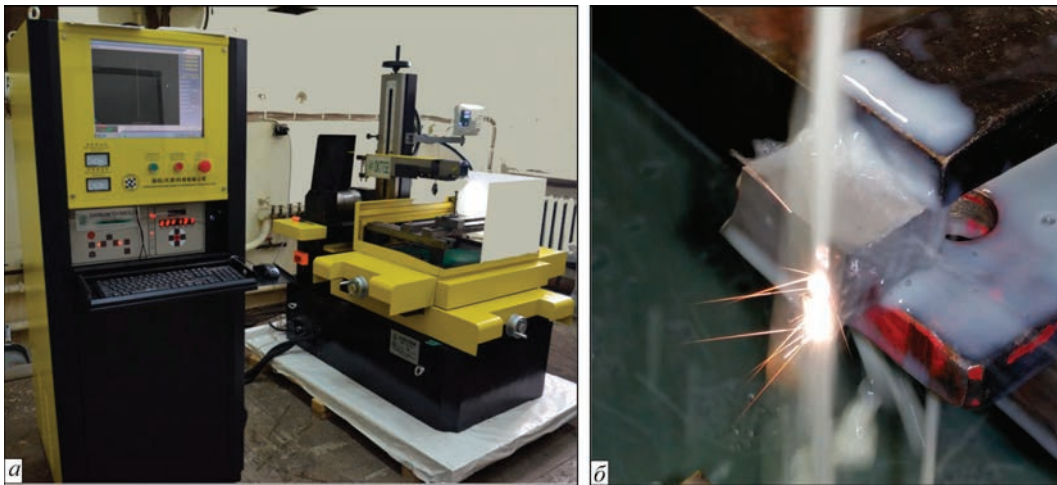


Рис. 1. Зовнішній вигляд верстата для електроерозійного різання DK7732 (а) і фото процесу різання зразка монокристал вольфраму (б)

в робочій рідині (керосин або вода). У якості ріжучого інструмента використовується латунний дріт і в цьому напрямку проведено багато досліджень [3–5]. Розвиток технологій електроіскрового різання дозволив створити нові варіанти цього процесу. Замість одноразового латунного дроту використовується молібденовий діаметром 0,18 мм, що має реверсивну подачу, тобто за рахунок намотування та змотування на барабан дріт заданої довжини приймає участь у різанні багато разів. Різання відбувається без занурення, а з подачею змащувально-охолоджувальної рідини (ЗОР) на водній основі зверху та знизу зразка, при цьому дріт, здійснюючи реверсивний рух, захоплює своєю поверхнею певну кількість ЗОР і транспортує її до місця електроіскрового проміжку.

Тому виконане дослідження впливу технологічних параметрів WEDM-способу електроерозійної різки на властивості пошкодженого шару монокристалів вольфраму є важливою науково-практичною задачею, що має актуальне прикладне значення для більш широкого їх застосування в техніці.

Технологічне обладнання, методика проведення експериментів і матеріали. Електроерозійний дрово-вирізний верстат DK7732 (TOSUN) з ЧПК призначений для обробки будь-яких струмопровідних матеріалів, у тому числі металокерамічних сплавів, кольорових металів та інших важкооброблюваних матеріалів, що дозволяє отримувати складні фасонні зовнішні та внутрішні

поверхні із них (рис. 1, а). Верстати серії DK77 є станками струминного типу, де оброблення здійснюється не у ванні з рідиною, а на робочому столі, де ЗОР подається безпосередньо в зону обробки знизу та зверху (рис. 1, б).

Основні технічні характеристики електроерозійного обладнання наведені нижче.

Технічні характеристики верстата DK7732

Тип рідини охолодження	Вода з додаванням емульсії JR3 (A, B, C, D, H, G)
Тип електрода	Молібденовий дріт багаторазового використання
Габаритні розміри робочого столу, мм	Не менше 620×450
Хід робочого столу (X, Y)	Не менше 450×350
Максимальна вага деталі, що встановлюється на робочий стіл, кг	До 600
Максимальна висота деталі, яку можливо обробляти, мм	До 300
Діаметр дроту, що можливо використовувати, мм	0,04...0,22
Точність обробки деталі, мм	Не більше 0,010
Точність повторювального позиціонування осей X, Y, мкм	Не більше ± 1
Встановлена потужність, кВт	Не більше 3

Згідно інструкції користування станок має чотири основні групи змінних параметрів оброблення, що впливають на показники процесу різання: тривалість імпульсу (значення — 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, A, B, C, D, E, F); інтервал імпульсу (значення — 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, A, B, C, D, E, F); стеження критичного проміжку між електродами (значення — 0, 1, 2,

Таблиця 1. Показники для розрахунку параметрів різання

Показник	K	0	1	2	3	4	5	6	7
Значення тривалості імпульсу	мс	1	2	4	6	9	12	16	20
Показник	K	8	9	A	B	C	D	E	F
Значення тривалості імпульсу	мс	24	28	32	40	48	56	64	72

3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, А, В, С, D, E, F); рівень посилювача імпульсу (значення — 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, А).

Задля проведення чистого експерименту проводили вивчення тільки таких характеристик струму як тривалість імпульсу та інтервалу між ними. Параметри стеження та підсилення у всіх експериментах були не змінними і мали значення 1 та 6 відповідно.

Значення тривалості імпульсу (у мікросекундах) в залежності від показника K налаштування наведені в табл. 1. Значення інтервалу між імпульсами розраховується як $4 + 0,25K$ (де K — тривалість імпульсу відповідно показника з табл. 1).

Результати експериментів та їх аналіз. Проблема механічної обробки монокристалів дуже актуальна як при виготовленні виробів, так і виготовленні зародкових кристалів. Утворення глибоких шпарин між площинами може привести до утворення паразитних зерен з відмінною орієнтацією.

Наприклад для отримання кристала у вигляді тіла обертання за допомогою механічного оброблення відрізається зародковий кристал з великого плоского кристала, який вирощено з орієнтацією бічної грані у площині (100) (рис. 2, *а*). Зародковому кристалу надається форма круга і відокремлюються усі лишні елементи (рис. 2, *б*, *в*). У результаті жорстких умов

обробки може утворюватися сітка тріщин, що відповідає кристалічній орієнтації зливка. На рис. 3 наведено приклад утворення тріщин на боковій та нижній поверхні. Наявність паралельних і прямокутних тріщин відповідає міжплощинним утворенням для орієнтацій (100, 010, 001).

При застосуванні електроіскрової різки значно полегшується процес вирізання зародкового кристала та усувається потреба у додатковій обробці бічної поверхні. Зародковий кристал має задану ідеальну циліндричну форму діаметром 85 мм (рис. 4). Бічна поверхня хоч і має пошкоджений дефектний шар, але він значно менший, і при технологічному процесі плазово-індукційного вирощування поверхневе оплавлення на мінімальній швидкості обертання зразка забезпечує відновлення монокристалічної структури.

При розгляді поверхня розрізу має шорстку поверхню з дефектним шаром не більше 0,2...0,3 мм, що пов'язано з особливостями електроіскрової різки (рис. 5). При різанні в глибину основного металу направляються електричні розряди, що утворюють дефектний шар. Дефекти проявляються як викривлення матеріалу з поверхні у вигляді однаково направлених геометричних фігур. Після травлен-

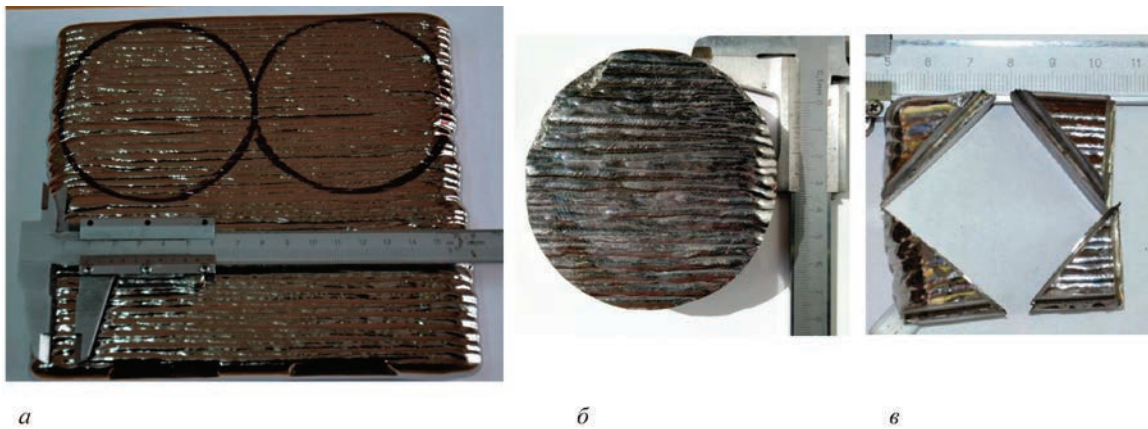


Рис. 2. Етапи виготовлення зародкового монокристала для вирощування зливка вольфраму у вигляді тіла обертання: великий плоский монокристал $170 \times 160 \times 25$ мм (*а*), круглий зародковий кристал діаметром 85 мм (*б*) і кутові сегменти, що залишились після обробки (*в*)

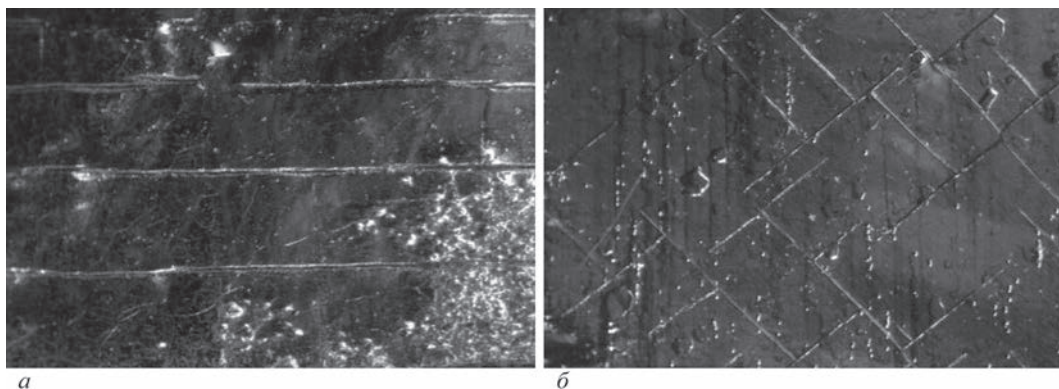


Рис. 3. Сітка тріщин на боковій (*а*) і нижній поверхні (*б*) зародкового кристала після абразивної обробки

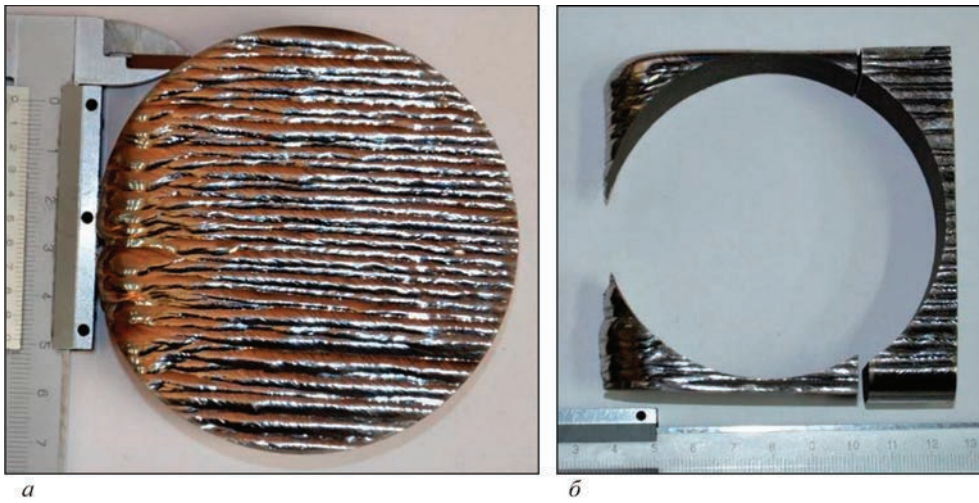


Рис. 4. Загальний вигляд зародкового кристала (а) та залишки після електроіскрової різки (б)



Рис. 5. Вигляд вертикальної площини розрізу зразків після електроіскрової різки при збільшенні: а — $\times 50$; б — $\times 88$

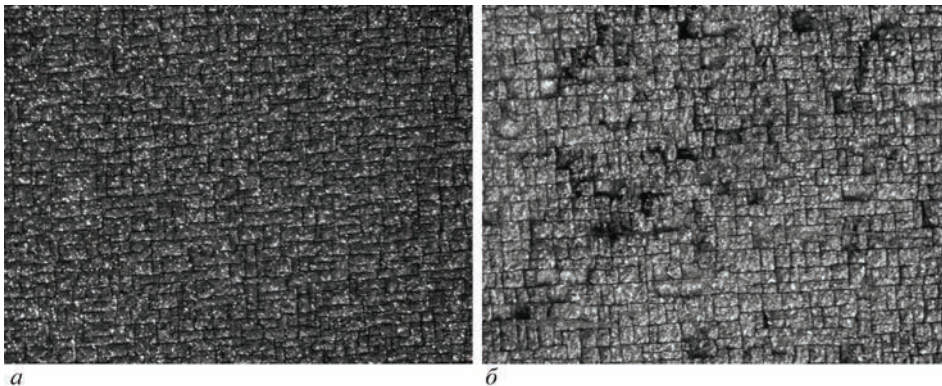


Рис. 6. Утворення сітки тріщин на поверхні зразка після електроіскрової різки, що проявляється після травлення хімічними реагентами: а — горизонтальна; б — вертикальна площина

ня хімічними реагентами проявляється сітка паралельних тріщин (рис. 6). Одне направлення граней дефектів прямокутників свідчить про збереження загальної орієнтації монокристалічної структури. Накопичуванні напруження під час обробки можуть призвести не тільки до утворення сітки тріщин, але і до відколів фрагментів з поверхні. У якості хімічного реактиву для травлення і виявлення дефектів структури застосовували розчин плавико-

вої (HF) та азотної (HNO_3) кислот у співвідношенні 1:1, час травлення складав 5 хв.

Для виготовлення зародкового кристала застосовували досить жорсткий режим оброблення (AA18), що забезпечував максимальну продуктивність різання.

Але при подальших дослідженнях, особливо при виготовленні зразків для металографічних досліджень, постає питання — яка ж насправді



Рис. 7. Кристал вольфраму, вирощений у вигляді циліндричного порожнистого тіла діаметром 85 та 68 мм (а), і його відокремлена верхня частина, розрізана на дрібні зразки (б)

глибина пошкодженого шару і який необхідно видалити, щоб проводити дослідження справжньої непошкодженої структури.

У якості матеріалу для досліджень було обрано зразки, що були відокремлені від кристала у вигляді циліндричного порожнистого тіла діаметром 85 мм (рис. 7) [7]. Експерименти проводили при різці одного зі зразків на різних режимах на горизонтальній площині злитка (рис. 8), висота різку склала 15 мм. На рис. 9 наведені збільшені фотографії отриманого рельєфу поверхні, що утворився при різних режимах різання (табл. 2). Для більш об'ємного і наглядного сприйняття рельєфу фото робили при різних кутах освітлення.

Для визначення глибини пошкодженого шару на перпендикулярній площині до ділянки різання було виконано шліфування поверхні. Проведено дослідження глибини утворених проникаючих тріщин у глиб метала безпосередньо після шліфування і після травлення хімічними реагентами (рис. 10).

Результати проведених досліджень наведені у табл. 3. Проаналізувавши вплив тривалості ім-

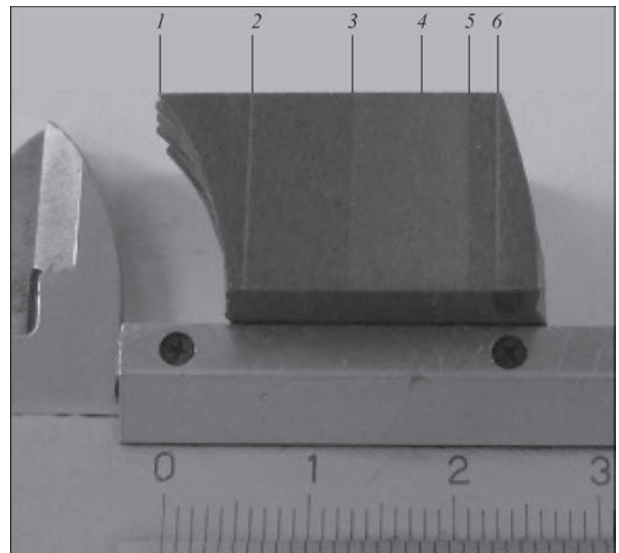


Рис. 8. Зовнішній вигляд дослідного зразка вольфраму з позначеними зонами різних режимів різання

пульсу та паузи, можна зробити наступні висновки: при обробці на режимах з незмінною тривалістю імпульсів (режими 1, 5, 6) показник тривалості

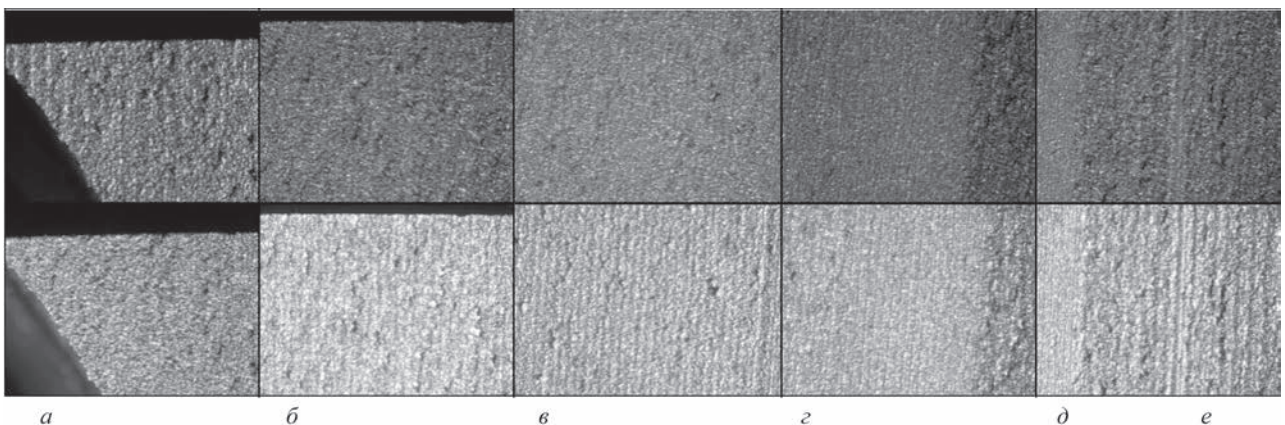


Рис. 9. Збільшений вигляд зон під різними кутами освітлення ($\times 200$): а — 1; б — 2; в — 3; г — 4; д — 5; е — 6, позначення, що відповідають рис. 8

Таблиця 2. Режими різання, відносно рис. 9

Режим	1	2	3	4	5	6
Позначення	9B16	7D16	5F16	3416	9616	9816
Імпульс, мкс	28	20	12	6	28	28
Пауза, мкс	14	18	22	6,25	8	10
Швидкість різання, мкм/с	< 15	< 13	< 11	< 9	< 16	< 14

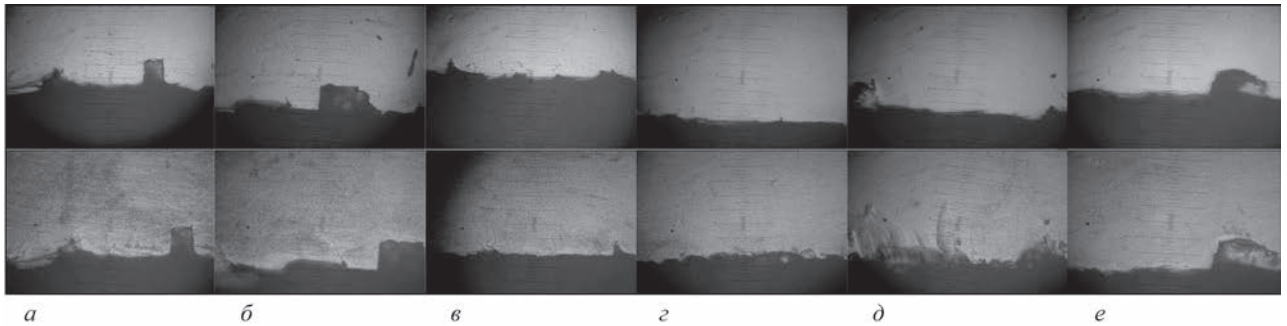


Рис. 10. Глибина проникнення шпарин і руйнувань від електроіскрової різки ($\times 200$): верхній ряд — поліровка, нижній ряд — після травлення; а — 1; б — 2; в — 3; г — 4; д — 5; е — 6; відстань між двома великими поділками лінійки дорівнюється 50 мкм

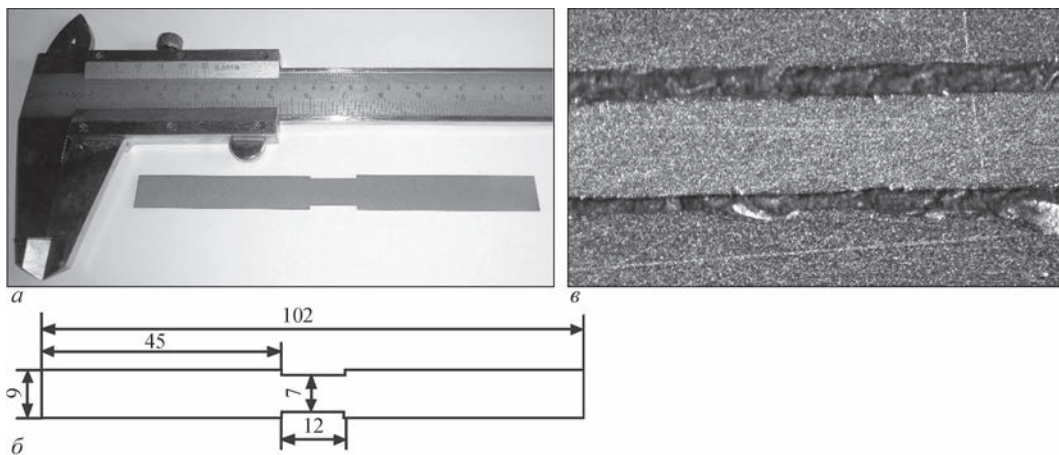


Рис. 11. Нагрівач, виготовлений із монокристала вольфраму завтовшки 0,5 мм: а — загальний вигляд; б — креслення; в — шлиф поперечного перерізу

Таблиця 3. Глибина розповсюдження тріщин у тіло кристала вольфраму залежно від режимів різання

Режим	4	3	1, 2, 5, 6
Глибина тріщин	< 50 мкм	≈ 100 мкм	< 200 мкм

пауз між імпульсами практично не вплинув на характеристики дефектного шару; зменшення тривалості імпульсу (режими 1, 2, 3, 4) знижує вплив фактору обробки на формування дефектного шару, що проявляється у зменшенні його глибини. На режимі 4 глибина не перевищувала 50 мкм.

На основі проведених досліджень було обрано режими різання для виготовлення відповідальних деталей із монокристалів вольфраму. Так було

виготовлено бездефектний тонкостінний елемент-нагрівач завтовшки 0,5 мм (рис. 11).

Висновки

Досліджено технологічні режими оброблення монокристала вольфраму способом електроерозійного різання. Встановлено вплив режимів на глибину пошкодженого шару та утворення тріщин вглиб монокристалічної структури. Показано, що на жорстких режимах, що забезпечують максимальну швидкість різання, глибина пошкодженого шару може досягати 200 мкм. Встановлено, що при зменшенні тривалості імпульсу можливо досягнути формування оброблюваної поверхні майже без пошкодженого шару, але це призведе до більш повільних швидкостей різання.

Робота виконана за сприяння Міністерства освіти і науки України Наказ від 02.02.2021 № 134 «Про фінансування у 2021 р. науково-технічних робіт в рамках виконання державного замовлення на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію», згідно договору № ДЗ/103-2021 від 09.03.2021 року: «Розроблення інноваційної 3D технології вирощування монокристалічних тиглів із вольфраму».

Список літератури/References

1. Shpak, A.P., Molodkin, V.B., Nizkova, G.I. et al. (2004). Influence of the broken surface layer on dynamic scattering in crystals with defects. *Usp. Fiz. Met.*, **5**, 285–312. DOI: <https://doi.org/10.15407/ufm.05.03.285>
2. Tosun, N., Cogun, C., Tosun, G. (2004) A study on kerf and material removal rate in wire electrical discharge machining based on Taguchi method. *J. Materials Proc. Technology*, **152**, 316–322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.373>
3. Kneubühler, F., Wiessner, M., Wegener, K. (2020) Analysis of WEDM process with respect to wire wear and wire consumption. *Procedia CIRP*, **95**, 313–318. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.03.151>
4. Tosun, N. (2003) The effect of the cutting parameters on performance of WEDM. *KSME Inter. J.*, **17(6)**, 816–824. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02983395>
5. Muralova, K., Prokes, T., Benes, L., Bednar, J. (2019) The influence of WEDM parameters setup on the occurrence of defects when machining Hardox 400 steel. *Materials*, **12**, 3758. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12223758>
6. Nikitenko, Yu.O., Shapovalov, V.O., Yakusha, V.V. et al. (2023) 3D technology of growing single-crystal ingots in the form of hollow tungsten cylinders. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 34–40 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.02.05>
7. Nikitenko, Y., Shapovalov, V., Yakusha, V. et al. (2024) Features of the structural formation of tungsten single crystals in the shape of hollow rotational bodies. *Mat. Sci. Forum*, 1113. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-SDyx6A 2024>

STUDY OF THE EFFECT OF ELECTRICAL DISCHARGE CUTTING ON FORMATION OF A DAMAGED LAYER DURING PROCESSING OF TUNGSTEN SINGLE CRYSTALS

Yu.O. Nikitenko, V.O. Shapovalov, V.V. Yakusha, O.M. Gnizdylo, D.M. Zhiron
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: nikyu80@gmail.com

The new type of electrical discharge machining without immersion of the processed workpiece is characterized by higher cost-effectiveness, simplified maintenance, and safety. In addition, a molybdenum wire with multiple reversible feed is used as a cutting tool, instead of a consumable brass wire. This study presents the results of experiments on processing tungsten single crystals by varying the technological modes of electrical discharge cutting. The dependences of the effect of the duration of electric discharge pulses and the pause between them on surface morphology, depth of interplane crack formation, and cutting speed were determined. Molybdenum wire with a diameter of 0.18 mm and a tungsten single crystal with a thickness of 15 mm were used as tools and working material in the experiments. 7 Ref., 3 Tabl., 11 Fig.

Keywords: tungsten single crystal, electrical discharge cutting, damaged layer, interplane cracks

Отримано 05.06.2024

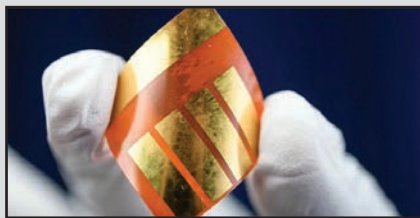
Отримано у переглянутому вигляді 27.06.2024

Прийнято 14.02.2025

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СОНЯЧНИХ ПАНЕЛЕЙ

Дослідники Інституту Гельмгольца (Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable, далі HI ERN) з відновлюваної енергії в філії дослідницького центру Jülich виявили нові органічні молекули, які можна використовувати для підвищення ефективності перовскітних сонячних елементів.

Вчені об'єднали можливості штучного інтелекту (ШІ) з повністю автоматизованим високопродуктивним синтезом. Вони провели 150 експериментів, але якби не ШІ, то їм знадобилося б провести сотні тисяч тестів. З одним із матеріалів, виявлених таким чином, вони збільшили ефективність еталонного сонячного елемента приблизно на 2 % — до 26,2 %.



Відправною точкою в HI ERN була база даних зі структурними формулами близько мільйона віртуальних молекул, які можна було б отримати з комерційно доступних речовин. Дослідники використовували усталені квантово-механічні методи для розрахунку енергетичних рівнів, полярності, геометрії та інших характеристик 13000 випадково обраних віртуальних молекул.

З цих 13000 молекул потім вибрали 100 молекул, які максимально відрізнялися за характеристиками. Вони були автоматично вироблені в HI ERN за допомогою роботизованої системи і використані для виробництва в іншому ідентичних сонячних елементів. Потім виміряли їхню ефективність. Отримані значення і характеристики пов'язаних молекул використовували для навчання ШІ-моделі. У підсумку, ШІ запропонував ще 48 молекул для синтезу на основі двох критеріїв: очікуваної високої ефективності та непередбачуваних властивостей.

ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ФУТЕРУВАННЯ КОНВЕРТЕРА ПРИ РАФІНУВАННІ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ФЕРОНІКЕЛЮ

В.В. Акреєв, С.В. Приходько, С.О. Мельник, А.А. Надточій, А.М. Овчарук

Український державний університет науки і технологій.
49600, м. Дніпро, просп. Науки, 4. E-mail: tehnosplavy.dnepr@gmail.com

Заключною стадією процесу отримання феронікелю, одного з варіантів переробки окиснених нікелевих руд перед гранулюванням, є рафінування феронікелю. Технологічні схеми рафінування феронікелю на підприємствах в світі, в основному, містять схожі етапи виробництва з незначними варіаціями, але нерідко використовуються процеси у вертикальних кисневих конвертерах. Двоетапність або дуплексність рафінування феронікелю полягає в тому, що побічний продукт плавки, що утворюється в початковий період обробки чорного феронікелю, містить багато оксиду кремнію. Відповідно, першу стадію рафінування проводять в конвертерах з кислим футеруванням. Другу стадію обробки з видаленням залишків хрому, вуглецю, сірки, фосфору та інших домішок здійснюють в конвертерах з основним футеруванням. Сучасні умови експлуатації основних конвертерів рафінування феронікелю потребують високих вимог до робочого футерування. Воно має поєднувати в собі високу стійкість при одночасній мінімізації питомих витрат на вогнетриви. Таке поєднання досягається системним підходом у виборі конструкції футерування, типорозмірів виробів, хімічного складу, якості матеріалів та систематичним доглядом. У цій роботі розглядаються методи підвищення стійкості футерування однієї з ділянок робочого футерування — верхнього конуса конвертера для рафінування феронікелю. Виділено основні проблеми та можливі шляхи їх вирішення. Бібліогр. 12, табл. 2, рис. 7.

Ключові слова: рафінування, феронікель, основний конвертер, футерування, верхній конус, стійкість, термічне розширення

Вступ. Нікель — п'ятий за поширеністю елемент на Землі, який широко зустрічається в земній корі та ядрі, природним чином міститься в ґрунті та воді. Він має видатні фізичні і хімічні властивості, що робить його присутність необхідною у сотнях тисяч продуктів, його найбільше використовують у легуванні, зокрема з хромом та іншими металами для виробництва нержавіючої та жаростійкої сталі: має високу температуру плавлення — 1453 °С та пластичність; стійкий до корозії та окислення; ковкий; готовий до використання в сплавах; магнітний за кімнатної температури; може бути нанесений за допомогою гальванічного покриття; має каталітичні властивості; піддається повній переробці.

Таким чином, майже 70 % світового виробництва нікелю витрачається на виробництво нержавіючої сталі, 11 % використовується в виробництві електроніки та акумуляторів, 7 % — сплави кольорових металів, інші галузі, такі як леговані сталі та ливарне виробництво — 12 % [1, 2].

Нікель зустрічається в природі, головним чином, у вигляді оксидів, сульфідів і силікатів. Первинний нікель виробляють і використовують у вигляді феронікелю, оксидів нікелю та інших хімічних речовин, а також як чистий металевий нікель. Щорічно у світі виробляється і використовується понад два мільйони тонн нового або пер-

винного нікелю. Існує багато різних нікелевих руд, які вимагають різноманітних методів видобутку нікелю. В даний час нікельовмісні руди видобувають більш ніж в 25-ти країнах світу, а ресурси нікелю оцінюються майже в 350 мільйонів тонн. Понад 50 % світових ресурсів нікелю припадає на Австралію, Індонезію, ПАР, Росію та Канаду, економічні концентрації нікелю зустрічаються в родовищах сульфідних і латеритних руд [1].

Майже 80 % усього історично видобутого нікелю було вилучено протягом останніх трьох десятиліть. Удосконалені технології видобутку, плавлення та рафінування, а також збільшені потужності дозволяють переробляти нікелеву руду з нижчим вмістом. Зниження вмісту руди не обов'язково є ознакою зменшення ресурсів, а є відображенням інновацій і вдосконалень, внесених у видобуток і технологічні процеси. Додатково слід зазначити, що значними вважаються поклади нікелю в морських глибинах. За останніми оцінками у таких родовищах міститься понад 300 млн т нікелю [1].

За оцінками закордонних експертів підтверджені запаси нікелю в Україні становлять близько 190 тис. т (0,4 % від світових). Рентабельні родовища силікатного нікелю виявлені в регіоні Середнє Побужжя (6 родовищ). В Побузькій групі розробляються Деренюхське та Липовеньківське родовища, підго-

В.В. Акреєв — <https://orcid.org/0009-0009-3705-4129>, С.В. Приходько — <https://orcid.org/0009-0005-0013-2198>,
С.О. Мельник — <https://orcid.org/0009-0009-3964-312X>, А.А. Надточій — <https://orcid.org/0000-0001-5077-0562>,
А.М. Овчарук — <https://orcid.org/0009-0007-0218-2513>

товлене до експлуатації Тарнаватське родовище. За вітчизняними даними запаси нікелю в Середньому Побужжі становлять понад 60 тис. т. У районі Побузького феронікелевого заводу виявлено кілька нових родовищ і перспективних ділянок із загальними перспективними ресурсами 52 тис. т. Здебільшого це руда з низьким вмістом нікелю [3].

Побузький феронікелевий комбінат — єдине в Україні підприємство, що виробляє в промисловому масштабі феронікель з бідних окислених нікелевмісних руд. Технологія включає в себе попередню сушку всієї маси руди зі зниженням вологості з 30...35 до 18...20 %, випал рудної шихти-суміші з відновником (АС, АШ) ведеться в трубчастих обертових печах діаметром 4,5 м і довжиною 70 м. Одержаний гарячий недогарок з температурою 800...900 °С завантажується для відновлювальної плавки на чорновий феронікель у рудоплавильних електропечах потужністю 40 МВт з шістьма самоспікаючимися електродами діаметром 1200 мм. Температура чорнового металу на виході з РТП становить 1360...1480 °С. Чорновий феронікель має наступний склад: Ni — 10...30 %; Si — 0,1...6,0 %; C — 1,8...2,5 %; S — не більше 0,4 %; Cr — 0,5...2,0 %; P — не більше 0,1 %; Cu — не більше 0,08 %; решта — залізо.

Остаточне очищення від домішок при отриманні товарного феронікелю проводиться у вертикальних 50-тонних конвертерах з верхнім підводом кисню (кисень власного виробництва), дуплекс-процесом, послідовно в двох конвертерах. Товарний феронікель з вмістом нікелю близько 15...20 %, домішок менше 0,5 %, розливається в зливки масою близько 35 кг або гранулюється [4, 5].

Сучасні вимоги до футерівки конвертерів поєднують у собі необхідність досягнення її високої стійкості при мінімізації питомих витрат на вогнетриву. Системний підхід у виборі конструкції футерівки забезпечує підвищення її стійкості. Він полягає в постійному вдосконаленні проектів в напрямку гармонізації зносу різних зон футерівки конвертера в сукупності із застосуванням нових вогнетривких матеріалів і типорозмірів виробів.

Основна частина. В основі вогнетривких матеріалів і виробів лежать шість основних оксидів — SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , ZrO_2 . Останнім часом їх використовують в поєднанні з вуглецем. На

додаток до вуглецю і карбїду кремнію, додаються невеликі кількості карбїду бору (B_4C) та нітридів (Si_3N_4 , BN) для спеціального застосування. Зазначені вище матеріали і сполуки відрізняються тим, що вони плавляться при високих температурах [6].

В процесі використання вогнетриви стикаються з рідким металом і шлаком, піддаються впливу високих температур, а також механічному впливу металу, шлаку та газів. Вогнетривкі вироби за хімічним складом поділяються на основні, кислі і нейтральні. Такий поділ визначає умови, у яких той чи інший вид вогнетривкого матеріалу можна застосовувати [7, 8].

Деякі заводи пострадянського простору використовують двофазний процес рафінування у двох різних конвертерах: кислому — для зниження вмісту Si у металі, основному — для зниження C, S, P та інших процесів рафінування. При цьому перший (кислий) конвертер зазвичай може бути зафутеровано шамотною, динасовою або високоглиноземистою цеглою, а другий (основний) — обпаленою основною цеглою. Хоча на різних заводах застосовували різні рішення, для основного конвертера найчастіше використовували магнезійно-хромітову цеглу (60 % MgO , 20 % Cr_2O_3) або магнезійну цеглу з вмістом MgO 95...98 % для шлакової зони. Для верхнього конуса та інших зон феронікелевого конвертера використовували цеглу нижчих марок з нижчим вмістом MgO або Cr_2O_3 . На заводах спостерігали сильне зношування шлакової зони з характерним для обпаленої цегли профілем зносу, глибокою інфільтрацією шлаку і розтріскуванням цегли. Зрештою, виходила так звана шахова картина зносу, коли деякі цеглини футерування тріщали та лушилися, тоді як інші мали задовільну товщину. Такий характер зношування створював низку проблем, складно передбачити можливе закінчення кампанії агрегату та запланувати хід футерувально-ремонтних робіт. У зв'язку з прискореним зношуванням шлакової зони на ряді комбінатів влаштовували проміжний ремонт шлакової зони, наприклад, з цеглою більш короткого ремонтного розміру [9].

На початку 2000-х років були проведені перші випробування з використанням вуглецевмісних MgO-C пресованих вогнетривів у футеруванні основних конвертерів. Було показано, що цегла MgO-C може працювати в умовах рафінування фе-

Таблиця 1. Характеристика оксидних матеріалів за характером хімічної реакції

Поділ	Реакція	Вогнетривкий матеріал
Кислий	$\text{Оксид} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{кислота}$	Кремнезем, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ продукти, силікат циркону
Основний	$\text{Оксид} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{основа (гідроксид)}$	Продукти на основі магнезії та доломіту
Майже нейтральний	Не реагує ні кислотну, ні основно	Глинозем, хроміт, пікрохроміт, шпінель, форстерит



Рис. 1. Діаграма залежності властивостей MgO–C цегли від модифікацій: 1 — антиоксиданти; 2 — плавлена магnezія; 3 — сорт MgO; 4 — вуглець

ронікелю краще за обпалену. Продуктивність стала вище, а профіль зносу став синхронним та більш прогнозованим [9]. Побузький феронікелевий комбінат встановив MgO–C тестове робоче футерування основного конвертера для рафінування феронікелю вперше в 2005 р., а з 2008 р. почав використовувати магnezіально-графітову цеглу на постійній основі, вдосконалюючи дизайн футерування.

За номенклатурою розрізняють наступні види MgO–C продукції: магnezіальну цеглу на вуглецевому зв'язку (< 7 % C); магnezіально-вуглецеву цеглу на вуглецевому зв'язку (≥ 7% C).

Зазвичай прийнято говорити про магnezіально-вуглецеву цеглу для обох типів продукції або ще іноді — периклазо-вуглецеву цеглу.

Зношення MgO–C цегли в основному спричинене впливом розчинності магnezії шлаком, окисленням вуглецю в цеглі повітрям або CO₂, а також термомеханічними факторами, що виникають через термічний удар або механічний стрес, спричинений напругою цегляної кладки, ерозією цегли. У зоні подачі металобрухту в кисневих конвертерах високий абразивний знос є основним фактором пошкодження MgO–C цегли. При подачі з висоти брухт вдаряється об поверхню робочого футерування [9].

Нормальний безперервний знос цегли залежить від послідовності процесу та є результатом безперервної взаємодії між такими явищами: зне-вуглецювання (шляхом окислення), проникнення сторонніх речовин (після втрати вуглецю, який затримує інфільтрацію), корозійної атаки (руйнування відбувається за допомогою розчину, що взаємодіє з поверхнею матеріалу) інфільтрованої структури цегли та ерозії матеріалу цегли внаслідок руху вмісту в конвертері чи печі. Крім того, додається періодичний знос — відлущування шматків цегли, що відокремлюються від тіла цеглини через напругу, викликану термічним ударом. Цей

процес є результатом неритмічної роботи агрегату, частих зупинок та глибоких охолоджень [9].

Напруга і знос футерування є похідними від чотирьох відповідних робочих та експлуатаційних властивостей: стійкості до корозії; окисно-відновної стабільності; стійкості до ерозії; здатності витримувати напруги, зокрема у випадку термічного удару.

Діаграма на рис. 1 ілюструє принциповий вплив модифікацій цегли MgO–C на загальні властивості цегли.

Аналізуючи наведену інформацію, важливість і значення вуглецю можна побачити в зниженні зносу цегли шляхом зменшення глибини інфільтрації та в з'єднанні необпаленої цегли з характерною структурною гнучкістю вуглецевого зв'язку [10]. Стойкість до термічного удару покращується завдяки збільшенню теплопровідності та зменшеному тепловому розширенню, характерному для вуглецевого зв'язку, ефекту додаткового пресуючого компонента під час виробництва, який дозволяє значно зменшити відкриту пористість цегли MgO–C порівняно з обпаленою цеглою MgO–C. Характерною особливістю магnezіально-вуглецевої цегли є те, що вуглецевий зв'язок остаточно утворюється під час експлуатації футерування, тобто лише тоді цегла досягає своєї остаточної міцності. Глибина інфільтрації змінюється наявністю вуглецю в діапазоні від см до мм, при цьому механізм зносу цегли різко змінюється.

Графіт використовується в природній крупнокристалічній пластівчастій формі (лускатий графіт) із вмістом вуглецю зазвичай між 92...96 %. Технічний вуглець застосовується термічний та пічний на основі природного газу або нафти з низьким первинним розміром частинок. Завдяки розміру можна досягти оптимального заповнення пор цегли вуглецем, що позитивно впливає на стійкість до корозії [6].

Основними матеріалами для виготовлення $MgO-C$ цегли є обпалена та плавлена магнезія, графіт і сажа (технічний вуглець). Органічні матеріали з високим вмістом вуглецю після коксування використовуються як сполучні для забезпечення достатнього зв'язку під час експлуатації цегли. Металеві порошки, такі як Al і Si , або сплави, такі як $Al-Si$ або $Al-Mg$ (так звані антиоксиданти) додаються, щоб вплинути на конкретні властивості цегли.

Від магнезії перш за все вимагається висока корозійна стійкість до шлаків і висока термохімічна стабільність при високих температурах (стійкість MgO до відновлення вуглецем у цеглі) (рис. 2).

Щодо вибору магнезії можна зазначити наступне: молярне співвідношення $CaO/SiO_2 > 2$, а також низький вміст B_2O_3 і SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 ; має перевагу незначно реактивна межа поверхня периклазу через низьку відкриту пористість і великі кристали периклазу [11].

Після тривалого періоду удосконалення конструкції футерування конвертера для рафінування феронікелю, фізико-хімічних параметрів вогнетриву, різних методів та прийомів з догляду за агрегатом у 2013 р. було підвищення стійкості футеровки більш ніж у 2,8 разів, з приблизно 300 до 852 плавки.

Експлуатація конвертера проводилася згідно технологічній інструкції з рафінування чорного феронікелю ПФК-ЕР-ПІ-14-0002. У період кампаній проводилися наступні стандартні процедури за доглядом робочого футерування конвертера: застосування доломітизованого вапняку з вмістом $MgO < 20\%$ для зниження агресивного впливу шлаку на футерування; загушення кінцевих шлаків за рахунок присадки доломітизованого вапняку; азотне торкретування футерування кінцевим шлаком після кожної плавки; підварювання зношених ділянок футерування боєм вогнетривкої цегли і шлаком; ремонт локальних зон методом

напівсухого торкретування; ремонт локальних зон із застосуванням ремонтної маси на основі MgO та пеку на гарячу.

Чорновий феронікель з $10...14\%$ Ni має високий вміст сірки, що надходить з вуглецевого відновника і з руди, згодом піддається рафінуванню, а потім розливається на машині розливу або гранулюється. Рафінування від домішок вуглецю, кремнію та хрому виконується у вертикальному конвертері з кислим футеруванням та верхнім продуванням киснем. Через підвищену ерозію динасового футерування в кислому конвертері окислюється тільки частина кремнію і вуглецю, а решта цих домішок видаляється на наступному етапі. Рафінування від вуглецю, сірки, фосфору і доведення металу за хімічним складом та температурою виконується у вертикальному конвертері з основним футеруванням і верхнім продуванням киснем.

У нормальних умовах технологічний процес здійснювався в режимі дуплексу, але у період кампанії нерідко проводилися прямі плавки з РТП-2, на яких крім тривалих продувок на збагачення металу по нікелю (у середньому $21...23$ хв), шляхом окислення заліза киснем, значно зростала окисленість шлаку і збільшувався час знаходження розплаву в конвертері. Це все підвищувало вимоги до робочого футерування, ускладнювало умови служби вогнетривів і призводило до додаткового залучання засобів по збереженню часу експлуатації футерування конвертера хоча б на тому ж рівні, що і раніше. З іншого боку постійно приймалися зусилля з оптимізації витрат на вогнетриви, оскільки ринкові ціни на нікель знижувалися. Таким чином, відомий спосіб підвищення одних тільки фізико-хімічних властивостей вогнетривкого матеріалу не давав бажаного ефекту збереження стійкості футерування і вимагав більш комплексного підходу. За допомогою удоскона-

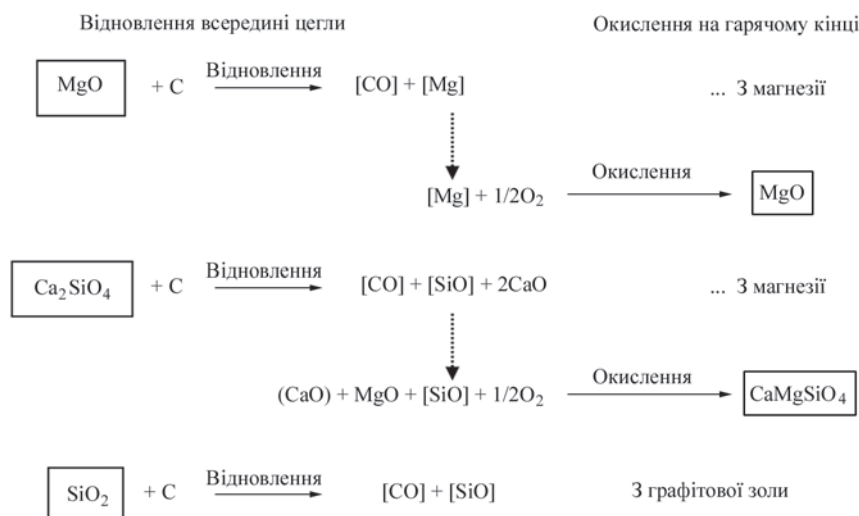


Рис. 2. Окисно-відновна реакція в магнезіально-вуглецевій цеглі



Рис. 3. Зона локального зносу в верхньому конусі конвертера
лення конструкції футерування стало можливим збільшити кампанію конвертера і раціоналізувати витрати на вогнетривку футерування.

Так, після випуску 700-й плавки однієї з кампаній, було помічено почервоніння конусної зони корпусу конвертера, приблизно з 50 по 55 ряди. Було прийнято рішення про використання торкрет маси для насичення кінцевого шлаку MgO та його наступного загушення. Цей прийом дав можливість працювати далі і закінчити кампанію виплавки, але треба було відзначити слабке місце в робочому футеруванні газової зони та усилити конусну частину футерування конвертера (у тому числі необхідні заходи щодо запобігання випаданню цегли).

Профіль зносу футерування верхнього конуса конвертера показаний на рис. 3. По-перше, в цій зоні на стику циліндричної та конічної частин футерування виникає концентрація навантаження, що виштовхує вогнетривку цеглу вгору. Це навантаження більшою мірою обумовлено термічним розширенням футерування конвертера з моменту розігріву. Дія цього навантаження могла призводити до утворення тріщин у цеглинах.

По-друге, при виробництві кладки робочого футерування конвертера стандартним клиновим

форматом дуже важко якісно протромбувати проміжок між робочою цеглою і арматурним шаром футерування. Внаслідок цього в цих трикутних зазорах можуть утворюватися порожнечі, які дозволяють цеглинам рухатися. При значному зносі футеровки та досягненні критично малої товщини шару (близько 100...150 мм) відбувається випадання цегли з наступним руйнуванням та оголенням арматурного футерування (плашки).

Третій чинник — технологічний. Вказана вище можливість цегли рухатися призводила до руйнування робочого шару футерування при чищенні газової зони агрегату. Догляд за горловиною конвертера — це в основному видалення цапа металу та шлаку через заростання горловини. Якщо не забезпечується задовільне відділення цього наросту від поверхні футерування конвертера, необхідно більш інтенсивно чистити, докладати більшого зусилля. При малій товщині шару футерування з'являється ризик відірвати цілий сектор.

Було запропоновано вирішувати проблему стійкості конуса наступними способами: створення цільної конструкції футерування без пустот всередині; вдосконалення кладки таким чином, що утворення тріщин у цеглинах не призводило би до подальшого випадіння вогнетриву; оптимізація (рівномірний розподіл) температурних компенсаційних швів кладки.

На рис. 4 відображено стандартний варіант футерування конуса та модернізований. Перший варіант розроблений з використанням стандартного клинового формату цегли, а другий з паралелограмної цегли для конвертерів, так званого типу — SS.

Застосування модернізованого формату спеціальної форми дозволило виключити наявність трикутних порожнин між робочою кладкою та арматурним шаром футерування. Кільця стали укладатися щільніше і цегла вже не мала можливості рухатися у горизонтальній площині, послаблюючи ряди. Застосування SS форматів дозволило знизити мінімальну критичну товщину зношування конуса конвертера до 50...100 мм, уникнувши раннього випадання цег-

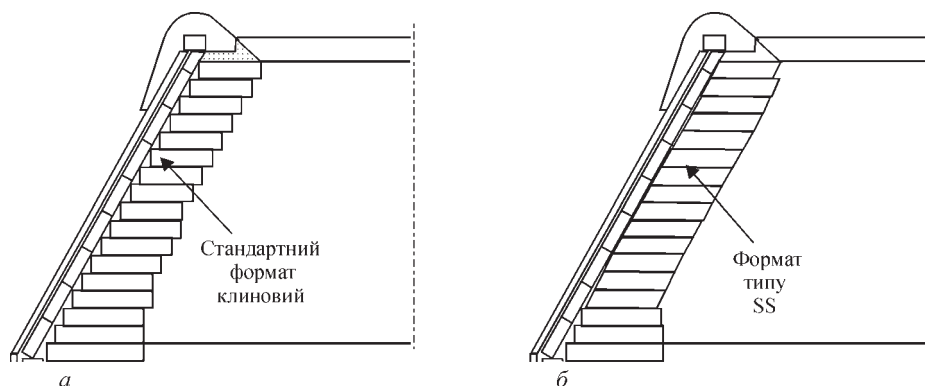


Рис. 4. Стандартний клиновий формат цегли (а) та паралелограмна цегла для конвертерів (б)

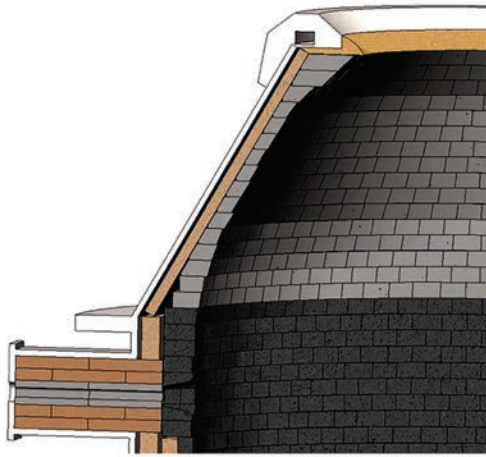


Рис. 5. Комп'ютерне моделювання топографії зносу конусу феронікелевого конвертера з використанням нового формату цегли. За рахунок спеціальної форми та довшої цеглини з'явилася можливість працювати на такому конусі більш тривалий час, ніж при використанні традиційного клинового формату (рис. 5).

Наступний етап щодо оптимізації температурних компенсаційних швів кладки на комбінаті пропонується вирішувати в такий спосіб. Для відшкодування температурного розширення пропонується використовувати спеціальні компенсуючі прокладки. Зазвичай їх розміщують у кожному ряду цегляної кладки конвертера (рис. 6).

В ідеальному випадку роблять попередній розрахунок припуску на теплове розширення кладки, варіюють товщину прокладок і розподіляють їх шарами нерівномірно за висотою залежно від розширення тієї чи іншої зони конвертера.

Враховуючи той факт, що футерування верхнього конуса в нашому випадку відчуває найбільшу напругу, було запропоновано збільшити частку припуску на теплове розширення у футеровці трохи нижче конуса. За допомогою цього максимально знизити зусилля, що виштовхує та діє знизу вгору на вироби в конусі, послабити їх розтріскування та випадіння.

Пропонується також додатковий спосіб скріплення рядів MgO–C цегли у футеруванні конуса основного конвертера для запобігання їх випадінню. Як зазначалося раніше, оголення арматурного шару футерування призводило до підвищених витрат на ремонт, а в особливих випадках до виведення агрегату на позаплановий ремонт. Пропонується встановити у шви між цеглою спеціальні

Таблиця 2. Міцність зчеплення MgO–C цегли з алюмінієвою прокладкою

Поверхня цегли	Міцність зчеплення, МПа (після нагрівання до 1400 °С, 3 год)
Поперечний переріз	1,1
Поверхня пресування	0,8

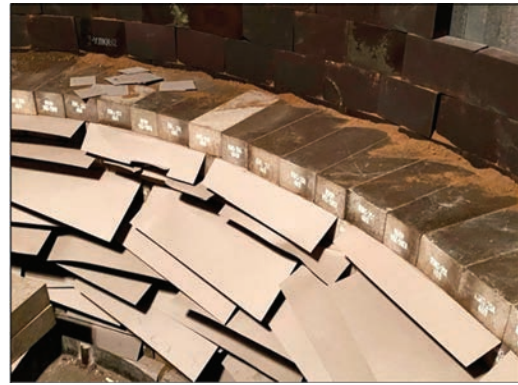


Рис. 6. Спеціальні компенсуючі прокладки

розпірні алюмінієві прокладки. Даний метод розрахований на хімічну взаємодію між алюмінієм та зернами MgO під час експлуатації конвертера з подальшим зчепленням вогнетривкої цегли між собою по рядах.

Результати лабораторної оцінки показали утворення зв'язків між шарами при встановленні між периклазо-вуглецевими виробами алюмінієвої прокладки і схильності до термообробки у відновній атмосфері при 1400 °С протягом 3...5 год. Дані щодо міцності одержаної сполуки описані в табл. 2. Міцність зчеплення з пресованою поверхнею цегли була нижчою, ніж з поверхнею в перерізі цегли, але в цілому експерименти дозволяли розраховувати на утворення сталого зв'язку між цеглою [12].

Грунтуючись на лабораторних перевірках розроблена методика проведення експерименту. При виконанні кладки вгорі циліндра конвертера в шви між цеглою необхідно закласти алюмінієві прокладки, як показано на рис. 7.

Дані прокладки мають виконувати не тільки роль підвищення зчеплення між цеглинами в рядах робочого футерування, а ще й роль компенсаційних вставок при температурному розширенні. При такому варіанті побудови робочого футерування температурні прокладки, описані раніше, на цій ділянці не встановлюються.

Проведення такого експерименту на конвертері з рафінування феронікелю передбачає демонтаж

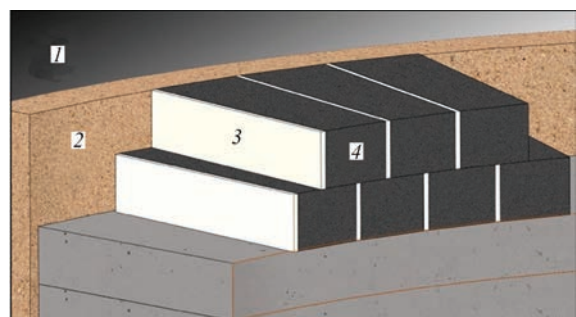


Рис. 7. Встановлення алюмінієвих прокладок у рядах футерування: 1 — кожух конвертера; 2 — арматурний шар футерування; 3 — вироби MgO–C; 4 — алюмінієві прокладки

робочого футерування після закінчення кампанії в даній області з подальшим вивченням матеріалів та їх структури в зоні зіткнення цегли з алюмінієвими прокладками. Цими заходами передбачається досягти поставленої мети повною мірою, отримати кращу монолітність робочого футерування шляхом рівномірного розподілу та оптимізації температурних швів, а також використовували алюмінієві прокладки. В результаті очікується зменшення розтріскування, скорочення кількості сколів та випадання цегли з футерування верхнього конуса конвертера.

Висновки

1. Розглянуто перелік вогнетривких матеріалів, які використовувалися для побудови робочого футерування однієї з ділянок основного конвертера для рафінування феронікелю — верхнього конуса. Позначено проблеми експлуатації футерування та можливі шляхи їх вирішення, виділено методи підвищення стійкості за допомогою таких дій: створення цільної конструкції футерування без пустот всередині; вдосконалення кладки таким чином, що утворення тріщин у цеглинах не призводило би до подальшого випадіння вогнетриву; оптимізація (рівномірний розподіл) температурних компенсаційних швів кладки.

2. З метою раціоналізації витрат на вогнетривкі матеріали в умовах нестабільного ринку збуту феронікелю було удосконалено конструкцію футерування верхнього конуса. Рівномірний розподіл температурних швів і застосування алюмінієвих прокладок ускладнювали монтаж, але могли ще більш підвищити монолітність кладки, значно зменшити розтріскування та обвалення цегли,

додатково збільшити стійкість футерування верхнього конуса загалом.

Список літератури/References

1. *Facts about nickel* [in Ukrainian]. <http://www.nickelinstitute.org>
2. *Nickel* [in Ukrainian]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
3. *Nickel resources and reserves* [in Ukrainian]. <https://uk.wikipedia.org/wiki/>
4. *Description of nickel production on LLC "PFK"* [in Ukrainian]. <https://pfc.com.ua/>
5. Shevchenko, D.V., Prikhodko, S.V., Nadtochii, A.A. et al. (2024) Development of the technology of ferronickel production in Ukraine. *Suchasna Elektrometalurhiya*, **2**, 5–12 [in Ukrainian].
6. Gerald, R., Harmut, W. (2012) *Pocket manual of refractory materials: Design, properties, testings*. 4th Ed. Vulkan-Verlag GmbH.
7. Afanasiev, S.G. (1967) *Brief reference book of converter specialist*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
8. Boichenko, B.M., Okhotskii, V.B., Kharlashin, P.S. (2004) *Converter production of steel: Theory, technology, steel quality, structures of units, recirculation of materials and ecology: Manual*. Dnipropetrovsk, Dnipro-VAL [in Ukrainian].
9. Schemmel, Th., Schade, L., Kouzoupis, P., Beqiri, F. (2013) Magnesia-carbon refractory lining for ferronickel converters — optimization and lining improvement at newco ferronickeli (Cosovo). In: *Proc. of The Thirteenth Inter. Ferroalloys Congress on Efficient Technologies in Ferroalloy Industry, June 9–13, Almaty, Kazakhstan*, 393–400.
10. Barthel, H., Kaltner, E. (1983) The effect of carbon in carbon-containing magnesia bricks on the wear in basic oxygen furnaces. In: *Proc. of the 1st Inter. Conf. on Refractories*, 91–104.
11. Buchebner, G., Samm, V., Sampayo, L. (2005) Neuentwicklung Kohlenstoffgebundener Magnesiakohlenstoffsteine Unter Dem Aspekt Der Verbesserten Umweltverträglichkeit — New-Generation Carbon-Bonded Magnesia Carbon Bricks with Improved Environmental Compatibility. *Keramische Zeitschrift*, **57(6)**, 378–380.
12. Jansen, H. (2012) Carbon-containing refractories with anti-oxidants in laboratory and practical application. *Refractories Worldforum*, **4**, 87–93.

INCREASING THE LIFETIME OF CONVERTER LINING DURING REFINING OF ELECTROTHERMIC FERRONICKEL

V.V. Akreiev, S.V. Prykhodko, S.O. Melnyk, A.A. Nadtochii, A.M. Ovcharuk
Ukrainian State University of Science and Technology.

4 Prosp. Nauky, 49600, Dnipro, Ukraine. E-mail: tehnospilavy.dnepr@gmail.com

The final stage of the process of producing ferronickel, one of the options for processing oxidized nickel ores before granulation, is refining of ferronickel. Technological schemes of ferronickel refining at enterprises in the world mainly contain similar production stages with minor variations, but the processes in vertical oxygen converters is quite often used. Two-stage or duplex refining of ferronickel consists in that the by-product of melting, formed in the initial period of processing of rough ferronickel, contains a lot of silicon oxide. Accordingly, the first stage of refining is carried out in converters with acidic lining. The second stage of processing with removal of the remains chromium, carbon, sulfur, phosphorus and other impurities is carried out in converters with basic lining. Modern operating conditions of basic converters for ferronickel refining impose high requirements on working lining. It should combine high resistance with simultaneous minimization of specific costs for refractories. Such a combination is achieved by a systematic approach in the selection of lining design, product sizes, chemical composition, quality of materials and systematic maintenance. This paper examines the methods of increasing the lining lifetime in one of the sections of the working lining — the upper cone of the converter for refining ferronickel. The main problems and possible ways to solve them are highlighted. 12 Ref., 2 Tabl., 7 Fig.

Keywords: refining, ferronickel, basic converter, lining, upper cone, lifetime, thermal expansion

Отримано 25.09.2024

Отримано у переглянутому вигляді 31.10.2024

Прийнято 17.02.2025

ОДЕРЖАННЯ РОЗПЛАВУ В'ЮСТИТУ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ РОЗКЛАДАННІ ГЕМАТИТОВИХ КОТУНІВ АРГОНОВОЮ ПЛАЗМОЮ

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

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

²КПІ ім. Ігоря Сікорського. 03056, м. Київ, Берестейський проспект, 37. E-mail: vmogilatenko@gmail.com

Для вирішення питань глобального потепління першочергове значення має скорочення викидів CO₂. Негативний внесок металургів України у забруднення атмосфери на 2020 р. за попередні 20 років склав біля 1 млрд т вуглекислого газу. Вихід бачиться у переході на виробництво зеленої сталі, тобто сталі із заліза прямого відновлення воднем. В умовах використання плазмового нагріву за рахунок високих температур відбувається швидке плавлення котунів, розвиваються термічні процеси розкладання оксидів і активується відновлювач (водень). Розкладання оксидів в процесі нагріву і плавлення прискорює загальний процес відновлення котунів до в'юститу. І тільки після цього використання водню для відновлення заліза і його розкиснення стає обґрунтованим. Встановлена можливість утворення в'юститного розплаву без використання відновника при плазмовій плавці в атмосфері аргону. Бібліогр. 19, табл. 1, рис. 6.

Ключові слова: пряме відновлення, котуни, термічне розкладання, кінетика, розплав магнетиту, розбавлення залізом, в'юстит

Вступ. Сталеплавильне виробництво є джерелом великої кількості парникових газів. У 2022 р. було викинуто 1,91 т CO₂ на тонну сталі. При виробництві 1 т сталі залежно від способу виплавки кількість викидів в атмосферу становить 0,4...2,4 т CO₂. Інтенсивність викидів CO₂ та енергоємність розраховуються за середньозваженим виробництвом сталі за різними схемами: доменна піч — кисневий конвертер, доменна піч — електро-дугова піч і виробництво сталі з заліза прямого відновлення у дуговій печі [1].

У 2023 р. 10 найбільших країн-забруднювачів збільшили промислові викиди до рекордних 24,5 млрд т CO₂ у порівнянні з 23,9 млрд т (+2,5 %) за підсумками 2022 р. Трьома найбільшими забруднювачами були Китай, Сполучені Штати Америки та Індія, на які разом припало понад 53 % усіх промислових викидів. Китай викинув рекордні 11,2 млрд т CO₂, що більше порівняно з 2022 р. на 642 млн т та є найбільшим щорічним зростанням з 2011 р. [2, 3]. Щодо України, то за даними ОП «Укрметалургпром» її металургійні підприємства у 2022 р. виробили 6,19 млн т сталі, а за підсумками 2023 р. було вироблено 6,23 млн т. За прогнозами експертів українські металурги в змозі збільшити виплавку сталі до 7...8 млн т. Слід зауважити, що цей прогноз можна вважати дуже оптимістичним і головною причиною цього є втрата ряду підприємств у Донецькій області, а також вимушена зупинка ряду інших підприємств

[4, 5]. Якщо взяти за середнє значення викидів CO₂ 1,4 т на тонну сталі, то металургійні підприємства України викидали в атмосферу не менше 8,7 млн т щорічно у 2022 і 2023 рр., а за 20 років, починаючи з 2000 і до 2020 р., було виплавлено 663,1 млн т сталі [6] та викинуто в атмосферу навіть за заниженими оцінками біля 1 млрд т вуглекислого газу. Таким є негативний внесок України у забруднення атмосфери.

На сьогодні широко визнано, що скорочення викидів CO₂ для боротьби з глобальним потеплінням має першочергове значення. Газ, накопичений в атмосфері, поглинає і зберігає тепло в інфрачервоному діапазоні. Концентрація CO₂ однієї частини на мільйон (1 ppm) еквівалентна додаванню в атмосферу приблизно 7,8 Гт вуглекислого газу [7].

На сьогодні більшість доменних печей в Європі зістарилися, їм більше 25 років, і тільки деякі з них пройшли модернізацію [2, 8]. Таким чином, відкривається можливість заміни деякої частини виробничих потужностей на більш сучасну технологію виробництва сталі прямим відновленням залізородних котунів або руди воднем з наступною плавкою в печах різного типу.

Для переходу на виробництво зеленої сталі існують не тільки технологічні та конструкторські проблеми. Одним із найважливіших напрямків робіт зі зниження викидів вуглецевісних газів в атмосферу є одержання водню у виробничих масштабах, що безпосередньо пов'язано з розробкою і

В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.Г. Могилатенко — <https://orcid.org/0000-0002-6550-2058>

М.В. Карпець — <https://orcid.org/0000-0001-9528-1850>, Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>

запуском потужних електролізерів і отриманням значної кількості зеленої електроенергії. За наведеними в [2] оціночними даними електролізери будуть споживати приблизно 296 ТВт·год електричної енергії в рік. Як наведено в інтернет виданні «Економічна правда» виробництво електроенергії у 2021 р. знаходилось на рівні 156,56 ТВт·год [9] (156,56 млрд кВт·год), що удвічі менше ніж споживання електроенергії електролізерами.

Щодо технології, то існує два напрямки прямого відновлення заліза з оксидів воднем. Першим способом, який найбільш розвинений і використовує наявні виробничі потужності, є отримання губчастого заліза із застосуванням водневого або воднево-вуглецевого середовища. Застосування природного газу або додавання вуглецю до водневої атмосфери позитивно впливають на кінетику відновлення, але не дають можливості повністю звільнитися від викидів вуглецевмісних газів. Відновлення із застосуванням у якості відновника аміаку може дати позитивні результати зокрема при відновленні заліза в твердому стані [10, 11]. Очікується, що відповідно до термодинамічних розрахунків ступінь металізації значно покращиться за рахунок збільшення кількості аміаку у складі газової атмосфери, досягнувши 97 % при використанні 20 % аміаку.

Метод відновлення воднем і отримання заліза у вигляді губки не є ідеальним. Основними його недоліками є значуща тривалість відновлення та необхідність використання для відновлення та плавки окремого обладнання. Можливе поєднання цих двох процесів, якщо використати у якості джерела енергії високотемпературну водневу плазму для відновлення та плавки.

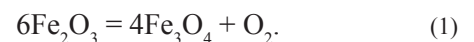
Стан питання. Плазмова плавка порівняно з електродуговою має ряд переваг. Головна перевага постає в тому, що відбувається активізація процесу відновлення заліза за рахунок високих температур плазми (активація водню, прискорення процесів перенесення маси, одержання відновленого заліза в рідкому стані і можливість легування розплаву без проміжного одержання злитків заліза з наступним їх переплавом). І не менш важливою перевагою є зниження питомої витрати електроенергії. Так, в залежності від різних факторів, її загальна питома витрата для електродугової сталеплавильної печі становить від 500 до 700 кВт·год, а для плазмово-дугової печі — приблизно від 350 до 550 кВт·год на 1 т виплавленої сталі [12].

Водень є відмінним відновником як при низьких, так і при високих температурах. Більш того, при переході в стан плазми молекули водню можуть отримувати додаткову внутрішню енергію

коливального і обертального руху, переходити в атомарний та іонізований стан. У плазмі спостерігаються вільні електрони, фотони та інші елементарні частинки. Їх співвідношення залежить від температури плазми, яка може досягти десятків тисяч градусів. Однак температура рідкого металу при плазмово-дуговій плавці набагато менша і в зоні дії плазмового факела становить близько 3000–4000 К [13–15]. Як правило, з металом в реальних температурних умовах взаємодіють збуджені молекули і атомарний водень. Завдяки їх високій реакційній здатності відновлення оксидів заліза відбувається в значно більш сприятливих термодинамічних умовах, ніж відновлення просто газоподібним воднем. ПДП забезпечує та покращує кінетичні умови взаємодії водню з оксидами, які при температурах твердого стану часто визначають швидкість відновлення.

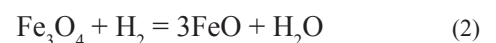
При виробництві заліза прямим відновленням із оксидів з використанням водневої плазми першим етапом є розплавлення шихти (гематиту Fe_2O_3). Саме в цей час немає необхідності використовувати водень як відновник і плавку можна вести в інертному газі (аргоні). Пов'язано це з наступним.

З діаграми стану системи Fe–O, наведеної на рис. 1 за даними [16], випливає, що при температурі 1730 К в атмосфері чистого кисню або при 1663 К на повітрі відбувається дисоціація гематиту з утворенням магнетиту (Fe_3O_4) і кисню, тобто ще до отримання розплаву. Застосування інертної атмосфери або вакууму прискорює цей процес, який відбувається за реакцією:



Таким чином, вміст кисню в оксиді знижується з 30,06 до 28,08 % при 1856 К. Отже первинне відновлення нижчого оксиду з вищого відбувається без витрат водню і без додаткових енергетичних витрат безпосередньо на відновлення, оскільки збігається з процесом нагріву гематиту до температури його плавлення.

Отриманий магнетит має стехіометричну формулу Fe_3O_4 , яку можна записати у вигляді $(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Подальша реакція вже вимагає присутності в системі відновника, в нашому випадку водню, і її можна записати як:



або



Як показують термодинамічні розрахунки, реакція (3) відбувається з великою негативною змі-

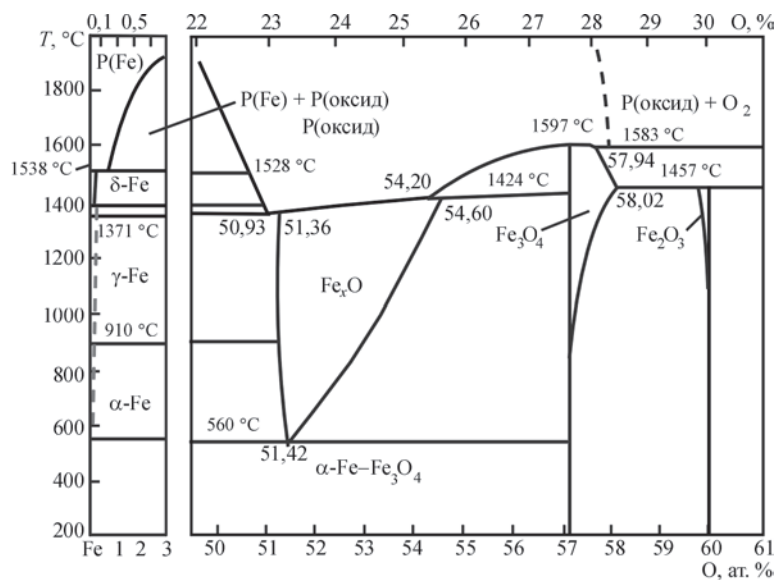


Рис. 1. Діаграма стану системи Fe–O за даними [16]

ною вільної енергії [17]. Оскільки плазово-дугова піч є проточним реактором, з якого газоподібна волога видаляється або за рахунок очищення газової фази при її рециркуляції, або за рахунок постійної евакуації в навколишню атмосферу, реакція може проходити навіть до повного використання оксиду і отримання відновленого заліза. Тривалість отримання заліза з в'юститу визначається кінетичними характеристиками реакції.

Наступну стадію відновлення заліза з розплаву в'юститу можна описати реакцією:



На цьому достатньо швидко протікання процесу відновлення закінчується. Реакція:

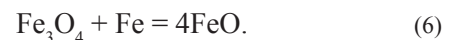


проходить дуже повільно в інтервалі температур від плавлення до 3147 К. Зміна вільної енергії реакції відновлення заліза з розплаву в'юститу в цьому температурному інтервалі становить невелику негативну величину: від -2454 до -3142 Дж/моль, а логарифм константи рівноваги змінюється від $0,0568$ до $-0,0191$ [14].

Наступним етапом є розкиснення заліза воднем. Слід зазначити, що розкиснення воднем за наведеними [18] даними проходить дуже повільно. Кінцевий вміст кисню, що дорівнює $0,001$ %, при розкисненні металу, який містить тільки $0,035$ % кисню, вуглецем в умовах плавки досягався через $0,5$ год. А оброблення воднем у тих же умовах протягом 4 год призвело до зниження вмісту кисню лише до $0,0015$ %, тобто відбувалося повільніше більш ніж у 8 разів.

Таким чином, перш ніж вирішувати питання про подолання кінетичних перешкод при розкис-

ненні розплаву заліза, необхідно з найменшими витратами отримати спочатку розплав в'юститу і потім відновленого заліза з максимальною кількістю розчиненого кисню. Існує принаймні два способи отримання розплаву в'юститу. Це відновлення оксидного розплаву до FeO чи розведення розплаву магнетиту залізом, тобто проведення реакції [19]:



Зміна вільної енергії реакції (6) складає від -32174 до -63752 Дж/моль при температурах від плавлення до 3000 К. Константа рівноваги змінюється в межах $8 \dots 13$ в тому ж температурному інтервалі.

Останній спосіб і розглянуто в цій роботі.

Методика дослідження. *Проведення плавок.* Для одержання розплавів оксидів використовували плазово-дугову плавку, обладнання для якої було розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона [15]. Воно дозволяє проводити плавку при умові, коли вся поверхня рідкої ванни покрита плазовим факелом. Герметична камера, в якій проводиться плавка, охолоджується водою, є оглядова система спостереження за плазовою дугою, система юстировки плазотрону, система регулювання та контролю тиску газу.

Після розплавлення та витримки рідкої ванни в атмосфері плазмоутворювального газу відбувається фіксація високотемпературного стану розплаву в охолоджуваній водою металевій формі. Схему устаткування наведено на рис. 2.

Методика проведення плавок полягає в наступному. Зразок вагою $5,5 \dots 7,5$ г завантажуються в плавильну камеру на закритий кристалізатор. У камері створюється вакуум $0,133$ Па,

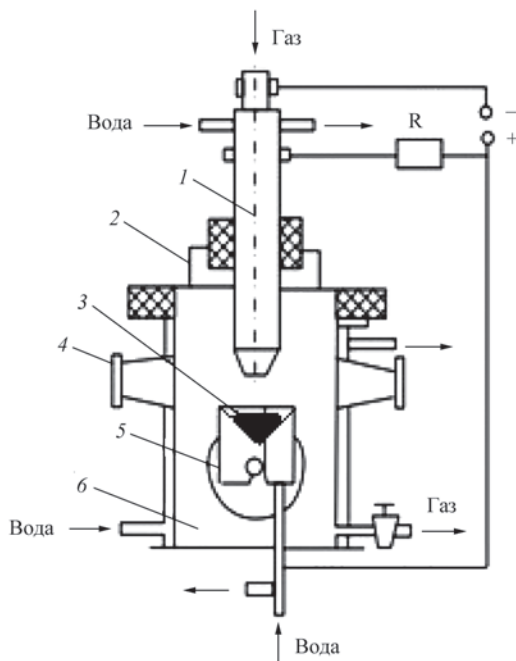
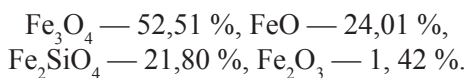


Рис. 2. Схема експериментальної плазмово-дугової установки [15]: 1 — плазмотрон; 2 — кришка; 3 — розплавлений зразок; 4 — оглядовий пристрій; 5 — кристалізатор, що розкривається; 6 — герметична камера

а потім об'єм камери заповнюється інертним плазмоутворювальним газом (аргоном) до тиску 83,36...98,07 кПа. Далі підпалюється дуга плазмотрону. Відбувається нагрівання і плавлення зразка котуна, а потім розплав витримується при плазмовому обігріві. Після закінчення витримки зразок швидко кристалізується у мідному охолоджуваному водою кристалізаторі. Проведено 10 плавок котунів з витримкою 150 с і одержані зразки були усереднені за хімічним складом, який наведено нижче:



Таким чином, кожний експеримент в наступному проводили з однаковим матеріалом. Склад силіциду заліза перерахували на FeO і вихідною

Вихідні дані для плавок і одержані результати для розбавлення розплаву залізом

Розрахунок для проведення експерименту								
Номер плавки з/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Маса Fe_3O_4 , г	4,021	2,913	2,673	3,244	3,826	3,826	3,821	3,101
Маса заліза, г	0	0,110	0,120	0,630	0,760	0,940	1,120	0,920
Fe/Fe_3O_4	0	0,038	0,045	0,194	0,199	0,246	0,293	0,297
Результат експерименту								
Кількість Fe_3O_4 , %	57,11	23,25 20,32	25,86 17,25	20,1 20,08	31,06 29,45	17,39 17,14	0 0	0 0
Кількість FeO , %	42,89	76,75 79,68	74,14 82,75	79,9 79,92	68,95 70,55	82,61 82,86	100 100	100 100

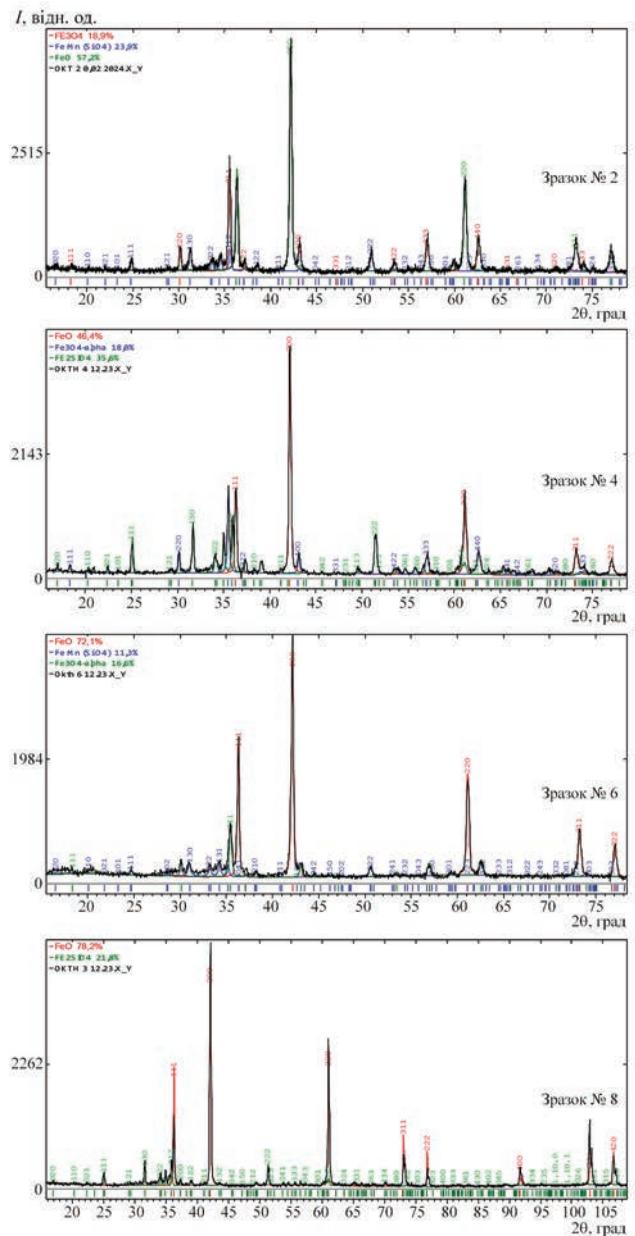


Рис. 3. Приклади рентгенівських спектрів зразків плавок 2, 4, 6, 8 (див. табл.)

точкою було взято суміш із двох складових Fe_3O_4 і FeO , яка складала 100 %. До оксидів додавали пев-

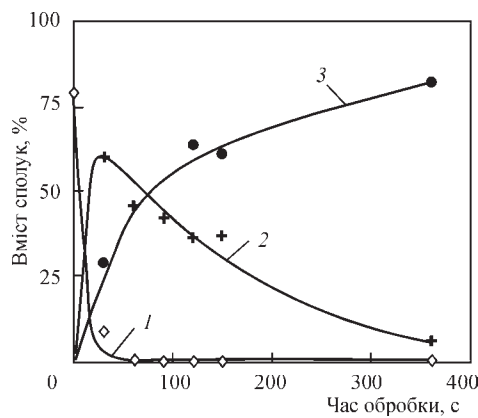


Рис. 4. Зміна вмісту оксидів у швидко закристалізованому розплаві після різної витримки при ПДП в атмосфері аргону: 1 — Fe₂O₃; 2 — Fe₃O₄; 3 — FeO

ну кількість заліза, яку попередньо розраховували. Дані розрахунків наведені у таблиці.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН УМ-1 у монохроматичному мідному K_{α} випромінюванні методом крокового сканування ($U = 35$ kV; $I = 25$ mA, час експозиції в точці 5 с, крок $0,05^{\circ}$, вихідні щілини 1×12 мм). Розшифрування отриманих дифрактограм виконували з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Профілі дифракційних максимумів апроксимували функцією псевдо-Войта (Pseudo-Voigt). Для розрахунків використовували міжнародну кристалографічну базу даних PCPDFWIN (1973).

Приклади одержаних рентгенівських спектрів зразків 2, 4, 6 і 8, відповідно таблиці, наведено на рис. 3. Після перерахунку кількість магнетиту і в'юститу відповідає наведеному у таблиці.

Експериментальні результати та їх обговорення. У роботі [19] дослідження кінетики розкладання котунів з технічних причин були обмежені терміном 150 с. Було вирішено подовжити термін плавки для перевірки можливості переведення розплаву в однорідний стан, який відповідає в'юститу, без розбавлення залізом.

Дослідження (рис. 4) показали, що зі збільшенням часу витримки розкладання продовжується по меншій мірі до 360 с.

Дослідження проводили як при безперервній витримці розплаву протягом 360 с, так і з періодичною кристалізацією і наступним нагріванням. Тобто зразок нагрівався протягом 30 с до розплавлення, витримувався 60 с і кристалізувався. Потім цикл повторювався. Кількість таких циклів дорівнювала 6. Таким чином, зразок у рідкому стані перебував протягом 360 с, а у стані нагрівання 180 с. Результати по цих двом схемам проведення

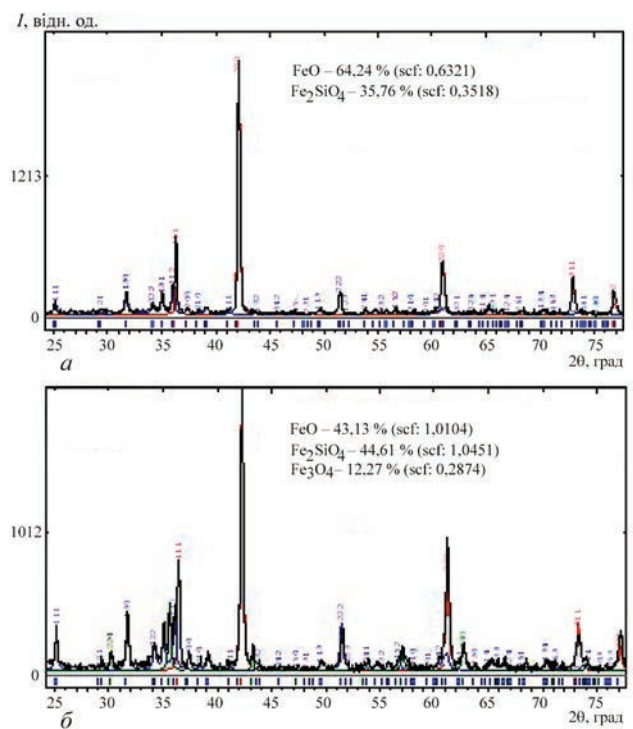


Рис. 5. Рентгенівські спектри зразків при ступінчастій і безперервній витримці розплаву: а — 6 циклів по 60 с, б — 1 цикл 360 с

плавок дещо різнилися. Так при безперервній витримці розплаву впродовж 6 хв при плазмовому обігріві вміст в'юститу збільшується до 74,6 %, а магнетиту зменшується до 12,3 % (рис. 5, б). Решту складає SiO₂. При ступінчастому нагріві та кристалізації можливо за рахунок додаткового часу, який витрачається на повторні нагрівання, з твердої оксидної системи і з розплаву видаляється кисень і магнетит зникає (рис. 5, а). Таким чином, ми одержуємо розплав в'юститу, хоча при певному зростанні енергетичних витрат.

Головним негативним висновком є значне зменшення швидкості розкладання розплаву Fe₃O₄ до FeO зі збільшенням часу витримки розплаву оксидів у рідкому стані навіть при ПДП. Особливо,

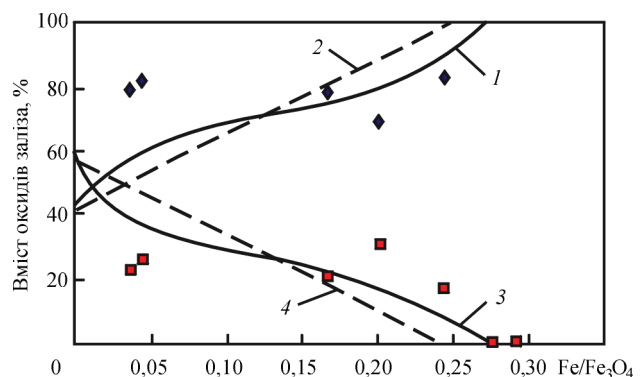


Рис. 6. Зміна складу оксидного розплаву в залежності від кількості доданого до магнетитного розплаву заліза: 1, 2 — вміст в'юститу; 3, 4 — вміст магнетиту; 1, 3 — експеримент, 2, 4 — теоретичний розрахунок

якщо враховувати розмірний фактор при переході від невеликих лабораторних наважок до реальних промислових мас металу.

Що стосується іншого способу, то теоретичний розрахунок для вихідних значень компонентів реакції (6) (див. таблицю) показав, що при додаванні заліза у розплав магнетиту залежність вмісту оксидів заліза від кількості заліза, щодо відношення Fe/Fe_3O_4 , має лінійний характер (рис. 6) і описується вказаними нижче рівняннями.

Зміна вмісту FeO (теоретична):

$$(FeO) = 237 \frac{Fe}{Fe_3O_4} + 42,9.$$

Зміна вмісту Fe_3O_4 (теоретична):

$$(Fe_3O_4) = -237 \frac{Fe}{Fe_3O_4} + 57,1.$$

Якщо відношення Fe/Fe_3O_4 дорівнює 0,241, то це означає, що весь магнетит, відповідно до реакції (6), переходить у в'юстит.

Різниця між теоретичною і експериментальною залежностями пов'язана, скоріш за все, з використанням невеликих наважок матеріалу при проведенні експериментів. Однак кінцева різниця між теоретичним значенням відношення вихідних компонентів реакції 0,241 і експериментальним 0,293 складає в абсолютних величинах 0,052 або приблизно 20 %, що можна вважати прийнятним.

Висновки

1. Встановлено, що при безперервній витримці розплаву в аргоновій плазмі в умовах експерименту протягом 360 с вміст в'юститу збільшується до 74,6 %, а магнетиту зменшується до 12,3 %. За 6 циклів періодичної кристалізації розплаву і наступному розплавленні з витримкою 60 с повністю зникає магнетит і утворюється розплав в'юститу FeO_{max} .

2. Спостерігається значне зменшення швидкості розкладання рідкого Fe_3O_4 до FeO зі збільшенням часу безперервної витримки розплаву оксидів у рідкому стані навіть при плазмово-дуговому нагріванні.

3. При додаванні заліза у розплав магнетиту теоретична залежність вмісту оксидів заліза від відношення Fe/Fe_3O_4 описується лінійними залежностями. Експериментальні значення відрізняються від теоретичних на 20 %, але дозволяють використовувати такий спосіб для одержання в'юститового розплаву.

Список літератури/References

1. *World steel in figures*. <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures/>

- Kolisnichenko, V. *Carbon emissions in metallurgy will be reduced by 30 % by 2050 — Woodmac* [in Ukrainian]. <https://gmk.center.ua/news/vybrosy-ugleroda-v-metallurgii-k-2050-godu-sokratyatsya-na-30-woodmac-2/>
- Kolisnichenko, V. *10 biggest polluting countries emitted record amount of CO₂ in 2023* [in Ukrainian]. <https://gmk.center.ua/news/10-najbilshih-krain-zabrudnjuvachiv-u-2023-roci-vikinuli-rekordnu-kilkist-so2/>
- In 2024 steel production in Ukraine will amount 7-8 mln tons according to experts*. <https://delo.ua/ru/industry/v-2024-godu-vyplavka-stali-v-ukraine-sostavit-7-8-mln-tonn-429900/>
- By the results of 2023 Ukrainian metallurgists produced 5,37 mln t of roll stock*. <https://gmk.center/news/ukrainskie-metallurgi-po-itogam-2023-goda-proizveli-5-37-mln-t-prokata/>
- Metallurgy of Ukraine: 30 years of evolution and partnership*. <https://mind.ua/ru/publications/20230257-metallurgiya-ukrainy-30-let-evolyucii-i-partnerstva>
- Behera, P., Rajput, P., Bhoi, B. (2022) A sustainable technology to produce green and clean steel by hydrogen plasma smelting reduction. In: *Proc. of the IEI Conf. on Advanced Materials Technology Department CSIR-Institute of Minerals and Materials Technology, Bhubanswar, Odisha, India*, 751013. DOI: https://doi.org/10.36375/prepare_u.iei.a282. <https://preprint.prepare.org.in/index.php/iei/article/view/282/155>
- (2021) *Carbon-free steel production: Cost reduction options and usage of existing gas infrastructure*. European Parliamentary Research Service. Brussels. EU. DOI: <https://doi.org/10.2861/01969>. [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2021/690008/EPRS_STU\(2021\)690008_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2021/690008/EPRS_STU(2021)690008_EN.pdf)
- Electricity production in Ukraine increased by 5 % over the year*. *Ekonomichna Pravda*. [in Ukrainian]. <https://www.epravda.com.ua/news/2022/01/11/681292/>
- Tiara Triana, Geoffrey Brooks, M. Akbar Rhamdhani (2024) Ammonia direct reduction of iron oxides-preliminary assessment. In: *Proc. of the Iron & Steel Technology Conf. (AISTech 2024), Columbus, Ohio, USA*, 295–302. DOI: <https://doi.org/10.33313/388/035>
- Tiara Triana, Geoffrey A. Brooks, M. Akbar Rhamdhani, Mark I. (2024) Iron oxide direct reduction and iron nitride formation using ammonia: Review and thermodynamic analysis. *J. of Sustainable Metallurgy*, **10**, 1428–1445. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00860-z>
- Shapovalov V.O., Biktagirov F.K., Mogylatenko V.G. (2023) *Out-of-furnace processing of steels: Methods, processes, technologies*. PWI, Kyiv, Khimgest.
- Tiago Bristt Gonoring, Adonias Ribeiro Franco, Estefano Aparecido Vieira, Ramiro Conceição Nascimento (2022) Kinetic analysis of the reduction of hematite fines by cold hydrogen plasma. *J. of Materials Research and Technology*, **20**, 2173–2187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.174>
- Lakomsky, V.I. (1974) *Plasma arc remelting: Monography*. Kyiv, Tekhnika [in Russian].
- Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M. (1989) *Hydrogen and nitrogen in metals during plasma melting*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
- Shurkhal, V.Ya., Larin, V.K., Chernega, D.F. et al. (2000) *Physical chemistry of metallurgical systems and processes: Manual*. Kyiv, Vyshcha Shkola [in Ukrainian].
- Kozin, R.V., Shapovalov, V.O., Mogylatenko, V.G., Biktagirov, F.K. (2023) Analysis of direct reduction of iron by hydrogen. In: *15th Inter. Sci.-Tekhn. Conf. on New Materials and Technologies in Mechanical Engineering, 9 April 27–28, 2023, Kyiv, KPI, IPMS, PWI*.
- Knyuppel, G. (1973) Deoxidation and vacuum treatment of steel. Pt 1. Thermodynamic and kinetic regularities. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

19. Shapovalov, V.O., Mogylatenko, V.G., Karpets, M.V., Kozin, R.V. (2023) Thermal decomposition of hematite pellets at

heating by argon plasma. *Suchasna Elektrometal.*, 3, 13–18 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.03.03>

PRODUCING A WUSTITE MELT BY THERMAL DECOMPOSITION OF HEMATITE PELLETS WITH ARGON PLASMA

V.O. Shapovalov¹, V.G. Mogylatenko^{1,2}, M.V. Karpets^{1,2}, R.V. Kozin¹

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

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine

²National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

37 Beresteyskiy Prosp., 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: vmogilatenko@gmail.com

Reducing CO₂ emissions is of paramount importance, in order to address the issues of global warming. The negative contribution of metallurgists in Ukraine to atmospheric pollution over the past 20 years amounted to about 1 billion tons of carbon dioxide by the year 2020. The solution appears to lie in the transition to the production of “green steel”, i.e. steel manufactured from direct hydrogen-based reduction iron. Under the conditions of plasma heating application, high temperatures lead to rapid melting of the pellets, thermal decomposition of oxides occurs, and the reducing agent (hydrogen) is activated. Decomposition of oxides during the heating and melting process accelerates the overall process of pellet reduction to wüstite. Only after that the use of hydrogen for reduction of iron and its deoxidation becomes justified. It has been established that formation of a wüstite melt is possible without the use of a reducing agent during plasma melting in an argon atmosphere. 19 Ref., 1 Tabl., 6 Fig.

Keywords: direct reduction, pellets, thermal decomposition, kinetics, magnetite melt, dilution with iron, wüstite

Отримано 16.09.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 21.10.2024

Прийнято 16.02.2025

ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВЕ ВИРОБНИЦТВО ТВЕРДОСПЛАВНОГО ІНСТРУМЕНТА

Компанія «ПлазмаТек», об'єднавши компетенції Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона та НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», у 2018 р. заснувала R&D центр, задачою якого було створення конкурентних інноваційних розробок і технологічних рішень для забезпечення промисловості принципово новими методами виробництва. Технологічним ядром центру є обробка матеріалу високоенергетичним пучком електронів в установках електронно-променевого переплаву. Потенціал і ресурси R&D центру дозволяють вести повний комплекс робіт, що включає:

- проведення наукових досліджень;
- проектування виробів та прогнозування робочого ресурсу;
- індивідуальну розробку технологій виробництва твердосплавних деталей.

Переваги R&D центру:

- володіння технологіями повного циклу переробки вторинної сировини і виробництва нових деталей на основі твердих сплавів WC–Co;
- наявність власної науково-виробничої лабораторії, що забезпечує контроль процесу розробки технологій та виробництва на кожному етапі;
- висококваліфікована спеціалізація в електронно-променевих технологіях зварювання, переплаву, термообробки, спікання та нанесення покриттів.

Деталі, які виробляються на регулярній основі:

- твердосплавні ролики для станів з намотування дроту;
- ролики металургійні направляючі та окалиноломачі для станів підкату дроту (матеріал WC–Co);
- ролики для станів волочіння дроту з твердосплавними вставками WC–Co.

Всі рішення ми розробляємо індивідуально відповідно до вимог замовника

<https://plasmatec-weld.com.ua/>



D — 26 мм
 d — 18 мм
 H — 20 мм



D — 56 мм
 d — 28 мм
 H — 45 мм

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЖАРОМІЦНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ ЛЕГУВАННЯ Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn

А.Ю. Северин¹, В.Ю. Білоус¹, Л.М. Радченко¹, В.А. Костін¹,
І.І. Алексеєнко¹, Л.Т. Єремєєва¹, М.М. Кузьменко²

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: tim.severin72@gmail.com

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

03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3. E-mail: stsc.rapid@gmail.com

З метою визначення кінетики фазових перетворень отримано розрахункову CCT-діаграму (continuous-cooling-transformation diagram) для титанового сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn. Проведено дослідження структур та мікротвердості загартованих з різних температур зразків жароміцного титанового сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn. Доведено, що використання розрахункових методів моделювання структурно-фазових перетворень для жароміцних титанових сплавів дозволяє отримати результати, які є близькі до експериментальних. Бібліогр. 11, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: жароміцний титановий сплав, термодинамічне моделювання, фазове перетворення, деформаційна обробка, температура, структура, фаза, мікротвердість

Вступ. Ефективним способом підвищення комплексу фізико-механічних властивостей напівфабрикатів і виробів з титанових сплавів разом з легуванням і термічною обробкою є термомеханічна обробка (ТДО). Відомо, що титанові сплави, деформовані у β -області, мають пластинчасту мікроструктуру і демонструють вищу стійкість до високотемпературної повзучості і ударну в'язкість. Однак ця перевага досягається за рахунок нижчої пластичності і термічної стабільності, що призводить до β -крихкості та структурної спадковості. При $(\alpha+\beta)$ -деформуванні матеріал зазвичай нагрівають і обробляють на 30...50 °C нижче температури β -переходу [1, 2]. Тому, при виборі оптимального термомеханічного режиму деформування необхідно визначити середні значення допустимих ступенів одноразового деформування литих заготовок при різних температурах на основні структурні складові матеріалу. Задача встановлення оптимальних термомеханічних параметрів процесу деформування полягає у виборі початкової і кінцевої температури та визначенні максимально допустимого ступеня деформування в заданому температурному інтервалі. Але вкрай

важливо знати температуру поліморфного перетворення $\alpha\leftrightarrow\beta$ -титану, яка в багатокомпонентних титанових сплавах змінюється в залежності від складу та концентрації легуючих елементів [3].

Матеріали і методика експериментів. Для проведення дослідів використовували зливки електронно-променевої плавки (ЕПП) діаметром 110 мм [4], хімічний склад яких представлено в таблиці.

Дослідний литий сплав системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn відноситься до псевдо- α -сплаву, основні структурні складові якого є пластинчастою α -фазою та невеликою кількістю залишкової β -фази [4]. Але кінцева структура титанових псевдо- α -сплавів формується в процесі гарячої деформаційної обробки і тип структури не зазнає суттєвих змін під час наступної термічної обробки.

Для того, щоб отримати значення фізичних характеристик нового титанового сплаву можливе використання комп'ютерних моделей для розрахунку теплофізичних і фізичних властивостей багатокомпонентних сплавів при затвердінні і охолодженні. Одним з основних методів отримання таких даних є термодинамічне моделювання за

Хімічний склад сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn, мас. %

Al	Zr	Si	Mo	Nb	Sn	Ti
6,2...6,9	5,0...5,5	0,5...0,85	0,5...0,8	0,5...0,8	1,5...2,5	Основа

А.Ю. Северин — <https://orcid.org/0000-0003-4768-2363>, В.Ю. Білоус — <https://orcid.org/0000-0002-0082-8030>,

Л.М. Радченко — <https://orcid.org/0000-0002-4235-2413>, В.А. Костін — <https://orcid.org/0000-0002-2677-4667>,

І.І. Алексеєнко — <https://orcid.org/0000-0002-2595-1684>, М.М. Кузьменко — <https://orcid.org/0000-0001-8108-7088>

© А.Ю. Северин, В.Ю. Білоус, Л.М. Радченко, В.А. Костін, І.І. Алексеєнко, Л.Т. Єремєєва, М.М. Кузьменко, 2025

методикою CALPHAD на підставі теорії багатокомпонентних сплавів [5].

CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) — це методологія та підхід у галузі матеріалознавства, яка використовується для моделювання, прогнозування та розуміння фазових діаграм матеріалів. Основна мета CALPHAD полягає в розв’язанні складних проблем фазових рівноважностей і фазових переходів, що допомагає вирішувати питання з проектування та оптимізації матеріалів. Основні аспекти CALPHAD включають [6]: термодинамічні моделі — CALPHAD використовує термодинамічні моделі для опису енергії різних фаз і фазових переходів в матеріалах. Ці моделі базуються на експериментальних даних та теоретичних розрахунках; фазові діаграми — CALPHAD дозволяє побудувати фазові діаграми матеріалів, які відображають, які фази присутні при різних комбінаціях температури, тиску та складу; бази даних — CALPHAD використовує термодинамічні бази даних, які містять інформацію про стандартні термодинамічні величини різних фаз та фазових переходів; прогнозування властивостей матеріалів — CALPHAD дозволяє прогнозувати властивості матеріалів, такі як твердість, теплопровідність, магнітні властивості та інші, на основі фазових діаграм і термодинамічних моделей; застосування в металургії — CALPHAD широко використовується в металургії для розробки нових сплавів та оптимізації процесів легування; застосування в матеріалознавстві — CALPHAD використовується для дослідження та розробки нових матеріалів з певними властивостями; системи з багатьма компонентами — CALPHAD дозволяє розробляти фазові діаграми для систем з багатьма компонентами, що є особливо важливим для складних матеріалів; подальші дослідження — CALPHAD постійно розвивається і нові методи та бази даних постійно додаються для вдосконалення прогнозування фазових діаграм та властивостей матеріалів.

Із застосуванням методу CALPHAD на нерівноважні процеси була використана модель SG, яка дає хороші результати для багатокомпонентних сплавів, що утворюються в процесі затвердіння, і яка дозволяє отримати залежність багатьох параметрів від їх складу і температури.

Властивості окремих фаз в багатокомпонентних системах, таких як молярний об’єм, теплопровідність, щільність, виражаються функціями, аналогічними тим, які використовуються для моделювання термодинамічних функцій в надлишкових багатокомпонентних сплавах. Після того, як властивості окремих фаз були визначені, властивість кінцевого сплаву розраховується з викорис-

танням добре зарекомендованих моделей суміші [7]. Такі моделі, які спочатку були розроблені для двофазних систем, були розширені на багатокомпонентні структури. Великі бази даних відповідних параметрів в даний час існують для більшості основних сталей і сплавів, алюмінієвих і титанових сплавів [8].

В ході роботи було проведено комп’ютерне моделювання фазових перетворень жароміцного титанового сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn [9]. Для оцінки зміни ймовірного фазового складу металу було побудовано розрахункову CCT-діаграму (continuous-cooling-transformation-diagram) для цього сплаву (рис. 1).

На діаграмі (рис. 1) позначені температури початку перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ (~ 1015 °C) для швидкостей охолодження $100 \dots 10$ °C/c та кінця $\beta \rightarrow \alpha$ ($820 \dots 750$ °C) для цих же швидкостей.

Для підтвердження розрахункової температури поліморфного перетворення жароміцного титанового сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn було проведено дослідження твердофазних перетворень за допомогою диференціального сканувального колориметра DSC 404 F3 Pegasus, який працював у режимі ДТА (рис. 2). Зразки нагрівали та охолоджували зі швидкістю 20 K/хв до температури 1200 °C. Також для додаткового уточнення температур фазових перетворень було проведено загартування зразків з їх подальшим металографічним аналізом. Серію зразків сплаву нагрівали до температур від 800 до 1075 °C з шагом 25 °C, витримували в печі для повного протікання дифузійних процесів і загартували в воду для фіксації фазового складу. Зміна морфології структури і фазового складу зразка (рис. 2) дозволила встановити приблизну температуру поліморфного перетворення матеріалу. На загартованих зразках додатково проведено вимірювання мікротвердості на приладі LECO M-400 з навантаженням 0,1 кг. Зміна твердо-

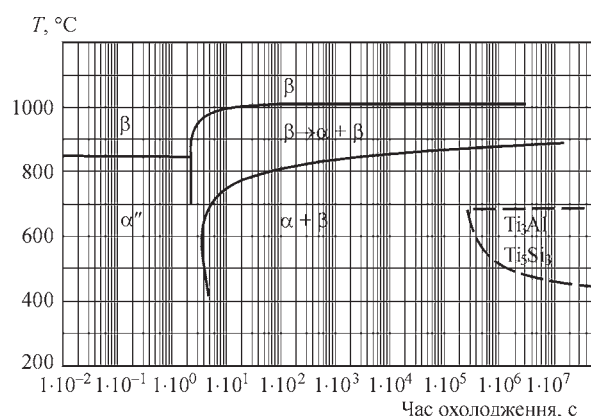


Рис. 1. Розрахункова CCT-діаграма жароміцного титанового сплаву системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn

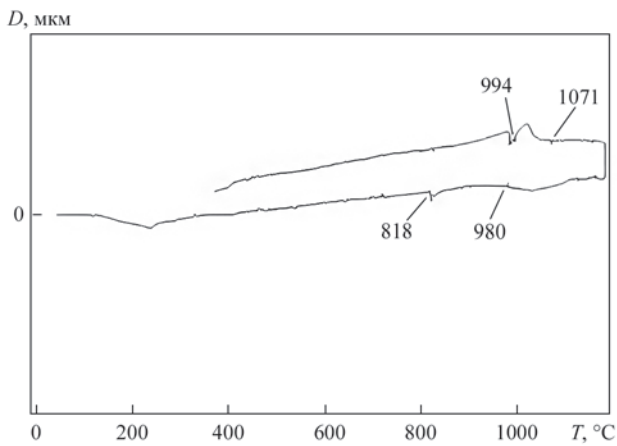


Рис. 2. Ділатограма сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn

сті матеріалу теж опосередковано доводить зміну його структури та фазового складу (рис. 3).

Сформована при загартуванні з температур двофазної ($\alpha+\beta$)-області мікроструктура складається з первинної α -фази пластинчастої морфології та α' -мартенситу. Можливо наявність дисперсійного зміцнення за рахунок дисперсійного α' -мартенситу призводить до деякого підвищення твердості матеріалу в інтервалі температур 825...1000 °C. Загартування з однофазної області призводить до отримання α' -мартенситу та незначної кількості залишкової β -фази. Підвищення твердості після температури 1000 °C може бути пояснено розчиненням інтерметалідної α -фази та подальшим виділенням її в процесі загартування. Значне зростання твердості матеріалу зразків, загартованих з температури

вищої за 1050 °C пояснюється розчиненням силіцидів в β -фазі при цих температурах (рис. 4, а) [10], а при швидкому охолодженні випадінням силіцидів по об'єму зразка (рис. 4, б).

Співставлення розрахункової діаграми (рис. 1) та проведених експериментів показало досить невелику розбіжність у температурах перетворень. Так, згідно діаграми, у діапазоні швидкостей охолодження 10...100 °C/c, розрахований початок перетворення починається при температурах 780...850 °C, а закінчується при температурі ~1015 °C, що близько до експериментальних даних. Так, дилатометричний аналіз демонструє температуру переходу з α - у ($\alpha+\beta$)-область близько 818 °C, що підтверджується зміною структури в загартованих зразках в діапазоні температур 800...825 °C. Перетворення ($\alpha+\beta$) $\rightarrow\beta$ протікає в діапазоні температур 994...1025 °C, що також підтверджується зміною морфології структури в діапазоні 1000...1025 °C. Таким чином, використання розрахункових методів моделювання структурно-фазових перетворень для жароміцних титанових сплавів дозволяє отримати достатньо близькі до експериментальних результати, що дозволяє виключити операції ДТА і пробних загартувань та оптимізувати їх структурно-фазовий склад та підвищити механічні властивості.

Згідно з даними, які отримані за розрахунковою ССТ-діаграмою жароміцного титанового сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn і доведено експериментально, було проведено гарячу деформаційну обробку зі ступенем деформуван-

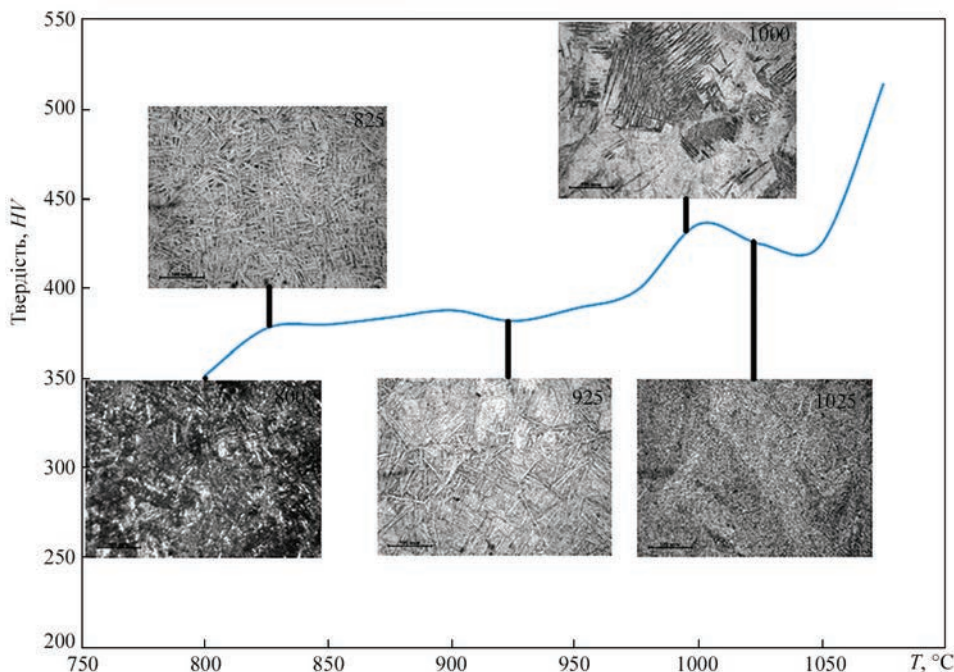


Рис. 3. Мікротвердість зразків та отримані структури після загартування з різних температур для сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn

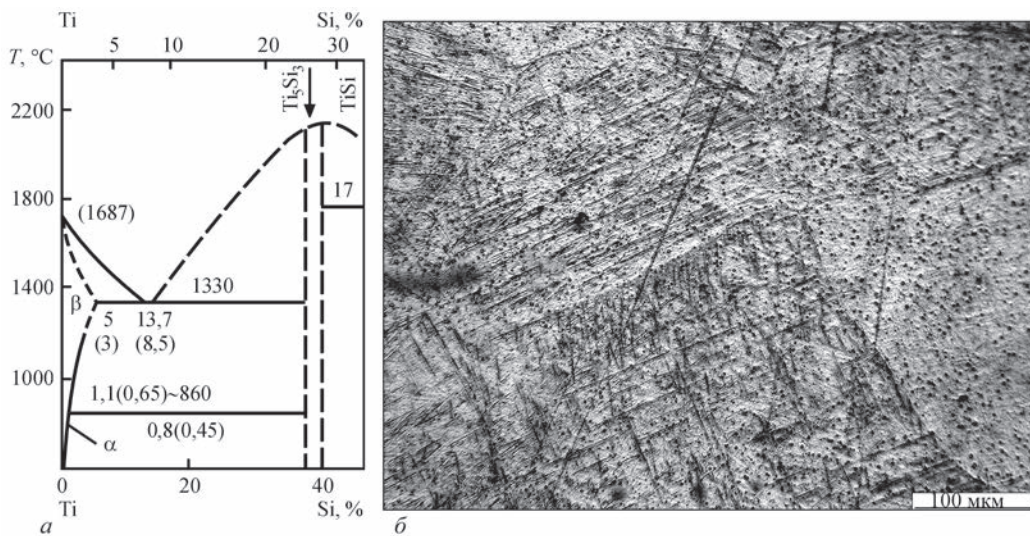


Рис. 4. Діаграма стану системи Ti-Si і структура, отримана після загартування сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn з температури 1050 °C

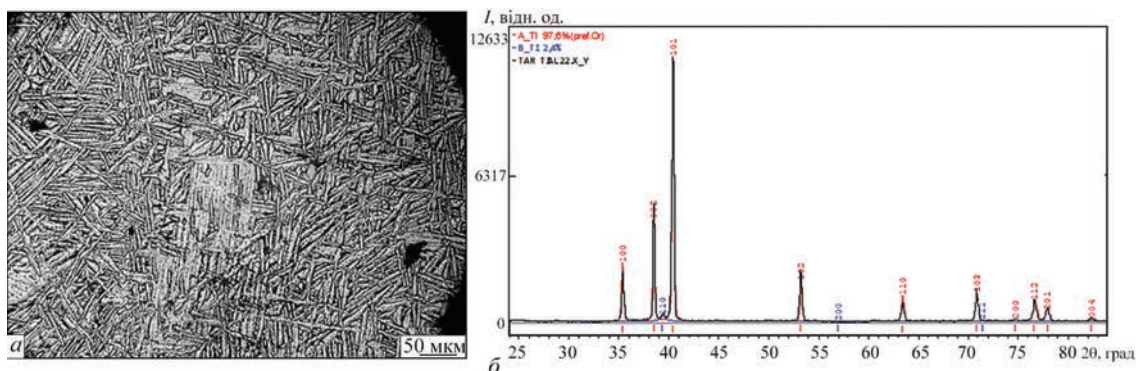


Рис. 5. Мікроструктура (а) і рентгенограма (б) вихідного металу жароміцного псевдо-β-титанового сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn

ня ~50 % з температури області існування β-фази (~1050 °C) зливка ЕПП [11]. Отримано деформовані напівфабрикати у вигляді прутків діаметром 55 мм, мікроструктура та фазовий склад яких представлено на рис. 5.

Мікроструктура зразка з деформованого прутка нагадує тип кошикового плетива з пакетів α-пластин (рис. 5, а). Силіцидні прошарки у вигляді переривчастих смуг розташовані між α-пластинами. Середній розмір зерна складає 50...70 мкм. Проведені методом рентгеноструктурного аналізу дослідження підтвердили, що псевдо-α-жароміцний титановий сплав є двофазним сплавом та складається з β-фази титану (β-Ti) у кількості 2,4 % (параметри ґратки: $a = 2,9400$, $c = 4,670$), α-фази титану (α-Ti) в кількості 97,6 % (параметри ґратки: $a = 3,2225$) (рис. 5, б).

Висновки

1. Побудовано розрахункову ССТ-діаграму жароміцного титанового сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn, що дозволило визначи-

ти температуру фазового α↔β-перетворення для проведення подальшої деформаційної обробки.

2. Проведено експериментальні загартування з різних температур серії зразків жароміцного титанового сплаву системи легування Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn, які доводять, що використання розрахункових методів моделювання структурно-фазових перетворень для жароміцних титанових сплавів дозволяє отримати результати, які є близькі до експериментальних.

3. Встановлено залежність мікротвердості металу від температури загартування зразків. Мікротвердість металу зразків, загартованих з (α+β)-області вища, ніж з α-області за рахунок збільшення кількості дисперсної α'-фази, яка має високу міцність та низьку пластичність. Мікротвердість металу зразків, загартованих з β-області на ~10 % вища за рахунок розчинення силіцидів та подальшого їх випадіння при загартуванні.

4. Проведено гарячу деформаційну обробку зливка ЕПП діаметром 110 мм з температури області існування β-фази та отримано дефор-

мовані напівфабрикати у вигляді прутків діаметром 55 мм. Досліджено його мікроструктуру та фазовий склад. Мікроструктура деформованого прутка нагадує тип кошикового плетива з пакетів α -пластин, а силіцидні прошарки розташовані між α -пластинами. В структурі присутня залишкова β -фаза у кількості 2,4 %.

Список літератури/References

1. Hsueh-Chuan Hsu, Shih-Ching Wu, Shih-Kuang Hsu et al. (2014) Structure and mechanical properties of as-cast Ti–Si alloys. *Intermetallics*, 47(4), 11–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.12.004>
2. Shevchenko, O.M., Kulak, L.D., Kuzmenko, M.M. et al. (2023) The influence of the deformation and heat treatment on the structure and heat-resistance of Ti–Al–Zr–Si alloys. *Material Sci.*, 59(1), 40–48. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00741-y>
3. Solonina, O.R., Glazunov, S.P. (1976) *Heat-resistant titanium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
4. 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 Elektrometallurhiya*, 2, 3–9 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2022.02.01>
5. Fan, Z., Tsakiroopoulos, P., Miodownik, A.P. (1994) A generalized law of mixtures. *J. of Mater. Sci.*, 29, 141–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00356585>
6. Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B. (2007) *Computational thermodynamics: The CALPHAD method*. U.K., Cambridge University Press.
7. Khina, B., Goranskiy, G.G. (2017) Thermodynamics of multi-component amorphous alloys: Theories and experiment comparison. *Adv. Materials and Technologies*, 1, 036–043. DOI: <https://doi.org/10.17277/amt.2017.01.pp.036-043>
8. Dinsdale, A.T. (1991) SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 317–425. DOI: [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
9. Akhonin, S.V., Belous, V.Yu., Selin, R.V., Kostin, V.A. (2021) Influence of TIG welding thermal cycle on temperature distribution and phase transformation in low-cost titanium alloy. In: *Proc. of IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci.*, 688, 1–9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/688/1/012012>
10. Lyakisheva, N.P. (2000) *State diagram of binary metallic systems*. Refer. Book. Vol. 2, Book 2. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
11. Akhonin, S.V., Severyn, A.Yu., Berezos, V.O. et al. (2024) Influence of deformation processing modes on the structure and mechanical properties of a high-temperature titanium alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system. *Metallophysics and Advanced Technologies*, 46(7), 705–715. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0705>

STUDY OF THE TEMPERATURES OF PHASE TRANSFORMATION

OF HEAT-RESISTANT TITANIUM ALLOY OF Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn ALLOYING SYSTEM

A.Yu. Severyn¹, V.Yu. Bilous¹, L.M. Radchenko¹, V.A. Kostin¹, I.I. Alekseenko¹, L.T. Yeremeyeva¹, M.M. Kuzmenko²

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

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: tim.severin72@gmail.com

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

3 Omelian Pritsak Str., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: stsc.rapid@gmail.com

Calculated CCD-diagram (continuous-cooling-transformation diagram) was derived for titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system to determine the phase transformation kinetics. The structures and microhardness of samples of heat-resistant titanium alloy of Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system, quenched from different temperatures, were studied. It was proved that application of computational methods of modeling the structure-phase transformations for heat-resistant titanium alloys allows obtaining results close to the experimental values. 11 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: heat-resistant titanium alloy, thermodynamic modeling, phase transformation, deformation processing, temperature, structure, phase, microhardness

Отримано 20.01.2025

Отримано у переглянутому вигляді 30.01.2025

Прийнято 21.02.2025



ДОРОГІ НАУКОВИЦІ!

Щиро вітаємо з Міжнародним днем жінок і дівчат у науці* (англ. International Day of Women and Girls in Science)! Нехай ваш розум завжди прагне до відкриттів, ваші ідеї змінюють світ, а ваші досягнення надихають нові покоління дослідниць. Ваша наполегливість, допитливість і талант роблять науку кращою та відкривають нові горизонти. Бажаємо нескінченного натхнення, цікавих експериментів і блискучих перемог!

*Пам'ятна дата, відзначається 11 лютого за підтримки ЮНЕСКО та спеціальної структури ООН із питань гендерної рівності та розширення прав і можливостей жінок, маючи на меті сприяння повноцінному та рівному доступу жінок і дівчат до участі в науці.

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ, ВЛАСТИВОСТІ І ДОВГОВІЧНІСТЬ ПЛОСКИХ ВОЛЬФРАМОВИХ КАТОДІВ

Л.А. Крушинська¹, Я.А. Стельмах¹, Р.А. Ткач², О.О. Юкальчук², О.О. Дудник³

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

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

²ДП «МЦ ЕПТ ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України».

03150, м. Київ, вул. Антоновича, 68. E-mail: tkachroman@gmail.com

³ТОВ «ТАНГСТЕН».

02081, м. Київ, Дніпровська набережна, буд. 19, а, оф. 33. E-mail: tungsten.kom@gmail.com

Досліджено вплив термічної обробки на структуру і властивості плоских вольфрамових термоемісійних катодів (W-катодів), отриманих методом гарячого пресування заготовок з вольфрамового дроту чистотою 99,99 %. Вивчено вплив температури (800...1200 °С) та часу вакуумного відпалу (0,3...2,0 год) на формування рекристалізаційної структури у W-катадах, проведено комплексні порівняльні дослідження структури, механічних та експлуатаційних властивостей. Встановлено, що для збільшення терміну служби W-катодів у них повинна бути сформована змішана структура в наступному кількісному співвідношенні: 5...25 % — рівноосні рекристалізовані зерна розміром 1...8 мкм, решта обсягу матеріалу катода повинна зберігати вихідну орієнтовану структуру. Бібліогр. 18, рис. 5.

Ключові слова: термокатоди, вольфрам, електронно-променеві установки, рекристалізація, мікроструктура

Вступ. Для проведення процесів плавки, випаровування і конденсації у вакуумі широко застосовуються електронно-променеві гармати (ЕПГ), витратний елемент яких — вольфрамові термоемісійні катоди (W-катоди), що є джерелом електронів. Цей найважливіший компонент ЕПГ визначає електричні, енергетичні та експлуатаційні характеристики вакуумної електронно-променевої установки (ЕПУ). Для промислових процесів як джерела електронів в даний час широко застосовують W-катоди з плоскою поверхнею (у формі пластин), при нагріванні яких до високої температури відбувається емісія електронів [1–3].

Ресурс роботи катода визначається швидкістю зміни його геометрії (подовження, викривлення і т. п.) в процесі експлуатації при високій температурі і циклах нагрівання-охолодження, що повторюються, що призводить до погіршення форми променя і необхідності заміни катода. Відповідно патентної інформації основну увагу приділяють конструкційним розробкам варіантів плоского катода, зберігаючи як матеріал полікристалічний вольфрам [2–5]. На практиці виявилось, що не тільки конструкція визначає експлуатаційні характеристики катода, але і властивості матеріалу, з якого він виготовлений. Однак, при застосуванні в якості матеріалів плоских катодів сплавів вольфраму (наприклад, монокристалічний сплав W–4 % Та [6]), та вольфраму, легованого добавками SiO₂, K₂O, Al₂O₃ [7], а також вольфраму з

покриттям То, Та, Ре [8] виявлено суттєве обмеження сфери їх застосування (покриття з РЗМ використовуються переважно для катодів непрямого нагріву). Тому пріоритетним матеріалом для термокатодів прямого розжарювання залишається вольфрам. На жаль, у літературі практично відсутні дані щодо високотемпературних досліджень комплексу структура–властивості–експлуатаційні характеристики катодів із чистого W.

При виготовленні катодів широко використовують два процеси — деформацію та рекристалізацію. Для покращення необхідних характеристик матеріалу важливо підібрати оптимальні режими впливу на нього. Вітчизняні W-катоди одержують із дроту в заводських умовах багатостадійно, чергуючи пресування та термічну обробку [3, 9]. Однак, і до цього дня необхідність удосконалення технологічних процесів отримання W-катодів для ЕПГ з позиції покращення за критерієм вартість/ефективність залишається важливою, актуальною і особливо загострилася в даний час в умовах імпорту заміщення та економії металів високої вартості.

Завданням даної роботи була розробка режимів термічної обробки (ТО) матеріалу вже отриманих W-катодів з метою поліпшення властивостей, необхідних для підвищення їхньої експлуатаційної довговічності.

Матеріали та методи дослідження. W-катоди, що поставляються для використання в ЕПГ, являють собою пластини товщиною 0,6 мм, ши-

Л.А. Крушинська — <https://orcid.org/0009-0000-6050-9130>, Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>

риною 3 мм і довжиною 100...140 мм. Метод їх отримання — багатоступінчасте гаряче пресування заготовок з вольфрамового дроту чистотою 99,99, описаний в літературі [3, 9]. Сумарний ступінь деформації за оцінкою становить 60...65 %.

Католи для досліджень вибирали випадково з трьох партій катодів загальною кількістю 1000 шт, виготовлених ТОВ «Тангстен» (м. Харків) у 2023 р.

Для визначення початкової температури рекристалізації і вивчення динаміки її процесів проводили вакуумні відпали W-катодів, що поставляються, протягом 1 год при різних температурах в інтервалі 800...1200 °С, а також ізотермічні відпали у вакуумі при 1200 °С в інтервалі часу 20...120 хв.

Структурні зміни контролювали за допомогою оптичної (Polyvar Met) та растрової електронної мікроскопії (Cam Scan 4D). Для вивчення структурних змін у W-катадах було застосовано комп'ютерний аналіз зображень та обробки статистичних даних за допомогою комплексу комп'ютерних програм «Media cybernetics image analysis program» Image-Pro Plus version 6.0.

Механічні властивості оцінювали на підставі вимірювань мікротвердості за Віккерсом (HV), використовуючи приставку Micro Duromat 4000E до оптичного мікроскопа та методом автоматичного мікроіндентування (індентор Берковича) з автоматичним записом діаграми навантаження (впровадження індентора в матеріал) на приладі MicronGamma [10].

Експлуатаційні властивості визначали при проведенні випробувань у реальних умовах роботи катодів в ЕПГ типу ПЕ-123 на ЕПУ типу УЕ-202 та УЕ-210 [2]. Катод встановлювали у катодну головку ЕПГ, попередньо здійснювали контроль натягу пружини, яка розтягує катод. Як випарований матеріал використовували таблетку вольфраму діаметром 70 мм, поміщену у водоохолоджуваний тигель. Під час експлуатації на катод, крім постійних механічних, діють багаторазові циклічні температурні навантаження. Цикл випробувань моделював температурний профіль роботи катода і складався з наступних етапів: нагрівання катода та вихід на робочий режим (струм пучка близько 1,3 А, діаметр пучка електронів 60 мм) протягом 1 хв, робота в цьому режимі протягом 30 хв, вимкнення та охолодження катода — 10 хв. Цикли випробувань тривали до порушення геометрії електронного променя (вихід плями променя за межі тигля при робочому режимі), після чого фіксувався загальний час роботи катода на робочому режимі.

Результати та їх обговорення. Мікроструктура катодів у стані поставки полікристалічна і волокниста (рис. 1, а). Слід зазначити, що в обох перерізах, зроблених у поперечному та поздовж-

ньому напрямках катода, структура рівномірна, морфологія її однакова і являє собою зерна подовженої форми, середня ширина 3...5 мкм, довжина 40...100 мкм, окремі зерна досягають довжини 200 мкм. Анізотропії механічних властивостей також не виявлено, отримані значення мікротвердості 5,4...5,6 ГПа характерні для обох напрямків.

Однією з важливих характеристик, що визначають поведінку металу в процесі ТО, є температура початку рекристалізації, що істотно впливає на зміну фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів. Як встановив А.А. Бочвар, температура початку рекристалізації (TR) пов'язана з абсолютною температурою плавлення співвідношенням: $TR = 0,4T_{пл}$ ($T_{пл} W = 3680$ К). Відомі діаграми рекристалізації [11] також дозволяють заздалегідь оцінити TR залежно від величини попередньої деформації. Температура початку первинної рекристалізації згідно з літературними даними для нелегованого вольфраму лежить в інтервалі $TR = 1373...1573$ К (1100...1300 °С) [12, 13].

Однак TR залежить від багатьох параметрів, що визначають більш точно її значення [14]. Три фактори: ступінь попередньої деформації, температура нагрівання (T) і тривалість витримки (τ) найбільш сильно впливають на процес рекристалізації і визначають кінцеву величину зерна та механічні властивості матеріалу. При фіксованому ступені деформації (умови виробництва незмінні) залишаються ще 2 фактори, що вимагають уточнення TR для досліджуваних W-катодів — T і τ .

Проведений аналіз залежності мікротвердості W-катодів від температури вакуумного відпалу (T) у вибраному інтервалі температур 800...1200 °С при фіксованій витримці ($\tau = 1$ год) показав, що значення мікротвердості не змінюються аж до 1000 °С (рис. 2), і лише при досягненні температури 1100 °С мікротвердість незначно (на 3...4 %) знижується. До 1100 °С при вибраних методах досліджень будь-яких видимих змін мікроструктури не виявлено. Помітні зміни мікроструктури відбуваються у разі зростання температури до 1200 °С. На тлі вихідної структури формуються нові рівноосні зерна (рис. 1), що супроводжується зниженням мікротвердості на 10 % проти початкової (рис. 2). Вочевидь, що у нашому випадку підвищення температури відпалу W-катодів до 1200 °С та витримка впродовж 1 год активно стимулюють початок процесу первинної рекристалізації. Подальші докладніші дослідження кінетики цього процесу проводили при температурі 1200 °С.

Виявлено, що після ізотермічних відпалів у всьому досліджуваному часовому інтервалі ($\tau = 20...120$ хв) формується двофазна мікрострук-

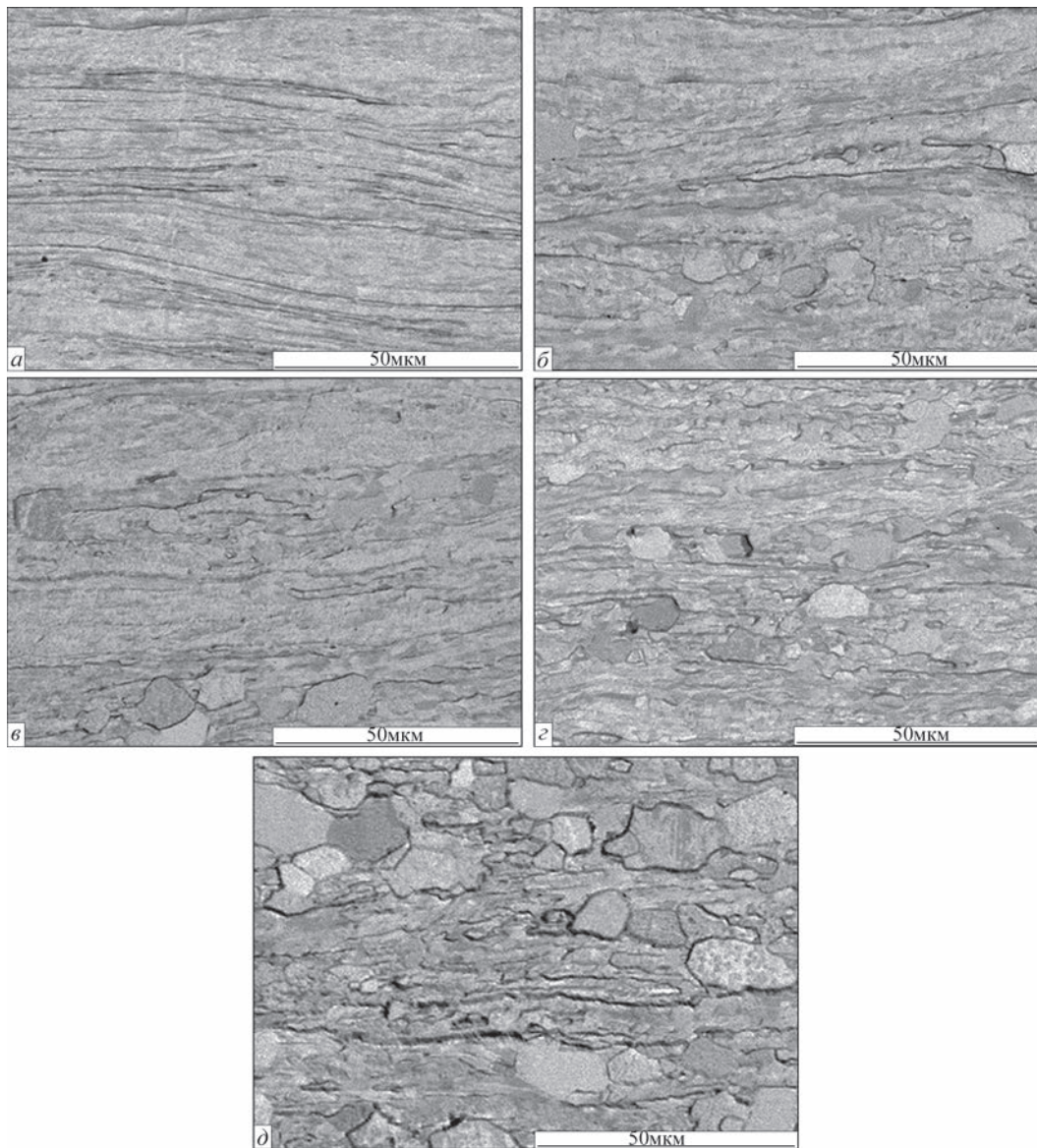


Рис. 1. Структура W-катодів: *a* — у стані поставки; *б-г* — після вакуумних відпалів при температурі 1200 °С і часу відпалу 30, 50, 80 та 120 хв відповідно

тура, що є сумішшю вихідних подовжених і рівноосних рекристалізованих зерен (рис. 1).

Оскільки присутні в структурі рекристалізовані зерна мають широкий розкид за розміром (наприклад, від 2 до 21 мкм при $\tau = 90$ хв), величина середнього розміру зерна може спотворювати інформацію про процеси, що відбуваються. В результаті виконаної комп'ютерної обробки зображень мікроструктури та статистичного аналізу були побудовані криві частотного розподілу зерен за розмірами для W-катодів, відпалених протягом різних τ при температурі 1200 °С. По кривим розподілу було визначено максимально ймовірний розмір зерна d кожного з досліджуваних τ , результати наведено на рис. 3 (крива 1). Зміна об'ємної частки рекристалізованої фази V зі збільшенням часу витримки показано на рис. 3 (крива 2).

Наведені залежності фіксують, що для W, що пройшов деформаційну обробку як у нашому випадку, вже після 20 хв ізотермічної витримки виявлено дрібні рівноосні зерна розміром 1 мкм. Об'єм рекристалізованої фази 5 %.

У міру збільшення тривалості ізотермічного відпалу (τ) розмір зерна d та їх об'ємна частка у матеріалі катода зростають синхронно (рис. 3,

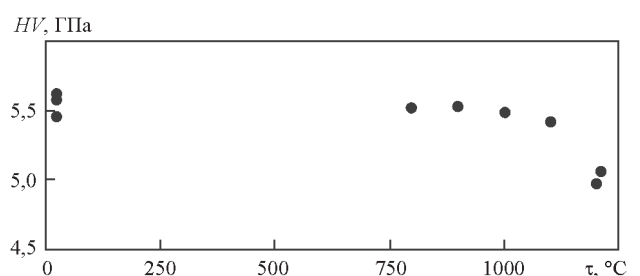


Рис. 2. Залежність мікротвердості вольфрамових катодів від температури вакуумного відпалу ($\tau = 60$ хв)

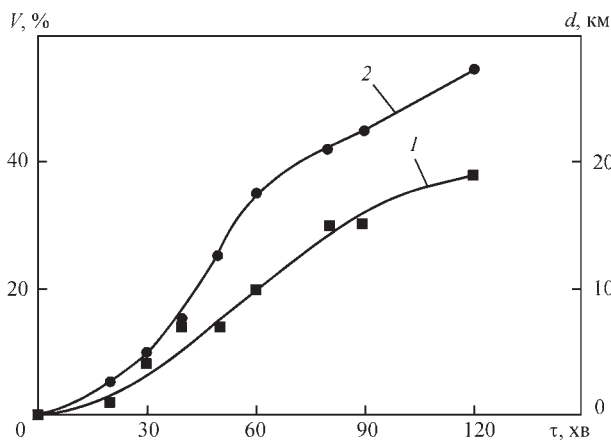


Рис. 3. Вплив часу відпалу (τ) на розмір рекристалізованих зерен d (1) та їх об'ємну частку V (2)

криві 1, 2). При цьому процеси протікають активно в інтервалі τ від 20 до 60 хв, при $\tau > 60$ хв спостерігається їх уповільнення.

Слід зазначити, що зі збільшенням τ частина зерен укрупнюється, але з'являються і нові. Отже, зафіксовані нами структури в усьому часовому інтервалі відпалів (рис. 1) формуються у результаті накладання двох паралельних процесів — сумісно із зростанням вже створених зерен іде процес утворення нових дрібних зерен. Таким чином, навіть при максимальному $\tau = 120$ хв первинна рекристалізація не є повною, обсяг рекристалізованої фази в цьому випадку не перевищує 60 %. На основі отриманих даних структури в поздовжньому та поперечному перерізах можна вважати, що часткова рекристалізація проходить рівномірно по всьому об'єму матеріалу катода.

Структурні зміни корелюють із зміною механічних властивостей W-катодів. При збільшенні τ відбувається монотонне зниження мікротвердості HV від 5,5 ГПа у вихідному стані до 4,7...4,9 ГПа ($\tau = 120$ хв) (рис. 4). Це відповідає відомому факту, що процеси первинної рекристалізації супроводжуються зниженням внутрішнього напруження і міцності матеріалу, однак, враховуючи факт неповної рекристалізації та об'єму, що нею займається, результуюче зниження мікротвердості матеріалу катода не перевищує 13 %.

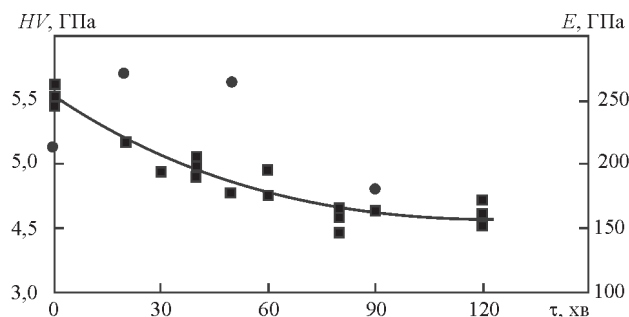


Рис. 4. Вплив часу відпалу (τ) на механічні властивості W-катодів: лінія — мікротвердість; точки — модуль пружності

Ключовим фактором, що забезпечує міцність об'єкта, а також мірою пружності матеріалу, з якого він виготовлений, є модуль Юнга (E). У роботі E розраховували за отриманими діаграмами навантаження, витримки та розвантаження в координатах навантаження — глибина проникнення індентора за методикою, описаною в ряді робіт [10, 15]. Результуюче середнє значення E для кожного з τ взято з розрахунків не менше 10 вимірювань. На рис. 4 показані зміни модуля пружності W-катодів в залежності від часу відпалу при незмінній температурі 1200 °С.

Середнє значення модуля пружності W-катодів у вихідному стані становить 213 ГПа. Різниця у значеннях E , отриманих на перерізах катодів у поздовжньому та поперечному напрямках незначна, у межах помилки приладу.

Зі збільшенням часу витримки при відпалі E змінюється немонотонно, після збільшення до максимального значення 263...270 ГПа у часовому інтервалі τ від 20 до 50 хв відбувається помітне його зниження і після 90 хв витримки значення модуля пружності відпалених вольфрамових катодів нижче вихідного.

Усі отримані значення E лежать у межах 180...270 ГПа. Це менше, ніж значення модуля пружності для масивного монокристалічного зразка вольфраму E_0 , згідно з довідковими даними E_0 400...411 ГПа [13], та експериментально отриманого значення $E_0 = 355$ ГПа для полікристалічного W [16]. Однак вище, ніж значення модуля пружності 100 ± 30 ГПа, яке на основі експериментальних даних автори роботи [17] визначили для наноструктурного вольфраму. Простежується загальна тенденція до зменшення модуля пружності із зменшенням розміру зерна та відповідним збільшенням міжкристалічних границь. У нашому випадку дослідним шляхом встановлена кореляція модуля пружності з розміром і кількістю рекристалізованої фази і виявлена область максимальних значень E , яка відповідає наявності в структурі W-катодів 5...25 % рекристалізованих зерен розміром 1...8 мкм.

При вирішенні питання щодо застосування матеріалів доводиться враховувати, як завжди, кілька параметрів. У процесі експлуатації катод зазнає не тільки температурних навантажень, а й механічних — постійного розтягування, обумовленого конструкцією ЕПГ.

Однією з причин скорочення ресурсу роботи W-катодів, що поставляються, є їх розтягування в процесі експлуатації аж до провисання. Хоча опір деформації повзучості є визначальною властивістю тугоплавких матеріалів, зменшення швидко-

сті повзучості є одним із завдань, спрямованих на поліпшення робочих характеристик катодів.

При проведенні додаткового експерименту для порівняння з вихідним був обраний катод з максимальною жорсткістю з області з високим E , що пройшов ТО за режимом $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{ хв}$. Випробування обох зразків проводили в подібних умовах: при високій температурі (робоча температура катода прямого розжарення $2200\dots 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,7T_{\text{пл}}$)) та під впливом постійного напруження розтягуванням σ оціночною величиною $35,4\text{ МПа}$, час роботи в такому режимі 10 хв (помічено, що у разі суттєвого подовження катода це відбувається у перші $10\dots 20\text{ хв}$ роботи). Результати вимірювань показали, що величина деформації $\Delta l/l$ вихідного та термообробленого катодів склала відповідно $0,9$ та $0,7\%$. Таким чином, проведення ТО катодів призводить до зниження швидкості повзучості.

Процес повзучості в нашому випадку пов'язаний з дією цілого ряду різних фізичних факторів: напруження, що розтягують; висока температура, при цьому нагрівання катода характеризується великою швидкістю і досить швидким виходом на стаціонарний режим експлуатації; наявність осьового градієнта температури, наслідком чого є зона вторинної рекристалізації ($TBP\ 2000\dots 2100\text{ }^\circ\text{C}$) в активній центральній області катода і можливий розвиток напружень, що стискають через те, що інтенсивному розширенню металу в цій області перешкоджають холодні кінці катода. Питання механізму повзучості складне, вимагає додаткових досліджень і теоретичного аналізу, і не входило у завдання даної роботи, але з-за великого практичного інтересу дослідження у цьому напрямі буде продовжено.

Імовірно, якщо спиратися на дані карти механізмів деформації при повзучості вольфраму [18] і враховуючи наші значення двох основних параметрів, робочу температуру та напруження σ , то фізичний механізм повзучості має переважно дислокаційну природу. Як відомо, швидкість цього процесу чутлива до структурних характеристик — розміру та форми зерна. Очевидно наявність рекристалізованих зерен розміром 4 мкм у кількості 10% створила додаткові межі у напрямі, перпендикулярному навантаженню, і цим трохи знизила швидкість повзучості.

Експериментальне вивчення всього комплексу процесів, що відбуваються в катодному вузлі (включаючи ерозію матеріалу катода в результаті іонного бомбардування) достатньо складно, можливий лише непрямий вимір фізичних величин, що визначають перебіг процесів усередині катода. Остаточна відповідь на питання про доцільність застосування термообробки для W-катодів дає

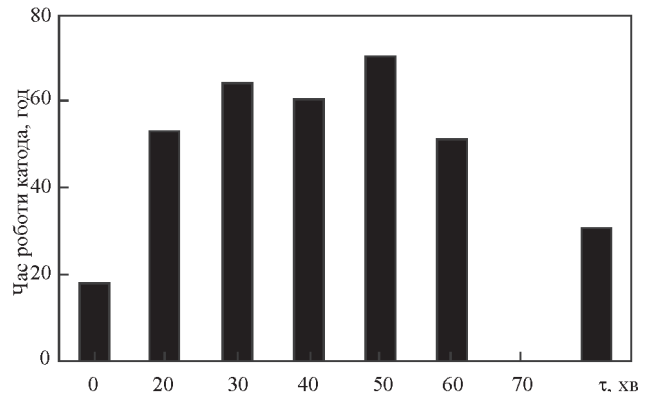


Рис. 5. Експлуатаційна довговічність W-катодів у вихідному стані та в залежності від часу відпалу у вакуумі

лише перевірка їх експлуатаційних властивостей у реальних умовах роботи на ЕПУ.

Результати експлуатаційної довговічності катодів у вихідному стані, а також катодів, що пройшли ТО за різних режимів, представлені на рис. 5. У стані поставки експлуатаційна довговічність катодів коливається від 10 до 18 год (випробувано 8 катодів), після вакуумних відпалів ($T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) на протязі τ від 20 до 60 хв досягає максимальних $50\dots 60$ год. Це збігається з областю максимальних значень E (рис. 5) на тлі незначного розміщення (рис. 4) за рахунок зниження внутрішнього напруження при початкових стадіях процесу первинної рекристалізації (рис. 3). Подальше збільшення часу відпалу призводить до зниження експлуатаційних характеристик, отже не доцільно.

Таким чином, на основі аналізу результатів проведених комплексних досліджень з метою поліпшення експлуатаційних властивостей W-катодів був обраний оптимальний режим ТО ($T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20\dots 50\text{ хв}$, захисне середовище — вакуум). Така ТО призводить до наявності змішаної двофазної структури — рекристалізованої та нерекристалізованої фаз. Наявність рекристалізованої фази у кількості $5\dots 25\%$ і розміром $1\dots 8\text{ мкм}$ забезпечує необхідний для надійної експлуатації катодів рівень механічних властивостей: мікротвердість — $5,0 \pm 0,15\text{ ГПа}$, модуль пружності $260\dots 270\text{ ГПа}$.

Висновки

1. Встановлено, що для поліпшення якості плоских W-катодів, отриманих пресуванням з вольфрамового дроту, в них має бути сформована змішана структура в наступному кількісному співвідношенні: до $5\dots 25\%$ — рівноосні рекристалізовані зерна, а решта обсягу матеріалу катода повинна зберігати нерекристалізовану структуру.

2. Показано, що такий стан W-катодів досягається після проведення ТО: рекомендований вакуумний відпал при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, час — $20\dots 50\text{ хв}$.

3. Експлуатаційна довговічність термооброблених за таким режимом катодів досягає 50...60 год (в 3...5 разів вище у порівнянні з катодами без ТО) і відповідає рівню довговічності катодів зарубіжного виробництва, вартість яких в декілька разів вище.

Список літератури/References

- Zuev, I.V. (1998) *Processing of materials with concentrated energy flows*. Moscow, Izd-vo MEI [in Russian].
- Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2004) Electron beam installations for evaporation and deposition of inorganic materials and coatings. *Sovrem. Elektrometall.*, **2**, 10–15 [in Russian].
- Shapoval, A.A. (2011) Using highly processes in deformation trial tungsten ribbon. *Visnyk Kremenchuk National University*, Pt 1, **67(2)**, 65–67 [in Russian].
- Yakovchuk, K.Yu., Barskov, V.O., Klimenko, I.G. et al. (2018) *Electron-beam projector with linear thermionic cathode*. Pat. 113607, Ukraine, Int. Cl. H01J37/06 H01J37/065 [in Ukrainian].
- Movchan, B.O. (1994) *Linear thermionic cathode electron gun*. Pat. 21440, Ukraine, Int. Cl. H01J29/46 H01J29/48 [in Ukrainian].
- Yaskolko, A.A. (2010) *Methods and results of studying materials of cathode of powerful X-ray tubes*. Syn. of Thesis for Ph. D. Dissertation. Moscow, A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science [in Russian].
- Taubin, M.L., Platonov, V.F., Yaskolko, A.A. (2009) Medical X-ray tube cathodes. *Med. Tekhnika*, **253(1)**, 44–47 [in Russian].
- Shi Lei, L., Jun Yan, G., Yun Fei, Y. et al. (2020) A review on recent progress of thermionic cathode. *Tungsten*, **2**, 289–300. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42864-020-00059-1>
- Dragobetskiy V.V., Shapoval O.O., Shchepetov V.V. et al. (2017) *Controlled effects of plastic deformation of blanks for metallurgy and transport: monograph*. Monograph. Kharkiv, Madrid Printing House.
- Ignatovich, S.R., Zakiev, I.M. (2011) Universal micro/nano-indentometer “MicronGamma”. *Zavodskaya Laboratoriya*, **77(1)**, 61–67 [in Russian].
- Golovin, S.A., Krystal, M.A., Legner, M.N., Rabinovich, E.M. (1968) Recrystallization diagram of tungsten powder. *Physics and Chemistry of Metal Processing*, **5**, 168–172 [in Russian].
- Savitsky, E.M., Povarova, K.B., Makarov, P.V. (1978) *Metalurgy of tungsten*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Lassner, E., Schubert, W.D. (1999) *Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element. Alloys and chemical compounds*. Berlin, Springer-Verlag.
- Humphreys, F.J., Hatherly, M. (2004) *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M. (2004) Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. of Materials Research.*, **19(1)**, 3–20.
- Grigoriev, I.S., Meilikhov, E.Z. (1991) *Physical Quantities: Handbook*. Moscow, Energoatom.
- Pugachevsky, M.A. (2010) Determination of the elastic modulus of tungsten nanowires. *Letters to the J. of Technical Physics*, **36(14)**, 7–12 [in Russian].
- Frost, G.J., Ashby, M.F. (1989) *Maps of deformation mechanisms*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE, PROPERTIES AND LIFE OF FLAT TUNGSTEN CATHODES

L.A. Krushynska¹, Ya.A. Stelmakh¹, R.A. Tkach², O.O. Yukalchuk², A.A. Dudnik³

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

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

²State-run Company «International Center for Electron Beam Technologies of E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine».

68 Antonovicha Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: tkachroman@gmail.com

³LLD «TANGSTEN». 19a Dniprovska Naberezhna, of. 33, 02081, Kyiv, Ukraine. E-mail: tungsten.kom@gmail.com

The effect of heat treatment on the structure and properties of flat tungsten thermionic cathodes (W-cathodes) produced by hot pressing (flattening) of blanks from 99.99 % pure tungsten wire was investigated. The influence of temperature (800...1200 °C) and vacuum annealing time (0.3...2.0 h) on the formation of a recrystallization structure in W-cathodes was studied; comprehensive comparative studies of the structure, mechanical and operational properties were carried out. It was found that to increase the service life of W cathodes, a mixed structure should be formed in them in the following quantitative ratio: 5...25 % — equiaxed recrystallized grains 1...8 μm in size; the remaining volume of the cathode material should preserve the original oriented structure. 18 Ref., 5 Fig.

Keywords: thermionic cathodes, tungsten, electron beam installations, recrystallization, microstructure

Отримано 15.01.2025

Отримано у переглянутому вигляді 02.02.2025

Прийнято 25.02.2025

**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;
<http://patonpublishinghouse.com>

МІКРОСТРУКТУРА МЕТАЛУ СПЛАВУ СИСТЕМИ Ti–Zr–Nb, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ WAAM З ПРИСАДНИМ МЕТАЛОПОРОШКОВИМ ДРОТОМ

С.Л. Шваб¹, Р.В. Селін¹, М.М. Ворон^{2,3}, В.Ю. Білоус¹, І.К. Петриченко¹, Л.М. Радченко¹

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

²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України.

03680, м. Київ, 142, МСП, бульв. Академіка Вернадського, 34/1

³Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського».
03056, м. Київ, Берестейський проспект, 37

Робота присвячена дослідженню одержаного методом WAAM ($\alpha+\beta$)-сплаву системи Ti–Zr–Nb медичного призначення. В якості присадного матеріалу використовувався металопорошковий дріт з осердям сплаву Ti–13Zr–13Nb. В результаті проведених робіт було одержано зразок складу Ti–7Zr–7Nb. Показана можливість однорідного структуроутворення зразків, одержаних методом WAAM з двофазних сплавів титану біомедичного призначення системи Ti–Zr–Nb. При цьому зберігається класичне утворення макроструктури, яке залежить від умов та напрямку теплопровідності, що сприяє формуванню стовпчастих кристалів. Показано, що при формуванні наплавлених шарів існує можливість проявлення слабкої анізотропії властивостей через неповністю однорідну структуру, проте дрібні розміри стовпчастих кристалів верхньої частини зразка нівелюють подібний недолік. Показано рівномірне формування мікроструктури після фазової перекристалізації в усіх зонах наплавленого металу, що характеризується наявністю дисперсних структур загартування, подібних до α' -фази, шириною 1 мкм в центрі макрозерен. В крайніх областях макрозерен спостерігаються пластини більших розмірів близько 2 мкм. Такі структурно-фазові характеристики є сприятливими для забезпечення подальших структурних змін і досягнення високого рівня механічних властивостей адитивно одержаних виробів після кінцевої термічної обробки. Бібліогр. 17, табл. 1, рис. 7.

Ключові слова: титанові сплави, медичне призначення, Ti–13Zr–13Nb, Ti–7Zr–7Nb, WAAM, наплавлені шари, мікроструктура

Вступ. Титан і сплави на його основі широко використовуються в біомедичних цілях в якості протезів, механізмів кріплення та імплантів завдяки своїм біоінертним показникам та високому рівню механічних властивостей. Титанові сплави здебільшого не викликають реакцій відторгнення та алергії [1, 2].

До числа титанових сплавів медичного призначення входять Ti–6Al–4V (найбільш широко використовуваний), Ti–6Al–7Nb, Ti–5Al–2,5Fe, Ti–4Al–4Mo–2Sn–0,5Si та ін. Наведені сплави та схожі на них за принципом легування композиції потроху починають замінюватись на більш біосумісні. Токсичність не лише ванадію, але також алюмінію і заліза було розглянуто в роботах [3, 4], висновками яких було доведення необхідності розробки та впровадження нових титанових сплавів, що не містили б шкідливих для людського організму компонентів.

Титан та його сплави володіють високим рівнем механічних властивостей, що робить їх сприятливими для застосування в ендопротезуванні, проте особливо важливим є те, що титан та його сплави мають нижчий модуль пружності, порівняно з іншими матеріалами. Це забезпечує більшу

схожість протезу на кістку, що є дуже бажаним з точки зору біомеханіки та тривалості ефективності роботи протезу. В таблиці показані дані густини та модуля пружності матеріалів для протезування у порівнянні з кістковими тканинами [5].

Отже, з точки зору біосумісності та механічних властивостей, титанові сплави можна вважати найбільш перспективними для виготовлення ендопротезів. Так само їх можна вважати перспективними матеріалами для постійних удосконалень через можливість впровадження ефективного легування без зниження головних експлуатаційних характеристик.

В роботах [6, 7] наводяться систематизовані дані досліджень біосумісності різних металів та сплавів.

Густина та модуль пружності деяких біоматеріалів

Матеріал	ρ , г/см ³	E , ГПа
Кортикова кістка	~2,0	7...30
Кобальт-хромовий сплав	~8,5	230
Нержавіюча сталь 316L	8,0	200
Чистий титан	4,51	110
Ti6Al4V	4,40	106

С.Л. Шваб — <https://orcid.org/0000-0002-4627-9786>, Р.В. Селін — <https://orcid.org/0000-0002-2990-1131>,

М.М. Ворон — <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>, В.Ю. Білоус — <https://orcid.org/0000-0002-0082-8030>,

І.К. Петриченко — <https://orcid.org/0000-0002-0476-3983>, Л.М. Радченко — <https://orcid.org/0009-0008-1097-7137>

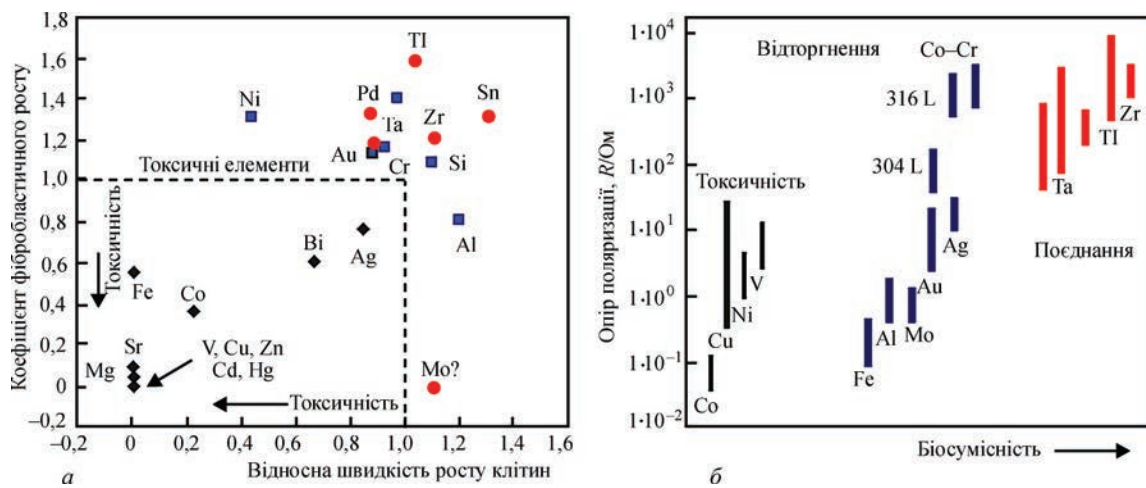


Рис. 1. Біоінертність металів і сплавів: *a* — цитотоксичність металів; *б* — залежність між опором поляризації і біосумісністю металів та сплавів [6]

В якості критеріїв оцінки було обрано показники клітинних реакцій, зокрема, показники росту і життєздатності клітин та опір їх мембранної поляризації, який вказує на здатність іонів металів проходити крізь клітинні мембрани та чинити на них шкідливий вплив. Дані досліджень наведено на рис. 1.

Проблеми забезпечення повної біосумісності сплавів для ендопротезування та їх вирішення є основною рушійною силою досліджень у питаннях розробки нових титанових сплавів. В результаті цих досліджень багато фахівців дійшли висновку про те, що найефективнішими легуючими елементами, які не знижують біосумісність титану і є безпечними для організму людини є Nb, Ta, Zr, Sn та Mo [1, 6, 8–10].

Сплави титану з цирконієм і потрійні сплави Ti–Zr–Nb володіють найбільш оптимальним поєднанням міцності, біосумісності та модуля пружності. Подвійні сплави Ti–Zr характеризуються міцністю в діапазоні 600...1450 МПа та модулем пружності 72...110 ГПа, а композиції Ti–Zr–Nb мають міцність в діапазоні 600...1000 МПа та модуль пружності в межах 58...80 ГПа, що значно краще ніж поєднання цих же параметрів у сплаві ВТ6 [11]. Ряд сплавів системи Ti–Nb–Zr розглядали в роботі [12] як супереластичні низькомодульні сплави біомедичного призначення.

Незважаючи на велику кількість досліджень по адитивному виробництву деталей методом WAAM (Wire Arc Additive Manufacturing), переважна частина досліджень прикута лише отриманню деталей із застосуванням суцільних дротів. Використання порошкових дротів для отримання деталей із високоміцних титанових сплавів є найбільш перспективним напрямком розвитку отримання великогабаритних деталей із високоміцних титанових сплавів методом WAAM. Це в свою чергу спростить процес отримання деталей із контро-

льованою мікроструктурою та розширить номенклатуру біомедичних сплавів, із яких можна буде отримувати бездефектні деталі методом WAAM.

Мета досліджень. В даній роботі було вивчено формування структури зразків, отриманих способом WAAM з присадним металопорошковим дротом на основі сплаву Ti–13Zr–13Nb. Для поставленої мети необхідно було отримати виліток із заданого сплаву, виготовити порошок, підготувати дріт та зробити пошарове наплавлення.

Для виплавки складнолегованих сплавів титану доцільно використовувати електронно-променеву ливарну технологію, також відому як електронно-променеву гарнісажну плавку. Для приготування сплавів, які містять значну кількість компонентів з помітно відмінною густиною та/або температурою плавлення, дуже важливим є порядок розміщення шихти всередині тигля та її контрольоване плавлення.

Під час проведення дослідних плавок титан та цирконій завантажували навалкою, а зверху розміщували тугоплавкий компонент — ніобій. В процесі приготування розплаву в першу чергу проводили незначне оплавлення бокових стінок гарнісажу, щоб прикрити його дно. Такий прийом слугує певним орієнтиром для визначення об'єму рідкометалевої ванни наприкінці плавки. Наплавлений шар після розмивання відкриває дно гарнісажу, яке зазвичай є найбільш окисленим. Таким чином, незначне малопомітне і короткотривале стрибкоподібне падіння вакууму на заключних етапах плавки свідчить про те, що в даний момент об'єм розплаву відповідає завантаженій шихті. Вакуум після цього майже миттєво повертається до попередніх значень, тому суттєвого насичення металу домішками не відбувалося.

Процес утворення дзеркала рідкометалевої ванни відбувається при одночасному поступово-

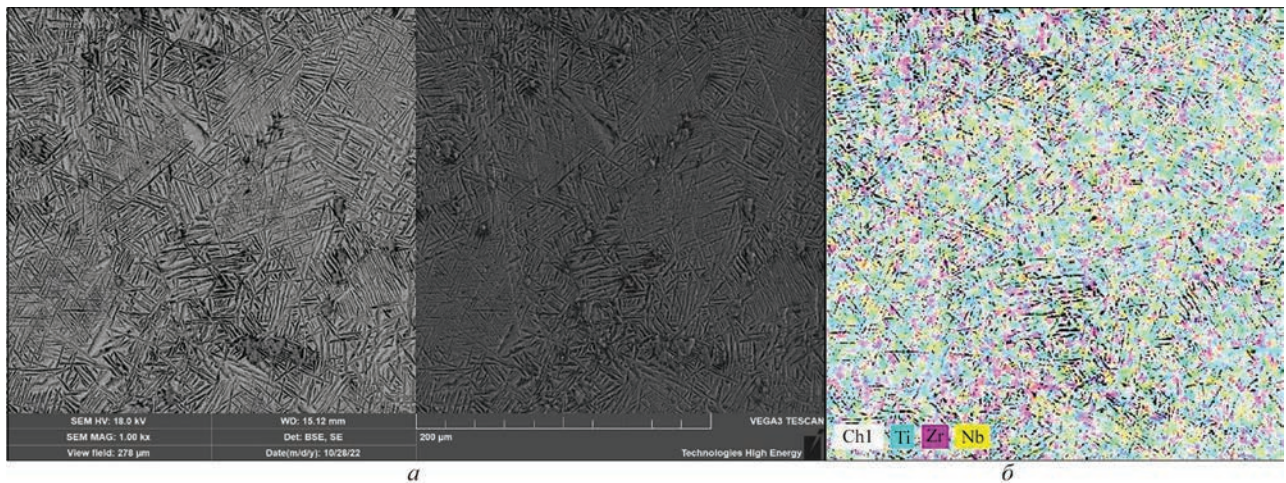


Рис. 2. Мікроструктура (а) та розподіл хімічних елементів (б) зразка сплаву Ti–13Zr–13Nb

му сплавленні титану і цирконію та поступовому оплавленні і замішуванні ніобію. Розплав титану і цирконію є досить гомогенним, а замішування в нього порцій ніобію значно підвищує ступінь його засвоєння та рівномірного розподілення в об'ємі рідкометалевої ванни.

З урахуванням всіх вищеописаних принципів було проведено виплавку сплаву Ti–13Zr–13Nb способом електронно-променевої гарнісажної плавки (ЕППП). На установці ЕПЛУ-4 було одержано циліндричний злиток титанового сплаву системи Ti–Zr–Nb [13] висотою 150 мм та діаметром 60 мм.

Дослідження мікроструктури сплаву в литому стані проводили разом з аналізом розподілу хімічних елементів (рис. 2). Представлені структури є однорідними та представляють собою мартенсит, який зазвичай одержується гартуванням ($\alpha+\beta$ -сплавів титану в β -області. Умови кристалізації виливка та його хімічний склад не дозволяють зафіксувати β -структуру (рис. 2, а). Натомість присутні структури гартування. EDX-аналіз зразка показує рівномірний розподіл елементів (рис. 2, б).

Таким чином, можна стверджувати, що в умовах ЕППП одержання виливка титанового сплаву з високим вмістом цирконію та ніобію дозволяє досягти високої якості литих заготовок, їх рівномірної структури та хімічного складу.

Порошок із цього сплаву отримували методом гідрування-дегідрування (НДН) [14]. Для отриман-

ня порошку сплаву Ti–13Zr–13Nb використовували метод наводнювання литого сплаву, яке полягало в нагріві металу до температури близько 900 °С з насиченням воднем в реакційній камері. При цьому відбувалося утворення гідридів і деформація кристалічної структури, що призводило до окрихчення матеріалу. Завдяки цьому сплав можна було подрібнити в порошок. Після подрібнення порошок розділили на фракції. Необхідну для досліджень фракцію (5...50 мкм) піддавали термовакuumній обробці для видалення з неї водню.

З отриманого порошку був виготовлений металопорошковий дріт способом волочіння та подальшим перетягуванням [15, 16] до діаметра 3,0 мм з коефіцієнтом заповнення 60...65 %, оболонка якого представляє чистий титан, а осердя — порошок із сплаву Ti–13Zr–13Nb.

Експерименти по шаровому наплавленню проводили на установці, яка призначена для аргонодугового зварювання та наплавлення титанових сплавів [17] на режимі: зварювальний струм — 210 А, напруга на дузі — 12,7 В, швидкість зварювання — 8 м/год, швидкість подачі присадного дроту — 34 м/год, довжина дугового проміжку — 3,5 мм. В результаті був отриманий 9-ти шаровий зразок висотою 15,2 мм та шириною 11 мм (рис. 3).

Хімічний аналіз металу отриманого зразка показав, що кількість Zr та Nb знаходяться на рівні 7 мас. % кожен, решта — титан.

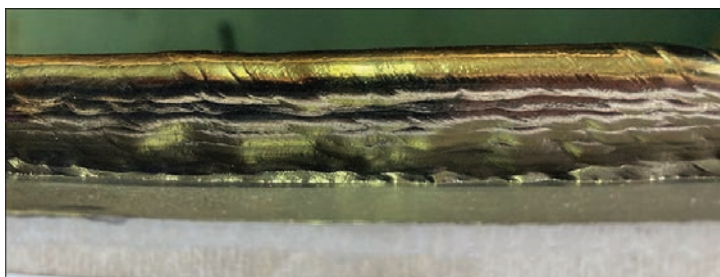


Рис. 3. Зовнішній вигляд отриманого зразка

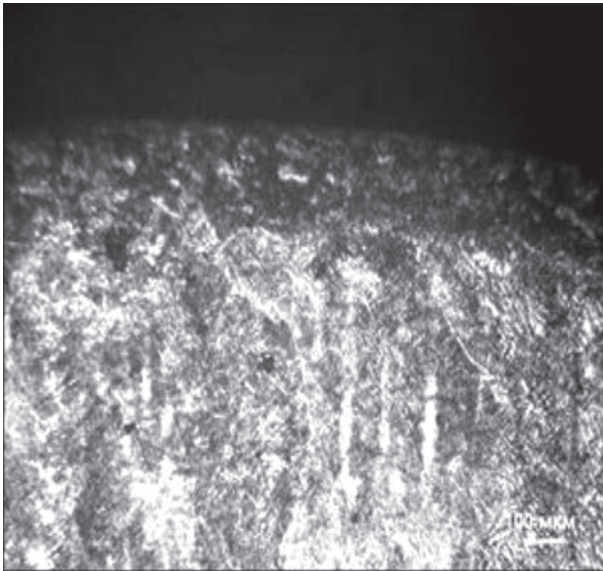


Рис. 4. Мікроструктура зразка поблизу його поверхні

Як відомо, концентрація ніобію для його подальшого гартування в сплаві з титаном на β -структуру повинна бути не нижче 37 мас. %, за іншими джерелами — 35 або 36 мас. %. Метал осердя дроту складу Ti–13Zr–13Nb має $K\beta = 13/37 = 0,35$, що дає підставу віднести матеріал осердя до $\alpha+\beta$ -сплавів титану мартенситного класу ($K\beta = 0,3\dots0,9$). Коефіцієнт β -стабілізації для наплавленого металу $K\beta = 7/37 = 0,19$, що відносить наплавлений метал до групи псевдо- α -сплавів титану ($K\beta < 0,25$).

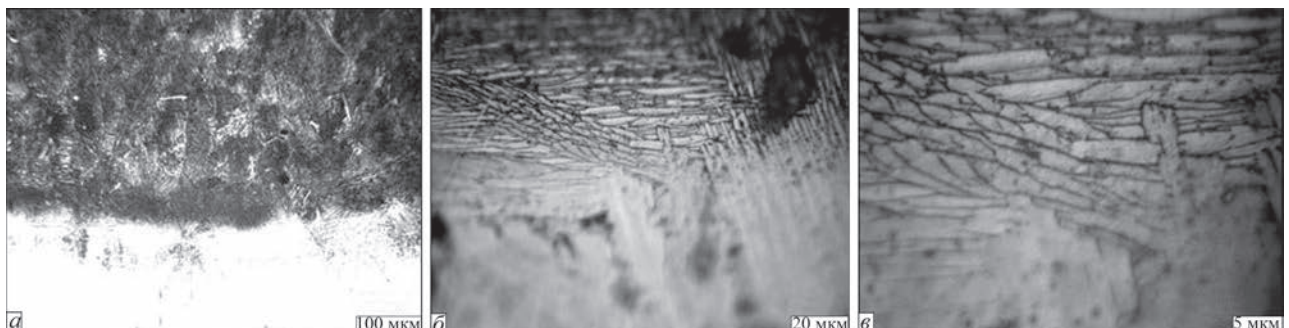
Псевдо- α -сплави є сплавами на основі α -титану, що містять у стабільному стані 2...6 % β -фази, а після загартування з критичної температури 8...15 % β -фази. Кількість β -фази в сплавах така, що вони мають всі основні властивості і переваги однофазних α -сплавів. Сплави практично не сприймають зміцнюючу термічну обробку. Мартенситна α' -фаза, що утворюється при охолодженні з температур вище критичної, за фізико-механічними властивостями близька α -фазі. Кількість β -фази у сплавів цього класу настільки мала, що її евтектоїдний розпад, якщо він і має місце, не може призвести до помітного погіршення фізико-механічних властивостей. Завдяки цьому псев-

до- α -сплави відрізняються гарною зварюваністю та високою термічною стабільністю, властивою α -сплавам.

Структура металу верхнього шару зразка поблизу його верхньої складається з нерівновісних, витягнутих у напрямку тепловідведення первинних β -зерен, ширина яких становить 70...150 мкм (рис. 4). Межі зерен мають α -оторочку, місцями суцільну, місцями уривчасту. На вершині наплавленого валика утворюється шар рівноосних зерен розміром 50...200 мкм. Глибина цього шару становить близько 300...400 мкм від поверхні валика. Структура металу в інших точках поверхні зразка (з боків) відрізняється наявністю первинних видовжених β -зерен, які сформовані по нормалі до кривизни поверхні валика, що відповідає класичній схемі структуроутворення металу при кристалізації. Немає смугового чергування у зміні виду α -фази. Ділянки пластинчастої та глобуляризованої α -фази хаотично розташовані в межах одного зерна. Поблизу поверхні валика формується шар рівноосних зерен, як біля осі валика.

Мікроструктура металу наплавленого валика в його нижній точці, в зоні сплавлення з титановою підкладкою по осі шва, показана на рис. 5. Уздовж зони сплавлення з металом підкладки утворився шар рівновісних зерен розміром 100...200 мкм. Вище за висотою наплавленого металу утворилися нерівновісні, витягнуті у вертикальному напрямку зерна шириною 100...150 мкм. Поблизу зони сплавлення виявлені пори. Внутрішньозеренна структура рівновісних зерен складається в основному з α -фази товщиною до 2...3 мкм (рис. 5, а). У нерівновісних зернах цієї частини валика метал складається переважно з колоній пластинчастої α -фази (рис. 5, б). Спостерігається присутність невеликої кількості β -фази, характерної для псевдо- α -сплавів (рис. 5, б).

На відстані 1,5 мм від зони сплавлення структура металу складається з витягнутих у вертикальному напрямку зерен з дисперсною глобуляризованою і пластинчастою α -фазою, що утворює невеликі колонії у видимій частині зерна (рис. 6).

Рис. 5. Мікроструктура зразка в зоні сплавлення: а — $\times 50$; б — $\times 200$; в — $\times 500$

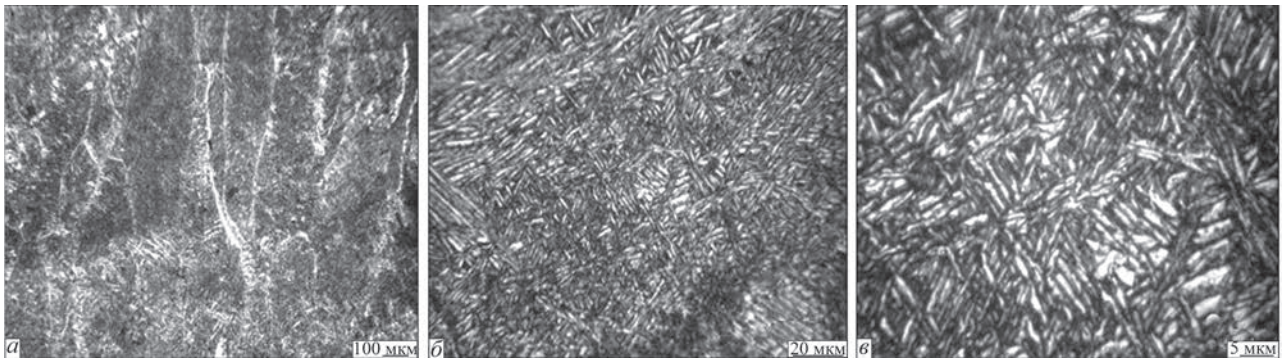


Рис. 6. Мікроструктура зразка поблизу зони сплавлення: *a* — загальний вигляд структури з проявленням стовпчастих зерен; *б* — ділянка змішаної пластинчастої та мартенситоподібної структури; *в* — будова мартенситоподібної структурної складової

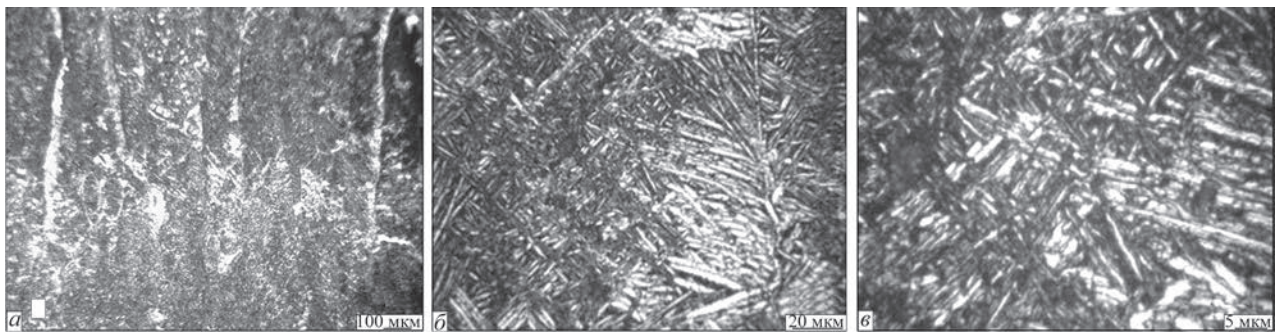


Рис. 7. Мікроструктура центральної частини зразка: *a* — загальний вигляд структури з проявленням стовпчастих зерен та α -фазою на їх межах; *б, в* — ділянка переважно пластинчастої структури на різних збільшеннях

Нерівномірність напрямів розташування і дисперсність α -зерен надає структурі ознак загартованої. На це також вказує взаємна орієнтація зерен (рис. 5, *в*), що дозволяє оцінювати подібні фази як α' . В представленій суміші структур товщина зерен α -фази складає до 2 мкм, а розмір дисперсних α' -частинок — до 1 мкм.

Очевидно, формування шару пластинчастої структури відбувається під термічним впливом чергового валика на метал попереднього. Невелика ширина первинних стовпчастих зерен (100...300 мкм) вказує на доволі швидкий тепловідвід і можливість формування структур гартування, а подальші тепловкладення через наплавлення наступних валиків забезпечують їх часткову перекристалізацію з утворенням α -фази від межі зерна до його центру на відстань до 50...70 мкм. Отже формується градієнтна мікроструктура, при якій центральна частина макрозерен залишається загартованою, а крайня — зістареною, яка переходить в чисту α -фазу на межах макрозерен.

В центральній частині зразка (рис. 7) також спостерігається зміна горизонтальної смуги з пластинчастою α -фазою та смугами з дисперсною α' -фазою нижче і вище за висотою, ніж розташована смуга з пластинчастою структурою, не дивлячись на те, що зміна морфології α -фази відбувається в межах тих самих витягнутих у вертикальному напрямку первинних β -зерен. Аналогічне чергу-

вання морфології α -фази відбувається і в інших точках центральної частини зразка. Це вказує на відносну рівномірність структуроутворення в різних частинах наплавки.

Таким чином, на прикладі одержання зрізка методом WAAM з двофазних сплавів титану біомедичного призначення системи Ti-Zr-Nb показана можливість однорідного структуроутворення. При цьому зберігається класичне утворення макроструктури, яке залежить від умов та напрямку тепловідведення, що сприяє формуванню стовпчастих кристалів. Такий результат вказує на можливість проявлення анізотропії властивостей одержаних зразків, проте даний потенційний недолік повинен бути слабо проявленим через дрібні розміри стовпчастих кристалів, а також відсутність видимих дефектів газосадкового походження.

Формування мікроструктури після фазової перекристалізації відбувається досить рівномірно в усіх зонах наплавленого металу і характеризується наявністю дисперсних структур загартування, подібних до α' -фази, шириною 1 мкм в центрі макрозерен. В крайніх областях макрозерен спостерігаються пластини більших розмірів (близько 2 мкм) і такої взаємної орієнтації, які більше відповідають α -фазі.

Таким чином, мікроструктуру виготовлених зразків способом WAAM сплаву Ti-7Zr-7Nb можна назвати градієнтною, тобто такою, для якої є

характерна поступова зміна структурно-фазових характеристик. Структура зразка має дисперсну α -фазу, яка переходить в таку, що має ознаки загартування. Подібні структурно-фазові характеристики є сприятливими для забезпечення подальших структурних змін та досягнення високого рівня механічних властивостей одержаних виробів адитивними способами після кінцевої термічної обробки.

Висновки

1. Показана можливість однорідного структуроутворення зразків, одержаних методом WAAM з двофазних сплавів титану біомедичного призначення системи Ti–Zr–Nb. При цьому зберігається класичне утворення макроструктури, яке залежить від умов та напрямку тепловідведення, що сприяє формуванню стовпчастих кристалів.

2. Показано бездефектність одержаного наплавленого зразка, але існує можливість проявлення слабкої анізотропії властивостей через неповністю однорідну структуру. Дрібні розміри стовпчастих кристалів нівелюють подібний недолік.

3. Показано рівномірне формування мікроструктури після фазової перекристалізації в усіх зонах наплавленого металу, що характеризується наявністю дисперсних структур загартування, подібних до α' -фази, шириною 1 мкм в центрі макрозерен. В крайніх областях макрозерен спостерігаються пластини більших розмірів (близько 2 мкм). Такі структурно-фазові характеристики є сприятливими для забезпечення подальших структурних змін та досягнення високого рівня механічних властивостей адитивно одержаних виробів після кінцевої термічної обробки.

Робота проводилась у рамках отриманого гранту від Національної академії наук України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки на тему: «Дослідження та розробка нового класу металопорошкових дротів на основі титану для отримання деталей з високоміцних титанових сплавів методом адитивних технологій», а також при безпосередній допомозі співробітників Відділу металургії та зварювання титанових сплавів Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

Список літератури/References

1. Kudrman, J., Fousek, J., Březina, V. et al. (2007) Titanium alloys for implants in medicine. *Kovove Mater.*, 45(4), 199–208.
2. Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M.J., Ahmed, W. (2007) Review. Titanium and titanium alloy applications in medicine.

Inter. J. of Nano- and Biomaterials, 1, 3–34. DOI: <https://doi.org/10.1504/IJNB.2007.016517>

3. Niinomi, M. (2008) Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(1), 30–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
4. Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y., Tateishi, T. (1998) Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*, 19(13), 1197–1215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00235-4)
5. Rodriguez, B., Romero, A., Soto, O., Varona, O. (2004) Biomaterials for orthopedics. *Applications of Engineering Mechanics in Medicine*, 1–21.
6. Shunxing, L. (2020) Review of the design of titanium alloys with low elastic modulus as implant materials. *Advanced Engineering Materials*, 22(11). DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202000555>
7. Kikuchi, M., Takada, Y., Kiyosu, E. et al. (2003) Mechanical properties and microstructures of cast Ti–Cu alloys. *Dental Materials*, 19(3), 174–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00027-1)
8. Niinomi, M. (2011) Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy. *Biomaterials Sci. and Engin.*, 249–268. DOI: <https://doi.org/10.5772/24549>
9. Silva, H.M., Schneder, S.G., Neto, C.M. (2004) Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng.*, 24(5), 679–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
10. Xu Li-juan, Xiao Shu-long, Tian Jing et al. (2009) Microstructure and dry wear properties of Ti–Nb alloys for dental prostheses. *Transact. of Nonferrous Metals Soc. of China*, 19, 639–644. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60124-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60124-0)
11. Bao, X., Li, X., Ding, J. et al. (2022) Exploring the limits of mechanical properties of Ti–Zr binary alloys. *Materials Letters*, 318, 132091. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132091>
12. Voron, M., Schwab, S., Selin, R. (2022) Modern approaches in development of biocompatible titanium alloys with a high level of performance properties. *Metal ta Lytya Ukrainy*, 30(2), 88–95. DOI: <https://doi.org/10.15407/steelcast2022.02.088>
13. Ladokhin, S.V., Voron, M.M., Drozd, Y.O. et al. (2020) Features of obtaining titanium alloys of Ti–Al–Si–Zr–Mo–Nb–Sn system under conditions of electron-beam foundry technology. *Casting Processes*, 140(2), 8–14. DOI: <https://doi.org/10.15407/plit2020.02.008>
14. Yanko, T.B., Ovchinnikov, A.V., Lyutyk, N.P., Korzhyk, V.N. (2018) Technology for obtaining of plasma spheroidised HDH titanium alloy powders used in 3D printing. *Technological Systems*, 85(4), 36–41. DOI: <http://dx.doi.org/10.29010/085.7>
15. Schwab, S., Selin, R., Voron, M. (2023) Welding materials for TIG welding, surfacing, and WAAM technology of titanium alloys. *Welding in the World*, 67(4), 981–986. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40194-023-01464-z>
16. Akhonin, S.V., Schwab, S.L. (2019) Filler flux-cored wire for TIG welding and surfacing of VT22 titanium alloy. *The Paton Welding J.*, 6, 34–37. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/tpwj2019.06.06>
17. Akhonin, S.V., Belous, V.Y., Berezos, V.A., Selin, R.V. (2018) Effect of TIG-welding on the structure and mechanical properties of the pseudo- β titanium alloy VT19 welded joints. In: *Mat. Sci. Forum*. Vol. 927, 112–118. Trans. Tech. Publ. Ltd. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.112>

MICROSTRUCTURE OF THE Ti–Zr–Nb SYSTEM ALLOY OBTAINED
BY THE WAAM METHOD WITH A METAL POWDER WIRE

S.L. Schwab¹, R.V. Selin¹, M.M. Voron^{2,3}, V.Yu. Bilous¹, I.K. Petrichenko¹, L.M. Radchenko¹

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

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

²Physical and Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine.

34/1 Academician Vernadsky Blvd, 03680, Kyiv, Ukraine,

³National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

37 Prospect Beresteyskiy, 03056, Kyiv, Ukraine

The work is devoted to studying the Ti–Zr–Nb system ($\alpha+\beta$)-alloy for biomedical applications, obtained by the WAAM method. A metal powder wire with Ti–13Zr–13Nb alloy core was used as a filler material. As a result of the work, a sample of the Ti–7Zr–7Nb composition was obtained. The possibility of homogeneous structure formation in samples obtained by the WAAM method from two-phase titanium alloys of the Ti–Zr–Nb system for biomedical purposes is shown. At the same time, the classical formation of the macrostructure is preserved, which depends on the conditions and direction of heat removal, which contributes to the formation of columnar crystals. It is shown that when forming deposited layers, there is a possibility of weak anisotropy of the properties due to an incompletely homogeneous structure. However, the small sizes of the columnar crystals in the upper part of the sample eliminate such a drawback. The uniform formation of the microstructure after phase recrystallization in all the zones of the deposited metal is shown, which is characterized by the presence of dispersed quenching structures similar to the α' -phase, 1 μm wide in the center of the macrograins. In the extreme regions of the macrograins, plates of larger sizes of about 2 μm are observed. Such structural-phase characteristics are favorable for ensuring further structural changes and achieving a high level of mechanical properties of additively obtained products after final heat treatment. 17 Ref., 1 Tabl., 7 Fig.

Keywords: titanium alloys, medical purpose, Ti–13Zr–13Nb, Ti–7Zr–7Nb, WAAM, deposited layers, microstructure

Отримано 22.01.2025

Отримано у переглянутому вигляді 04.02.2025

Прийнято 20.02.2025

ПЕРЕДПЛАТА 2025

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.			
	місяць	квартал	півроку	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 6 випусків на рік. ISSN 3041-234X (Online). ISSN 3041-2374 (Print). Передплатний індекс 70031	–	–	900	1800
«Сучасна електрометалургія», видається з 1975 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-2331 (Online). ISSN 3041-2382 (Print). Передплатний індекс 70693	–	300	600	1200
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-2358 (Online). ISSN 3041-2366 (Print). Передплатний індекс 74475	–	300	600	1200
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 3041-2293 (Online). Передплатний індекс 21971.	600	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 каталогам передплатних агенцій «УКРПОШТА», «Прес Центр» та у видавництві. Передплата через видавництво з любого місяця на любой термін, в т.ч. на попередні періоди та окремі статті, починаючи з першого року видання.

Передплата на електронну версію журналів.

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

Передплата через сайт видавництва:

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

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

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

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

На сайті видавництва у 2025 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2023 рр.

Ф.К. БІКТАГІРОВУ — 75!



22 лютого 2025 р. виповнилося 75 років провідному науковому співробітнику відділу плазмово-шлакової металургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, фахівцю в галузі спеціальної електрометалургії, зокрема електрошлакових технологій, доктору технічних наук Фаріту Каміловичу Біктагірову.

Фаріт Камілович закінчив (1972 р.) Магнітогорський гірничо-металургійний інститут за спеціальністю «Металознавство, устаткування та технологія термічної обробки металів» із присвоєнням кваліфікації інженера-металурга. В 1975 р. вступив до аспірантури при ІЕЗ ім. Є.О. Патона в відділ «Плазмово-шлакової металургії», після закінчення якої працює в інституті дотепер.

Біктагіров Ф.К. спеціалізується в дослідженнях процесів рідкофазного відновлення металів і термодинамічних умов їх протікання, фізико-хімічних явищ у системі газ–шлак–метал, властивостей оксидно-фторидних шлаків і їх здатності щодо рафінування, вивчає особливості електрошлакового очищення металів і закономірності формування кристалічної структури та хімічного складу зливок і виливок, розробляє технології та устаткування для електрошлакової обробки металів і сплавів з метою підвищення їх якості.

У 1982 р. Фаріт Камілович захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата, а в 2008 р. — доктора технічних наук у галузі металургії. Результати його наукової діяльності опубліковані більш ніж у 150-ти наукових працях і винаходах, а також у підготовленому у співавторстві підручнику для вищих навчальних закладів «Позапічне оброблення сталі: способи, процеси, технології».

На основі виконаних Ф.К. Біктагіровим теоретичних і експериментальних досліджень розроблено та удосконалено різні технології та процеси, в тому числі: електрошлакового та порційного електрошлакового відливання великотоннажних зливок масою до 200 т; електрошлакового рафінування електролітичного марганцю; електрошлакової плавки і переробки некомпактної металевої та неметалевої шихти з отриманням різноманітних металів, феросплавів і лігатур, рециклінг стружки кольорових металів, жароміцних сплавів і нержавіючої сталі з отриманням якісного металу, придатного для використання в основному виробництві.

В останні роки Ф.К. Біктагіров проводить дослідження енергетичних та фізико-хімічних закономірностей при електрошлаковому процесі з невитратними електродами з метою удосконалення відомих і розробки нових методів нагрівання, плавки, обробки металів і металовмісних матеріалів та підвищення якості великотоннажних зливок.

За його безпосередньою участю розроблено і створено унікальну технологію та обладнання для отримання 50-тонних листових зливок з високою фізичною та хімічною однорідністю.

Фаріт Камілович приймає активну участь у підготовці молодих науковців, керує навчанням аспірантів, з якими щиро ділиться знаннями та досвідом. Також він є членом спеціалізованих учених рад ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ та ФТІ МС НАНУ щодо захисту кандидатських та докторських дисертацій в металургійному напрямку. Ф.К. Біктагіров — член редколегії журналу «Сучасна електрометалургія».

Щиро вітаємо Вас, Фаріте Каміловичу, з ювілеєм, бажаємо міцного здоров'я, щастя, успіхів, натхнення та нових творчих досягнень.

Редакція журналу «Сучасна електрометалургія»