

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА МЕТАЛУРГІЇ

№6
(137)
2022

ЗАГАЛЬНОДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЖУРНАЛ

Видається з березня 1997 року
Виходить 6 разів на рік

Засновники: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Видавці: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Дніпро
2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ

Загальнодержавний
науково-технічний журнал

ISSN 1028-2335

Випуск 6 (137) 2022р

Свідоцтво про реєстрацію:
серія КВ № 21962-11862ПР
від 23 березня 2016 року

Наказом МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ №157 від
09.02.2021 р. журнал включено до
категорії «Б» переліку наукових
фахових видань України, по
спеціальностям:
133 – Галузеве машинобудування;
136 – Металургія;
161 – Хімічні технології

Формат 60x84¹/₈.
Ум. друк. арк. 5,12

Адреса редакції та видавця: Національна
металургійна академія України,
пр. Гагаріна, 4, м. Дніпро, 49006
т. (056) 745-41-96;
Тираж 100 прим.

Засновники:

Центр (відділення) матеріалознавства і металургії Академії
інженерних наук України

Національна металургійна академія України

Редакційна колегія

Головний редактор

д.т.н., проф. **Пройдак Ю.С.** (Україна)

Заступник головного редактора

д.т.н., проф. **Камкіна Л.В.** (Україна)

д.т.н., проф. Білодіденко С.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Волкова О. І.	(Німеччина)
д.т.н., проф. Гнатушенко В.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Кнапинський М.Я.	(Польща)
д.т.н., проф. Куцова В.З.	(Україна)
д.т.н., проф. Лежнев С.М.	(Казахстан)
д.т.н., проф. Лялюк В.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Малий Є.І.	(Україна)
д.т.н., проф. Медовар Л.Б.	(Україна)
д.т.н., проф. Сігарьов Є.М.	(Україна)
д.т.н., проф. Стовпченко Г.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Фролов Я.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Шатоха В.І.	(Україна)

Передрук лише за дозволом редакції

При використанні матеріалів посилання на журнал обов'язкове
**Видавництво не несе відповідальність за зміст матеріалу,
наданого автором до друку**

Матеріали публікуються на мові оригіналу

За якість перекладу статей на англійську мову редакція відповідальності не несе
**Редакційна рада залишає за собою право змінювати текст статей,
не впливаючи на загальний зміст наданого матеріалу**



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

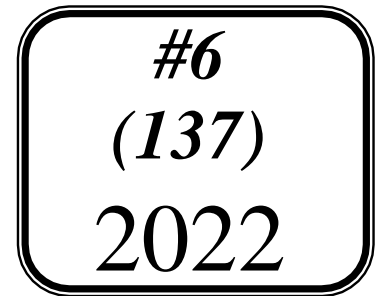
e-mail: projdak@metal.nmetau.edu.ua

Комп'ютерне верстання О.Г.Безшукурєнко

©НМетАУ 2022

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE

THEORY AND PRACTICE OF METALLURGY



GENERAL STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Issued since March 1997
Released 6 times a year

Founders: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Publishers: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Dnipro
2022

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE**

National scientific journal

ISSN 1028-2335

Edition 6 (137) 2022 year

Certificate of registration:

KB № 21962-11862ПП

23.03.2016

By the order of the MINISTRY OF
EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE №157 from 09.02.2021,
the journal is included in category "B"
of the list of scientific professional
publications of Ukraine, by
specialties:

133 - Industry engineering;

136 - Metallurgy;

161 - Chemical technologies

Format 60x84¹/₈.

CPP. 5,12

Editorial address and publisher: National
Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina,

4, Dnipro 49006

т.(056) 745-41-96;

Copies of 100.

Founders:

Center (Department) of Materials Science and Metallurgy of the
Academy of Engineering Sciences of Ukraine
National Metallurgical Academy of Ukraine

Editorial board

Editor in Chief

D.Tech.Sc., prof. **Proydak Yu** (Ukraine)

Honorable Editor

D.Tech.Sc., prof. **Kamkina L.** (Ukraine)

Prof., d.t.s. Bilodidenko S.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Volkova O.	(Germany)
Prof., d.t.s. Gnatushenko V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Knapinskij M.	(Poland)
Prof., d.t.s. Kutsova V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Lezhnyev S.	(Kazakhstan)
Prof., d.t.s. Lyalyuk V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Malij Ye.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Medovar L.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Sigarov Ye	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Frolov Ya.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Shatoha V.	(Ukraine)

Reproduction only with permission of the publisher

With reference to the journal is obligatory

Publisher is not responsible for the content of the material,
by authors for publication

Publikuyutsya materials in the original language

For quality translations of articles on English version is not liable

Editorial Board reserves the right to change the text of the articles without affecting
the overall content of the material



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

e-mail:projdak@metal.nmetau.edu.ua

Computer layout by Olexej Bezshkurenko

©NMetAU 2022

УДК 621.74.04:621.746.62

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.01>

Семенов О.Д., Іванова Л.Х.

Розрахунок процесу модифікування осьової зони прокатних валків із заевтектоїдної сталі з вмістом вуглецю 1,80%

Semenov A. D., Ivanova L. Kh.

Calculation of the process of modification of the axial zone of rolled rolls made of 1.80% carbon content

Мета. Встановити тривалість твердіння робочого шару прокатних валків в кокілі, розміри осьової зони з рідким та рідко-твердим металом і масу хімічних елементів-графітизаторів для введення їх в осьову зону, що зменшить вплив карбідоутворювальних хімічних елементів на структуру заевтектоїдної сталі.

Методика. Кінетику кристалізації фронтів ліквідус, виливання і солідус встановлювали за дев'ятьма експериментальними вимірами твердіння циліндричних виливків зі сплавів Fe-C, що були отримані Б. Б. Гуляєвим. Оцифрування кривих виконували в програмі AutoCAD 2010 в координатах відносного розміру виливка x/R і параметричного критерію Б. Б. Гуляєва τ/R^2 .

Результати. За результатами оцифрування та інтерполяції експериментальних даних побудовані криві кінетики твердіння фронтів ліквідус, виливання і солідус у виливках із заевтектоїдної сталі з вмістом вуглецю 1,80%. Підвищити якість прокатних валків із заевтектоїдної сталі можливо при зменшенні негативного впливу цементиту, карбідів хрому і молібдену на структуру осьової зони за рахунок введення графітизувальних елементів, яке реалізувати необхідно тільки після твердіння в кокілі робочого шару із заевтектоїдної сталі. Тому послідовно розраховували тривалість твердіння робочого шару в бочці валка, розміри осьової зони з рідким та рідко-твердим металом і на цю масу рідини встановлювали масу хімічних елементів-графітизаторів. Наведено приклад розрахунку маси графітизатору по отриманим кривим кінетики твердіння фронту виливання для бочки прокатного валку масою 2080 кг. Виконати технологію введення графітизатора по осі виливка доцільно згідно наведеного способу лиття і схеми ливарної форми.

Наукова новизна. Вперше отримали криві кінетики твердіння фронтів виливання, солідус та ліквідус з кроком за відносним розміром виливка $0,05 x/R$ для заевтектоїдної сталі з вмістом 1,80% вуглецю. Вперше запропоновано методику розрахунку маси і часу введення графітизувального модифікатора в осьову зону валків різних розмірів відповідно до кількості рідкої та рідко-твердої фаз, які залишаються після твердіння робочого шару у бочці.

Практична значущість. Запропоновано технологію графітизувального модифікування осьової зони прокатних валків із заевтектоїдної сталі з вмістом вуглецю 1,80% для зменшення негативного впливу цементиту на фізико-механічні властивості осьової зони.

Ключові слова: твердіння, виливок, Fe-C, модифікування, розрахунок

Purpose. Determine the duration of hardening of the working layer of rolling rolls in the mold, the dimensions of the axial zone with liquid and liquid-solid metal and the mass of chemical graphitizing elements for their introduction into the axial zone, which will reduce the influence of carbide-forming chemical elements on the structure of the eutectoid steel.

Methodology. The crystallization kinetics of the liquidus, pouring, and solidus fronts were determined based on nine experimental measurements of the hardening of cylindrical castings from Fe-C alloys obtained by B. B. Gulyaev. Curves were digitized in the AutoCAD 2010 program in the coordinates of the relative size of the casting x/R and the parametric criterion of B. B. Gulyaev τ/R^2 .

Results. According to the results of digitization and interpolation of experimental data, the curves of the hardening kinetics of the liquidus, pouring and solidus fronts in castings made of post-eutectoid steel with a carbon content of 1.80% were constructed. It is possible to improve the quality of rolling rolls made of post-eutectoid steel by reducing the negative impact of cementite, chromium and molybdenum carbides on the structure of the axial zone due to the introduction of graphitizing elements, which must be implemented only after hardening in the mold of the working layer of post-eutectoid steel. Therefore, the duration of hardening of the working layer in the barrel of the roll, the dimensions of the axial zone with liquid and liquid-solid metal were consistently calculated, and the mass of chemical graphitizing elements was set for this mass of liquid. An example of calculating the mass of the graphitizer based on the obtained curves of the hardening kinetics of the pouring front for a barrel of a rolled roll with a mass of 2080 kg is given. It is advisable to implement the technology of introducing the graphitizer along the axis of the casting according to the given method of casting and the scheme of the foundry mold.

Scientific novelty. For the first time, the curves of the hardening kinetics of the casting fronts, solidus and liquidus with a step of the relative size of the casting of $0.05 x/R$ for a pre-eutectoid steel with a carbon content of 1.80% were obtained. For the first time, a method of calculating the mass and time of introducing a graphitizing modifier into the axial zone of rolls of different sizes according to the amount of liquid and liquid-solid phases that remain after the hardening of the working layer in the barrel is proposed.

Practical significance. The technology of graphitizing modification of the axial zone of rolling rolls made of post-eutectoid steel with a carbon content of 1.80% is proposed to reduce the negative impact of cementite on the physical and mechanical properties of the axial zone.

Key words: hardening, casting, Fe-C, modification, calculation

Вступ.

А. С. Кривошеєв ще середині ХХ століття сформулював основні вимоги до валків для прокатних станів: вони повинні мати зносостійкий і термостійкий (для валків гарячого плющення) робочий шар, міцне і в'язке осердя бочки і шийок. Відомо, що пі-

двищення якості та експлуатаційних властивостей валків дозволить збільшити тривалість безперервної роботи прокатного стану, скоротити кількість валків, які необхідно замовляти у вальцеливарників, підвищити техніко-економічні показники виробництва, а також освоїти нові ринки збуту прокату.

Прокатні валки виготовляють литтям із чавуну, заевтектоїдної сталі і куванням зі злитків. Для різних прокатних станів і клітей обирають валки, які за твердістю, мікро- і макроструктурою забезпечують максимальну експлуатаційну стійкість в умовах ударних та згинальних навантажень, що циклічно змінюються, і сил тертя за високотемпературної дії прокату.

Розрізняють наступні основні типи валків: листопрокатні, сортопрокатні і трубопрокатні, папіро- і картоноробні, гумотехнічні, мукомолольні, маслобойні і фарботертні. Вальцеливарні підприємства відливають валки в стаціонарні форми або відцентровим способом лиття, з гладкою бочкою або з литими калібрами. Застосування відцентрового способу лиття дозволяє зменшити витрати легуваного металу, підвищити твердість і глибину робочого шару, але вимагає значних капітальних витрат на виготовлення спеціального устаткування, точного дотримання технологічного процесу лиття

і виконання великих вимог до техніки безпеки. При високій швидкості обертання виливниці і рідкого металу навіть незначне порушення центру мас обертання призводить до тяжких наслідків. Тому, більшу частину прокатних валків виготовляють в стаціонарних ливарних формах, але такі валки не завжди забезпечують високі вимоги виробників прокату. Дана стаття присвячена рішення проблеми підвищення якості прокатних валків, які виготовляють литтям у стаціонарні ливарні форми.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми.

Ливарна форма для лиття валків складається з таких елементів (рис. 1): піщано-глинистої форми нижньої шийки (2, 3), кокільної частини (5), що формує бочку валка (6), піщано-глинистих форм верхніх шийок (7, 8), надливу (9 - 11) і елементів литникової системи (12, 13, 17). Чистові розміри валка (після механічного оброблення) наведені тонкими лініями (див. рис. 1).

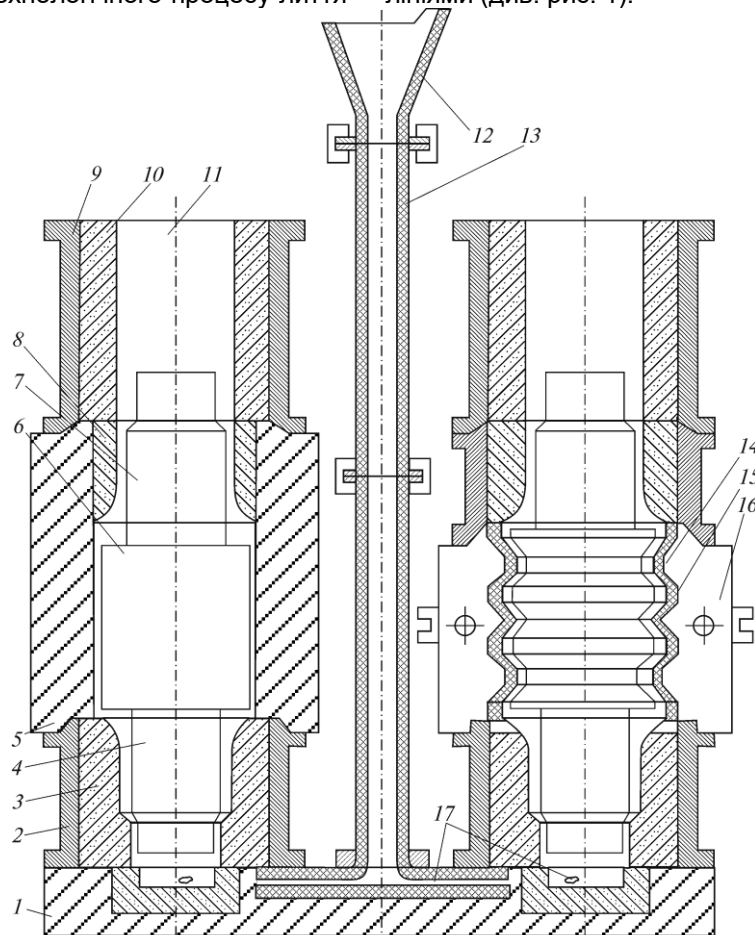


Рис. 1. Схема форми для лиття валків із гладкою бочкою і з литими калібрами (тонкими лініями позначені чистові розміри валків) [1]:

1 - двомісний піддон; 2 - форма нижньої шийки; 3 - формувальна суміш; 4 - нижня шийка прокатного валка; 5 - кокіль; 6 - бочка прокатного валка; 7 - верхня шийка прокатного валка; 8 - «закладення» – формувальна суміш в кокілі; 9 - форма надливу; 10 - формувальна суміш надливу; 11 - надлив; 12 - лійка; 13 - стояк; 14 - виступ калібру кокілю; 15 - западина калібру кокілю; 16 - кокіль з литими калібрами і вертикальним роз'ємом; 17-тангенціальний живильник

Заливання форм через сифонну литникову систему з тангенціальним підведенням живильника 17 у нижню шийку валка забезпечує інтенсивне

обертання розплаву у формі і, за рахунок цього, відтиснення шлакових включень з робочого шару бочки в осьову зону. Твердіння шийок і надливу в

піщано-глинистих елементах форми сприяє зменшенню відведення тепла від рідкого металу і, внаслідок цього, в структурі утворюється незначна кількість крихкої цементної складової. Згідно діючим технічним умовам у шийках і трехах допускається наявність окремих фосфідокарбідних включень, але карбідна сітка є ознакою бракування виливків.

Важливим показником зносостійкості валків є твердість робочого шару бочки та його глибина. Бочка охолоджується в чавунному кокілі (див. рис. 1), який забезпечує інтенсивне відведення тепла від рідкого металу в початковий період твердіння робочого шару бочки і формування зносостійких, але крихких цементитних структурних складників. Подальше нагрівання кокілю, усадка металу робочого шару, що затвердів, сприяє утворенню усадкового зазору між бочкою валка і кокілем, зменшенню швидкості охолодження і відведенню тепла

кристалізації від рідкого металу. Тому, в перехідному шарі і осьовій зоні бочки підвищується кількість і площа графітних включень. Але часто хімічні елементи IV – VII груп періодичної системи утворюють з вуглецем цементит Fe_3C , карбіди TiC , Mo_2C та інші, що зменшує міцність осьової зони валка. На рис. 2 наведено стовпчасту макроструктуру не тільки в робочому шарі, а і в осьовій зоні, що зменшує міцність валка при його експлуатації [1].

Крім того, кількісний аналіз структурних складників по глибині бочки валка показав збільшення площі цементиту з 18% на глибині 130 мм до 22% в центрі вилівка, незважаючи на нагрівання ливарної форми у процесі твердіння вилівка і зменшення швидкості охолодження сплаву в інтервалі температур ліквідус-солідус [1].

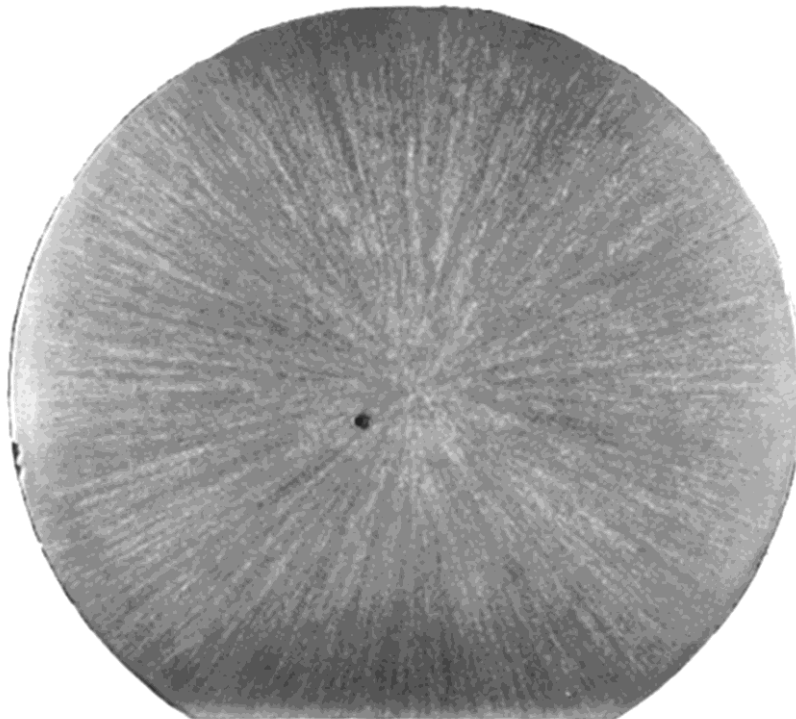


Рис. 2. Стовпчаста макроструктура бочки прокатного валка з високоміцного чавуну, що охолоджувався в кокілі $\varnothing 450$ мм [1]

Литі прокатні валки із заевтектоїдних сталей поступово заміщують валки ковані, в яких вміст вуглецю не перевищує 0,85-0,95%. Найбільш відома сталь для лиття валків марки 150ХНМ (ГОСТ 9487-80) містить 1,4-1,6 %С; 0,25-0,50 %Si; 0,50-0,80 %Mn; 0,8-1,25 %Cr; 0,8-1,25 %Ni; 0,1-0,3 %Mo. Завдяки більшій кількості вуглецю ці валки мають високу зносостійкість і дешевше кованих. Але за даними Е.Н. Шестакова та інших дослідників, недоліком литих валків із заевтектоїдної сталі є зменшення тимчасового опору, відносного подовження та ударної в'язкості центральних зон. Частково необхідні властивості валкам надають спеціальним термічним обробленням. Автори відзначають, що підвищення вуглецю збільшує крихкість сталей, лік-

вація вуглецю і домішок посилюється від поверхні литого валка до його осі. У структурі валка спостерігається майже безперервна карбідна сітка за межами аустенітних зерен.

АТ «Дніпропетровський завод прокатних валків» (ДЗПВ) виготовляє валки із заевтектоїдної сталі марок 150ХНМ і 170ХНМ. Так, сталь марки 170ХНМ має такий хімічний склад: 1,4-2,2 %С; 0,20-1,2 %Si; 0,50-1,3 %Mn; 0,5-2,5 %Cr; 0,5-2,0 %Ni; 0,2-1,0 %Mo; $P \leq 0,03\%$; $S \leq 0,03\%$. Середнє значення вмісту вуглецю в цій сталі дорівнює 1,8%. З підвищенням вмісту вуглецю в структурі осьової зони валка також встановлено утворення безперервної карбідної сітки за межами аустенітних зернин. Якість прокатних валків із заевтектоїдної сталі мо-

жливо покращити при зменшенні негативного впливу цементиту, карбідів хрому і молібдену на структуру осьової зони виливків за рахунок введення в осьову зону графітізуючих хімічних елементів. Але реалізувати це необхідно тільки після твердіння в кокілі робочого шару із заевтектоїдної сталі. Тому необхідно встановити тривалість твердіння робочого шару, розміри осьової зони з рідким та рідко-твердим металом і на цю масу металу розрахувати масу хімічних елементів-графітізаторів.

Мета роботи. Встановити тривалість твердіння робочого шару прокатних валків в кокілі, розміри осьової зони з рідким та рідко-твердим металом і масу хімічних елементів-графітізаторів для введення їх в осьову зону, що зменшить вплив карбидоутворювальних хімічних елементів на структуру заевтектоїдної сталі.

Методи дослідження.

Кінетику кристалізації фронтів ліквідус, виливання і солідус встановлювали за дев'ятьма експериментальними вимірами твердіння циліндричних виливків зі сплавів Fe-C, що були отримані Б. Б. Гуляєвим, О. Н. Магницьким, Л. М. Постновим (1960 р.). Оцифрування твердіння сплавів з вмістом вуглецю 0,04%, 0,1%, 0,4%, 0,93%, 1,42%, 2,44%, 3,28%, 4,45%, 4,83% виконували в програмі AutoCAD 2010 за методикою [2] в координатах x/R і τ/R^2 , де x – товщина затверділого шару металу; R – радіус виливка; τ – час твердіння. Параметричний критерій Б. Б. Гуляєва ($Gu = \tau/R^2$) заснований на використанні критерію Фур'є ($a\tau/R^2$), в якому температуропровідність (a) введено у кінцеве значення чисельного результату вимірювання у зв'язку із застосуванням ливарної форм з постійним значенням коефіцієнту температуропровідності, а на осі ординат відкладений відносний розмір виливка x/R . Тому, при $a = \lambda/c\rho$ параметричний критерій дорівнює:

$$\frac{\tau}{R^2} = Fo \frac{c\rho}{\lambda} = Gu, \tag{1}$$

де c – питома теплоємність сплаву;

ρ – густина сплаву;

λ – теплопровідність сплаву.

Час твердіння виливків встановлювали за формулою:

$$\tau = Gu \cdot R^2, \tag{2}$$

де Gu – коефіцієнт, який узагальнює теплофізичні властивості сплаву, які постійно змінюються при затвердінні шару металу (x/R) від 0 до 1 і встановлюються за експериментальною кривою кінетики фронту твердіння.

Використання критерію $Gu = \tau/R^2$, який змінюється при затвердінні металу у виливку, принципово відрізняється від рівняння квадратного кореня [1], у якому коефіцієнт твердіння постійний на протязі твердіння всього виливка:

$$\tau = R^2/k^2, \tag{3}$$

де k – коефіцієнт твердіння;
 R – радіус виливка.

Причому, значення коефіцієнта твердіння (k) для виливків зі сталі у всьому діапазоні хімічних складів дорівнює $0,30 \text{ см/с}^{0,5} - 0,35 \text{ см/с}^{0,5}$ а для чавунних виливків – $0,25 \text{ см/с}^{0,5} - 0,30 \text{ см/с}^{0,5}$ [1, 2].

Оброблення експериментальних термографічних вимірів в координатах x/R і τ/R^2 не універсальне, тому що їх можливо розповсюджувати тільки для ливарних форм, матеріал яких співпадає з матеріалом форми виконаних досліджень. Розроблену Б.Б. Гуляєвим методику успішно використовували чеські вчені наукової школи М.І. Хворінова ще в середині ХХ століття, потім застосовували В.В. Назаратін, П.Ф. Василевський, вчені кафедри ливарного виробництва Національної металургійної академії України і підтвердили доцільність використання термографічних вимірів в координатах x/R і τ/R^2 для інженерних розрахунків твердіння виливків різних розмірів [2-4].

Результати дослідження.

В процесі оцифрування і інтерполяції експериментальних термографічних досліджень Б. Б. Гуляєва отримано 20 кривих твердіння фронтів солідус, виливання та ліквідус з кроком за відносним розміром виливка 0,05 x/R і з кроком за вмістом вуглецю 0,05% С в інтервалі хімічних складів 0,04%С ... 4,83%С [2, 4, 5].

На АТ ДЗПВ валки із заевтектоїдної сталі марки 170ХНМ мають середнє значення вмісту вуглецю 1,8%. Тому на кривих інтерполяції хімічних складів сплавів 0,04%С ... 4,83%С із масиву отриманих нами даних обирали по 20 точок з 1,8% вуглецю і будували криві кінетики твердіння (рис. 3) фронтів ліквідус (1), виливання (2) і солідус (3).

Розрахунок маси і часу введення графітізуючого модифікатора в осьову зону валка виконували відповідно до кількості рідкої та рідко-твердої фаз, які залишаються після твердіння робочого шару у бочці валків різних розмірів, за послідовністю:

Визначити відносну товщину робочого шару бочки валка з врахуванням припусків на усадку і механічну обробку.

Розрахувати час проникнення границі виливання робочим шаром бочки до товщини, яка повинна відповідати вимогам замовника продукції.

Розрахувати об'єм і масу рідкої та рідко-твердої осьової зони в бочці валка.

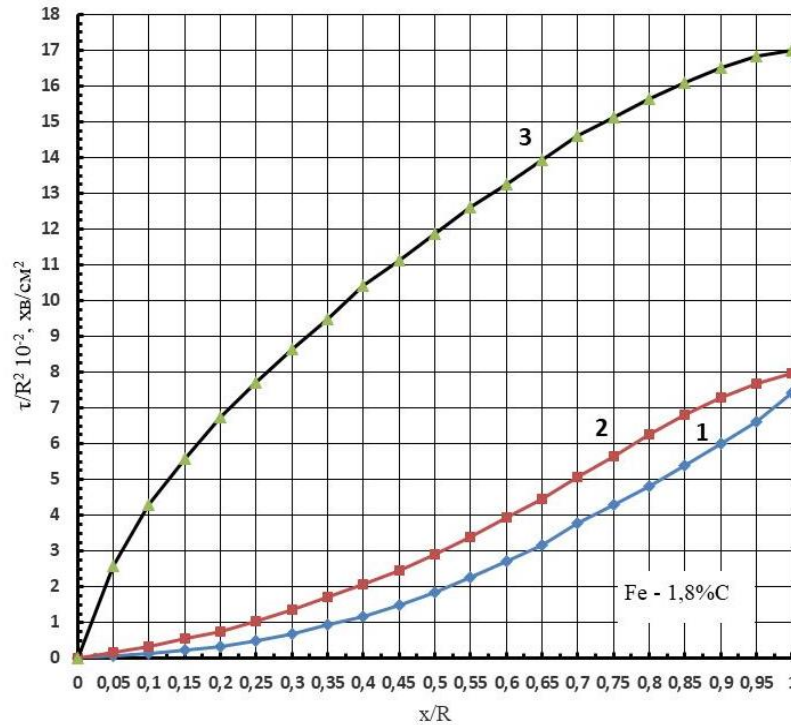


Рис. 3. Розрахункові криві кінетики твердіння фронтів ліквідус (1), виливання (2) і солідус (3) у вилівку зі сплаву Fe–1,8%С, що охолоджується у циліндричній чавунній вилівниці: T – час, хв; R – радіус вилівки, см; x – товщина затверділого шару металу

Розрахувати товщину затверділого шару сталі в нижній і верхній шийках.

Розрахувати об'єм і масу рідкої та рідко-твердої осьової зони в нижній і верхній шийках на момент закінчення твердіння робочого шару бочки.

Розрахувати загальну масу рідкої та рідко-твердої сталі в осьовій зоні валка.

Розрахувати масу графітуючого модифікатора для введення в осьову рідку та рідко-тверду зону бочки, нижньої і верхньої шийок валка.

В роботі [3] встановлювали тривалість електрошлакового обігрівання валка чорною масою 4100 кг із сталі 150ХНМ, який відлили 15.06.2016 р. у вальцеливарному цеху АТ ДЗПВ, плавка №2-36. Розрахунок було виконано при оцінці просування фронту твердіння солідус в осьовій зоні ($x/R=1$) [3]. Нами показано, що оцінка по солідус дає завищені результати у порівнянні з розрахунком по границі виливання. Аналогічний висновок отримано нами при литті валків із високоміцного чавуну [6]. Тому на прикладі того ж валка чорною масою 4100 кг із заевтектної сталі з 1,80% С розраховували час твердіння робочого шару, об'єм рідкої та рідко-твердої зон, в які необхідно ввести модифікатор для графітизації і зменшення кількості цементиту в осьовій зоні. Твердіння шийок, які охолоджуються у піщано-глинистих формах, в даному прикладі не розглядали.

Розміри бочки валка, яка охолоджується в кокілі, дорівнює: \varnothing 520 мм, висота $h = 1400$ мм. Товщину робочого шару в бочці необхідно отримати 50 мм. Тоді відносна товщина робочого шару складає:

$$x/R = 50 : 260 = 0,1923.$$

На осі абсцис від значення $x/R = 0,1923$ (див. рис. 3) проводили перпендикуляр вгору до границі виливання 2, а від неї горизонтальну пряму до осі ординат і встановлювали значення параметричного критерію Б.Б. Гуляєва (1) і час (2) введення графітуючого хімічного елементу в осьову зону прокатного валка:

$$\tau/R^2 = 0,7352 \cdot 10^{-2} \text{ хв/см}^2, \quad (4)$$

$$\tau = 0,7352 \cdot 10^{-2} \cdot R^2 = 0,7352 \cdot 10^{-2} \cdot (26)^2 = 4,97 \text{ хв, або } 4 \text{ хв } 58 \text{ с.} \quad (5)$$

На цей час діаметр зон рідкого та рідко-твердого металу у формі дорівнює: 520 мм – (2·50 мм) = 420 мм. При висоті бочки $h = 1400$ мм об'єм цих зон становить $V_{P,T} = 193864 \text{ см}^3$. Маса сталі у цих зонах дорівнює:

$$m_{P,T} = V_{P,T} \cdot \rho_c = 193864 \text{ см}^3 \cdot 7 \text{ г/см}^3 = 1357048 \text{ г} \approx 1357 \text{ кг,}$$

де ρ_c – густина рідкого металу 7 г/см³

Відомо, що модифікування сплавів Fe-C в литниковій системі забезпечує високі фізико-механічні властивості виливків [7-9]. Однак, запропоновані технології призначені для фасонних дрібних виливків і їх неможливо використати для масивних виливків, якими є прокатні валки, тому що тривалість твердіння робочого шару в ливарній формі є на порядок більшою [6]. Процес графітуючого

модифікування прокатних валків в ливарній формі після кристалізації робочого шару в бочці валка розроблено в роботі [10]. Показано, що алюміній та лігатури на його основі дозволяють зменшити в

осьовій зоні кількість цементиту. Тому, для реалізації цієї технології на рис. 5 наведено схему ливарної форми для введення алюмінію по осі вилівка [11].

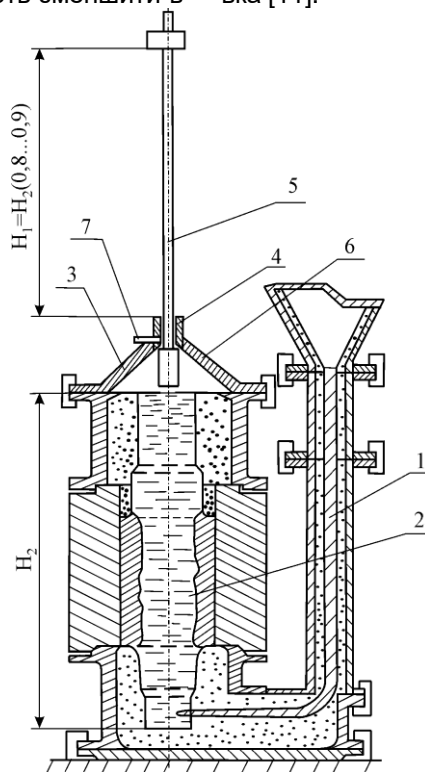


Рис. 5. Ливарна форма для одержання двошарових листопрокатних валків з пристроєм для модифікування, який занурюють в нижню шийку [11]:

1 – литникова система; 2 – рідкий метал, що залишився після твердіння робочого шару; 3 – пристрій для введення модифікатора; 4 – пряма труба; 5 – штанга з модифікатором на нижній частині; 6 – опора; 7 – фіксатор переміщення штанги

Наприклад, для бочки прокатного валка $\varnothing 520$ мм, висотою $h = 1400$ мм і масою 2080 кг, кількість алюмінію приймали 0,1% від маси рідкого та рідко-твердого сплаву ($m_{p-p-t} \approx 1357$ кг). Отже, маса алюмінію для графітувального модифікування бочки валка із заевтектоїдної сталі з 1,80% С дорівнює $m_{Al} \approx 1,357$ кг.

Таким чином, використання кривих кінетики твердіння фронтів ліквідус, виливання і солідус дозволяє розраховувати в першому наближенні технологічні процеси модифікування і розкислення осьової зони прокатних валків із заевтектоїдної сталі після твердіння робочого шару у кокілі.

Висновки

Литі прокатні валки із заевтектоїдних сталей поступово замінюють валки ковані, в яких вміст вуглецю не перевищує 0,85-0,95%. Завдяки більшій кількості вуглецю литі валки мають високу зносостійкість і дешевше кованих. Але недоліком литих валків є зменшення тимчасового опору, відносного подовження та ударної в'язкості центральних зон. У структурі валків спостерігається майже безперервна карбідна сітка за межами аустенітних зернин.

Підвищити якість прокатних валків із заевтектоїдної сталі можливо при зменшенні негативного впливу цементиту, карбідів хрому і молібдену на структуру осьової зони виливків за рахунок введення в неї графітувальних хімічних елементів. Але реалізувати це необхідно тільки після твердіння в кокілі робочого шару із заевтектоїдної сталі. Тому, необхідно спочатку встановити тривалість твердіння робочого шару, а потім розміри осьової зони з рідким та рідко-твердим металом і на цю масу металу розрахувати масу хімічних елементів-графітизаторів.

Для реалізації поставленої задачі використовували результати дев'яти експериментальних термографічних досліджень твердіння в кокілі циліндричних виливків із залізовуглецевих сплавів з 0,04% С; 0,1% С; 0,4% С; 0,93% С; 1,42% С; 2,44% С; 3,28% С; 4,45% С; 4,83% С, які наведені в роботах Б.Б. Гуляєва, оцифрували їх і отримали криві кінетики твердіння фронтів солідус, виливання та ліквідус з кроком по відносному розміру виливка $0,05 \times R$ для заевтектоїдної сталі з 1,80%С.

Наведено послідовність виконання розрахунків маси і часу введення графітувального модифікатора в осьову зону валків різних розмірів відпо-

відно до кількості рідкої та рідко-твердої фаз, які залишаються після твердіння робочого шару у бочці. З використанням кривих кінетики твердіння фронтів ліквідус, виливання і солідус сплаву Fe–1,8%С виконано розрахунок для бочки прокатного валка Ø520 мм, h = 1400 мм і масою 2080 кг. Після твердіння через 4 хв 58 с робочого шару, в кокілі залишається в осьовій зоні 1357 кг рідкого та рід-

ко-твердого сплаву. Для графітизувального модифікування осьової зони бочки валка із заевтектоїдної сталі з 1,80% С доцільно ввести 0,1% алюмінію масою 1,357 кг. Реалізувати таку технологію введення модифікатора по центру виливка пропонуємо відомим способом лиття і схемою ливарної форми.

Список літератури

1. Лейбензон В.О., Пілюшенко В.Л., Кондратенко В.М., Хричиков В.Є., Недопьокін Ф.В., Білоусов В.В., Дмитрів Ю.В. Тверднення металів і металевих композицій / Підручник для ВУЗів. Видання друге, доопрацьоване. Київ: Наукова думка. – 2009.- 447 с. (in Ukrainian). https://nmetau.edu.ua/file/tverdinnya_metaliv_i_metalevih_kompozitsiy_pidruchnik..pdf
2. Семенов О.Д., Хричиков В.Є., Куцова В.З., Меняйло О.В. Розрахунок кінетики просування фронту кристалізації ізосолідус залізвуглецевих сплавів у кокільних циліндричних формах. ISSN 0235-5884. *Процеси лиття*. 2021, № 2 (144). 31-38 с. <https://doi.org/10.15407/plit2021.02.023>
3. Меняйло О.В. Наукові і технологічні основи процесів спрямованого твердіння масивних виливків із залізвуглецевих сплавів у комбінованих кокільно-піщаних формах. Дис. д. т. н. за спеціальністю 05.16.04 Ливарне виробництво. НМеАУ. Захищено у спец. раді Д 26.232.01 ФТІМС НАН України, Київ, 2020. – 289 с.
4. Семенов О.Д., Хричиков В.Є., Меняйло О.В., Афтанділянц Є.Г., Гнилоскуренко С.В. Вплив вмісту вуглецю на тривалість кристалізації фронту ізоліквідус сплавів Fe-C у кокільних циліндричних формах. *Теорія і практика металургії*. 2022. №3. с. 57-62.
5. Семенов О.Д., Хричиков В.Є. Аналіз кінетических кривих затвердевания с целью определения продолжительности затвердевания оливок из Fe-C сплавов. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції, 25–28 вересня 2017 р.* / ред. А. М. Фесенка, М. А. Турчаніна. Краматорськ: ДДМА, 2017. С. 112-114. <http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/tolp/publication/tolpkonf/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B2017.pdf>
6. V.E. Khrychikov, H.V. Meniailo, O.D. Semenov, Y.G. Aftandiliants, S.V. Gnyloskurenko. Graphitizing modification of the axial zone of cast iron rolling rolls in the liquidus-solidus temperature range. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. Dnipro, Ukraine. 2023, № 1. P. 67-73. **Scopus**. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2023-1/067>.
7. Fesenko, E.V., Mogylatenko, V.G., Fesenko, A.N., Kosyachkov, V.A., Fesenko, M.A. Manufacture of two-layers and double-sided iron castings with differential structure and properties. «EUREKA: Physical Sciences and Engineering», 2015, №1, 55-59 с. **Scopus**. https://foundry.kpi.ua/wp-content/uploads/2020/03/maksym_fesenko.pdf.
8. Kalinin, V.T., Khrychikov, V.E., Krivosheev, V.A., Menyailo, E.V. Theory and practice of cast-iron inoculation by ultra - and nanodispersed materials. *Metallurgical and Mining Industry*. 2(5), 2010.- с. 341-347. **Scopus**. <https://www.scopus.com/sourceid/21100197765?origin=resultlist>
9. Fesenko M.A., Fesenko A.M.. In-mould graphitizing, spheroidizing, and carbide stabilizing inoculation of cast iron melt. *Progress in Physics of Metals*. 2020. 21(1), с. 83-101. **Scopus**. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.01.083>.
10. Хитько О.Ю., Іванова Л.Х., Хричиков В.Є. Модифікатор для внутрішньо форменного модифікування осьової зони прокатних валків // *Теорія і практика металургії*. –2021. –№ 3. –С. 26–30. <https://doi.org/1034185/tpm.3.2021.04>
11. Пат. 80101 Україна, МПК (2006) В 22 D 7/06 (2007.01); В 22 D 15/00; В 22 D 27/20 (2007.01); С 21 С7/04; С 21 С 7/076 (2007.01); С 22 С 35/00. Спосіб виготовлення виливків для одержання двошарових листопрокатних валків, ливарна форма і модифікатор для здійснення способу / Хричиков В.Є., Хитько О.Ю., Кліменко Ф.К., Бойко Л.Г.; заявник та патентоотримувач Національна металургійна академія України. - № 20040604860; заявл. 21.06.04; опубл. 27.08.07, Бюл. № 13. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=23788>
- 12.
13. Відповідальний автор: Іванова Л.Х., доктор технічних наук, професор, Український державний університет науки і технологій, професор кафедри ливарного виробництва (м. Дніпро, Україна), тел. +380661167100; +380678672247; e-mail: ivanovalitvo@gmail.com

*Синегін Є.В.¹, Чмирков К.Ф.², Герасименко В.Г.³, Мамешин В.С.¹, Суховерхий С.В.¹,
Журавльова С.В.¹, Дей М.О.¹, Острянін Р.Є.¹*

Аналіз параметрів безперервної розливки високовуглецевистих сталей

Основними дефектами заготовки з вуглецевої сталі є осьова ліквіація та осьова пористість, а також внутрішні тріщини. Осьова ліквіація є підвищеною концентрацією ліквіуючих домішок в серцевині, яка легко виявляється по сірчаному відбитку. Осьова пористість безперервнолитої заготовки – це великі пори, зосереджені в осьовій зоні, і дрібні пори, розкидані нею. Зазвичай пористість супроводжується ліквіацією.

Осьова пористість може бути двох видів – розосереджена (пори невеликого розміру, розосереджені за перерізом осьової зони) і центральна – великі пори, сконцентровані по тепловій лінії заготовки.

Центральна пористість утворюється при сильно розвиненій стовпчастій зоні. На сірчанних відбитках з поздовжніх темплетів заготовок з центральною пористістю на межах пор виявляється ліквіація шкідливих домішок у вигляді чітко окресленого шнура. Утворення розосередженої пористості пов'язане з наявністю розвиненої зони рівновісних глобулярних дендритів в осьовій частині заготовки при обмеженій зоні стовпчастих кристалів.

Осьова неоднорідність обумовлена двома основними явищами: ліквіційним збагаченням домішками центральних зон і усадкою осьової зони при затвердінні. Під дією усадкових переміщень метал осьової зони, що знаходиться в двофазному "кашоподібному" стані, опускається вниз, в результаті чого в осьовій зоні заготовки виникає так звана V-подібна ліквіація. Утворення та ступінь розвитку осьової неоднорідності безперервнолитої заготовки пов'язані з особливостями її формування, температурою розливання, протяжністю рідкої лунки та станом систем зони вторинного охолодження, що підтримують заготовку.

При кристалізації безперервнолитої заготовки невеликих перерізів з обмеженою протяжністю зони двофазного стану утворюється велика зона стовпчастих дендритів. Через різну швидкість зростання стовпчастих кристалів, обумовлену нерівномірністю фронту кристалізації як по периметру, так і по висоті заготовки, стовпчасті дендрити періодично утворюють перехоплення, так звані "мости". Нижче "мосту" кристалізація відбувається при недостатньому живленні рідким металом, а нижня конусоподібна ділянку лунки,

відсічена від верхніх шарів живлення затверділим металом, являє собою відокремлену зону кристалізації. У цій зоні можуть виникати великі усадкові пори – вторинні усадкові раковини. Рідкий метал, що надходить в дану зону, збагачений ліквіатами зі зниженою температурою плавлення, утворює грубу V-подібну і шнурову ліквіації, пов'язані, зазвичай, з наявністю осьових тріщин.

Однією з умов, що підсилюють осьову ліквіацію, є зміна геометрії перерізу безперервнолитої заготовки (роздуття) внаслідок деформації заготовки в підтримуючій системі МБЛЗ. Роздуття викликають специфічні потоки в рідкій фазі, які призводять до перерозподілу легуючих елементів і домішок, утворюючи осьову ліквіацію, причому зі збільшенням роздуття безперервнолитої заготовки осьова ліквіація зростає.

Будова безперервнолитої заготовки та її структура значною мірою визначають якість металу після прокатки. Дефекти заготовок (осьова та дендритна ліквіації, а також осьова пористість) частково залишаються і в прокатаному металі. Доведено, що ступінь дендритної ліквіації при прокатуванні безперервнолитої заготовки зменшується лише на 10-20% залежно від марки та перерізу заготовки.

Таким чином, оптимальною вихідною структурою безперервнолитої заготовки має бути структура з обмеженою зоною транскристалізації та розвиненою зоною рівноосних глобулярних кристалів в осьовій зоні заготовки. Така структура зумовлює розподіл пористості у відносно великому обсязі металу, що кристалізується, у вигляді дрібних пор з незначними слідами ліквіації, що заварюються в процесі гарячої обробки тиском.

Осьова ліквіація і осьова пористість у безперервнолитої заготовках зустрічаються при розливанні сталі майже всіх марок. Однак, більшою мірою вони проявляються у високовуглецевих сталях з високим вмістом сірки.

Таким чином, підсумувавши сказане вище, можна зробити такі висновки, що причинами виникнення дефекту "осьова пористість" (високий ступінь розвитку більше 2 балів) можуть бути [1,2]:

- висока температура металу;
- підвищений вміст сірки та фосфору в сталі;
- недостатня розкисленість сталі;

підвищений вміст газів у сталі;
 висока швидкість розливання;
 надмірне вторинне охолодження заготовок у верхніх секціях зони вторинного охолодження з подальшим підігрівом поверхні;

відхилення в установці або зношування опорних пристроїв зони вторинного охолодження, що призводить до роздуття заготовки;

нерівномірне охолодження заготовки.

Причинами виникнення дефекту "осьова хімічна неоднорідність" або "осьова ліквіація" (високий ступінь розвитку більше 3 балів) можуть бути:

висока температура металу;
 підвищений вміст ліквіаційних компонентів сталі (C, S, P);

недостатня розкисленість сталі;
 підвищена швидкість розливання (витягування заготовок), особливо при підвищеній температурі;

порушення режиму вторинного охолодження;
 відхилення або зношування опорних пристроїв ЗВО, що призводить до роздуття заготовки.

Одним з ефективних способів усунення сегрегації в центрі безперервнолитої заготовки може бути фінальне електромагнітне перемішування (FEMS), що виконує безліч корисних функцій, таких як подрібнення зерен, поліпшення текучості та гомогенізація хімічного складу сталі. Однак, FEMS також дуже залежить від властивостей сталі при затвердінні та співвідношенні товщини оболонки та рідкого ядра в області перемішування. Таким чином, ключовим моментом для управління сегрегацією є можливість визначення оптимального параметра процесу для різних сталей та умов тверднення, зокрема положення мішалки (товщина кірки), сила та частота струму перемішування. І навпаки, необґрунтовані параметри процесу можуть призвести до зниження якості безперервнолитої заготовки.

Про позитивний вплив електромагнітного перемішування на структуру сталі та придушення формування дефектів зазначалося у численних роботах, присвячених цій технології. Зокрема, авторами роботи [3] експериментально підтверджено ефективність використання електромагнітного перемішування з оптимальними параметрами в кристалізаторі сортової МБЛЗ (MEMS) на пригнічення поверхневих та внутрішніх дефектів, сегрегації (хімічної неоднорідності) вуглецю та центральної пористості у заготовках із високовуглецевих сталей. За оптимальні параметри обробки автори роботи [3] прийняли силу струму 260 А та частоту 8 Гц.

Не менш важливим є і електромагнітне перемішування при остаточному твердненні заготовки (FEMS). Авторами роботи [4] методом фізичного моделювання було досліджено вплив фінального електромагнітного перемішування на кристалізаційну структуру, хімічну сегрегацію та утворення карбідів у високовуглецевій шарикопідшипниковій сталі марки GCr15. Експеримент

проводився з використанням моделі МБЛЗ, що обладнана пристроєм електромагнітного перемішування. Профіль рідкого ядра заготовки досліджували методом «вилиття» у процесі затвердіння сталі. Для порівняння було відлито 8 зразків, отриманих за різних режимів електромагнітного перемішування. Результати експерименту показують, що інтенсивне фінальне електромагнітне перемішування заострює центральну сегрегацію вуглецю, що призводить до більшого поглиблення первинних карбідів. Було також визначено, що карбіди в зоні сегрегації переважно мають тип M_3C поряд з незначною кількістю M_7C_3 і M_3C_2 . За результатами проведеного фізичного моделювання було визначено, що для отримання дрібної однорідної структури металу необхідно здійснювати фінальне електромагнітне перемішування на рівні заготовки, де товщина рідкого ядра становить 15 мм. Сила та частота струму при цьому повинні становити відповідно 150 А та 5 Гц.

Автори роботи [5] досліджували проблему поверхневих точкових шлакових дефектів, які часто виникають під час безперервного розливання сталевих смуг із високовуглецевої сталі. Вони проаналізували вплив перегріву сталі, загального терміну служби гільзи кристалізатора та температури води на вході в кристалізатор, а також діаметр заглибного стакану та фізико-хімічні властивості шлакоутворюючої суміші на точкові шлакові дефекти. Виробнича практика показує, що регулюючи ці показники можна суттєво поліпшити якість заготовки. Зокрема, авторами встановлено, що раціонально забезпечувати при виробництві сортової заготовки наступні параметри: перегрів рідкої сталі до 30–35 °С, температура води на вході в кристалізатор до 33–35 °С, внутрішній і зовнішній діаметр заглибного стакану до 30-70 мм, в'язкість і температура плавлення шлакоутворюючої суміші відповідно від 0,45-0,55 Па·с і 1100-1140 °С до 0,15-0,25 Па·с і 1020-1060 °С. Зрештою, якість поверхні заготовки була значно покращена. Поверхня заготовки стала гладкішою, сліди хитання – відносно гладкими та регулярними, а частку заготовок, уражених цим дефектом, було зменшено з початкового максимуму 40–50% до 1%.

Для аналізу впливу технологічних параметрів розливання і хімічного складу сталі на утворення досліджуваних дефектів використовували 111 паспортів плавок конвертерної сталі марок C80D2 і C82D2 (EN 10016-4:1999), що незначно відрізняються вмістом вуглецю. Комплексне дослідження [6] якості експериментальної катанки зі сталі C82D2 з 0,30% хрому показало, що цей матеріал може бути використаний як заміна катанки, що містить ванадій.

Для статистичного аналізу використовували контрольовані на виробництві параметри безперервного розливання сталі, які за результатами наведеного вище огляду мають найбільший вплив на формування дефектів.

Попередньо для оцінки значущості параметрів проведено множинний кореляційний аналіз хімічного складу, перегріву металу та швидкості

розливання [7]. Результати аналізу наведені на рисунках 1 і 2.

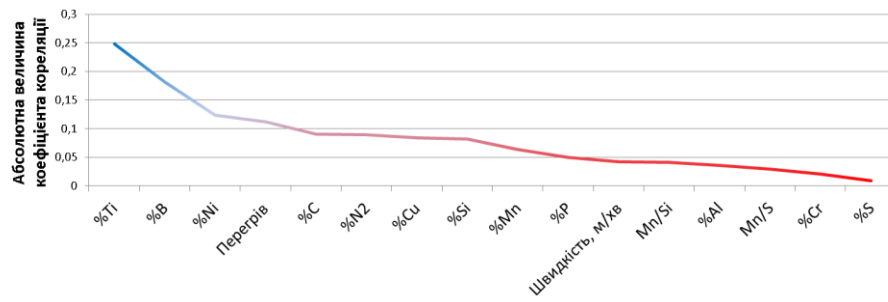


Рисунок 2.1 – Абсолютна величина коефіцієнта кореляції для осьової пористості

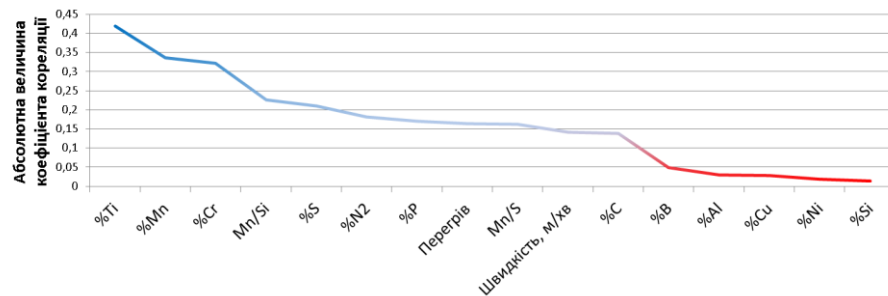


Рисунок 2.2 – Абсолютна величина коефіцієнта кореляції для хімічної неоднорідності

З порівняння рисунків 1 і 2 видно, що хімічний склад сталі й температурно-швидкісний режим розливання мають набагато більший вплив на утворення хімічної неоднорідності, у той час як їхній вплив на осьову пористість вкрай незначний.

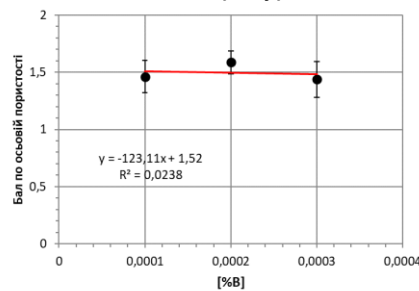
Як видно на рис. 1 найбільший вплив на бал осьової пористості має вміст у сталі бора й нікелю, а також перегрів сталі над температурою ліквідус. Вплив інших параметрів є незначним.

З рис. 2 видно, що найбільший вплив на бал хімічної неоднорідності мають вміст у металі титану, марганцю, хрому, сірки, азоту, фосфору й вуглецю, а також відношення вмісту марганцю до кремнію, перегрів сталі над температурою лікві-

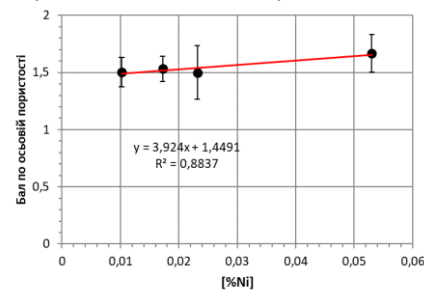
дус, відношення вмісту марганцю до сірки й швидкість розливання.

Впливом вмісту титану в сталі на формування осьової пористості й хімічної неоднорідності також можна знехтувати, оскільки в паспортах його вміст відмінний від нуля зустрічається лише у двох плавках.

На рисунку 3 представлені графіки залежності бала осьової пористості від хімічного складу готової сталі. Вплив перегріву сталі буде проаналізовано нижче в прив'язці до швидкості розливання. Як видно із графіків збільшення вмісту нікелю в сталі може сприяти розвитку осьової пористості. При цьому вміст бора не має жодного впливу на розвиток осьової пористості.



а)



б)

Рисунок 3 – Вплив хімічного складу сталі на ураженість заготовок дефектом осьова пористість

На рисунку 4 наведені графіки, що ілюструють вплив обраних параметрів на розвиток хімічної неоднорідності. Рисунки 4 а,б ілюструють сильний вплив вмісту марганцю і хрому в сталі на розвиток хімічної неоднорідності. Збільшення ураженості заготовки при збільшенні марганцю можна пояснити збільшенням коефіцієнту ліквідації марганцю [8]. Вплив хрому на ураження заготов-

ки хімічною неоднорідністю підтверджується літературними джерелами [8].

Відомо, що для покращення видалення продуктів розкислення зі сталі співвідношення $[Mn]/[Si]$ має становити не менше 4 одиниць [1,9]. Однак за результатами статистичного аналізу для пригнічення розвитку хімічної неоднорідності його величина має складати 2,8-3,0.

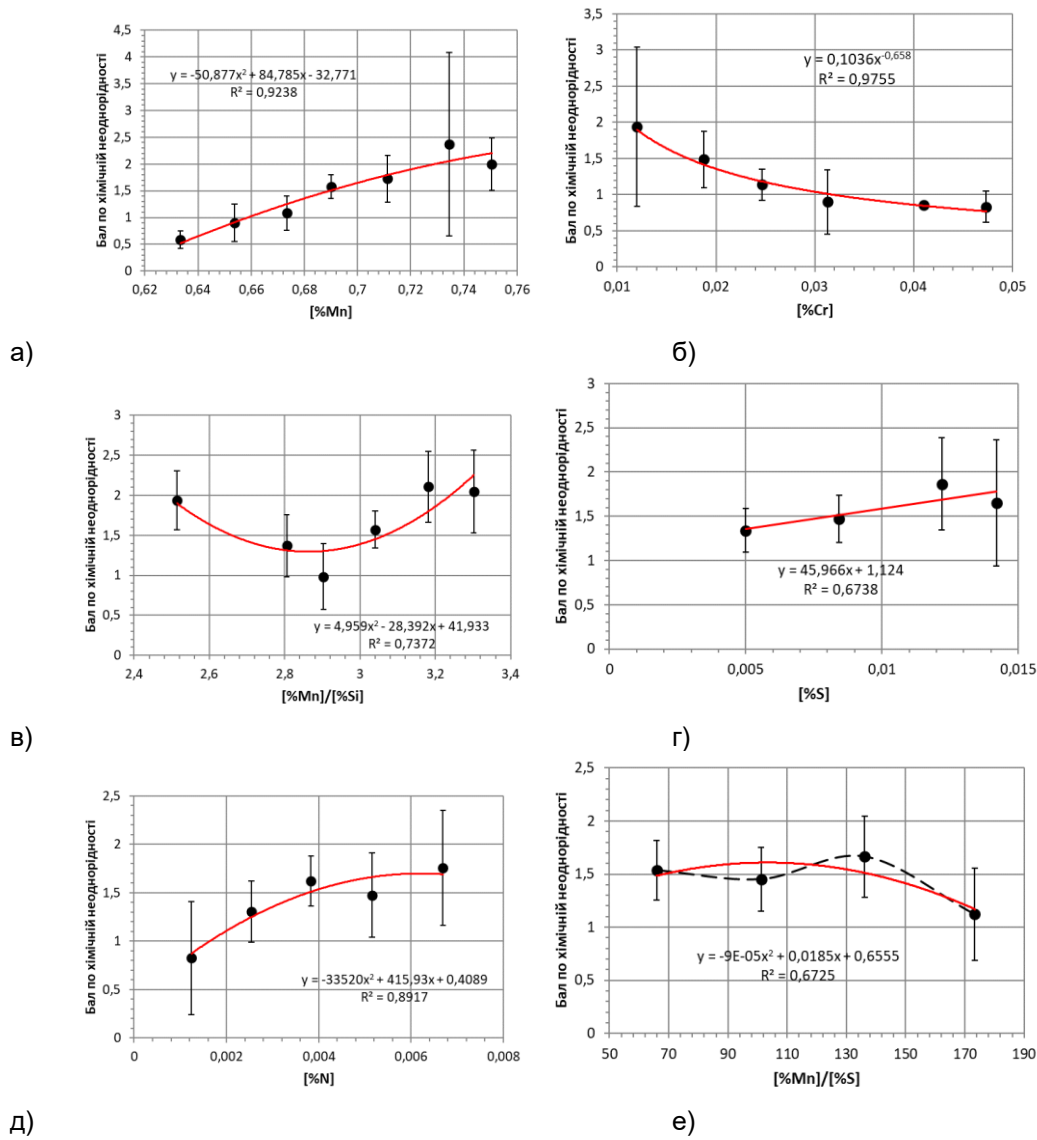


Рисунок 4 – Вплив хімічного складу на ураженість хімічною неоднорідністю

Співвідношення [Mn]/[S] за даними [1,9] має становити щонайменше 40 одиниць, що сприяє видаленню Nb зі сталі. З метою зменшення ураженості заготовок сталі марок С80D2 і С82D2 хімічною неоднорідністю ця величина збільшується до 150 одиниць, що сприяє зменшенню балу в середньому на пів одиниці.

Оскільки швидкість розливання однієї плавки на різних струмках могла відрізнятись, аналіз температурно-швидкісного режиму розливання виконували по кожному струмку, а не за середніми показниками з усієї плавки. Результати аналізу температурно-швидкісного режиму розливання представлені на рисунку 5.

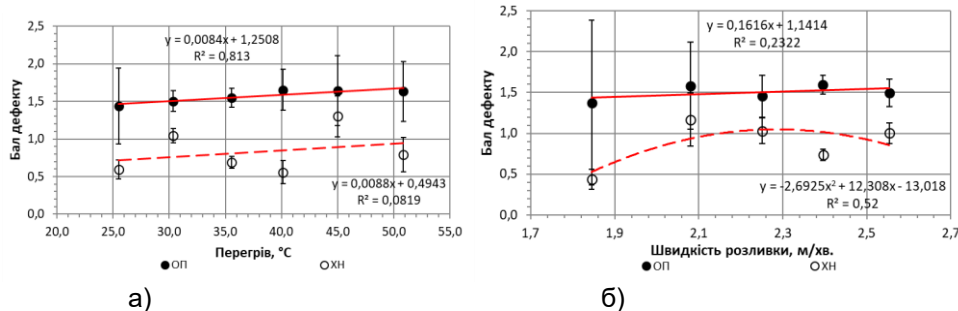


Рисунок 5 – Вплив технологічних параметрів розливання сталі на ураженість заготовок дефектом хімічна неоднорідність

Як видно з графіків вплив перегріву на розвиток обох дефектів носить практично однаковий характер і повністю відповідає відомим літературним даним. Швидкість розливання, при цьому практично не впливає на розвиток осьової пористості, у той же час її зниження дещо пригнічує розвиток хімічної неоднорідності.

Спроби спільного аналізу двох цих факторів не увінчалися успіхом. Також була здійснена спроба регресійного аналізу, у результаті якої були отримані неадекватні математичні моделі з величиною коефіцієнта апроксимації не вище 0,23 для осьової пористості й 0,46 для хімічної неоднорідності. Аналіз впливу інтенсивності охолодження на утворення дефектів оказав відсутність впливу інтенсивності охолодження майже в усіх секціях ЗВО на розвиток досліджуваних дефектів.

Висновки

За результатами проведеного статистичного аналізу було встановлено, що на розвиток дефектів осьова пористість і хімічна неоднорідність мають вплив хімічний склад сталі та її температура, а також параметри розливання сталі на МБЛЗ. Для зменшення ураженості безперервно-литих заготовок наведеними вище дефектами доцільно рекомендувати наступні заходи:

легування сталі з отриманням вмісту марганцю якомога ближче до нижнього його межі згідно зі стандартом;

вміст хрому не нижче 0,03 %, але не вище 0,1 % (відповідно до стандарту);

дотримання співвідношення в сталі вмісту марганцю і кремнію $[Mn]/[Si]$ в межах 2,8-3,0, а $[Mn]/[S]$ – щонайменше 150;

вміст у сталі азоту не більше 0,003 %, а фосфору 0,015-0,02 %;

зменшення перегріву сталі;

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Смірнов О.М. Безперервне розливання сталі [Підручник] / О.М. Смірнов, С.В. Куберський, Є.В. Штепан. – Алчевськ: ДонДТУ, 2011. – 518 с.
2. Ботников С.А. Современный атлас дефектов непрерывнолитой заготовки и причины возникновения прорывов кристаллизующейся корочки металла. – Волгоград, 2011. – 97 с.
3. Yu H. Q., Zhu M. Y. Influence of electromagnetic stirring on transport phenomena in round billet continuous casting mould and macrostructure of high carbon steel billet // *Ironmaking and Steelmaking*. – 2012. – Vol. 39, No. 8. – P. 574-584.
4. Dan-qing Jiang, Rui Wang, Qiong Zhang, Zhen-qiang Zhang, Ting-sheng Tu, Jiang Wang, Zhong-ming Ren. Effect of final electromagnetic stirring on solidification microstructure of GCr15 bearing steel in simulated continuous casting // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2019. – Vol. 27. – Issue 2, P. 141-147.
5. Chen Y.-F., Zhao L., Zuo X.-T., Tao Q.-N., Zhang H.-B., Li H.a, Wang Q.-Q., He S.-P. Investigation and minimization of slag spot surface defects in continuous casting of high carbon steel billets through statistical evaluation // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, Is. 7, P. 1-11.
6. Sychkov A.B., Zhigarev M.A., Perchatkin A.V., Berkovskii V.A., Krulik A.I. High-carbon wire rod made of high-chromium steel // *Metallurgist*. – 2006. – Vol. 50, No. 3–4. PP. 183-188.
7. Герасименко В.Г., Синегин Е.В., Молчанов Л.С., Чмырков К.Ф. Оптимізація технології розливання на МБЛЗ високовуглецевистої сталі // *Литьє. Металлургия-2020: Материалы IX Международной научно-практической конференции. Запорожье, 8-10 сентября 2020 р.* – Запорожье, 2020. – С. 202-204.
8. Баптизмаський В.І. Розливання та кристалізація сталі [Навч. посібник] / В.І. Баптизмаський, Л.С. Рудой, Є.І. Ісаєв та ін. – К.: Вища школа, 1993. – 267 с.
9. Технології підвищення якості сталі [Підручник] / О.Г. Величко, О.М. Стоянов, Б.М. Бойченко, К.Г. Нізяєв. – Дніпропетровськ: Середняк Т.К., 2016. – 196 с.

УДК 669.181.428

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.03>

Гришин О.М., Надточій А.А.

Швидкість газових потоків при комплексному відновленні рудних матеріалів

Grishin O.M., Nadtochii A.A.

Velocity of gas flows during complex recovery of ore materials

Мета. Встановити оптимальні параметри комплексного відновлення рудовуглецевого окатиша в умовах відсутності рідких фаз і визначити вплив розміру окатиша, частки вуглецю, що газифікується, і температури на глибину проникнення водню всередину окатиша. Встановити залежність положення кордону, що поділяє окатиш на зону комплексного відновлення та зону вуглецевотермії, від зазначених параметрів процесу твердофазного відновлення.

Методика. У роботі використовується розроблена методика розрахунку вхідного та вихідного газових потоків стосовно моделі рудовуглецевого окатиша, що обдувається потоком водню. При розрахунку величин газових потоків варіювали параметрами: розмір окатиша, частка вуглецю, що газифікується, і температура у встановлених межах. За розробленою методикою розрахунку концентрації водню на зовнішній поверхні окатиша виконано оцінку впливу зовнішньодифузійної ланки на величину вхідного потоку.

Наукова новизна. Вперше розраховані величини вхідного та вихідного газових потоків стосовно процесу комплексного твердофазного відновлення рудовуглецевого окатиша. Теоретично обґрунтовано та підтверджено розрахунком вплив розміру окатиша, частки газифікованого вуглецю та температури на глибину проникнення водню велич окатиша. Отримано рівняння, що описують вплив аналізованих параметрів процесу на величини газових потоків. Встановлено, що збільшення розміру окатиша звужує зону проникнення водню, зменшуючи обсяг окатиша, який відновлюється комплексно. У такому напрямі впливає підвищення частки газифікованого вуглецю, тобто інтенсифікація процесу. При постійних значеннях частки газифікації вуглецю та розміру окатиша підвищення температури сприяє розширенню меж комплексного відновлення.

Проаналізовано вплив швидкості зовнішнього газового потоку на величину вхідного потоку. Встановлено, що зростання лінійної швидкості потоку водню дещо інтенсифікує вхідний потік, проте цей ефект має загасаючий характер. На завершальній стадії процесу, коли повністю відновлено оксид в зоні комплексного відновлення, проходить процес комплексного довідновлення у зоні вуглецевотермії за рахунок потоків водню, що проникають, і вуглецю, що залишився.

Практична значимість. Отримані результати розрахунків дозволяють визначити оптимальні параметри процесу комплексного відновлення рудовуглецевого окатиша, які забезпечують найбільше проникнення водню велич окатиша.

Ключові слова: оксид, вуглецевотермічне та комплексне відновлення, вхідний та вихідний газові потоки, зовнішньодифузійний опір

Purpose. To establish the optimal parameters for the complex reduction of an ore-carbon pellet in the absence of liquid phases and to determine the effect of the pellet size, the proportion of gasified carbon and temperature on the depth of hydrogen penetration into the pellet. Determine the dependence of the position of the boundary separating the pellet into the zone of complex reduction and the zone of carbonothermia, on the indicated parameters of the process of solid-phase reduction.

Methodology. The work uses the developed method for calculating the incoming and outgoing gas flows in relation to the model of an ore-carbon pellet blown by a hydrogen flow. When calculating the values of gas flows, the following parameters were varied: the size of the pellet, the proportion of gasified carbon and temperature within the established limits. According to the developed method for calculating the hydrogen concentration on the outer surface of the pellet, an assessment was made of the influence of the external diffusion link on the input flow.

Scientific novelty. For the first time, the values of inlet and outlet gas flows were calculated in relation to the process of complex solid-phase reduction of ore-carbon pellet. The influence of the pellet size, the proportion of gasified carbon and temperature on the depth of hydrogen penetration into the pellet is theoretically substantiated and confirmed by calculation. Equations are obtained that describe the influence of the considered process parameters on the values of gas flows. It has been established that an increase in the size of the pellet narrows the zone of hydrogen penetration, reducing the volume of the pellet, which is reduced in a complex manner. An increase in the share of gasified carbon affects in the same direction, i.e. process intensification. At constant values of the share of carbon gasification and the size of the pellet, an increase in the temperature of the process contributes to the expansion of the boundaries of complex reduction.

The influence of the velocity of the external gas flow on the value of the incoming flow is analyzed. It has been established that an increase in the linear velocity of the hydrogen flow somewhat intensifies the incoming flow, but this effect is damped. At the final stage of the process, when the oxide is completely reduced in the zone of complex reduction, the process of complex additional reduction takes place in the zone of carbonothermy due to the penetrating flows of hydrogen and the remaining carbon.

Practical significance. The obtained results of calculations make it possible to determine the optimal parameters of the process of complex reduction of ore-coal pellet, which provide the greatest penetration of hydrogen into the depth of the pellet.

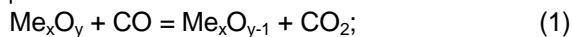
Keywords: oxide, carbon-thermal and complex reduction, incoming and outgoing gas flows, external diffusion resistance

Вступ. Численні процеси твердофазного відновлення оксидів здійснюється за участю твердого вуглецю та газів CO, H₂. Фізико-хімічна модель механізму такого процесу дуже складна та детально не розроблена. В даний час існують різні уявлення про механізм процесу, однак немає єдиної моделі, яка б задовольняла різним системам [1-3].

Поява нових методів дослідження високотемпературних процесів, а також спеціальних комп'ютерних програм дозволяє більш глибоко аналізувати як кристалохімічну ланку, так і процеси масопереносу. Істотно ускладнюють ці ланки процеси формування карбідної фази, а також рух газових потоків.

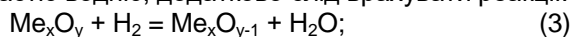
Аналіз літературних даних та постановка задачі. Співвідношення газових потоків надає значний вплив як на процеси масопереносу, так і на режим відновлення оксиду, що виражається в переході від комплексного відновлення до вуглецевотермічного і навпаки. Значною мірою це стосується процесів відновлення рудо-вугільного брикету або окатиша. У процесі відновлення можна уявити окатиш, що складається з двох сфер: внутрішнього, де протікає вуглецевотермічне відновлення і зовнішнього шару, де проходить комплексне відновлення. Положення кордону між ними визначається співвідношенням вхідних та вихідних газових потоків. Що стосується процесів твердофазного відновлення хромовмісних матеріалів найбільш ефективним є комплексне відновлення, вуглецем спільно з газами (наприклад продуктами конверсії метану $\text{CO} + 2\text{H}_2$) [4,5].

Теоретичні дослідження. В умовах температурних обмежень твердофазного відновлення важливо створити умови, що забезпечують залучення максимального обсягу рудо-вугільного окатиша в комплексне відновлення. Це дозволить вести процес ефективніше. Якщо процес комплексного відновлення оксидів, організований у потоці CO , то механізм його, подібно до вуглецевотермічного відновлення, схематично описується сукупністю реакцій:



При цьому, природно, у розвитку ланки (1) бере участь як CO , що надійшов з газовим потоком, так і CO , що утворився в ході газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$. З іншого боку, у реалізації ланки (2) бере участь уся сукупність діоксиду вуглецю, що утворився.

Якщо комплексне відновлення здійснюється за участю водню, додатково слід врахувати реакції:



і реакцію водяного газу, що перерозподіляє кисень між H_2 та CO :



Ланки (2) і (4) розвиваються зі збільшенням обсягу газів, що призводить до більш менш інтенсивного виділення їх з обсягу шихти. Разом з тим, це ускладнює проникнення газів-відновлювачів із потоку вглиб рудовуглецевої шихти. При досить інтенсивному газовиділенні замість комплексного відновлення може фактично розвиватися тільки вуглецевотермічне відновлення.

Для оцінки виникаючих співвідношень розглянемо відновлення рудовуглецевого окатиша радіусом r_0 в потоці водню. Приймемо, що усі частинки руди та твердого вуглецю мають сферичну форму та однаковий радіус R .

Газовий потік ($I_{\text{вих}}$, $\text{см}^3/\text{с}$), що виходить з окатиша, при температурі відновлення T визначається співвідношенням:

$$I_{\text{вих}} = \frac{\Delta q_C \cdot 22,4}{12 \cdot \Delta \tau \cdot 60} \cdot \frac{T}{273}, \quad (6)$$

де Δq_C – кількість вуглецю (мг), газифікованого за проміжок часу $\Delta \tau$ (хв).

Потік проникаючого в окатиш водню ($I_{\text{вх}}$, моль/с) описується рівнянням

$$I_{\text{вх}} = D_e S \frac{\Delta C}{X}, \quad (7)$$

де D_e – ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії; S – площа поверхні дифузії водню; ΔC – різниця концентрацій H_2 біля зовнішньої поверхні окатиша (її можна прийняти, що дорівнює концентрації водню в газовому потоці) та на граничній глибині проникнення H_2 в окатиш X .

Коефіцієнт D_e може бути розрахований за рівнянням

$$D_e = D \frac{\varepsilon}{q}. \quad (8)$$

Якщо прийняти склад потоку $I_{\text{вих}}$ близьким до чистого монооксиду вуглецю (що цілком справедливо при відновленні оксидів високої хімічної міцності, наприклад Cr_2O_3), то для розрахунку коефіцієнта взаємодифузії D ($\text{см}^2/\text{с}$) у системі H_2 – CO слід використовувати рівняння

$$D_{\text{H}_2-\text{CO}} = 0,597 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{P}. \quad (9)$$

Питомий об'єм міжчастинних порожнин ε легко оцінити на базі прийнятої моделі та розмірів окатиша. Виділивши в ньому куб, що складається, наприклад, із восьми кульок радіусу R_r , знайдемо їх об'єм: $8 \cdot 4/3\pi R_r^3$. Загальний обсяг куба дорівнює $(4R_r)^3$. Тому

$$\varepsilon = \frac{64R_r^3 - 8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_r^3}{64R_r^3} = 1 - \frac{1}{6}\pi = 0,476. \quad (10)$$

Коефіцієнт звивистості q можна прийняти рівним двом.

Фронт дифузії водню в окатиш, що стискається, на деяку глибину $X = r_0 - r_i$ визначається вразом

$$S = 4\pi r_0 r_i. \quad (11)$$

При цьому величина r_i на різних стадіях відновлення може бути різною. Її доцільно використовувати у частках r_0 .

Позначивши концентрацію водню в газовому потоці через $(\% \text{H}_2)_{\text{вих}}$ і прийнявши її рівною нулю на глибині окатиша $(r_0 - r_i)$, можна записати

$$\Delta C = \frac{(\% \text{H}_2)_{\text{вих}}}{100 \cdot R \cdot T} \cdot P, \text{ моль/м}^3. \quad (12)$$

Тут тиск P виражений в атмосферах (1 атм = $1,01325 \cdot 10^5$ н/м²).

Для зіставлення величин $I_{\text{вих}}$ та $I_{\text{вх}}$ обидва потоки мають бути подані в однакових розмірностях. Тому рівняння (7) перетворимо на

$$I_{\text{вх}} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{(\% \text{H}_2)_{\text{вих}}}{100RT} \cdot P \cdot \frac{22400}{10^6} \cdot \frac{T}{273}$$

або

$$I_{\text{вх}} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{22,4 \cdot (\% \text{H}_2)_{\text{вих}} \cdot P}{273 \cdot 10^5 \cdot R}, \text{ см/с}. \quad (13)$$

Якщо $I_{\text{вих}} \geq I_{\text{вх}}$, то в процесі відновлення бере участь лише $\text{C}_{\text{тв}}$. Швидкість його газифікації, при якій проникнення H_2 всередину окатиша стає неможливою ($V_r^{\text{кр}}$), визначають із співвідношення

$$V_r^{\text{кр}} = \frac{\Delta q_C}{\Delta \tau} = \frac{12 \cdot 60 \cdot 273}{22,4 \cdot T} \cdot I_{\text{вх}}$$

$$\text{або } V_r^{\text{кр}} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{12 \cdot 60 \cdot (\% \text{H}_2)_{\text{вих}}}{10^5 \cdot R \cdot T} \cdot P, \text{ мг/с/хв}. \quad (14)$$

Разом з тим зручнішим технологічним параметром, який визначає зміну режиму відновлення, є температура.

Використовуючи наведений вище алгоритм розрахунку газових потоків, оцінимо вплив деяких параметрів комплексного відновлення рудовуглецевого окатиша на швидкісні характеристики. Проаналізуємо вплив на газові потоки температури (T) та ступеня газифікації вуглецю (Δq_c) при постійному загальному тиску в системі при розмірі окатиша (r_0), а також глибини проникнення водню в окатиш. Вибрані параметри є керованими, що дозволяє впливати на швидкісні закономірності газових потоків та в цілому на процес.

У розрахунку використано фізико-хімічні характеристики деяких реагуючих фаз, взяті з довідкових джерел.

Результати та їх обговорення. Процес комплексного відновлення рудовуглецевого окатиша радіусом $r_0 = 0,7$ см здійснюється в потоці H_2 при $1273K$ і $P = 1$. Припустимо, водень проникає вглиб зразка на $0,5$ см, тобто $r_i = 0,2$ см, і кількість вуглецю, що газифікується $\Delta q_c = 35$ мг/хв.

Газовий потік, що виходить з глибин зразка:

$$I_{\text{вих}} = \frac{35 \cdot 22,4}{12 \cdot 60} \cdot \frac{1273}{273} = 5,08 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \text{ або } I_{\text{вих}} = 304,8 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$$

Коефіцієнт взаємодифузії у суміші $H_2 - CO$ відповідно до рівняння (9)

$$D_{H_2-CO} = 0,597 \left(\frac{1273}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{1} = 8,806 \text{ см}^2/\text{с}$$

Ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії

$$D_e = 8,806 \frac{0,476}{2} = 2,096 \text{ см}^2/\text{с}$$

Відповідно до рівняння (12) різниця концентрацій водню:

$$\Delta C = \frac{100 \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 9,574 \cdot 10^{-6} \text{ моль } H_2/\text{см}^3$$

З урахуванням вихідних та розрахункових даних потік водню, що проникає в окатиш, можна знайти з співвідношення (13):

$$I_{\text{вх}} = 2,096 \frac{4\pi \cdot 0,7 \cdot 0,2}{0,7 - 0,2} \cdot \frac{100 \cdot 1,01325}{1273 \cdot 10^3 \cdot 8,314} = 7,06 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

У перерахунку на см^3 це дає

$$I_{\text{вх}} = 7,06 \cdot 10^{-5} \cdot 22400 \cdot \frac{1273}{273} = 7,37 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \text{ або}$$

$$I_{\text{вх}} = 442,2 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$$

Зі зіставлення $I_{\text{вх}}$ і $I_{\text{вих}}$ випливає, що перша величина значно перевищує другу. Отже, у відновленні оксиду одночасно беруть участь H_2 і $C_{\text{тв}}$. Швидкість газифікації вуглецю, за якої комплексне відновлення переходить у вуглецевотермічне, знайдемо із співвідношення

$$V_r^{\text{кр}} = \frac{I_{\text{вх}}}{22,4} \cdot 12 \cdot \frac{273}{T} = 0,84 \frac{\text{мгС}}{\text{с}} \text{ або } V_r^{\text{кр}} = 50,8 \frac{\text{мгС}}{\text{хв}}$$

Ця величина істотно перевищує Δq_c , прийняту у цьому розрахунку. З підвищенням температури та r_i збільшується $V_r^{\text{кр}}$, з підвищенням r_0 зменшується $V_r^{\text{кр}}$.

У цьому розрахунку не враховується те що, що Δq_c є функцією часу, температури, складу рівноважної газової фази. Отримані розрахункові дані дозволяють визначити умови, що забезпечують

режим комплексного відновлення оксиду металу більшої частини об'єму окатиша.

В основу виконаних розрахунків покладено фізичну модель: рудовугільний окатиш обдувається потоком водню. Глибина проникнення водню в окатиш ($I_{\text{вх}}$) залежить від пористості останнього, і навіть від концентрації H_2 на поверхні окатиша, величина якої визначається зовнішніми дифузійними особливостями, молекулярною дифузиею через умовну наведену плівку. Швидкісні закономірності зовнішньодифузійної ланки процесу твердофазного відновлення можна подати у формі першого закону Фіка:

$$v_1 = D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\delta}, \quad (15)$$

де D – коефіцієнт вільної дифузії газу; S – площа поверхні транспорту газу; ΔC – різниця концентрацій, що зумовлює його перенесення.

Аналіз впливу температури (T) та тиску (P) на швидкість зовнішньодифузійного газообміну може бути виконаний на основі законів вільної дифузії [6-14]. Інтенсивність зовнішньодифузійного перенесення дещо зростає з підвищенням температури – пропорційно $T^{0,7-1}$, і залежить від тиску газової фази. Цим, однак, не враховується залежність від T та P критерію Шервуда. Останній, у разі обтікання газом сферичного тіла, може бути описаний виразом [7,8,15]:

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}. \quad (16)$$

Для критеріїв Рейнольдса (Re) та Шмідта (Sc) існують співвідношення:

$$Re = \frac{U \cdot \rho \cdot d}{\eta} = \frac{U_m \cdot d}{\eta}, \quad (17)$$

$$Sc = \frac{\eta}{D \cdot \rho}, \quad (18)$$

де U – лінійна швидкість газового потоку; η – динамічна в'язкість газу; ρ – щільність газу; $U_m = U \cdot \rho$ – масова швидкість газу.

З кінетичної теорії газів випливає, що η пропорційна $T^{1/2}$ і не залежить від тиску [13,16]. Щільність газу обернено пропорційна його температурі і прямо пропорційна P . Враховуючи це неважко показати, що критерій Шервуда не залежить від тиску і слабо зменшується з підйомом температури. Остання помітно впливає на Sh лише при досить високих швидкостях газового потоку. Коли другий доданок у рівнянні (16) набагато більше двох, критерій Шервуда змінюється пропорційно $T^{(0,3-0,4)}$. Тому зазначена раніше незалежність v_1 від тиску газів зберігає свою справедливість, а прискорююча дія підвищення температури стає меншою: у межі воно пропорційно $T^{0,4-0,6}$.

З рівнянь (15) і (16) випливає, що v_1 знижується зі збільшенням розмірів рудного тіла. Ступінь цього впливу зменшується від d^1 до $d^{1/2}$ зі зростанням U .

Зіставлення показує, що зовнішня масопередача при відновленні оксидів металів воднем здійснюється швидше, ніж у потоці CO (за інших рівних

умов). Дійсно, критерій Шервуда для монооксиду вуглецю перевищує Sh для водню за рахунок відмінності значення Re . Однак $D_{H_2/H_2O} > D_{CO/CO_2}$ у 4-5 разів [7,9,11], що забезпечує в кінцевому рахунку переваги H_2 перед CO .

Ефективним важелем зниження зовнішньодифузійного опору є підвищення швидкості газового потоку. Як видно з рівнянь (16) та (17), критерій Шервуда зростає одночасно з U . Відповідно, повинна збільшуватися і u_1 . Однак це збільшення не безмежне. При досягненні деякої критичної швидкості газу u_1 стабілізується, так як товщина «незмивної» плівки δ зводиться до мінімуму - у поверхні оксиду залишається тонкий шар газу, що утримується адсорбційними силами [17]. Залишковий опір може бути пов'язаний з шорсткістю поверхні рудного тіла, наявністю порожнин та інші [18].

Зовнішньодифузійний газообмін може відігравати істотну роль у кінетичних закономірностях відновлення у початковому періоді його, до утворення шару твердих продуктів значної товщини. Надалі вирішальний внесок на величини вхідного та вихідного газових потоків впливає внутрішньодифузійне перенесення, а також перетворення, що відбуваються в процесі відновлення. Значно ускладнює аналіз характеристик процесу з використанням газової фази складного складу, наприклад продуктів парової конверсії метану. В даній роботі ці фактори не аналізувались.

Найважливішою ланкою процесу вуглецевотермічного та комплексного відновлення оксиду є газифікація вуглецю, швидкість якого залежить від багатьох факторів, які умовно можна поділити на дві групи:

- 1) що впливають тільки на ланку газифікації;
- 2) що впливають на обидві ланки процесу.

Впливати на швидкість газифікації вуглецю можливо через використання активнішого вуглецевого відновника, вибором оптимального фракційного складу його, хіміко-каталітичним впливом на вуглецевий відновник, фізичними властивостями (пористість, величина активної поверхні) та ін. Облік усіх факторів реалізується через рівняння швид-

кості газифікації, що структурно входить до алгоритму розрахунку, наведеного вище, та визначення на кожному етапі відновлення величину Δq_c .

До другої групи факторів можна віднести: хіміко-каталітичний вплив одночасно на всю систему, температуру, співвідношення розмірів частинок руди та вугілля та ін. Однак, і тут слід враховувати, можливо різний за величиною вплив окремих факторів.

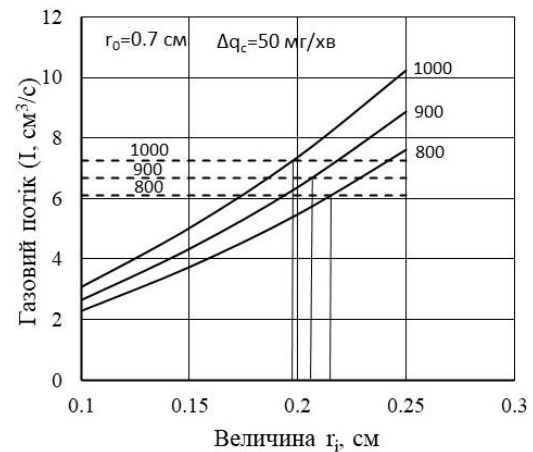
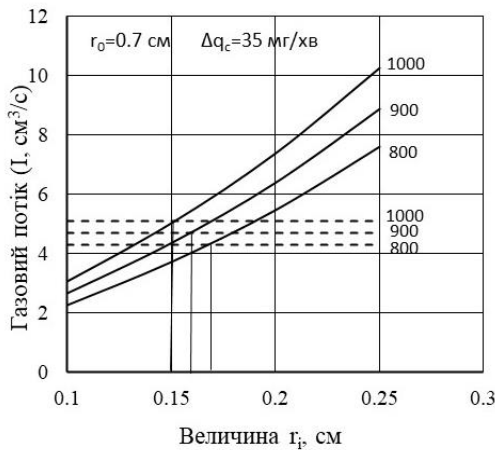
На рисунках 1,2 представлені результати виконаних розрахунків величин газових потоків. Отримано рівняння регресії для вхідного та вихідного газових потоків та рівняння швидкості газифікації вуглецю, при якій комплексне відновлення перетворюється на вуглецевотермічне, тобто

$$I_{\text{ВИХ.}} = -5.476 + 0,004 \cdot T + 0,1565 \cdot \Delta q_c \quad (19)$$

$$I_{\text{ВХ.}} = -6,222 + 0,0117 \cdot T - 0,003 \cdot \Delta q_c \quad (20)$$

$$V_{\Gamma}^{\text{KP}} = -39,67 - 48,7 \cdot r_0 + 416 \cdot r_i + 0,034 \cdot T \quad (21)$$

За результатами виконаних розрахунків можна визначити положення кордону, що поділяє обсяг окатиша на дві частини: внутрішню, де відбувається суто вуглецевотермічне відновлення, та зовнішню – комплексне відновлення. Положення межі визначається значеннями вибраних параметрів Δq_c , температури, розміру окатиша і глибиною проникнення водню в нього, які також визначають величини вхідного і вихідного потоків. Отже, розширення зони комплексного відновлення рудовугільного окатиша досягається за рахунок зменшення розмірів окатиша, зменшення частки газифікованого вуглецю і через збільшення проникнення водню вглиб окатиша. Останнє може зростати при оптимізації параметрів, що впливають на зовнішньодифузійну ланку, а також при зростанні температури процесу. Поширення комплексного відновлення на більший обсяг окатиша значно інтенсифікує процес за допомогою більшого залучення до процесу водню, що створює умови для зменшення C/O та загалом до зниження вуглецю в губчастій лігатурі.



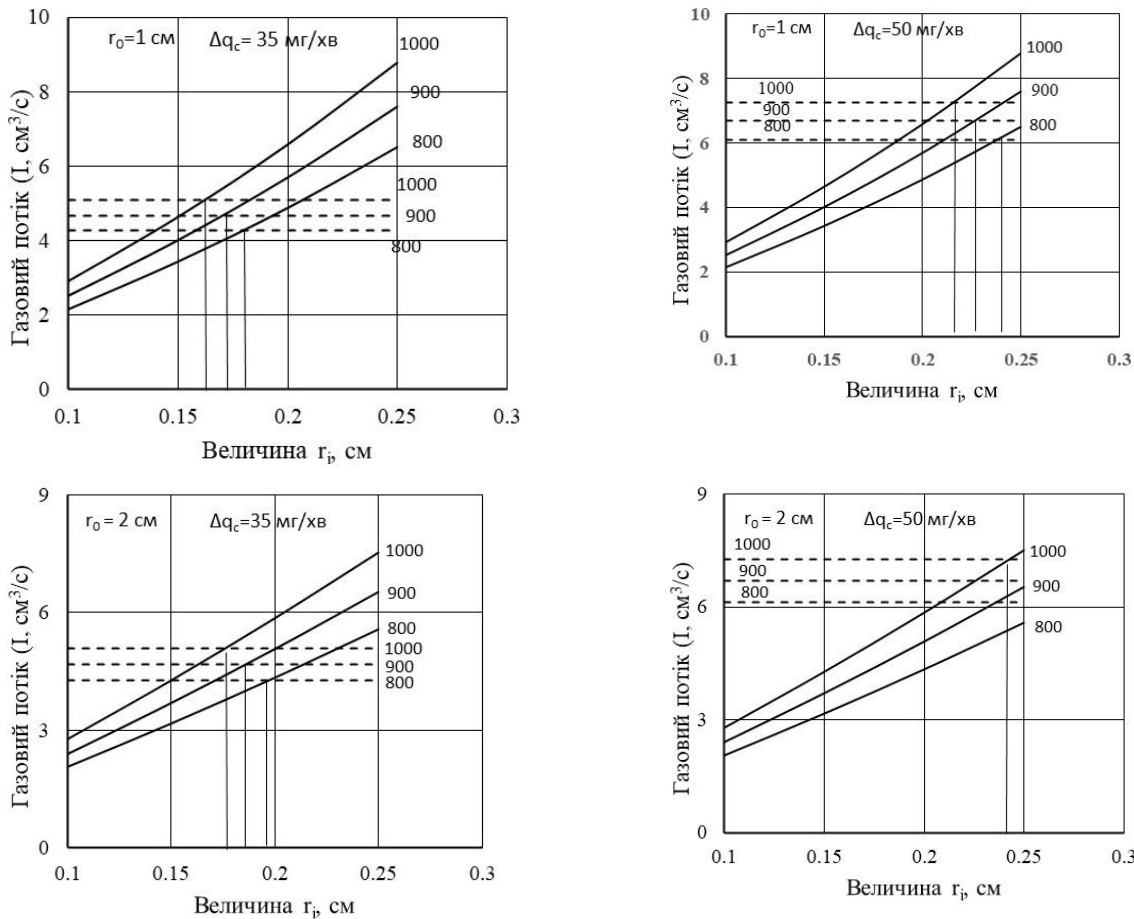


Рис.1. Залежність газових потоків від глибини проникнення водою: суцільна лінія – вхідний потік; пунктирна – вихідний; цифри у кривих – температура, °С; r_0 - радіус окатиша, см

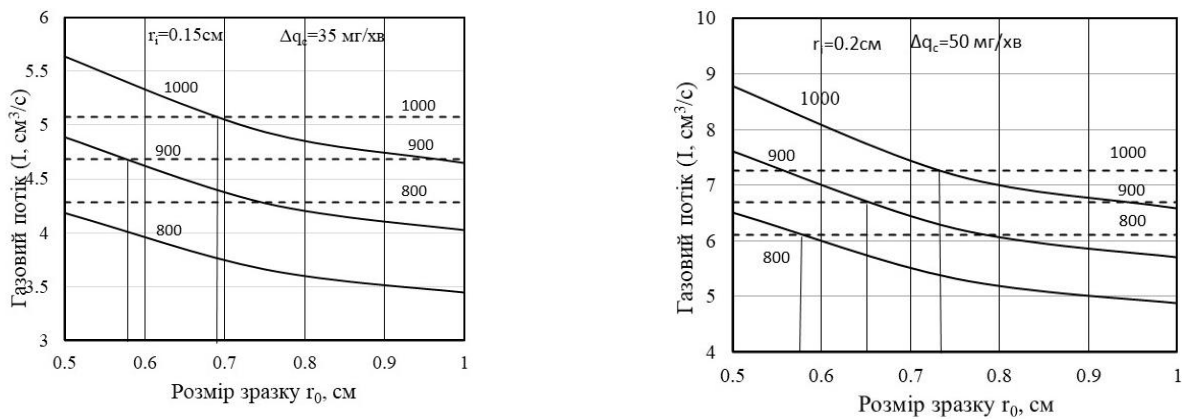


Рис.2. Залежність газових потоків від розміру окатиша: суцільна лінія – вхідний потік; пунктирна – вихідний; цифри у кривих – температура, °С; r_i - глибина проникнення водою, см

Висновки. Представлена методика розрахунку величин газових потоків дає можливість оптимізувати параметри процесу твердофазного відновлення рудовугільних окатишів (брикетів) з метою впливу на ефективність процесу. Отримані рівняння регресії, що зв'язують величини вхідного та вихідного газових потоків з основними фізико-хімічними характеристиками системи. Показано можливість розрахунковим шляхом встановити параметри, які визначають межу переходу ком-

плексного у вуглецевотермічне відновлення в обсязі окатиша. В умовах твердофазного відновлення неможливо забезпечити комплексне відновлення по всьому об'єму окатиша. Для зменшення області суто вуглецевотермії необхідно зниження частки вуглецю, що газифікується, і зменшення розміру окатиша. Проаналізований вплив зовнішньодифузійної ланки процесу твердофазного відновлення оксидів металів на величину вхідного потоку.

Бібліографічний опис

1. Гришин О.М. Фізико-хімічні основи отримання Fe-Cr губчастих лігатур: Монографія. Дніпро: Жу-рфонд, 2022. - 416 с. ISBN 978-966-934-342-0
2. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2004. 346 с.
3. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномagne-титовых руд / А.В. Рошин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // Вестник Южно-Уральского государствен-ного университета. Серия: Metallurgiya. 2006. №10. С. 49-55. <http://dspace.susu.ac.ru/handle/0001.74/183>
4. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987. №8. С. 1-4.
5. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствие расплавов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1999. №4. С. 43-45.
6. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgizdat, 1956. 515 с.
7. Богданди Л., Энгель Г-Ю. Восстановление железных руд. :Пер. с нем. М.: Metallurgiya, 1971. 519 с.
8. Ростовцев С.Т. Физическое и математическое моделирование восстановительных процессов. *Интенсификация восстановительных процессов. Диффузионно-химические аспекты*. М.: Наука, 1980. С. 6-26.
9. Попель С.И., Сотников А.И., Бараненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgiya. 1986. 463 с.
10. Теорія металургійних процесів / В.Б. Охотський, О.Л. Костьолов, В.К. Симонов та ін. К.: ІЗМН, 1997. 512 с.
11. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Metallurgiya, 1976. 544 с.
12. Sun Zhao Ming. Рассмотрение проблем изучения кинетики металлургических реакций. *Rare Metals and Cem. Carbides*. 2001. №3. С. 27-31. Анотация в РЖ Metallurgiya. №9. 2002.
13. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
14. Дубровский И.М., Егоров Б.В., Рябошапка К.П. Справочник по физике. К.: Наукова Думка, 1986. 558 с.
15. Warner N.A. Kinetics of hematite reduction and effect of gas diffusion. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1964. V.230. №1. P. 163-176.
16. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1968. 939с.
17. Warner N.A. Kinetics of gaseous reduction of hematite. *Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgi*. 1964. №210. P. 31-57.
18. Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н. Физико-химические основы процессов восста-новления оксидов. М.: Наука, 1978. 136 с.

References

1. Gry'shy'n O.M. Fyzy'ko-ximichni osnovy` otry`mannya Fe-Cr gubchasty`x ligatur: Monografiya. Dnipro: Zhurfond, 2022. - 416 s. ISBN 978-966-934-342-0
2. Teoreticheskie osnovy processov proizvodstva uglerodistogo ferrohroma iz ural'skih rud / V.P. Chernobrovin, I.Yu. Pashkeev, G.G. Mihajlov i dr. Chelyabinsk: Izdatel'skij centr YUUrGU, 2004. 346 s.
3. Selektivnoe vosstanovlenie i pirometallurgicheskoe razdelenie metallov titanomagnetitovyh rud / A.V. Roshchin, V.P. Gribanov, A.V. Asanov // *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Metallurgiya. 2006. №10. S. 49-55. <http://dspace.susu.ac.ru/handle/0001.74/183>
4. Kinetika kombinirovannogo vosstanovleniya oksidnyh sistem Fe-Cr i Fe-Cr-Ni / A.A. Popov, P.N. Ostriks, A.N. Popov i dr. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1987. №8. S. 1-4.
5. Zolotareva V.V., Simonov V.K., Vlasenko V.N. Kinetika i mekhanizm vosstanovleniya hroma iz oksidnyh faz v otsutstvie rasplavov. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 1999. №4. S. 43-45.
6. Rostovcev S.T. Teoriya metallurgicheskikh processov. M.: Metallurgizdat, 1956. 515 s.
7. Bogdandi L., Engel' G-YU. Vosstanovlenie zheleznyh rud. :Per. s nem. M.: Metallurgiya, 1971. 519 s.
8. Rostovcev S.T. Fizicheskoe i matematicheskoe modelirovanie vosstanovitel'nyh processov. *Intensif - kaciya vosstanovitel'nyh processov. Diffuzionno-himicheskie aspekty*. M.: Nauka, 1980. S. 6-26.
9. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Baranenkova V.N. Teoriya metallurgicheskikh processov. M.: Metallurgiya. 1986. 463 s.
10. Teoriya metalurgijny`x procesiv / V.B. Oxots`ky`j, O.L. Kost`olov, V.K. Sy`monov ta in. K.: IZMN, 1997. 512 s.

11. Zhuhovickij A.A., SHvarcman L.A. Fizicheskaya himiya. M.: Metallurgiya, 1976. 544 s.
12. Sun Zhao Ming. Rassmotrenie problem izucheniya kinetiki metallurgicheskikh reakcij. *Rare Metals and Cem. Carbides*. 2001. №3. S. 27-31. Anotaciya v RZH Metallurgiya. №9. 2002.
13. Rid R., Prausnic Dzh., Shervud T. Svoystva gazov i zhidkостей : Per. s angl. L.: Himiya, 1982. 592 s.
14. Dubrovskij I.M., Egorov B.V., Ryaboshapka K.P. Spravochnik po fizike. K.: Naukova Dumka, 1986. 558 s.
15. Warner N.A. Kinetics of hematite reduction and effect of gas diffusion. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1964. V.230. №1. P. 163-176.
16. Yavorskij B.M., Detlaf A.A. Spravochnik po fizike. M.: Nauka, 1968. 939s.
17. Warner N.A. Kinetics of gaseous reduction of hematite. *Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgi*. 1964. №210. P. 31-57.
18. Kulikov I.S., Rostovcev S.T., Grigor'ev E.N. Fiziko-himicheskie osnovy processov vosstanovleniya oksidov. M.: Nauka, 1978. 136 s.

Рубан В.О., Стоянов О.М.

Аналітичні дослідження технології рафінування і легування металу на установці «ківш-піч»

Ruban V., Stoyanov O.

Analytical studies of metal refining and alloying technology on the "bucket-furnace" installation

Актуальність: Обробка металу на установці «ківш-піч» (УКП) є одним з найважливіших етапів позапічної обробки сталі, ключовими операціями якої є десульфурізація, легування, видалення і модифікування неметалевих включень, які пов'язані з затратами теплоти, що компенсується шляхом використання енергії електричної дуги і забезпечує задану температуру перед розливанням. Розвиток технологій позапічної обробки сталі на установці «ківш-піч» обумовлений необхідністю підвищення якості та конкурентоспроможності металургійної продукції шляхом зниження її матеріало- і енергоємності. Позапічна обробка сталі на УКП дозволяє регулювати хімічний склад розплаву в вузькому діапазоні (мікролегування), підтримувати задану температуру сталі певного сортаменту перед розливанням на машинах безперервного лиття заготівки (МБЛЗ), що в свою чергу впливає на формування структури та властивостей кінцевого продукту. Аналітичні дослідження роботи установки «ківш-піч» спрямовані на оптимізацію процесу позапічної обробки сталі, зменшенні витрат енергії та матеріалів, підвищенні продуктивності та якості кінцевої продукції. Таким чином актуальність досліджень ковшової обробки металу, можуть сприяти розвитку нових технологій та матеріалів, що забезпечать більш ефективну виробничу діяльність.

Мета роботи: Аналітичний огляд науково-технічної літератури, вітчизняних та закордонних патентів, присвячених розвитку технологій позапічної обробки сталі на установці «ківш-піч».

Наукова новизна: Встановлені основні вектори розвитку технологій і обладнання позапічної обробки сталі на установці «ківш-піч», які стосуються використання графітованих порожнистих електродів. Визначено позитивний вплив використання порожнистих електродів, на роботу установки «ківш-піч» за рахунок стабільного існування розряду електричної дуги, унеможливлення процесу розриву шару шлаку та покращення умов передачі теплоти безпосередньо металевому розплаву.

Наукові та практичні результати: виходячи з огляду технологій обробки сталі на установці «ківш-піч» використання графітованих порожнистих електродів в подальшому дасть змогу визначити раціональні витрати газу, що подається каналом електрода, провести дослідження його впливу на параметри лунки піделектродної зони та теплові режими роботи агрегату.

Ключові слова: установка «ківш-піч», графітований порожнистий електрод, рафінування, легування, модифікування, електрична дуга.

Metal processing at the "bucket-furnace" installation (UCP) is one of the most important stages of out-of-furnace processing of steel, the key operations of which are desulfurization, alloying, removal and modification of non-metallic inclusions, which are associated with heat consumption, which is compensated by the use of energy of an electric arc and provides a set temperature before pouring. The development of non-furnace steel processing technologies at the "bucket-furnace" installation is due to the need to improve the quality and competitiveness of metallurgical products by reducing their material and energy intensity. After-bake processing of steel at UCP allows to regulate the chemical composition of the melt in a narrow range (microalloying), to maintain a given temperature of steel of a certain assortment before pouring on continuous billet casting machines (CBM), which in turn affects the formation of the structure and properties of the final product. Analytical studies of the operation of the "bucket-furnace" installation are aimed at optimizing the process of out-of-furnace processing of steel, reducing energy and material losses, increasing productivity and quality of final products. Thus, the relevance of research into metal ladle processing can contribute to the development of new technologies and materials that will ensure more efficient production activities.

The purpose of the work: Analytical review of scientific and technical literature, domestic and foreign patents, dedicated to the development of technologies for out-of-furnace processing of steel at the "bucket-furnace" installation.

Scientific novelty: The main vectors of the development of technologies and equipment for non-furnace processing of steel at the "bucket-furnace" installation, which relate to the use of graphitized hollow electrodes, have been established. The positive impact of the use of hollow electrodes on the operation of the "bucket-furnace" installation due to the stable existence of the electric arc discharge, the impossibility of the process of breaking the slag layer and the improvement of the conditions of heat transfer directly to the metal melt was determined.

Scientific and practical results: based on the review of steel processing technologies at the "bucket-furnace" installation, the use of graphitized hollow electrodes will in the future make it possible to determine the rational consumption of gas supplied through the electrode channel, to conduct a study of its influence on the parameters of the sub-electrode zone hole and the thermal modes of the unit.

Key words: ladle-furnace installation, graphitized hollow electrode, refining, alloying, modification, electric arc.

Вступ

У сучасному металургійному виробництві технології позапічної обробки сталі створює унікальні можливості щодо суміщення окремих елементів технологічної схеми «кисневий конвертер – МБЛЗ» в єдиний енерго- та ресурсозберігаючий комплекс.

При організації енергоефективного циклу виробництва сталі важливим завданням є поєднання процесу виплавки сталі з практично безперервним

процесом її розливання на МБЛЗ при мінімізації витрат ентальпії в металі через теплові втрати при транспортуванні та обробці на установці «ківш-піч».

Використання новітніх матеріалів та технологій є одним із можливих напрямків розвитку виробництва сталі, що сприяють зменшенню витрат на енергопостачання та підвищенню продуктивності обладнання. Дослідження в області автоматизації та інтелектуалізації агрегатів позапічної обробки

сталі також можуть покращити процес та зменшити кількість відхилень у якості кінцевої продукції [1].

Роль шлакового покриву під час обробці сталі на установці «ківш-піч»

Швидкість формування рідкого рафінуючого шлаку із твердих шлакоутворюючих матеріалів є важливою характеристикою роботи установки «ківш-піч». Швидке формування гомогенного (рідкорухливого) шлаку заданого складу, при рівнозначній тривалості його контакту з сталю, забезпечує кращі кінетичні умови для процесу десульфурзації металу [2]. Дані авторів [3] свідчать про те, що синтетичні шлаки досить довго зберігають рідкорухливий стан, який дозволяє ефективно використовувати їх для рафінування металу при позапичній обробці сталі.

У роботі [4] наведено результати досліджень щодо визначення швидкості формування рафінувального шлаку в 120-тонному ковші з сталю, яку розкисляли феросиліцієм. Кількість шлаку в ковші визначали за фактичною вагою присадок в ківш, а кількість пічного шлаку, що потрапив до агрегату, розраховували по зміні хімічного складу ковшового шлаку при постановці на «ківш-піч» і після присадок шлакоутворюючих та розкислювачів. Показано, що на десульфуруючу здатність шлаку впливає не лише його хімічний склад, а й кількість шлаку (кратність), що забезпечується кількістю присадок шлакоутворюючих. А з іншого боку, в роботі [2] показано, що при розчиненні шлакоутворюючих матеріалів на основі вапна витрачається досить велика кількість теплоти, що негативно впливає на техніко-економічні показники роботи установки «ківш-піч» при невиправданій збільшенні кількості шлаку (кратності). На практиці кратність шлаку зазвичай повинна становити 2,0 – 3,5%.

За літературними даними [2, 5], при рафінуванні сталі рідкими синтетичними шлаками для глибокої десульфурзації рекомендована його кількість в ковші 3 – 5 % від маси металу, тобто кратність шлаку повинна бути не менше 3. Така обробка дозволяє отримати ступінь десульфурзації сталі в досить широкому діапазоні 30 – 70 % на етапі випуску плавки з конвертера в сталерозливний ківш. Також при роботі установки «ківш-піч», під час нагрівання електричною дугою, для забезпечення стійкого горіння дуги та зменшення тепловтрат, що відходять в атмосферу печі, слід забезпечувати товщину шару шлаку не менше довжини дуги.

В роботах [6, 7] зазначено, що при довжині електричної дуги 160 мм максимальна товщина шару шлаку має бути не більше 195 мм. У разі якщо проводиться короткочасне нагрівання металу і відсутня необхідність проведення десульфурзації металу, товщина шлаку повинна бути близько 1,5 довжини дуги. Якщо товщина шлакового покриву більше 1,6-1,8 довжини дуги, частина струму, що проходить через електроди, замикає їх через

шлак, замість того, щоб проходити через електричні дуги і рідкий метал. При цьому шлак різко перегрівається.

Авторами роботи [6] визначено необхідну масу флюсу для різних умов фактичного формування шлаку в період обробки металу на УКП. Вивчено хімічний склад шлаку в період обробки металу на УКП та вплив окремих його компонентів на стійкість шлакового поясу ковша. Встановлено, що вміст MgO у шлаку на плавках поточного виробництва не опускається нижче 8,0 %. Такий вміст є достатнім, щоб не допустити додаткового зносу футерування ковша, і дозволяє відмовитися від використання магнієвого порошку при наведенні шлаку, що рафінує.

Товщина шлакового шару впливає на поглинання металом вуглецю з електродів. При тонкому шарі шлаку металом поглинається близько 2,0-2,5 ppm/хв вуглецю, а при збільшенні шару шлаку більше 1,6 – 1,8 довжини дуги електричний струм частково починає проходити через шлак, через що його температура може досягти 1800–1900 °С а швидкість нагріву металу різко знижується [5].

Авторами роботи [2] показано, що основні шлаки мають значну електропровідність, причому CaO збільшує електропровідність, а SiO₂ і Al₂O₃ її зменшують. Зі збільшенням товщини шлакового шару частина електричного струму замикає електроди через шлак замість того, щоб проходити через електричні дуги та рідкий метал. У цьому випадку шлак починає швидко перегріватися і при певній товщині шару його температура може досягати 1800-1900 °С, при цьому швидкість нагрівання сталі різко зменшується, незважаючи на безперервне підведення електроенергії, а передача теплоти до металу здійснюється тільки за рахунок перемішування зі шлаком.

За даними роботи авторів [6, 7], рекомендується, при тонкому шарі шлаку, працювати на знижених ступенях нагріву металу, це дещо зменшує витрати електроенергії і певною мірою покращує техніко-економічні показники процесу. Також автори рекомендують для економічної роботи агрегату, товщину шлакового шару на 20–25% більше довжини дуги.

Теплова робота установки «ківш-піч»

Порядок та час проведення операцій визначають витрати енергетичних та матеріальних ресурсів, тому схеми організації технологічних процесів на установці «ківш-піч» безперервно вдосконалюються.

Компенсація теплових втрат на установці «ківш-піч» металу здійснюється за рахунок його підігріву розрядом електричної дуги змінного або постійного струму.

На розвитку концепції побудови установок «ківш-піч» фокусують зусилля провідні європейські виробники металургійного обладнання: «SMS», «Demag», «VAI-Fukhs» (Німеччина), «Danieli» (Італія). Всі ці підприємства свої перші агрегати «ківш-

під» збудували на початку чи середині 80-х років минулого століття.

Як показує практика роботи низки металургійних підприємств, загальне зниження температури в ході позапічної обробки сталі масового сортаменту становить 50–60 °С і більше, при виробництві спеціальних марок сталі з технологією одноразового або подвійного вакуумування від 150 °С до 250–300 °С, відповідно [8].

Протягом останніх двох десятиліть УКП безперервно вдосконалювалися як у технологічному, так і в конструкційному плані. Це дозволило досягти дуже високих показників які стосуються якості сталі, та енерго- і ресурсозбереження при її позапічній обробці і розливанню. Більше того, на практиці переконливо доведено високу конкурентоспроможність УКП практично для всього діапазону місткості сталерозливних ковшів які використовуються на сучасних металургійних підприємствах.

За даними робіт [8 – 10] швидкість нагріву при позапічній обробці металу на установках «ківш-під» складає 2–5 °С/хв і залежить від ряду технологічних параметрів: акумуляція теплоти і окислення електродів; кількість і швидкість введення шлакоутворюючих матеріалів; витрат та режиму продувки аргоном; акумуляція теплоти кладки; товщини шару шлакового покриву; середньої температура розплаву; стану продувних блоків.

Установка «ківш-під» – великий споживач електричної енергії. Тому підвищення ефективності використання УКП наразі є актуальними у світі проблем із виробництвом та розподілом електроенергії. Для підвищення ефективності використання електроенергії необхідно розглянути розподіл та перетворення енергії в агрегаті. В роботі [11] показано основні статті енергетичного балансу установки «ківш-під» представлені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Енергетичний баланс установки «ківш-під».

Стаття балансу	Ємність ковша 160 т.	
	ГДж	%
Активна електроенергія	22,95	100
Витрати енергії в короткій мережі	2,52	11
Втрати енергії з поверхні розплаву та шлаку	5,01	21,8
Втрати енергії через футерування ковша	2,55	11
Нагрівання розплаву, реакції хімічних добавок	4,15	18
Енергія на нагрів металу та шлаку	8,72	38

У той же час у роботі [2], крім вищевказаних, наводяться додаткові статті теплових втрат на УКП (наприклад, з газами, що відходять, і охолоджувальною водою), величина яких коливається в межах від 4 до 29 %. Значення теплового ККД установок «ківш-під» за цими даними перебуває у межах 43– 47 % і перевищує середню величину цього параметра [12].

Електрична енергія, що підводиться до установки «ківш-під», перетворюється на теплову, яка частково втрачається у короткій мережі та електродах. Крім того, відбуваються суттєві теплові втрати з газами, що відходять, охолоджуючою водою, а також із поверхні ковша [8].

Авторами робіт [13, 14] проведені дослідження, які направлені на розрахунок теплового балансу агрегатів позапічної обробки металу. Зазначено, що швидкість нагріву розплаву при товщині шлаку в ковші 150–200 мм на 16-му ступені напруги трансформатора складає 4 °С/хв, а на 12-му – близько 3 °С/хв. Проведені дослідження показали, що така швидкість нагрівання спостерігається далеко не завжди і пов'язана зі зміною інтенсивності теплообміну в системі дуга-шлак-метал. Спостерігаються відхилення швидкості нагрівання близько $\pm 30\%$, викликані різними причинами і, у тому числі, погіршенням умов горіння дуг при недостатній товщині шлаку, а також відхиленнями в роботі системи управління дуговою установкою.

За даними роботи [6], підтверджено, що ступінь засвоєння електроенергії залежить від умов теп-

лообміну між електричною дугою та металом, які залежать, у свою чергу, від форми, розміру та характеру роботи дуги. Дані параметри визначаються параметрами роботи електродугового пристрою (ЕДП) агрегату. При роботі ЕДП між графітованими електродами та металом утворюється стовп дуги, що складається із суміші нейтральних газових частинок, електронів, іонів та атомів, пари матеріалу електродів та металу.

При роботі електрода розряд електричної дуги постійно переміщується по всій площині торця електроду, при цьому напрямок та місце контакту з поверхнею ванни рідкого металу теж постійно змінюється. Причому такі коливання дуги та місця її контакту поверхнями не можливо попередити заздалегідь. Таким чином, постійне переміщення дуги з одного місця на інше змінює характер горіння дуги, впливає на стійкість її горіння та теплообмін із розплавом сталі. Співвідношення довжини дуги та товщини шару покривного шлаку на поверхні металу має значний вплив на ефективність роботи ЕДП та стійкість горіння дуги, так як при цьому змінюються умови теплообміну дуги з навколишнім середовищем [6].

На думку авторів роботи [15], визначення оптимальної кількості шлаку проводиться дослідним шляхом і підбирається для кожної марки сталі, при висоті шару шлаку на 25–30% більше довжини дуги, оскільки теплові втрати з поверхні дуги, яка виступає за межі шару шлаку, є більшими, ніж з поверхні дуги, яка повністю занурена в шлак.

В роботах авторів [16, 17], визначено приріст температури при нагріванні на різних ступенях, що дозволило оцінити коефіцієнт засвоєння електричної енергії розплавом. Чисельне дослідження режимів нагріву здійснювали для умов рівномірного продування ковшової ванни аргонном з інтенсивністю від 100 до 2800 л/хв на ківш. Протягом 5 хвилин здійснюється нагрівання металу зі швидкістю 1,6 – 3,9 °C/хв від 6-го до 10-го ступеню роботи трансформатора відповідно. Визначено, що різниця між максимальною та мінімальною температурою в шарах металу знижується від поверхні ванни до днища ківша та змінюється, залежно від досліджуваних режимів продування та нагріву, у поверхневому шарі від 12,8 до 55,1 °C, на половині висоти від 7,4 до 26,6 °C та від 5,0 до 15,5 °C у придонному шарі.

Режим роботи електродугового пристрою визначає ефективність нагрівання сталі на установці «ківш-піч». При цьому основними факторами, що впливають на ефективність роботи ЕДП, є стійкість і стабільність горіння електричних дуг і, як наслідок, ефективність передачі тепла від них металевому розплавом. Тобто, вирішивши завдання підвищення ефективності роботи ЕДУ, можна знизити витрати електроенергії при позапічній обробці сталі та зменшити тривалість її обробки.

Використання графітованих порожнистих електродів при позапічній обробці сталі на УКП

Оскільки основним джерелом теплової енергії для нагріву сталі при позапічній обробці є електрична дуга, яка утворюється за допомогою графітованих електродів. Вартість електродів при виплавці сталі складає одну з істотних витратних статей готової продукції, тому актуальним завданням при зниженні собівартості готової продукції є зменшення питомої витрати електродів.

В процесі високотемпературного нагріву ГЕ відбувається його фізичне і хімічне руйнування, внаслідок утворення локально перегрітих зон в об'ємі електроду, а також окислення його поверхні газами які потрапляють в зону високих температур [18].

Автори роботи [19] приводять дані щодо вартості електродів при виплавці сталі і показують, що цей показник становить 8–12,5 % в собівартості сталі і залежить, в першу чергу, від витрат електроду. При цьому приведені дані характерні лише для виплавки металу в електропечах і не можуть бути в повній мірі використані при обробці металу на установці «ківш-піч». Варто зазначити, що графіт має низьку стійкість до окислення, взаємодія з киснем розпочинається при температурі більш 500 °C.

Результати досліджень [20] показують, що основними факторами, які визначають витрату електроду є фізичне і хімічне руйнування. До фізичного відносять – теплові і механічні навантаження, а до хімічного – окислення бічної поверхні, знос торця електроду внаслідок сублімації графіту в дузі. Тоді

як за даними [21], зазначено, що руйнування відбувається внаслідок окислення атмосферою печі бічної поверхні електроду і розкисненого торця яке складає 55–75%, електричної ерозії робочої поверхні електроду, по якій переміщається активна пляма дуги – 15–25%, механічного руйнування – 10–20%.

На початку 50-х років були проведені перші експерименти з використанням графітованих порожнистих електродів (ГПЕ) на електродугових сталеплавильних печах, що забезпечило стабілізацію електричної дуги та зниження рівня навуглецювання металу. Дослідження проводилися на печах ємністю 5–125 т з відношенням $d_{\text{отв}}/d_{\text{ел}}$ в межах 0,05–0,45 ($d_{\text{отв}}$ – діаметр отвору електроду, $d_{\text{ел}}$ – діаметр електроду). За цією технологією через порожнистий електрод подається захисний газ (аргон, азот або їх суміші), що знижує знос електродів. Електрична дуга концентрується на кромці внутрішнього отвору порожнистого електроду та стає масивною, займаючи практично вертикальне положення [22, 23].

Авторами роботи [24] відзначено підвищення стійкості склепіння установки «ківш-піч» при використанні графітованого порожнистого електроду на 9% та стійкості футерування стін на 12%. Стійкість дуги можна розглядати як її здатність зберігати постійний електричний опір на протязі якогось часу, на яку впливають наступні фактори: склад атмосфери в зоні горіння дуги; температура атмосфери в зоні горіння дуги; форма та стан кінців електродів. Взаємодія цих факторів і визначає довжину дуги та її електричний опір [25, 26].

У роботі проведені дослідження роботи електросталеплавильної печі на порожнистих електродів. Відзначено, що при цьому струмове навантаження по фазах набуло більш стабільного характеру і в залежності від умов роботи фаз збільшилося в середньому на 20 – 30 %. Зазначено збільшення використання потужності у періоди нестабільного електричного режиму з 84–85 до 93–94 %, підвищення ККД нагріву на 5–7 %, та зниження витрат електроенергії до 15 % при застосуванні порожніх електродів [27].

При обробці ГПЕ знижується довжина дуги (за підтримки струму системою автоматики) за рахунок поліпшення теплообміну зростає температура шлаку. Швидкість струменів збільшує питому поверхню взаємодії між шлаком і металом шляхом емульгування шлаку. В свою чергу висока температура шлаку сприяє інтенсивному протіканню масообмінних та теплообмінних процесів при позапічній обробці [28].

В роботах [29–31] було проаналізовано використання графітованих порожнистих електродів на установці «ківш-піч» для обробки металу. Встановлено, що подача газів через отвір в електроді позитивно впливає на параметри обробки металу. Зокрема, покращуються умови десульфурзації металу, скорочується час обробки, а також спостері-

гається тенденція до зменшення витрат електроду.

Авторами роботи [32] підтверджено, що інжекція молекулярних газів, зокрема діоксиду вуглецю, позитивно впливає на потужність стабілізованої аргоном електричної дуги, але це може призвести до окислення компонентів розплаву. У ході експериментів було виявлено, що 20% інжекції діоксиду вуглецю призводить до збільшення потужності електричної дуги. Застосування 3% пропану і 3% метану також дає позитивні результати. Проте, наявність шлаку на дзеркалі металу впливає на асиміляцію кисню розплавом, яка коливається від 10 до 28%.

Проведені дослідження впливу інжекції молекулярних газів на видалення нітрогену з металу [33]. Інкєкція 10 % водню та 5 % метану призводять до утворення на поверхні металу відповідно ціанідної (синильної) кислоти та аміаку внаслідок чого вміст нітрогену в металі зменшувався з 200 до 20 ppm впродовж 80 хв. Також спостерігалось збільшення вмісту водню в металі у 2–4 рази, однак шляхом вдування чистого аргону наприкінці обробки його вміст повертався до початкового, при цьому не показано вірогідність отримання заданих концентрацій.

Для забезпечення стабільного існування електричного розряду над поверхнею ванни рідкого металу необхідна наявність газового середовища. Використання графітованого порожнистого електроду при обробці металу на УКП, показало позитивний вплив на формування та існування електричного розряду, покращення умов десульфурзації металу, зменшення часу обробки та зниження витрат електрода [34–37].

Висновки

На думку авторів значної уваги заслуговує дослідження використання порожнистих електродів при позапічній обробці сталі на УКП. Після проведеного аналітичного огляду було встановлено, що немає достатньої наукової інформації щодо теоретичних аспектів формування температурних режимів при використанні графітованих порожнистих електродів. Крім того, дослідження не встановили впливу подачі газу через порожнистий електрод на температурні характеристики як зовнішньої поверхні, так і внутрішнього каналу електрода, що може суттєво впливати на витрати електрода внаслідок хімічного і фізичного впливу.

Перелік літературних посилань

1. Украинская Ассоциация Сталеплавателей. Информационный портал о черной и цветной металлургии. Режим доступа: (<https://uas.su/books/2011/minizavod/32/razdel32.php>) (дата звернення: 13.10.2019)
2. Дюдкин, Д. А. Производство стали на агрегате ковш-печь / Д.А. Дюдкин, С.Ю. Бать, С.Е. Гринберг, С.Н. Маринцев; Под науч. ред. докт. техн. наук, проф. Дюдкина Д.А. – Донецк: ООО «Юго-Восток, ЛТД», 2003. – 300 с.
3. Курпас, С.И. Тепловые условия синтезирования шлаков на основе конечных сталеплавленных шлаков для внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / С.И. Курпас, В.Л. Найдек // Металл и литье Украины. – 2011. – № 3. – С. 15–18.
4. Дюдкин, Д.А. Пути ресурсосбережения при внепечной обработке стали / Д.А. Дюдкин, С.Е. Гринберг, А.В. Грабов и др. // Сталь. – 2002. – №3. – С. 55 – 56
5. Смирнов А.Н., Зборщик А.М. Внепечное рафинирование чугуна и стали: Учебное пособие. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2012. – 186 с.
6. Переворочаев, Н.М. Совершенствование электрических и технологических режимов доводки металла на установке ковш-печь / Н.М. Переворочаев, Б.П. Крикунов // Металл и литье Украины. – 2011. – №9–10. – С. 39–45.
7. Сарычев А.Ф., Совершенствование технологии обработки конвертерной стали / А.Ф. Сарычев, А.Д. Носов, В.Ф. Коротких и др. // Сталь. – 2002. – № 7. С. 19–22.
8. Металлургические мини-заводы: Монография / Смирнов А.Н., Сафонов В.М., Дорохова Л.В., Цупрун А.Ю. – Донецк: Норд-Пресс, 2005. – 469 с.
9. Пиптюк, В.П. Параметры моделирования тепловых процессов в ванне установки ковш-печь / В.П. Пиптюк, В.Ф. Поляков, С.Е. Самохвалов, И.А. Павлюченков, И.В. Крикент, И.Н. Логозинский, Е.Н. Дымченко, С.В. Греков, А.Г. Чичерин // Процессы литья. – 2009. – №5. – С. 34–41.
10. Ковшовая доводка стали / В.А. Вихлевщук, В.С. Харахулаг, С.С. Бродский и др. – Днепропетровск: Системные технологии, 2000. – 190 с.
11. Математическое моделирование теплоэнергетических процессов в агрегате ковш-печь в условиях ООО «МЗ «Днепросталь» / Есаулов Г.А., Климчик Ю.В., Жаданос А.В., Гасик М.И., Кукушкин О.Н., // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 5. – С. 23–27.
12. Динамическая модель теплоэнергетических процессов в электротермическом агрегате ковш-печь для создания АСУ / А.В. Жаданос, О.Н. Кукушкин, И.В. Деревянко и др. // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 2, т. 3. – С. 64–69.
13. Kumar, S. Transient radiative transfer / S. Kumar, K. Mitra // Radiative Transfer-1. Proceedings of the First International Symposium on Radiation Transfer, August 1995., Kusadasi, Turkey, ICHMT. – 1995. doi: 10.1615/ICHMT.1995.RadTransfProc.340
14. Bergman, T.L. Radiation heat transfer in manufacturing and materials processing / T.L. Bergman, R. Viskanta // Radiative Transfer-1. Proceedings of the First International Symposium on Radiation Transfer, August 1995., Kusadasi, Turkey, ICHMT. – 1995. doi: 10.1615/ICHMT.1995.RadTransfProc.50

15. Особенности современного оборудования и технологий внепечной обработки стали / В.П. Пиптюк, В.Ю. Болотов, И.А. Павлюченков, И.Н. Логозинский // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Днепропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2005. – Вип. 11. – С. 67-79. – Бібліогр.: 35 назв. – рос.*
16. Моделирование теплового состояния ковшевой ванны установки ковш–печь мощностью 35 МВ·А / В.П. Пиптюк, С.Е. Самохвалов, В.Ф. Поляков, В.В. Моцный, С.Н. Павлов, В.А. Кондрашкин, Ю.П. Махлай // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Днепропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2011. – Вип. 23. – С. 137-141.*
17. Данные для численного исследования теплового состояния ковшевой ванны большой емкости при обработке расплава на УКП / В.П. Пиптюк, В.Ф. Поляков, А.Б. Ковура, А.А. Травинчев, С.Н. Павлов, И.Л. Бузун, В.А. Кондрашкин // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Днепропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2009. – Вип. 19. – С. 152-159.*
18. Поживанов, А.М. Повышение качества конвертерной стали путем продувки аргоном в ковше / А.М. Поживанов, П.И. Югов, В.В. Рябов [и др.] // *Экспресс-информация. Ин-т «Черметинформация». – 1979. – № 6. – С. 3–20.*
19. Пути снижения удельного расхода графитированных электродов на электродуговых сталеплавильных печах / О.М. Грудницкий, Р. А. Исхаков, В. М. Коробов, // *Литье и металлургия. – 2011. – С. 35–36.*
20. Грудницкий, О.М. Особенности эксплуатации графитированных электродов на электродуговых сталеплавильных печах / О.М. Грудницкий, В.М. Коробов, Р.А Исхаков // *Материалы VII Междунар. конф. «Тепло- и массообменные процессы в металлургических системах». Мариуполь, 2006. – 6–8 сентября. – С. 36–37.*
21. Крамаров, А. Д. *Электрометаллургия сталей и ферросплавов: учеб. / А. Д. Крамаров, А. Н. Соколов. – М.: Металлургия, 1976. – 440 с.*
22. Семкин, И.Г. *Внепечная плазменная металлургия: учеб. / И.Г. Семкин, А. П. Коптев, А. П. Морозов. – Магнитогорск, 2000. – 490 с.*
23. Огороков, Н.В. Влияние трубчатых электродов на тепловую работу дуговой электросталеплавильной печи / Н.В. Огороков, Л.Е. Никольский, А.В. Егоров // *Изв. вузов. Черная металлургия. –1962. – № 9. – С. 105–109.*
24. Brosovic J. A. // *Iron and steel Engineer. –1959. – V. 36, № 11.*
25. Schwabe W.E. Electrical and thermal factor in UHP arc furnaces designoperation / W.E. Schwabe // *9th International congress IIE. – Cannes. – october, 1980. – S. 4–11.*
26. Schwabe W. E. // *Iron and steel Engineer, 1957. – V. 34, № 6.*
27. Von, K. // *Schulz. Electrowarme. – 1958. – № 7.*
28. Колибус, В.В. Десульфурация металла при плазменной и плазменно-индукционной плавке / В.В. Колибус, А.П. Коженко, В.Н. Демидик // *Прогрессивные способы плавки для фасонного литья. – Киев: ПланУССР, 1978. – С. 34–39.*
29. Dongping, Z. Influence of Hollow Electrode Ar-CO₂ Injection on Carbon Content in Ladle Furnace / Z. Dongping, Z. Huishu, J. Zhouhua, G. Wei, L. Huabing, C. Zhaoping // *Advanced Materials Research. – 2011. – № 250–253. – S. 3864 – 3867. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.3864*
30. Dongping, Z. Influence of Electrode Argon-Hydrogen Co-injection on Carbon Content in a Alternating Current Ladle Furnace / Z. Dongping, Z. Huishu, J. Zhouhua, G. Wei, C. Zhaoping // *Advanced Materials Research. – 2011. – № 239–242. – S. 2361 – 2364 doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.2361*
31. Dongping, Z. Influence of Electrode Argon-Hydrogen Co-injection on Carbon Content in a Alternating Current Ladle Furnace / Z. Dongping, Z. Huishu, J. Zhouhua, G. Wei, L. Huabing, C. Zhaoping // *Advanced Materials Research. – 2011. – № 402. – S. 142 – 146 doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.402.142*
32. Neuschtz, D. Power increase and metallurgical effects during arc heating of liquid steel due to the addition of molecular gases / D. Neuschtz, I. Hahn, D. Spirine, L. Storsberg // *Steel Research. – 1999. – № 70. – S. 309–313.*
33. Neuschtz, D. Nitrogen Removal and Arc Voltage Increase in EAF Steelmaking by Methane Injection into the Arc / D. Neuschtz, D. Spirine // *Steel Research International. – 2003. – № 74. –. 19–25. doi: 10.1002/srin.200300156*
34. Schwabe, W.E. Experimental result with hollow electrodes in electric steel furnaces. / W.E. Schwabe // *Proceedings AISE. – 1957. – S. 448.*
35. *The Iron and Coal Trades Review. – 1960. – V. 180. № 4778. – S. 353–358.*
36. Пат. 2.744.945 США. *Iron and Steel Engineer / Johnson (США) – 1957. – V. 34. №6. – S. 84–91.*
37. Низяев, К.Г. Особенности нагрева стали независимой электрической дугой / К.Г. Низяев, В.М. Душа, В.В. Керницкий // *Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – №7. – С. 147–149.*

УДК 621.762, 621.745.55

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.05>

Кивгило Б.В., Ямшинський М.М., Мініцький А.В., Биба Є.Г., Мініцька Н.В., Чистяков О.В., Лук'яненко І.В., Радчук С.В.

Створення біметалевих матеріалів системи залізо-алюміній отриманих методом інфільтрації пористих каркасів

Kyvhylo B., Yamshinskyj M., Minitskyi A., Byba E., Minitska N., Chistyakov O., Lukianenko I., Radchuk S.

Creation of bimetallic materials of the iron-aluminum system obtained by infiltration of porous frameworks

Метою представленої роботи є дослідження процесів отримання біметалевих матеріалів системи залізо – алюміній з використанням методів порошкової металургії та литва.

Методика. Отримано дослідні зразки методами пресування та спікання залізного порошку та стружки з відходів металообробки з наступною інфільтрацією пористих каркасів розплавом алюмінію. Проведено металографічні дослідження структури отриманих біметалів, а також досліджено хімічний, мікрорентгеноспектральний та рентгенофазовий аналіз матеріалів. Дослідження механічних характеристик отриманих композитів проводили визначаючи міцність на стиснення та твердість за стандартними методиками.

Результати. Досліджено процеси формування біметалевих композитів отриманих інфільтрацією розплавом алюмінію пористих каркасів. Вивчено вплив форми та розмірів залізних частинок на процес формування каркасу із порошку заліза і стружки. Досліджено структуру композитів та взаємодію залізного каркасу і алюмінію після просочування та додаткової деформаційної обробки. Досліджено механічні властивості отриманих композитів залежно від параметрів обробки зразків.

Наукова новизна. Вперше досліджено умови процесу просочування пористих залізних каркасів з різною формою частинок розплавом алюмінію та вивчено вплив додаткової деформаційної обробки на структуру та механічні властивості біметалів. Вперше досліджено характер деформації модельних біметалевих матеріалів, що складаються із залізного осердя та алюмінієвої обичайки.

Практичне значення. Створено композит, в тому числі із застосуванням відходів металообробки, що забезпечить високу роботу деформації і буде використовуватись для виготовлення конструкційних захисних елементів. Розроблена технологія забезпечить гнучкість виробництва, за рахунок послідовного об'єднання процесів утилізації відходів підприємств машинобудування та технологій виготовлення виробів із значно меншими матеріальними та енергетичними витратами.

Ключові слова: БІМЕТАЛ, ЗАЛІЗО, АЛЮМІНІЙ, СТРУЖКА, ПОРОШОК, ПРОСОЧУВАННЯ, ІНФІЛЬТРАЦІЯ, ДЕФОРМАЦІЯ, МІЦНІСТЬ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, СТРУКТУРА

The purpose of this work is to study the processes of producing bimetallic materials of the iron-aluminum system using powder metallurgy and casting methods.

Methodology. Prototypes were obtained by pressing and sintering iron powder and shavings from metalworking waste, followed by infiltration of porous frameworks with aluminum melt. Metallographic studies of the structure of the obtained bimetallic materials were carried out, as well as chemical, micro-X-ray spectral, and X-ray phase analysis of the materials. The mechanical characteristics of the obtained composites were studied by determining the compressive strength and hardness according to standard methods.

Findings. The processes of formation of bimetallic composites obtained by infiltration of porous frameworks with aluminum melt were investigated. The influence of the shape and size of iron particles on the process of forming a framework from iron powder and chips was studied. The structure of the composites and the interaction of the iron framework and aluminum after impregnation and additional deformation treatment were investigated. The mechanical properties of the obtained composites were studied depending on the processing parameters of the samples.

Originality. For the first time, the conditions of the process of impregnation of porous iron frames with different particle shapes with aluminum melt were investigated and the effect of additional deformation treatment on the structure and mechanical properties of bimetallic materials was studied. The deformation behavior of model bimetallic materials consisting of an iron core and an aluminum shell was studied for the first time.

Practical value. A composite was created, including the use of metalworking waste, which will provide high deformation performance and will be used to manufacture structural protective elements. The developed technology will provide production flexibility by consistently combining the processes of utilization of waste from machine-building enterprises and technologies for the manufacture of products with significantly lower material and energy costs.

Keywords: BIMETAL, IRON, ALUMINUM, CHIPS, POWDER, IMPREGNATION, INFILTRATION, DEFORMATION, STRENGTH, PHASE ANALYSIS, STRUCTURE

Аналіз літературних даних та постановка проблеми.

Створення матеріалів, що поєднують в собі комплекс різних характеристик є необхідним для багатьох галузей виробництва, через постійно зростаючі вимоги сучасного промислового комплексу. Розробка технології отримання біметалів на основі системи залізо-алюміній представляє як науковий так і практичний інтерес через високі значення міцності та модуля пружності, високі

тепло- та електропровідність і меншу питому вагу таких матеріалів [1]. Існують різні способи отримання біметалів системи залізо – алюміній, серед яких введення в розплав дисперсних частинок та їх перемішування у тигельній вакуумній індукційній печі з послідуною виливкою у форму [2], створення біметалевих частинок Fe/Al із розчинів, що проводиться в кислих умовах, за яких залізо легко осаджується на поверхні алюмінію [3], а також просочування (інфільтрація) пористих каркасів

розплавом алюмінію під тиском [4, 5]. При цьому роботи по просочуванню металевих каркасів алюмінієм стосуються переважно пористих нікелю, міді та титану, останній ефективно застосовується для створення композиційних матеріалів медичного призначення [6–9].

Застосування методу інфільтрації залізних каркасів розплавом алюмінію має практичне обмеження через погану змочуваність заліза алюмінієм [10]. Автори роботи [11] проводили інфільтрацію залізного каркасу алюмінієм шляхом занурення у рідкий розплав. Проте, через активну взаємодію між залізом та алюмінієм, відбувалося утворення інтерметалідних фаз (зокрема $FeAl_3$), що приводило до зачинення пор і припинення процесу просочування. У випадку примусового просочування залізного каркасу алюмінієм під тиском 10 МПа шляхом подачі стисненого аргону у камеру автоклаву, відбувалося практично повне заповнення пор розплавом алюмінію, однак в структурі матеріалу спостерігалось значна кількість інтерметалідних фаз, що підвищило твердість та окрихчило матеріал. Також спостерігалась висока залишкова пористість, що знижує механічні властивості матеріалу. Для покращення заповнення розплавом алюмінію, чавунний каркас попередньо покривали цинком методом електроосадження з отриманням покриття близько 8 мкм [12]. Внаслідок розчинення і дифузії дуже тонкого цинкового покриття, під час затвердіння не спостерігалось агрегації цинку на межі з'єднання. Утворюється реакційний шар з нерегулярною морфологією з середньою товщиною приблизно 1 мкм, який в основному складається з інтерметалідних фаз.

Таким чином, розробка технології виробництва біметалевих матеріалів із залученням методів формування композитів шляхом інфільтрації пористих каркасів металевим розплавом алюмінію, є важливою науковою і технічною задачею, що передбачає використання пористого каркасу, отриманого шляхом переробки відходів стружки із чорних металів.

Мета і завдання досліджень.

Метою представленої роботи є дослідження процесів отримання біметалевих матеріалів системи залізо – алюміній з використанням методів порошкової металургії та литва з високими фізико-механічними характеристиками.

В процесі виконання досліджень було вирішено наступні задачі:

Досліджено вплив параметрів формування пористих каркасів на основі залізного порошку та стружки з отриманням заданого розподілу пористості.

Досліджено процес інфільтрації пористих залізних каркасів розплавом алюмінію та вивчено

хімічну і фазову взаємодію системи залізо – алюміній.

Досліджено механічні властивості отриманих біметалевих композитів залежно від умов обробки, в тому числі модельних біметалевих матеріалів, що складаються із залізного осердя та алюмінієвої обичайки.

Матеріали та методи досліджень.

Для формування пористих залізних каркасів було використано метод статичного пресування на гідравлічному пресі ПГ-50 в сталевих матрицях залізного сферичного порошку марки ПЖРВ з розміром фракції 500–650 мкм та подрібненої сталеві стружки розміром 1,0–1,5 мм.

Просочування пористих каркасів на основі заліза розплавом технічного алюмінію марки А1, проводили на спеціальному стенді з можливістю створення градієнту тиску. Пористий каркас встановлювали у спеціальну сталеву форму, нагрівали алюміній до температури 760 – 780 °С та заливали у форму із пористим каркасом після чого вмикали форвакуумний насос та проводили просочування при тиску 2 – 4 кПа протягом 5–10 с.

Металографічний аналіз проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки РЕМ-106И («Selmi», Україна).

Для визначення якісного та кількісного фазового складу біметалів використовували рентгенофазовий аналіз за допомогою дифрактометру «Rigaku» («Ultima IV», Японія).

Для побудови кривої мікрореформації за результатами випробувань на стиснення використовували машину «Cerامتest» (НВП ТОВ «Гобор», Україна) з автоматизованою реєстрацією експериментальних даних за допомогою комп'ютера. Високочутливий датчик переміщення (чутливість не нижче $2 \cdot 10^{-7}$ м) закріплюється між середніми роликками і фіксує деформацію з точністю 10^{-5} . Переміщення траверси здійснювалось зі швидкістю 0,2 мм/хв. Випробувальна машина «Cerامتest» обладнана автоматизованою системою керування й обробки інформації, що дозволяє визначати значення міцності й пластичності матеріалу з точністю не нижче 2%.

Твердість визначали за допомогою твердоміра Брінелля шляхом вдавлювання кульки діаметром 2,5 мм згідно ISO 6506-1:2005.

Результати досліджень.

Дослідження впливу тиску на пористість залізних пресовок на основі сферичного порошку показало симбатну залежність – при низьких тисках 150–200 МПа об'єм загальної пористості відповідає 28–30 %, подальше збільшення тиску приводить до зменшення пористості до 12–15 %.

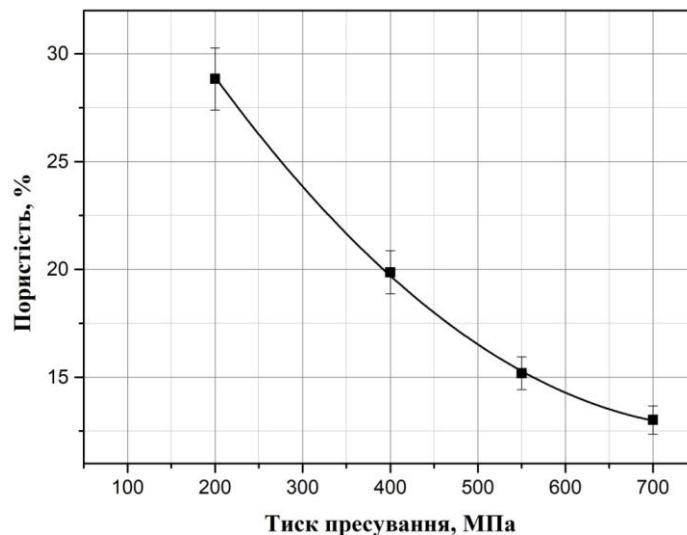


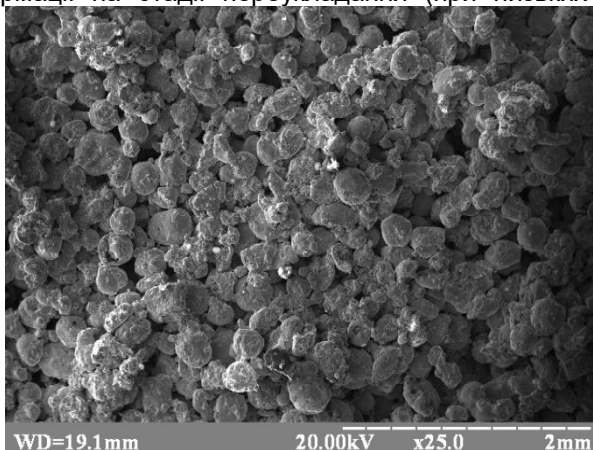
Рисунок 1 – Залежність пористості від тиску пресування залізного порошку

Як видно із представленої залежності, для забезпечення відкритої пористості, що необхідно для процесу інфільтрації, об'єм загальної пористості має складати близько 30 %, необхідний тиск пресування становить 200 МПа, до того ж, він є мінімальним тиском, який забезпечує формуємість залізного порошку даної фракції.

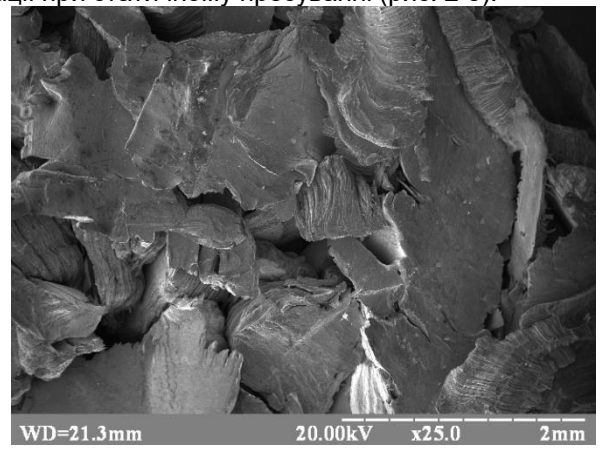
Пресування частинок стружки показало, що середня пористість пресовок становить 35–40 % і практично не залежить від прикладеного тиску, інший характер формуємості пресовок із стружки обумовлено фактором форми частинок. Частинки стружки мають лускату не ізометричну форму, це обумовлює низьку схильність до структурної деформації на стадії переукладання (при низьких

тисках), що визначає низьке координаційне число такого порошку і, відповідно, зменшення кількості контактів. Подальше збільшення тиску приводить до значної пластичної деформації частинок, при цьому практично не відбувається об'ємної деформації пресовки, що визначає великі значення пористості.

Результати металографічного аналізу пресовок на основі сферичного порошку показали практично однаковий розмір і рівномірне розташування пор (рис. 2 а). Пресовки із стружки мають розгалужену систему порових каналів різної форми та розміру, що обумовлено лускатою формою вихідної стружки та процесами пластичної деформації при статичному пресуванні (рис. 2 б).



а



б

Рисунок 2 – Мікроструктура пресовок на основі залізного порошку (а) і частинок стружки (б)

просочування пористих залізних каркасів розплавом алюмінію забезпечило отримання безпористих біметалевих композитів. Як видно з

мікроструктур, алюміній розподіляється по пористому залізному каркасу, повністю заповнюючи відкриті пори (рис. 3).

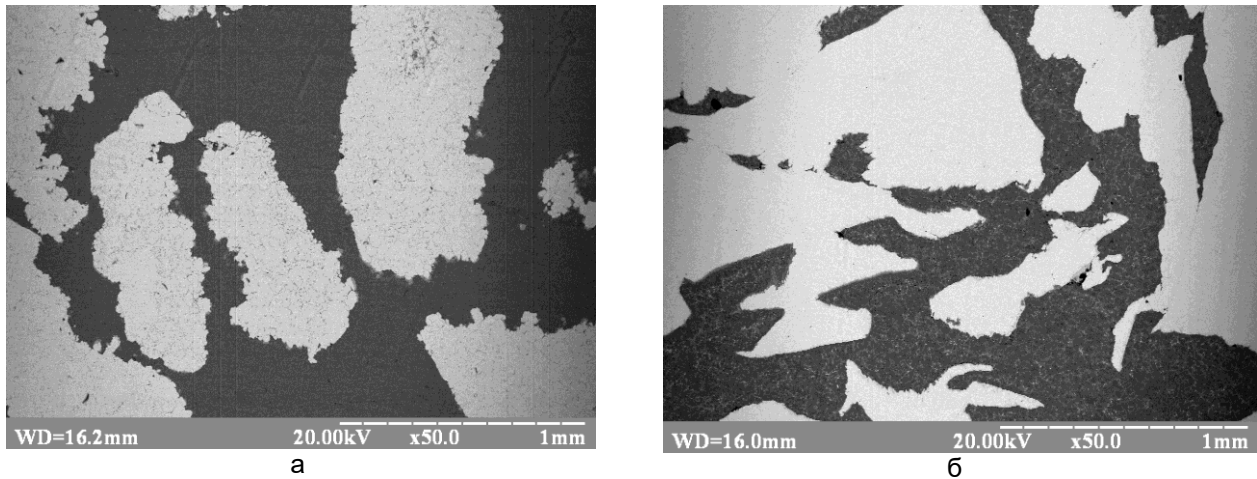


Рисунок 3 – Мікроструктура зразків після просочення розплавом А1: а – на основі залізного порошку; б – на основі залізної стружки

При цьому, як показали результати рентгенофазового аналізу (рис. 4), фазовий склад отриманих композитів складається із твердих розчинів α-

Fe та Al, тобто в матеріалі відсутні інтерметалідні фази, наявність яких є характерним при отриманні біметалів системи Fe–Al.

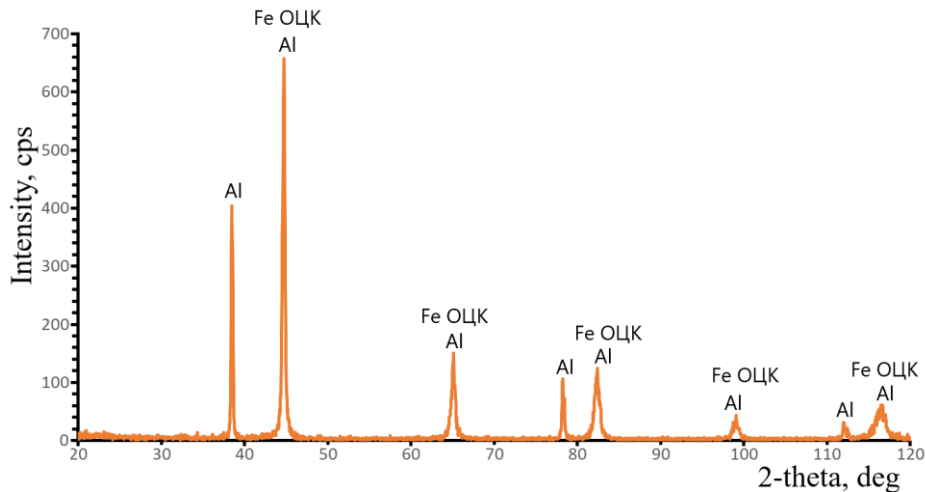


Рисунок 4 – Спектри рентгенівської дифракції біметалу системи залізо – алюміній

Фактична відсутність інтерметалідних фаз в структурі композиту обумовлено тим, що час просочування під вакуумом складає декілька секунд і компоненти не встигають прореагувати між собою. При цьому, металографічний аналіз показує на утворення хімічної сполуки, вміст якої не перевищує 1–2 %, що розташовується тонким дискретним прошарком 5–10 мкм на границі взаємодії двох металів. Незначна кількість інтерметалідної фази пояснює її відсутність на дифрактограмі, проте її наявність на границі металів забезпечує кращу адгезію між розплавом та каркасом.

Дослідження механічних характеристик отриманих композитів проводили визначаючи міцність на стиснення та твердість. Встановлено, що

найбільші значення межі міцності спостерігається для зразків з каркасом із стружки (430-450 МПа), що пов'язано із високою площею контактної поверхні частинок стружки, які хаотично переплітаються між собою. Зразки з каркасом із частинок сферичного порошку мають значно менші значення міцності близько 150 – 160 МПа, що пояснюється меншою площею контакту, а також частковим руйнуванням каркасу під час просочування.

Враховуючи перспективність отриманих результатів вимірювання механічних властивостей для біметалів на основі стружки, було порівняно механічні властивості вихідного пористого каркасу з об'ємом пор 50 % і просоченого каркасу розплавом алюмінію (рис. 5).

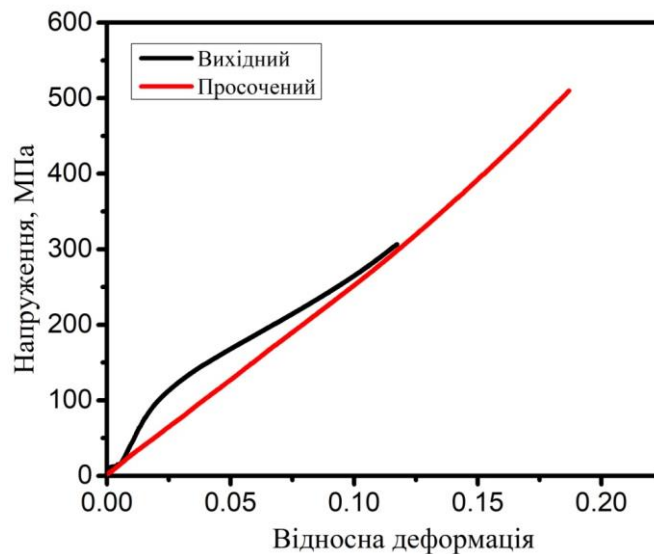


Рисунок 5 - Діаграма напруження – деформація при стисненні біметалів до просочування та після просочування сплавом А1

Результати випробувань показали, що просочування пористого каркасу алюмінієм збільшує міцність до 430 – 450 МПа з 250 – 270 МПа, при цьому пористий каркас руйнується на відміну від просоченого, який деформується із зміною геометричних розмірів без руйнування.

Враховуючи значну зміну геометричних розмірів композитів на основі каркасів із співвідношенням залізу до алюмінію 50/50, було створено

модельні зразки, які складаються із спечених циліндричних пресовок із залізу, що оточені обичайкою із алюмінію, із збереженням співвідношення об'єму заліза та алюмінію. Дослідження механічних властивостей біметалевих матеріалів показало, що завдяки обичайці із пластичного алюмінію, зразки деформуються при значно більших навантаженнях із досягненням міцності 745 - 750 МПа (рис. 6).

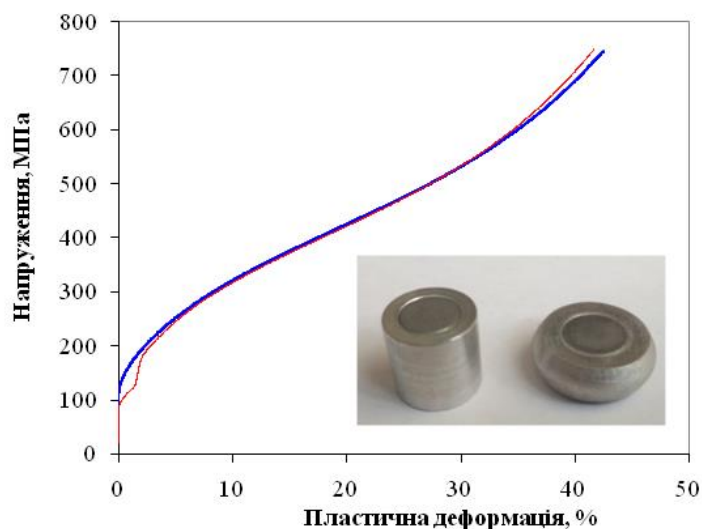


Рисунок 6 - Діаграма напруження – деформація при стисненні біметалевих матеріалів на основі залізо – алюміній

Результати випробувань модельних зразків показали, що застосування пластичної алюмінієвої обичайки дозволяє майже вдвічі підвищити опір матеріалу до деформації та забезпечити пластичність більше 40 %.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу додаткової обробки шляхом деформації біметалів у сталевій матриці без зазору, тобто без значної радіальної деформації. Для цього на

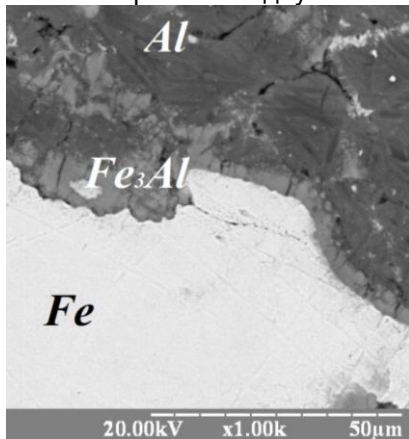
циліндричні брикети, що складаються із залізних пресовок із стружки просочених алюмінієм, було нанесено мастило, після чого брикети пресували у сталевій матриці при тиску 500 МПа. При цьому відбулась незначна деформація зразків в межах 10 %. Результати дослідження механічних характеристик вихідних та деформованих просочених біметалів наведено в таблиці

Таблиця 1 – Механічні характеристики біметалів після різних видів обробки

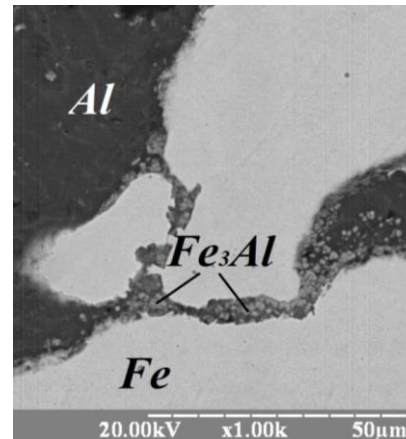
Вид обробки	σ_{001} , МПа	σ_{02} , МПа	$\sigma_{ст}$, МПа	\square , %
Просочений	75,1	250,5	445,1	31,8
Просочений та деформований	145,2	284,3	514,0	47,0

З результатів таблиці 1 можна побачити, що деформація зразків в межах 10 % привела до збільшення міцності вище 500 МПа та значного зростання межі плинності майже до 285 МПа. Збільшення механічних характеристик деформованих біметалів можна пояснити декількома причинами: перша - відбувається деформаційне

зміцнення алюмінію, друга – оброблення тиском прибирає пористі порожнини між каркасом і алюмінієм, третя - деформація приводить до стоншення і фрагментації інтерметалідного прошарку на границі між залізним каркасом і алюмінієм, що підтверджується результатами металографічного аналізу (рис. 7).



а



б

Рисунок 7 – Мікроструктура біметалів: а – після просочування, б – після просочування та деформації

Деформаційне зміцнення алюмінію після додаткової обробки, що є характерним для алюмінієвих сплавів, підтверджують також резуль-

тати дюрOMETричних досліджень біметалів методом Брінелля (табл. 2).

Таблиця 2 – Твердість біметалів після різних видів обробки

Вид обробки	Твердість, НВ
після просочення	50 – 55
після просочення та деформації	80 – 85

Таким чином, результати досліджень показали перспективність створення біметалів системи Fe-Al з високими значеннями фізико-механічних характеристик.

Висновки:

Досліджено процеси інфільтрації пористих залізних каркасів отриманих методами порошкової металургії, в тому числі із застосуванням відходів металообробки, розплавом алюмінію в умовах градієнту тиску. Показано можливість створення біметалів системи залізо-алюміній без утворення хімічних сполук. Відсутність хімічних сполук в системі Fe-Al в умовах просочування, пояснюється кінетикою процесу, час просочування не перевищує декілька секунд, через що компоненти не встигають прореагувати між собою.

Дослідження механічних властивостей біметалевих матеріалів показало, що значення межі міцності для зразків з каркасом із стружки становить 430-450 МПа, що пов'язано із високою площею

контактною поверхні частинок стружки, які хаотично переплітаються між собою та утворюють міцний каркас. Встановлено, що завдяки обичайці із пластичного алюмінію, біметалеві модельні зразки деформуються при значно більших навантаженнях із досягненням міцності 745–750 МПа.

Встановлено вплив додаткової деформаційної обробки на збільшення механічних властивостей біметалів, що пояснюється деформаційним зміцненням алюмінію, зменшенням пористості між каркасом і алюмінієм, і фрагментацією інтерметалідного прошарку на границі між залізним каркасом і алюмінієм.

В результаті роботи розроблено ефективну та економічно рентабельну технологію виробництва біметалів на основі залізо – алюміній з високими фізико-механічними характеристиками із застосуванням утилізації відходів машинобудівних виробництв.

Бібліографічний опис

1. Loboda P.I., Minitsky A.V., Byba Ye.G., Sysoev M.O., Radchuk S.V. Effect of the Porous Skeletal Iron Structure on the Infiltration of Aluminum Melts // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* Volume 58, Nos.11-12, March 2020, Pages 651–657. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00121-0>
2. Рафальський І.Ф. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями // *Литве и металлургия*, 3(61), 2011, с. 26–31 <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2011-3-26-31>
3. Li-Hua Chen, Chang-Chieh Huang, Hsing-Lung Lien. Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride / *Chemosphere*. Volume 73, Issue 5, October 2008, Pages 692-697 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.005>
4. Li, G.Y.; Jiang, W.M.; Yang, W.C. New insights into the characterization and formation of the interface of A356/AZ91D bimetallic composites fabricated by compound casting // *Metall. Mater. Trans. A*. 2019, 50, 1076–1090 [10.1007/s11661-018-5022-4](https://doi.org/10.1007/s11661-018-5022-4)
5. Tayyiba Rashid, Muhammad Qaiser Saleem, Nadeem Ahmad Mufti, Noman Asif, M. Kashif Ishfaq and Maham Naqvi. Pressure-Assisted Development and Characterization of Al-Fe Interface for Bimetallic Composite Castings: An Experimental and Statistical Investigation for a Low-Pressure Regime // *Metals* 2021, 11, 1687. <https://doi.org/10.3390/met11111687>
6. Y.B. Choi, K. Matsugi and G. Sasaki. Development of intermetallic compounds reinforced Al alloy composites using reaction of porous nickel and aluminum // *Materials Transactions*, Vol. 54, No.4 (2013), pp. 595–598 DOI:[10.2320/matertrans.MBW201214](https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW201214)
7. Dobranski L.A., Dobranska-Danikiewicz AD, Gawel TG, Achtelec-Franczak A. Selective laser sintering and melting of pristine titanium and titanium Ti6Al4V alloy powders and selection of chemical environment for etching of such materials. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015; 60: pp. 2039–2045 DOI: [10.1515/amm-2015-0346](https://doi.org/10.1515/amm-2015-0346)
8. LaszekDobranski, GrzegorzMatula, AnnaD. Dobranska-Danikiewicz, PiotrMalara, MarekKremzer et al. Composite Materials Infiltrated by Aluminum Alloys Based on Porous Skeleton from Alumina, Mullite and Titanium Produced by Powder Metallurgy Techniques // *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies*. 2017 pp. 95–137, DOI: [10.5772/65377](https://doi.org/10.5772/65377)
9. Nane Nolte, Thomas Lukasczyk and Bernd Maye. Investigation of the Microstructure and Properties of Aluminum–Copper Compounds Fabricated by the High-Pressure Die Casting Process // *Metals*, (2022), 12, 1314. <https://doi.org/10.3390/met12081314>
10. Карпинос Д.М. Композиционные материалы. Справочник. Киев.: Наук. думка, 1985. – 594 с.
11. EsaVuorinen. Controlling infiltration when brazing P/M parts and during manufacture of aluminium metal matrix composites // *Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. Division of Engineering Materials*. Lulea University of Technology SE-97187 Lulea, Sweden, 2004. pp 23–31.
12. Mengwu Wu, Jinpeng Yang, Feng Huang, Lin Hua, Shoumei Xiong. Bonding of Cast Iron-Aluminum In Bimetallic Castings By High Pressure Die Casting Process / *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120, 537-549 (2022). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1002236/v1>

References

1. Loboda P.I., Minitsky A.V., Byba Ye.G., Sysoev M.O., Radchuk S.V. Effect of the Porous Skeletal Iron Structure on the Infiltration of Aluminum Melts // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* Volume 58, Nos.11-12, March 2020, Pages 651–657. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00121-0>
2. Rafalsky I.F. Preparation of casting composite materials from aluminum alloys in heterophase state with dispersed fillers // *Casting and Metallurgy*, 3(61), 2011, p. 26-31 <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2011-3-26-31>
3. Li-Hua Chen, Chang-Chieh Huang, Hsing-Lung Lien. Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride / *Chemosphere*. Volume 73, Issue 5, October 2008, Pages 692-697 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.005>
4. Li, G.Y.; Jiang, W.M.; Yang, W.C. New insights into the characterization and formation of the interface of A356/AZ91D bimetallic composites fabricated by compound casting // *Metall. Mater. Trans. A*. 2019, 50, 1076–1090 [10.1007/s11661-018-5022-4](https://doi.org/10.1007/s11661-018-5022-4)
5. Tayyiba Rashid, Muhammad Qaiser Saleem, Nadeem Ahmad Mufti, Noman Asif, M. Kashif Ishfaq and Maham Naqvi. Pressure-Assisted Development and Characterization of Al-Fe Interface for Bimetallic Composite Castings: An Experimental and Statistical Investigation for a Low-Pressure Regime // *Metals* 2021, 11, 1687. <https://doi.org/10.3390/met11111687>
6. Y.B. Choi, K. Matsugi and G. Sasaki. Development of intermetallic compounds reinforced Al alloy composites using reaction of porous nickel and aluminum // *Materials Transactions*, Vol. 54, No.4 (2013), pp. 595–598 DOI:[10.2320/matertrans.MBW201214](https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW201214)
7. Dobranski L.A., Dobranska-Danikiewicz AD, Gawel TG, Achtelec-Franczak A. Selective laser sintering and melting of pristine titanium and titanium Ti6Al4V alloy powders and selection of chemical

- environment for etching of such materials. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015; 60: pp. 2039–2045 DOI: [10.1515/amm-2015-0346](https://doi.org/10.1515/amm-2015-0346)
8. LaszekDobranski, GrzegorzMatula, AnnaD. Dobranska-Danikiewicz, PiotrMalara, MarekKremzer et al. Composite Materials Infiltrated by Aluminum Alloys Based on Porous Skeleton from Alumina, Mullite and Titanium Produced by Powder Metallurgy Techniques // *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies*. 2017 pp. 95–137, DOI: [10.5772/65377](https://doi.org/10.5772/65377)
 9. Nane Nolte, Thomas Lukasczyk and Bernd Maye. Investigation of the Microstructure and Properties of Aluminum–Copper Compounds Fabricated by the High-Pressure Die Casting Process // *Metals*, (2022), 12, 1314. <https://doi.org/10.3390/met12081314>
 10. Karpinos D.M. Composite materials. Reference Book. Kyiv: Nauk. Dumka, 1985. - 594 p.
 11. EsaVuorinen. Controlling infiltration when brazing P/M parts and during manufacture of aluminium metal matrix composites // *Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. Division of Engineering Materials*. Lulea University of Technology SE-97187 Lulea, Sweden, 2004. pp 23–31.
 12. Mengwu Wu, Jinpeng Yang, Feng Huang, Lin Hua, Shoumei Xiong. Bonding of Cast Iron-Aluminum In Bimetallic Castings By High Pressure Die Casting Process / *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120, 537-549 (2022). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1002236/v1>

УДК 621.774

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.06>*Медведев М.І., Бобух О.С., Бояркін В.В., Коноводов Д.В., Самсоненко А.А.***Особливості гарячого пресування труб з малопластичних сплавів, легованих нікелем***Medvedev M.I., Bobukh O.S., Boiarkin V.V., Konovodov D.V., Samsonenko A.A.***Features of low-plastic nickel-alloyed steel pipes hot extrusion***Мета.* Удосконалення технології виробництва труб з малопластичних сплавів, легованих нікелем, з використанням гарячого пресування.*Методика.* Аналіз результатів експериментальних досліджень зміни температури гільз при охолодженні під час допоміжних операцій гарячого пресування на горизонтальних гідравлічних пресових установках для визначення зміни температури гільз в процесі охолодження.*Результати.* Представлено результати розрахунків зміни температури металу гільз в процесі охолодження під час допоміжних операцій роботи пресової установки силою 31,5 МН з товщиною стінки гільзи 40 – 70 мм та температурою нагріву 1050 – 1200 °С, пресової установки силою 20 МН з товщиною стінки гільзи 40-70 мм та температурою нагріву 1100 – 1250 °С, пресової установки силою 55 МН з товщиною стінки гільзи 70 – 120 мм та температурою нагріву 1100 – 1250 °С.*Наукова новизна.* Визначено залежності опору деформації від температури нагріву та товщини стінки гільзи, швидкості та ступеня деформації з врахуванням базових величин в промислових умовах. Запропоновано залежності для визначення параметрів нагріву та зміни розігріву металу в зоні деформації для визначення зміни ступеня деформації.*Практична значущість.* Результати, представлені в роботі, дають можливість розробити рекомендації для вдосконалення параметрів технології виробництва труб з малопластичних сплавів, легованих нікелем, з використанням гарячого пресування. Практична значущість підтверджена співставленням даних, отриманих розрахунками, з експериментальними даними, отриманими під час виробництва труб розміром $\varnothing 95 \times 10$ мм зі сплаву ЧС42 та труб розміром $\varnothing 203 \times 11$ зі сплаву ЧС57.*Ключові слова:* сплави на основі нікелю, гаряче пресування, гільза, нагрів, охолодження, температура, пластичність.*Purpose.* Improvement of the technology for manufacturing pipes from low-plasticity nickel alloyed alloys using hot extrusion.*Methodology.* Analysis of experimental research results on the change of hollow billet temperature during cooling in the course of hot extrusion auxiliary operations on the horizontal hydraulic press units to determinate the change in hollow billet temperature during cooling.*Findings.* The results of calculations for the temperature changes of the hollow billet metal during cooling in the process of auxiliary operations on a press unit with a force of 20 MN, a hollow billet wall thickness of 40-70 mm and a heating temperature of 1050 – 1200 °C, with a force of 20 MN, a hollow billet wall thickness of 40 – 70 mm and a heating temperature of 1100 – 1250 °C, and with a force 55 MN, a hollow billet wall thickness of 70 – 120 mm and a heating temperature of 1100 – 1250 °C.*Originality.* The dependencies of the deformation resistance on the heating temperature and a hollow billet wall thickness, as well as on the deformation rate and degree have been determined with taking into account the basic parameters under industrial conditions. The following dependences have been proposed to determinate the heating parameters and changes in metal heating in the deformation zone to determinate the change in the degree of deformation.*Practical value.* The results presented in this work make it possible to develop recommendations for improving the parameters of manufacturing pipes from low-plasticity nickel alloyed alloys using hot extrusion. The practical value is confirmed by comparing the calculated data, with the experimental data obtained during the production of pipes with a size of $\varnothing 95 \times 10$ mm from the ЧС42 alloy and pipes with a size of $\varnothing 203 \times 11$ mm from the ЧС57 alloy.*Keywords:* nickel alloyed alloys, hot extrusion, hollow billet, heating, cooling, temperature, plasticity.**Вступ.**

Розвиток авіаційної промисловості, атомної енергетики та військової техніки вимагають збільшення виробництва труб, прутків та профілів зі легованих сталей та сплавів, що володіють спеціальними властивостями: високою корозійною стійкістю, жароміцних, жаростійких та сталей з іншими, відмінними від рядових, технологічними характеристиками. До таких матеріалів відносяться високолеговані сплави на нікелевій та залізонікелевій основі [1 – 3]. Поряд із значним поліпшенням фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик високе легування настільки знижує технологічну пластичність матеріалів, що вони не піддаються обробці на звичайних валкових трубопрокатних установках. Наразі найбільш прогресивним і перспективним методом виробництва труб та профілів з малопластичних матеріалів є процес гарячого пресування на горизонтальних гідравлічних пресах, який відрізняється серед ін-

ших найбільш сприятливою схемою напруженого стану – всебічним нерівномірним стискуванням, що забезпечує високу пластичність металу при значних деформаціях за один цикл обробки.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми.

Одним з основних параметрів, які впливають на енергосилові показники процесу та на характеристики готової продукції, є температурний інтервал гарячої обробки тиском [4, 5]. Визначення раціонального інтервалу обробки тиском, у тому числі пресування, кількісний облік впливу температури, а також швидкості деформації на пластичність металу здійснюють за допомогою так званих діаграм пластичності, отриманих різними методами випробувань в умовах високих температур.

Наразі використовують такі методи випробувань:

- випробування на розтягіння;
- випробування на ударну в'язкість;

- випробування на стиск;
- прокатка зі змінним обтисканням;
- випробування на кручення;
- випробування на пластометрі.

Детальний аналіз основних переваг та недоліків кожного з вищевказаних методів наведено в роботах [6 – 9], при цьому показано, що достатньо обґрунтованого методу, який можна використовувати для пресування труб, не існує. Раніше було розроблено основні положення методу оцінки пластичних властивостей металів під час гарячого пресування труб, який досить точно моделює напружено-деформований стан процесу [10]. Сутність підходу полягає в тому, що нагріту до певної температури заготовку з вибраного матеріалу на горизонтальному пресі видавлюють в кільцевий зазор, що зменшується по ходу процесу, утворений матрицею і конічною голкою.

Це дозволяє на одному зразку отримати різні значення деформацій і за величиною ступеня деформації зсуву, при якій на трубі, що пресується, з'являються поперечні надриви, оцінити граничну пластичність при пресуванні в заданих температурно-швидкісних умовах.

Розрахунок коефіцієнтів витяжки при пресуванні труб зі змінною товщиною стінки становить певну складність, що призвело до необхідності вирішення окремого завдання.

Відомо, що коефіцієнт витяжки під час пресування визначається як:

$$\mu = \frac{R_3^2 + R_1^2}{R_2^2 + R_1^2}, \quad (1)$$

де R_1 , R_2 та R_3 – радіуси голки, труби та контейнера відповідно, мм.

При пресуванні труб на конічній голці коефіцієнт витяжки постійно змінюється в залежності від зміни радіуса голки і може бути представлений як функція співвідношення площини поперечних перерізів:

$$\mu_{\text{кон}} = \frac{R_3^2 + R_z^2}{R_2^2 + R_z^2}. \quad (2)$$

З огляду на закон сталості об'єму приймаємо, що елементарний відрізок труби dl , який отримуємо за хід пресштемпеля dz , визначається як:

$$dl = \mu_{\text{кон}} dz = \frac{R_3^2 + R_z^2}{R_2^2 + R_z^2} dz, \quad (3)$$

де

$$R_z = r_0 + z \cdot tg\alpha^1. \quad (4)$$

Після інтегрування (3) з врахуванням (4) в границях довжини голки отримуємо:

$$l = \frac{R_z - r_0}{tg\alpha^1} + \mu \frac{R_3^2 + R_2^2}{2R_2 tg\alpha^1} \ln \frac{(R_2 + R_z)(R_2 - r_0)}{(R_2 - R_z)(R_2 + r_0)}. \quad (5)$$

Вимірюючи експериментально l , тобто довжину труби від переднього кінця до перерізу, що відповідає початку появи на поверхні труби поперечних надривів (руйнувань), за допомогою рівняння (5) визначаємо значення змінного радіуса

голки, а потім, з використанням виразу (2) – значення величини критичного коефіцієнта витяжки.

Використовуючи надалі ці величини, визначається критичний ступінь деформації зсуву, що є кількісною характеристикою пластичності металу, що досліджується. Проводячи пресування при різних температурах і визначаючи в кожному випадку момент початку руйнування, можна вибрати і температуру максимальної пластичності і допустимий ступінь деформації, величини які необхідні для розробки технології в промислових умовах.

Деформування металу без руйнування може відбуватися тільки при оптимальному поєднанні температури, ступеня та швидкості деформації. Особливо це властиво малопластичним сплавам, таким як жароміцні та жаростійкі сплави на нікелевій та залізнікелевій основі.

При цьому визначальний вплив має температура металу в зоні деформації. Вона має перевищувати температуру максимальної пластичності даного сплаву незалежно від ступеня охолодження заготовок (гільз) під час допоміжних операцій та тепловиділення в зоні деформації за допомогою роботи формозміни, тобто повинна дотримуватися наступна умова:

$$T_H - \Delta t_{\text{охол}} + \Delta t_{\text{роз}} \leq T_{\text{max}}, \quad (6)$$

де T_H – середня по масі температура нагріву заготовки (гільзи), °C; $\Delta t_{\text{охол}}$ – величина охолодження заготовки під час допоміжних операцій, °C; $\Delta t_{\text{роз}}$ – розігрів металу за рахунок роботи деформації, °C; T_{max} – максимально припустима температура металу в зоні деформації, яка визначається за допомогою діаграм пластичності, °C.

Схема технологічного процесу та склад обладнання конкретної пресової установки залежать від її призначення, сортаменту продукції та річної продуктивності. Усі працюючі пресові установки можна умовно розділити на чотири основних типи [11]. Найбільш повний набір технологічних операцій:

- 1) підготовка металу до пресування;
- 2) нагрівання заготовок;
- 3) гідрозбив окалини;
- 4) нанесення технологічного мастила;
- 5) прошивка (експандування) заготовок;
- 6) підігрів гільз;
- 7) гідрозбив окалини;
- 8) нанесення технологічного мастила;
- 9) пресування труб;
- 10) гідрозбив окалини та мастила із зовнішньої поверхні труб;
- 11) підігрів труб;
- 12) гідрозбив окалини та мастила із зовнішньої поверхні труб;
- 13) редукування труб;
- 14) розрізання на мірні довжини;
- 15) охолодження труб;
- 16) зняття скла з поверхні труб;
- 17) правка труб;
- 18) обрізання та торцювання труб;
- 19) інспекційний огляд, випробування;
- 20) маркування, упакування.

Труби з сплавів, що важко деформуються, виробляють на установках зі скороченим переліком технологічних операцій (відсутні операції 10, 11, 12, 13, 14).

За час транспортування гільз від печі до початку пресування труб гільзи проходять декілька

стадій охолодження. Середня тривалість кожної стадії наведено у табл. 1.

Для оцінки втрат температури всіх стадіях охолодження визначали середню за масою температуру гільз.

Таблиця 1
Тривалість стадій охолодження

Стадія охолодження	Час, с		
	Прес 31,5 МН	Прес 20 МН	Прес 55 МН
Охолодження на повітрі	15	40	55
Втрати температури на нагрівання змащення	-	-	-
Охолодження на повітрі під шаром змащення	14	28	28
Охолодження в контейнері до розпресовки	6	28	40
Охолодження під час розпресовки	2	2	2
Загальний час охолодження	37	98	125

При цьому були прийняті такі припущення, що спрощують розрахунки:

1. Гільзи нагріті рівномірно за довжиною та перерізом. Цього можна досягти лише за пічного нагрівання і з деякими припущеннями – при нагріванні гільз струмом високої частоти. Для пресів 20 МН та 55 МН відхилення температур перерізу і довжини від середньої за масою становить близько 20 °С. Врахувати дане відхилення в розрахунках неможливо, оскільки на справжній розподіл температур при нагріванні їх струмами промислової частоти впливає значна кількість технологічних факторів.

2. Коефіцієнт тепловіддачі визначається за середньозваженою температурою гільз, а не за температурою їхньої зовнішньої поверхні, як це прийнято в теплотехніці. Це не вносить суттєвих помилок з таких причин: а) весь період охолодження розбитий на кілька короткочасних етапів, усередині яких різницю між початковим і кінцевим тепловими потоками несуттєво; б) можливі помилки в розрахунку охолодження взаємно віднімаються при коригуванні температури нагріву гільз в залежності від умов їх охолодження, а в разі необхідності визначення зміни температури гільз у процесі охолодження цю помилку можна врахувати поправним коефіцієнтом до $\Delta t_{\text{охол}}$ або $\Delta t_{\text{роз}}$.

3. Коефіцієнти теплопровідності та теплоємності металу в діапазоні значень температур 1000-1250 °С прийняті постійними: $\lambda = 29,075$ Вт/м °С, $C_m = 0,67$ КДж/кг·°С. Для перлітних та аустенітних сталей та сплавів ці значення близькі до реальних.

4. Всі розрахунки проведені для металів із густиною 8000 кг/м³, що відповідає сплавам, що важко деформуються.

Мета і завдання досліджень.

Метою досліджень є вдосконалення технології виробництва труб з малопластичних сплавів, легованих нікелем, з використанням гарячого пресування.

Матеріали та методи дослідження.

Аналіз результатів експериментальних досліджень зміни температури гільз при охолодженні під час допоміжних операцій гарячого пресування на горизонтальних гідравлічних пресових устано-

вок для визначення зміни температури гільз в процесі охолодження.

Результати дослідження.

Охолодження гільз повітрям відбувається тепловіддачею аналогічно нагріванню гільз при постійній температурі печі. Тривалість охолодження порівняно невелика, тому процес охолодження не досягає стадії стаціонарного режиму. Звичайні формули, прийняті стадії стаціонарного режиму, і навіть розрахунок за графіками з допомогою критеріїв подібності Біо і Фур'є у цьому випадку є непридатними. Для розрахунку охолодження гільз було використано метод теплових діаграм [12], який передбачає зміну ентальпії при охолодженні або нагріванні.

$$G C_m \Delta t = F \cdot q_{\text{сеп}} \cdot \tau, \quad (7)$$

де G – маса тіла, кг; C_m – коефіцієнт теплоємності, КДж/кг·°С; Δt – зміна температури, °С; F – площа поверхні, м²; $q_{\text{сеп}}$ – середня величина теплового потоку під час охолодження, кВт/м²; τ – час охолодження, с.

Відповідно зміна температури тіла визначається як:

$$\Delta t = \frac{3,6 \cdot F \cdot q_{\text{сеп}} \cdot \tau}{G \cdot C_m}. \quad (8)$$

Як видно з виразу (8) зміна температури тіла в процесі охолодження прямо пропорційна до так званої питомої поверхні охолодження (F/G). Для суцільного тіла з круглим поперечним перерізом вона обернена пропорційно його радіусу.

Для порожнистого круглого тіла ця залежність складніша. Охолодженням з внутрішньої поверхні конвекцією можна знехтувати. При цьому необхідно враховувати втрати тепловмісту металу випромінюванням зсередини торців гільз. У зв'язку з тим, що ступінь чорноти при цьому буде на 25% вищим, ніж на зовнішній поверхні гільз, площу випромінювання необхідно збільшити на цю величину.

З урахуванням вищевикладеного для випадку охолодження гільз вираз (8) буде представлено як:

$$\Delta t = \frac{(\pi \cdot D_M \cdot l + 2,5 \frac{\pi \cdot d^2}{4}) 3,6 \cdot q_{\text{сеп}} \cdot \tau}{\frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) \rho \cdot C_m}. \quad (9)$$

де D, d – зовнішній та внутрішній діаметри гільзи, м; l – довжина гільзи, м; ρ – густина металу, кг/м^3 .

Після перетворення отримуємо:

$$\Delta t = \frac{7,2 \cdot q_{\text{ср}} \cdot \tau \left(1 + 0,625 \cdot \frac{d}{D} \cdot \frac{d}{l}\right)}{C_m \cdot \rho \cdot s \left(1 + \frac{d}{D}\right)}$$

Зміна температури тіла в процесі охолодження обернена пропорційно товщині стінки гільзи, помноженої на поправочний коефіцієнт, який залежить від D/d та l .

При пресуванні труб з малопластичних сплавів, значення D/d при коефіцієнті витяжки $\mu = 5 \dots 15$ знаходяться в межах $0,32 \dots 0,58$, $l = 400 \dots 600$ мм, а для втулок діаметром > 300 мм – $800 \dots 1000$ мм. Експертна оцінка показала, що в цих умовах значення коефіцієнта будуть у межах $0,68 \dots 0,78$. Якщо середнє значення прийняти $0,73$, то похибка у визначенні $\Delta t_{\text{охол}}$ складе трохи більше 5%, що цілком припустиме для технічних розрахунків.

Згідно з вищенаведеним:

$$\Delta t = \frac{5,3 \cdot q_{\text{ср}} \cdot \tau}{C_m \cdot \rho \cdot S}, \quad (10)$$

$$q_{\text{ср}} = \frac{q_{\text{н}} - q_{\text{к}}}{\ln \frac{q_{\text{н}}}{q_{\text{к}}}}, \quad (11)$$

де $q_{\text{н}}, q_{\text{к}}$ – тепловий потік на початку та в кінці охолодження, кВт/м^2 ; S – товщина стінки гільзи, м.

Тепловий потік визначається:

$$q = \alpha \cdot (T - t_0), \quad (12)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі, $\text{Вт/м}^2\text{°C}$; T – температура металу, °C ; t_0 – температура повітря, °C .

Від правильності визначення α багато в чому залежить точність розрахунків. Його значення для охолодження на повітрі представлені функцією, яка з високою точністю апроксимується наступним виразом:

$$\alpha = 145,1 \cdot \left(\frac{T_{\text{н}}}{1000}\right)^2. \quad (13)$$

При пресуванні труб з використанням поперечної операції прошивки або експандування на

поверхні гільз залишається шар скломастила товщиною $\sim 0,1 \dots 0,2$ мм, який трохи знижує тепловіддачу металу, в чому можна перекоонатися, скориставшись узагальненим коефіцієнтом теплопередачі [13-16]:

$$k = \frac{1}{\frac{l_{\text{зм}}}{\lambda_{\text{зм}}} + \frac{1}{\alpha}}. \quad (14)$$

де $l_{\text{зм}}$ – товщина шару мастила, $0,2$ мм; $\lambda_{\text{зм}}$ – коефіцієнт теплопровідності мастила, $0,93 \text{ Вт/м}^2\text{°C}$.

$$k = \frac{1}{\frac{0,1-0,2}{930} + \frac{1}{\alpha}} \quad (15)$$

Відповідно до діапазону значень $\alpha = 130 \dots 170 \text{ Вт/м}^2\text{°C}$ k буде відрізнятись від α не більше ніж 3 %

Після нанесення перед пресуванням нового шару мастила товщиною приблизно до $0,5$ мм, термічний опір цього шару суттєво збільшиться, що призведе до помітного зменшення коефіцієнта теплопередачі k . Тому при розрахунку зміни температури гільз у процесі охолодження після нанесення мастила необхідно використати формулу (14).

Порядок розрахунку зміни температури гільз у процесі охолодження в повітрі наступний. Спочатку при t і $\alpha_{\text{н}}$ визначаємо $q_{\text{н}}$ (вираз 12) та Δt_0 (вираз 10). Потім при температурі $t_0 - \Delta t_0$ визначаємо α , $q_{\text{к}}$ і далі $q_{\text{ср}}$, після чого Δt .

Для випадку охолодження гільз після змащення порядок розрахунку зберігається тим самим, тільки як t_0 приймається середня за масою температура гільз, отримана з урахуванням втрат температури при охолодженні до нанесення і при нанесенні мастила. З іншого боку, для визначення величини коефіцієнта тепловіддачі використовується відповідний вираз (14).

Правомірність методики перевіряли при зіставленні розрахункових та фактичних даних, отриманих у роботі [17] при охолодженні гільз без мастила зі сплаву ЗИ435 діаметром 82 мм та середньою товщиною стінки 25 мм (табл.2).

Таблиця 2

Зміна температури гільзи в процесі охолодження

$T_{\text{н}}, \text{°C}$	$\Delta t, \text{°C}$											
	$\tau = 10 \text{ с}$		$\tau = 20 \text{ с}$		$\tau = 30 \text{ с}$		$\tau = 40 \text{ с}$		$\tau = 50 \text{ с}$		$\tau = 60 \text{ с}$	
	Факт	Розр.	Факт	Розр.	Факт	Розр.	Факт	Розр.	Факт	Розр.	Факт	Розр.
1250	40	36	65	67	95	96	120	120	140	140	170	170
1200	35	34	63	64	90	89	115	117	135	135	155	159
1150	30	32	60	61	85	82	105	105	125	125	140	140
1100	25	26	45	42	65	67	85	85	105	105	125	120
1050	25	25	40	42	60	60	75	80	95	95	110	109

Як видно з таблиці 2, розрахункові дані достатньо точно збігаються з фактичними.

Розрахунки зміни температури гільз у процесі охолодження за час допоміжних операцій були проведені для пресової установки $31,5$ МН для гільз із товщиною стінки $40, 45, 50, 55, 60, 65, 70$ мм та температурою нагрівання $1050, 1100, 1150,$

1200 °C ; для пресової установки 20 МН для гільз з товщиною стінки $40, 45, 50, 55, 60, 65, 70$ мм та температурою нагріву $1100, 1150, 1200, 1250 \text{ °C}$; для пресової установки 55 МН для гільз з товщиною стінки $70, 80, 90, 100, 110, 120$ мм та температурою нагріву $1100, 1150, 1200, 1250 \text{ °C}$.

Оцінку зміни температури гільз у процесі охолодження під час нанесення мастила проводили з використанням методу теплового балансу:

$$Q_{зм} = \Delta Q_{г} \quad (16)$$

При цьому кількість тепла, що витрачається на нагрівання мастильного шару, відповідно зменшує кількість тепла в гільзі. Розрахунок проводили на одиницю довжини гільзи.

$$Q_{см} = \pi \cdot (D + d) \cdot l_{зм} \cdot \rho_{зм} \cdot C_{зм} \cdot (T - \Delta t) \quad (17)$$

де D , d – зовнішній та внутрішній діаметри гільзи, м; $l_{зм}$ – товщина шару мастила, 0,0005 м; $\rho_{зм}$ – густина мастила, 1500 кг/м; $C_{зм}$ – коефіцієнт теплоємності мастила, 0,84 КДж/кг·°С; T – середня по масі температура гільзи перед змащуванням, °С; Δt – зміна температури гільзи після змащування, °С.

$$\Delta Q_{г} = \frac{\pi}{4} \cdot (D^2 + d^2) \cdot \rho \cdot Q_m \cdot \Delta t \quad (18)$$

Після відповідних перетворень вираз (16) може бути представлено так:

$$\Delta t = 0,24 \cdot \frac{T_{н}}{S} \quad (19)$$

При подачі гільзи в контейнер між нею, контейнером і голкою утворюються повітряні зазори. Отже, має місце охолодження випромінюванням. В цьому випадку при розрахунку коефіцієнта теплопередачі k необхідно приймати значення α_n відповідно до виразу (20), виходячи з умови охолодження при температурі навколишнього середовища 400°С (температура повітря, нагрітого контейнером та голкою).

$$\alpha_1 = 203,5 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^{1,7} \quad (20)$$

Відповідно вираз (12) приймає вигляд:

$$q = \alpha_1 (T - 400) \quad (21)$$

Далі розрахунок проводиться за методом розрахунку охолодження на повітрі.

У процесі розпресування відбувається заповнення повітряних зазорів металом. Тому теплопередача здійснюється тільки теплопровідністю через шар мастила. Якщо припустити, що під дією нормальної контактної напруги при розпресуванні товщина шару мастила буде 0,25 мм, то величина k (14) буде визначатись виразом:

$$k = \frac{l_{см}}{\lambda_{см}} = \frac{0,93 \cdot 1000}{0,25} \approx \frac{3720 \text{Вт}}{\text{м}^2} \cdot \text{°С} \quad (22)$$

Масу контейнера по відношенню до маси гільзи можливо вважати величиною нескінченною, тому температура контейнера за час розпресування не буде істотно змінюватися. Приймаємо її постійною та рівною 400 °С. Тоді на зовнішній поверхні гільз тепловий потік визначається як:

$$q = k(T - 400) \quad (23)$$

Для оцінки теплового потоку на голку скористувалися поняттям середньої калориметричної температури системи [14]. При стиканні різних тіл у процесі їхньої теплової взаємодії температура будь-якого тіла прагне деякого певного рівня $t_{кал}$. За відсутності теплообміну з навколишнім середовищем цей рівень є середньою калориметричною температурою системи. У цьому випадку процес нагрівання чи охолодження будь-якого тіла системи можна розглядати незалежно один від одного, при цьому:

$$t_{кал} = \frac{T_{г} + w \cdot T_{гол}}{1 + w} \quad (24)$$

де $T_{г}$ – середньозважена температура гільзи перед розпресуванням, °С; w – коефіцієнт, що враховує відношення мас та коефіцієнтів теплоємності гільзи та голки; $T_{гол}$ – початкова температура голки, °С (приймаємо) $T_{гол} = 400$ °С.

$$w = \frac{M_{гол} \cdot C_{мгол}}{M_{г} \cdot C_{мг}} \quad (25)$$

де $M_{г}$, $C_{мг}$, $M_{гол}$, $C_{мгол}$ – маса та коефіцієнт теплоємності гільзи та голки відповідно.

Якщо прийняти, що $C_{мг} = C_{мгол}$, тоді:

$$w = \frac{d_{гол}^2}{D_{к}^2 - d_{гол}^2} = \frac{1}{\frac{D_{к}^2}{d_{гол}^2} - 1} \quad (26)$$

де $D_{к}$, $d_{гол}$ – діаметри контейнера та голки, м.

Відповідно отримуємо:

$$t_{кал} = T_{г} - \frac{d_{гол}^2}{D_{к}^2} \cdot (T_{г} - 400) \quad (27)$$

Питомий тепловий потік на голку становитиме:

$$q_{гол} = k \cdot (T_{г} - t_{кал}) = k \cdot \frac{d_{гол}^2}{D_{к}^2} \cdot (T_{г} - 400) \quad (28)$$

Складаємо питомі теплові потоки на контейнер та голку, помножуємо їх на площу поверхні охолодження та час і отримуємо:

$$\Delta t = \frac{\pi \cdot D_{к} \cdot k \cdot (T_{г} - 400) + \pi \cdot d_{гол} \cdot k \cdot \frac{d_{гол}^2}{D_{к}^2} \cdot (T_{г} - 400)}{0,785 \cdot C_m \cdot \rho \cdot (D_{к}^2 - d_{гол}^2)} \cdot \tau \quad (29)$$

де τ – час розпресування, с.

Після перетворень можемо записати вираз (29) так:

$$\Delta t = \frac{2 \cdot k \cdot (T_{г} - 400) \cdot \tau}{C_m \cdot \rho \cdot S_p} \cdot \left(\frac{1 + \frac{d_{гол}^3}{D_{к}^3}}{1 + \frac{d_{гол}}{D_{к}}} \right) \quad (30)$$

Перший множник у виразі є зміною температури гільзи в процесі охолодження в розпресованому стані з товщиною стінки S_p , другий – поправочний коефіцієнт φ , який залежить від співвідношення $\frac{d_{гол}}{D_{к}}$. Для розглянутих пресових установок 20

МН, 31,5 МН та 55 МН при $\frac{d_{гол}}{D_{к}} = 0,6$ середнє значення становить $\varphi = 0,82$.

Тоді після підстановки відомих величин вираз (30) набуває вигляду:

$$\Delta t = \frac{1,15 \cdot \tau}{S_p} \cdot (T_{г} - 400) \quad (31)$$

Для зручності виразимо S_p через товщину стінки гільзи $S - S_p = 1,15 \cdot S_p$ [18].

$$\Delta t = \frac{\tau}{S} \cdot (T_r - 400), \quad (32)$$

де T_r – температура гільзи з урахуванням охолодження під час попередніх операцій.

Визначення величини опору деформації необхідно як для визначення сили пресування, а й для розрахунку розігріву металу в зоні деформації, без чого неможливо правильно визначити основні параметри процесу. Під опором деформації зазвичай мається на увазі величина справжньої межі плинності за відповідної температури, ступеня та швидкості деформації. Визначення величини опору деформації за дуже високих ступенів деформації, властивих процесу пресування, дуже проблематичне.

Для аналізу величини опору деформації представимо вираз для визначення сили пресування:

$$P = F \cdot \ln \mu \cdot \sigma. \quad (33)$$

У цій формулі σ – коефіцієнт пропорційності, що включає опір деформації, геометрію зони деформації та інші умови пресування. Ю.Ф. Шевакін називає даний коефіцієнт пропорційності модулем пресування. Безперечно перевага такого розуміння опору деформації – можливість досить просто його експериментального визначення. Надалі величину σ будемо для стислості називати опором деформації, розуміючи, що це не справжня межа плинності металу, а лише якийсь розмірний коефіцієнт. Він тією ж мірою залежить від хімічного складу сплаву, температури, ступеня та швидкості деформації, як і справжня межа текучості металу. Тоді величину опору деформації для процесу пресування можливо представити так:

$$\sigma = \sigma_0 K_{T,S} K_\mu K_V, \quad (34)$$

де σ_0 – опір деформації за базових умов для кожної пресової установки з урахуванням тертя, MN/m^2 ; $K_{T,S}$ – коефіцієнт, що враховує вплив температури нагріву та товщини стінки гільзи; K_μ – коефіцієнт, що враховує вплив ступеня деформації; K_V – коефіцієнт, що враховує вплив швидкості деформації.

Найбільший вплив на опір деформації має температура в зоні деформації. Відомо [19, 20], що це експоненційна залежність і її можна записати у вигляді:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{m(T_{зд0} - T_{зд})}, \quad (35)$$

де ρ і ρ_0 – опір деформації при температурах $T_{зд}$, $T_{зд0}$; $T_{зд}$ – температура металу в зоні деформації; $T_{зд0}$ – базова температура металу в осередку деформації; m – постійний коефіцієнт для даного сплаву.

Температури $T_{зд}$, $T_{зд0}$ є функцією температури нагрівання гільз, умов їх охолодження та розігріву металу в зоні деформації.

При приблизно однакових величинах деформації і, отже, розігріву металу, можливо записати:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{m(T_0 - T_H - \Delta t_0 + \Delta t_{S,T})}, \quad (36)$$

де T_0 – температури нагрівання гільз, базова для кожної пресової установки, °C; T_H – температури нагріву гільз, °C; Δt_0 – зміна температури гільз у процесі охолодження під час допоміжних операцій за базових умов пресової установки, °C; $\Delta t_{S,T}$ – зміна температури гільз у процесі охолодження за час допоміжних операцій з урахуванням відхилення товщини стінки та температури нагрівання гільз від базових величин, °C.

Таким чином, коефіцієнт, що враховує вплив температури нагріву і товщини стінки дорівнює:

$$K_{T,S} = e^{m(T_0 - T_H - \Delta t_0 + \Delta t_{S,T})}. \quad (37)$$

Значні труднощі існують у визначенні коефіцієнта m , оскільки різні автори визначають їх у різних умовах деформації. Можна вважати функцію $\sigma = f(T)$ лінійною, що не вносить суттєвої похибки, тому що експоненційна крива в діапазоні температур 200°C мало відрізняється від дотичної до неї. Це суттєво спрощує розрахунки, проте для знаходження кута нахилу дотичної до осі абсцис необхідно мати досить великий набір статистичних даних, що не завжди можливо. Тому простіше знайти досить точне значення σ за однієї певної температури і потім скористатися виразом (36). Значення m за даними різних авторів представлені в табл. 3.

Таблиця 3
Величина коефіцієнта m

Сталі та сплави	Значення коефіцієнту m		
	Третьяков	Шпітель	Рекомендовані
Нержавіючі аустенітні сталі	0,0028	0,00284	0,0040
Нержавіючі аустенітні сталі з Мо	-	-	0,0034
Сплави Ni-Cr-Fe при 20-45% Ni незміцнені	-	0,0022	0,0032
те саме із зміцнюючими елементами до 5%	0,0032	0,0023	0,0030
Сплави Ni-Cr незміцнені	0,0032	0,0023	0,0028
те саме зі зміцнюючими елементами до 10%	-	0,0020	0,0025
те саме із зміцнюючими елементами вище 10%	0,0028	0,0030	0,0022

Як видно з таблиці, розкид значень m дуже великий, що залежить від умов експериментів.

Найбільш близькі до умов пресування труб значення m , що рекомендуються в цій роботі, от-

римані на базі оброблених статистичних даних експериментальних досліджень французької фірми «Сефіваль», зібраних за період більше 20

років. Крім того, очевидна залежність величини m від ступеня легування сплаву.

Це дає можливість прогнозувати значення m для низки сталей і сплавів на основі нікелю (табл. 3). При цьому розбивка сплавів на групи дуже умовна, проте загальна тенденція справедлива і похибка у визначенні m для конкретного сплаву не перевищуватиме 5%.

Опір деформації найнадійніше визначати експериментально для базових умов пресування з наступним перерахунком для конкретних випадків. Як базові умови прийняли:

- для преса 20 МН: $D_k = 195$ мм, $S_0 = 50$ мм, $T_0 = 1200$ °С, $T_{зд0} = 1062$ °С;

- для преса 31,5 МН: $D_k = 195$ мм, $S_0 = 50$ мм, $T_0 = 1150$ °С, $T_{зд0} = 1078$ °С;

- для преса 55 МН: $D_k = 341$ мм, $S_0 = 80$ мм, $T_0 = 1200$ °С, $T_{зд0} = 1080$ °С;

При розробці раціональної технології пресування труб з сплавів, що важко деформуються, опір деформації для умов відмінних від базових (температура нагріву і товщина стінки гільз) для кожної пресової установки можна розрахувати, маючи значення опору при базовій температурі нагріву і товщині стінки гільз, який визначається на підставі експертної оцінки хімічного складу металу, та уточнюється дослідним шляхом.

Оцінюючи вплив ступеня деформації на опір деформації, слід зазначити, що він дуже неоднозначний. У процесі досягнення високих ступенів деформації, притаманних пресування, зміна опору деформації можна розбити кілька стадій, принципово відмінних друг від друга. Розглянемо як аналог процес кручення зразків.

На початку, до досягнення ступеня деформації 30...35 %, відбувається безперервне зростання опору деформації [19].

$$\sigma = A \cdot \varepsilon^{0,35}, \quad (38)$$

де ε – ступінь деформації; A – постійний коефіцієнт, характерний для даного сплаву.

Для процесу гарячого пресування характер впливу ступеня деформації на опір деформації було досліджено під час проведення дослідно-промислових пресувань труб типорозмірів $\varnothing 89-159 \times 4,5-11$ мм з вуглецевої та нержавіючої сталі 12X18H10T для температур нагріву заготовок в інтервалі 1150-1300 °С.

Після досягнення σ_{max} починається різке зниження σ в результаті впливу розігріву металу. Це зниження практично закінчується при досягненні $\mu = 16$, після чого опір деформації не залежить від ступеня деформації, що можна пояснити переважним впливом розігріву металу в зоні деформації. Для знаходження співвідношення між опором деформації при пресуванні та справжньою межею текучості металу скористалися експериментальними даними щодо вимірювання сили пресування, проведеними фірмою «Сефіваль». Для пресування з невеликими витяжками ($\ln \mu \leq 3$) на плоскій матриці і при ефективному змащенні

нормальні контактні напруження можуть бути розраховані за допомогою наступного виразу:

$$P_{уд} = 1,15 \cdot \sigma_{и} \cdot \left(\frac{\pi}{2} + \ln \mu \right), \quad (39)$$

де $\sigma_{и}$ – істинна межа текучості металу, Н/мм².

Шляхом узагальнення статистики експериментів побудований графік $P_{уд}$ залежності $\frac{P_{уд}}{\sigma}$ від $\ln \mu$, з якого було визначено, що пряма нахилена до осі абсцис під кутом 45 ° тільки при $\ln \mu > 3$, тобто тільки при цих витяжках опір деформації не залежить від ступеня деформації.

Якщо перенести пряму з початку координат у положення на осі ординат, яке дорівнює $\frac{P_{уд}}{\sigma} = 1$, то всі експериментальні точки ляжуть на цю пряму, яка відсіче від осі абсцис відрізок, довжина якого дорівнює $\left(-\frac{\pi}{2} \right)$. В цьому випадку пряму можливо описати виразом:

$$\frac{P_{уд}}{\sigma} = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \ln \mu. \quad (40)$$

Порівняння формул (39) і (40) дозволяє знайти відношення між опором деформації при пресуванні та справжньою межею текучості металу:

$$\sigma = 1,15 \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \sigma_{и},$$

тобто

$$\sigma \approx 1,8 \cdot \sigma_{и}. \quad (41)$$

Таким чином, $\sigma \approx \sigma_T$, з чого можна зробити висновок про незначний вплив зміни ступеня деформації на величину опору деформації за умов відповідності температури нагрівання гільз та швидкості деформації базовим значенням.

Для реального діапазону коефіцієнтів витяжки сплавів на нікелевій і залізонікелевій основі ($\mu = 5...15$) коефіцієнт K_{μ} можна прийняти рівним одиниці – вплив ступеня деформації враховано у базовому значенні σ_0 , а вплив зміни ступеня деформації враховано при визначенні величини розігріву металу.

Відповідно до виразу (40) при $\mu = 1$ $P_{уд} = \sigma$. Отже, σ можливо розглядати як нормальне контактне напруження, необхідне для початку пресування.

Виходячи з вищевикладеного, вираз для визначення сили пресування при сталому процесі, матиме вигляд при $\mu > 16$:

$$P_{ст} = \sigma \cdot F \cdot \ln \mu, \quad (42)$$

а при $\mu < 16$:

$$P_{ст} = \sigma \cdot F \cdot \left(1 + \frac{2}{\pi} \cdot \ln \mu \right). \quad (43)$$

Відомо [19, 21], що середня швидкість деформації при пресуванні прямо пропорційна швидкості пресування, логарифму витяжки і обернено пропорційна висоті зони деформації, яка у свою чергу залежить від діаметра контейнера.

Таким чином, залежність між опором та швидкістю деформації можна записати у вигляді:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{D_{к0} \cdot v}{D_k \cdot v_0} \right)^n, \quad (44)$$

де σ і σ_0 – опір деформації при швидкостях закінчення металу v й v_0 ; $D_{к0}$, $D_к$ – діаметри базового та розрахункового контейнера, м; v_0 та v про – база та розрахункова швидкості металу, м/с; n – показник ступеня зміцнення.

Пресування сплавів, що важко деформуються, проводиться зазвичай при невисоких швидкостях пресування (швидкість руху пресштемпля 125...150 мм/с), в невеликому діапазоні коефіцієнтів витяжки, які не мають істотного впливу на опір деформації. Як показали розрахунки, відхилення σ в рамках зазначеного діапазону $\ln \mu$ коливатиметься в межах $\pm 3\%$, тому, для випадку пресування труб з витяжкою $\ln \mu = 5...15$, при $v = v_0$ вираз матиме вигляд:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{D_{к0}}{D_к} \right)^n \quad (45)$$

Таким чином, коефіцієнт впливу швидкості деформації можливо записати так:

$$K_V = \left(\frac{D_{к0}}{D_к} \right)^n \quad (46)$$

Показник ступеня зміцнення n залежить від матеріалу і визначається експериментально. За даними роботи [19] для нержавіючих сталей $n = 0,087$, для нікелевих сплавів $n = 0,098$. На основі аналізу серії експериментів фірми «Сефіваль» приймаємо $n = 0,18$ для нікелевих сплавів, таку значну відмінність можна пояснити великими ступенями деформації при пресуванні. Слід зазначити, що за таких значеннях n вплив швидкості деформації на опір деформації стає помітним лише при $270 < D_к < 110$ мм або при швидкостях пресування $150 > v_{пр} > 250$ мм/с.

При пресуванні гільз з втулок контейнера з діаметром, що відрізняється від базового, з метою збереження $\sigma = const$, необхідно ввести коригувальний коефіцієнт ψ для температури нагрівання гільз T_n , що враховує зміну швидкості деформації і визначається виразом:

$$\psi = \frac{\ln \left(\frac{D_{к0}}{D_к} \right)^{0,18}}{m} \quad (47)$$

коефіцієнт m визначається за допомогою табл. 4.

Для сплавів, що важко деформуються, на нікелевій і залізонікелевій основі, які характеризуються високим рівнем опору деформації і вузьким інтервалом максимальної пластичності, правильне визначення розігріву металу в зоні деформації здебільшого визначає якість пресованих труб.

Найзручнішою для інженерних розрахунків є формула Манегіна Ю.В.[22]:

$$\Delta t_{роз} = \frac{P_{уд}}{C_m \cdot \rho} \quad (48)$$

де $P_{уд}$ – нормальний контактний тиск на пресшайбі, Н/м².

Для сплавів на нікелевій та залізонікелевій основі при $\mu < 16$ значення $P_{уд}$ визначається за допомогою виразу (40).

В основу виразу (48) закладено принцип адіабатичного процесу пресування, з чим можна погодитись через його швидкоплинність. Однак, у нашому випадку нормальна контактна напруга включає деяку складову, що витрачається на подолання сил тертя по контейнеру та голці і не бере участі в розігріві металу. Залежно від ефективності мастил, що застосовуються, вона може становити 5...10 % від повної сили пресування. Крім того, за даними роботи [18] частина роботи деформації витрачається на підвищення енергетичного рівня кристалічної решітки. До того ж, на кінцеву температуру металу в зоні деформації дуже істотно впливає точність визначення початкової температури металу в результаті охолодження гільз.

Для обліку вказаних вище факторів доцільно у вираз (48) ввести поправочний коефіцієнт. З урахуванням апроксимації експериментальних даних щодо вимірювання сили пресування при виготовленні труб з понад 30 марок малопластичних сплавів вираз для визначення розігріву (48) набуває наступного вигляду:

$$\Delta t_{роз} = 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma \left(1 + \frac{2}{\pi} \cdot \ln \mu \right), \quad (49)$$

де σ вимірюється МПа.

Обговорення результатів.

Правомірність виразу (49) було перевірено при зіставленні розрахункових та експериментальних даних. З цієї метою були проаналізовані дані пресування труб розміром $\varnothing 95 \times 10$ мм зі сплаву ЧС-42 ($\rho = 8000$ кг/м³) на пресі зусиллям 31,5 МН з втулки контейнера діаметром 195 мм. При температурі нагріву гільз 1150 °С $= 290$ МН/м² температура труб на виході з матриці становила 1170 °С. Величина охолодження гільз згідно з розробленою методикою склапа 100 °С, отже, величина фактичного розігріву металу – 120 °С. Теоретичний розігрів згідно з виразом (48) – 125 °С. Тому, з урахуванням помилки при визначенні температури металу труби під шаром скломастила, поправочний коефіцієнт до виразу (48) повинен дорівнювати $0,9 - 0,95$. Такі ж висновки отримані і під час аналізу результатів пресування труб розміром $\varnothing 203 \times 11$ мм із сплаву ЧС-57 на пресі 55 МН.

При $\mu = 1$ $\Delta t_{роз} = 1,5 \cdot 10^{-7} \sigma_T$. Це означає, що розігрів починається вже при розпресуванні гільз, і на момент початку пластичної течії металу він досягає величини, рівної $1,5 \cdot 10^{-7} \sigma_T$, потім зі збільшенням μ інтенсивно підвищується і тільки при $\mu \geq 10$ стає прямо пропорційним $\ln \mu$.

Розглянемо зміну розігріву металу $\Delta (\Delta t_{роз})$ через зміну ступеня деформації по відношенню до базових значень параметрів:

$$\begin{aligned} \Delta (\Delta t_{роз}) &= \Delta t_{роз0} - \Delta t_{роз} \\ &= 1,5 \cdot 10^{-7} \sigma_T \cdot \left(1 + \frac{2}{\pi} \cdot \ln \mu_0 \right) \\ &\quad - 1,5 \cdot 10^{-7} \sigma_T \cdot \left(1 + \frac{2}{\pi} \cdot \ln \mu \right). \\ \Delta (\Delta t_{роз}) &= \sigma_T \cdot 10^{-7} \ln \frac{\mu_0}{\mu}. \end{aligned}$$

Аналіз виразу (50) показує, що при $\mu_0 = 8$ (базове значення коефіцієнта витяжки для нікелевих сплавів) та реальному діапазоні коефіцієнтів витяжки при пресуванні нікелевих сплавів ($\mu = 5 - 15$) вплив зміни ступеня деформації на температуру металу в зоні деформації є незначним. При $\sigma_T = 400 \text{ МН/м}^2$ максимальне значення $\Delta (\Delta t_{\text{роз}})$ становить $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ (при $\mu = 5$), що у порівнянні з відхиленнями значень температури по поперечному перерізу і довжині гільзи є несуттєвою величиною. Вплив зміни ступеня деформації на величину зміни розігріву металу слід враховувати при пресуванні сплавів з $\sigma_T > 400 \text{ МН/м}^2$.

При допустимій максимальному нормальному контактному напруженні в зоні деформації 1000 МН/м^2 величина розігріву складе $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Висновки.

Розраховано зміни температури металу гільз в процесі охолодження під час допоміжних операцій роботи пресової установки силою $31,5 \text{ МН}$ з товщиною стінки гільзи $40-70 \text{ мм}$ та температурою нагріву $1050 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, пресової установки силою 20 МН з товщиною стінки гільзи $40-70 \text{ мм}$ та температурою нагріву $1100 - 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, пресової уста-

новки силою 55 МН з товщиною стінки гільзи $70 - 120 \text{ мм}$ та температурою нагріву $1100 - 1250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Визначено залежності опору деформації від температури нагріву та товщини стінки гільзи, швидкості та ступеня деформації з врахуванням базових величин в промислових умовах. Запропоновано залежності для визначення параметрів нагріву та зміни розігріву металу в зоні деформації для визначення зміни ступеня деформації.

Визначено залежності опору деформації від температури нагріву та товщини стінки гільзи, швидкості та ступеня деформації з врахуванням базових величин в промислових умовах. Запропоновано залежності для визначення параметрів нагріву та зміни розігріву металу в зоні деформації для визначення зміни ступеня деформації. Результати, представлені в роботі, дають можливість розробити рекомендації для вдосконалення параметрів технології виробництва труб з малопластичних сплавів, легованих нікелем, з використанням гарячого пресування. Адекватність результатів досліджень підтверджена співставленням даних, отриманих розрахунками, з експериментальними даними, отриманими під час виробництва труб розміром $\varnothing 95 \times 10 \text{ мм}$ зі сплаву ЧС42 та труб розміром $\varnothing 203 \times 11 \text{ мм}$ зі сплаву ЧС57.

Бібліографічний опис

1. He Jiang, Linhan Li, Jianxin Dong, Xishan Xie, Microstructure-based hot extrusion process control principles for nickel-base superalloy pipes, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 28, Issue 3, 2018, Pages 391-398, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.04.009>.
2. M.J. Anderson, K. McGuire, R.C. Zante, W.J. Ion, A. Rosochowski, J.W. Brooks, Identifying the dominant failure mode in the hot extrusion tooling used to forge nickel based superalloy, Journal of Materials Processing Technology, Volume 213, Issue 1, 2013, Pages 111-119, ISSN 0924-0136, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.09.002>.
3. Chengbin Shi, Haochi Xu, Shijun Wang, Jing Li, Xin Zheng, Hot deformation characteristics and microstructure evolution of electroslag remelted 15Cr-22Ni-1Nb austenitic heat-resistant steel, Materials Characterization, Volume 182, 2021, 111564, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111564>.
4. B. Sreenu, Rajdeep Sarkar, S.S. Satheesh Kumar, Subhradeep Chatterjee, G. Appa Rao, Microstructure and mechanical behaviour of an advanced powder metallurgy nickel base superalloy processed through hot isostatic pressing route for aerospace applications, Materials Science and Engineering: A, Volume 797, 2020, 140254, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140254>.
5. Guowei Wang, Lan Huang, Xin Zhan, Liming Tan, Zijun Qin, Wuqiang He, Feng Liu, Strength-hardness correlations of thermal-exposed oxide dispersion strengthened nickel-based superalloy with different grain size distributions, Materials Characterization, Volume 178, 2021, 111178, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111178>.
6. Martin Detrois, Stoichko Antonov, Sammy Tin, Paul D. Jablonski, Jeffrey A. Hawk, Hot deformation behavior and flow stress modeling of a Ni-based superalloy, Materials Characterization, Volume 157, 2019, 109915, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109915>.
7. Tinglian Zhang, Jingyu Sun, Huang Yuan, Cyclic plasticity modeling and fatigue life assessment of the recasting material of a nickel-based superalloy induced by laser manufacturing, International Journal of Fatigue, Volume 147, 2021, 106154, ISSN 0142-1123, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106154>.
8. Weidong Xuan, Xiangyu Zhang, Yujuan Zhao, Junjie Li, Baojun Wang, Xingfu Ren, Zhongming Ren, Mechanism of improved intermediate temperature plasticity of nickel-base single crystal superalloy with hot isostatic pressing, Journal of Materials Research and Technology, Volume 14, 2021, Pages 1609-1617, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.010>.
9. Kh. Moeinfar, F. Khodabakhshi, S.F. Kashani-bozorg, M. Mohammadi, A.P. Gerlich, A review on metallurgical aspects of laser additive manufacturing (LAM): Stainless steels, nickel superalloys, and

- titanium alloys, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 16, 2022, Pages 1029-1068, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.039>.
10. Выбор температуры и степени деформации при горячем прессовании труб / В. Я. Остренко, А. Е. Притаманов, М. И. Медведев [и др.] // Кузнечно-штамповочное производство. – 1976. – № 3. – С. 31 – 33.
 11. Данченко В. Н. Технология трубного производства: учебник для вузов / Данченко В. Н., Коликов А. П., Романцев Б. А., Самусев С. В. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 640 с. – ISBN 5-89594-083-8
 12. Гольдфарб Э. М. Расчеты нагревательных печей / Гольдфарб Э. М., Тайц Н. Ю. – К.: ДТВУ, 1958. – 342 с.
 13. Шак А. Промышленная теплопередача / Шак А. – М.: Металлургия, 1961. – 382 с.
 14. Вейник А. И. Техническая термодинамика и основы теплопередачи / Вейник А. И. – М.: Металлургия, 1965. – 375 с.
 15. Перлин И. Л. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов - М.: Металлургиздат. Гипрцветметобработка. – 1963. – № 21. – С. 183 – 216.
 16. Михеев М. А. Основы теплопередачи / Михеев М. А., Михеева И. М. – М.: Энергия, 1977. – 382 с.
 17. Блощинский Г. П. Деформируемость сплавов на основе никеля при горячем прессовании труб: дис. кандидата техн. наук: 01.04.80 / Григорий Павлович Блощинский. - Днепропетровск, 1980. - 156 с.
 18. Радзивончик В. Ф. Скоростное пластическое деформирование металлов / Радзивончик В. Ф. – Харьков: ХГУ, 1967. – 212 с.
 19. Третьяков А. В. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением / Третьяков А. В., Зюзин В. И. – М.: Металлургия, 1973. – 224 с.
 20. Смирнов-Аляев Г. А. Сопротивление материалов пластическому деформированию / Смирнов-Аляев Г. А. – Л.: Машиностроение, 1978. – 368 с.
 21. Полухин П.И. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов / Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М. – М.: Металлургия, 1976. – 488 с.
 22. Горячее прессование труб и профилей / Манегин Ю. В., Притоманов А. Е., Шпиттель Т., Кнаушнер А. – М.: Металлургия, 1980. – 272 с.

References

1. He Jiang, Linhan Li, Jianxin Dong, Xishan Xie, Microstructure-based hot extrusion process control principles for nickel-base superalloy pipes, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 28, Issue 3, 2018, Pages 391-398, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.04.009>.
2. M.J. Anderson, K. McGuire, R.C. Zante, W.J. Ion, A. Rosochowski, J.W. Brooks, Identifying the dominant failure mode in the hot extrusion tooling used to forge nickel based superalloy, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 213, Issue 1, 2013, Pages 111-119, ISSN 0924-0136, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.09.002>.
3. Chengbin Shi, Haochi Xu, Shijun Wang, Jing Li, Xin Zheng, Hot deformation characteristics and microstructure evolution of electroslag remelted 15Cr-22Ni-1Nb austenitic heat-resistant steel, *Materials Characterization*, Volume 182, 2021, 111564, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111564>.
4. B. Sreenu, Rajdeep Sarkar, S.S. Satheesh Kumar, Subhradeep Chatterjee, G. Appa Rao, Microstructure and mechanical behaviour of an advanced powder metallurgy nickel base superalloy processed through hot isostatic pressing route for aerospace applications, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 797, 2020, 140254, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140254>.
5. Guowei Wang, Lan Huang, Xin Zhan, Liming Tan, Zijun Qin, Wuqiang He, Feng Liu, Strength-hardness correlations of thermal-exposed oxide dispersion strengthened nickel-based superalloy with different grain size distributions, *Materials Characterization*, Volume 178, 2021, 111178, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111178>.
6. Martin Detrois, Stoichko Antonov, Sammy Tin, Paul D. Jablonski, Jeffrey A. Hawk, Hot deformation behavior and flow stress modeling of a Ni-based superalloy, *Materials Characterization*, Volume 157, 2019, 109915, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109915>.
7. Tinglian Zhang, Jingyu Sun, Huang Yuan, Cyclic plasticity modeling and fatigue life assessment of the recasting material of a nickel-based superalloy induced by laser manufacturing, *International Journal of Fatigue*, Volume 147, 2021, 106154, ISSN 0142-1123, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106154>.
8. Weidong Xuan, Xiangyu Zhang, Yujuan Zhao, Junjie Li, Baojun Wang, Xingfu Ren, Zhongming Ren, Mechanism of improved intermediate temperature plasticity of nickel-base single crystal superalloy

- with hot isostatic pressing, Journal of Materials Research and Technology, Volume 14, 2021, Pages 1609-1617, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.010>.
9. Kh. Moeinfar, F. Khodabakhshi, S.F. Kashani-bozorg, M. Mohammadi, A.P. Gerlich, A review on metallurgical aspects of laser additive manufacturing (LAM): Stainless steels, nickel superalloys, and titanium alloys, Journal of Materials Research and Technology, Volume 16, 2022, Pages 1029-1068, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.039>.
 10. Vybory temperatury i stepeni deformatsii pri goryachem pressovanii trub / V. Ya. Ostrenko, A. E. Pritamanov, M. I. Medvedev [i dr.] // Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. – 1976. – № 3. – S. 31 – 33.
 11. Danchenko V. N. Tehnologiya trubnogo proizvodstva: uchebnik dlya vuzov / Danchenko V. N., Kolikov A. P., Romancev B. A., Samusev S. V. – M.: Intermet Inzhiniring, 2002. – 640 s. – ISBN 5-89594-083-8
 12. Goldfarb E. M. Raschety nagrevatelnykh pechej / Goldfarb E. M., Tajc N. Yu. – K.: DTVU, 1958. – 342 s.
 13. Shak A. Promyshlennaya teploperedacha / Shak A. – M.: Metallurgiya, 1961. – 382 s.
 14. Vejnik A. I. Tehnicheskaya termodinamika i osnovy teploperedachi / Vejnik A. I. – M.: Metallurgiya, 1965. – 375 s.
 15. Perlin I. L. Metallovedenie i obrabotka cvetnykh metallov i splavov - M.: Metallurgizdat. Giprc-?etmetobrabotka. – 1963. – № 21. – S. 183 – 216.
 16. Miheev M. A. Osnovy teploperedachi / Miheev M. A., Miheeva I. M. – M.: Energiya, 1977. – 382 s.
 17. Bloshinskij G. P. Deformiruemost splavov na osnove nikelya pri goryachem pressovanii trub: dis. kandidata tehn. nauk: 01.04.80 / Grigorij Pavlovich Bloshinskij . - Dnepropetrovsk, 1980. - 156 s.
 18. Radzivonchik V. F. Skorostnoe plasticheskoe deformirovanie metallov / Radzivonchik V. F. – Harkov: HGU, 1967. – 212 s.
 19. Tretyakov A. V. Mehanicheskie svoystva metallov i splavov pri obrabotke davleniem / Tretyakov A. V., Zyuzin V. I. – M.: Metallurgiya, 1973. – 224 s.
 20. Smirnov-Alyaev G. A. Soprotivlenie materialov plasticheskomu deformirovaniyu / Smirnov-Alyaev G. A. – L.: Mashinostroenie, 1978. – 368 s.
 21. Poluhin P.I. Soprotivlenie plasticheskoy deformatsii metallov i splavov / Poluhin P. I., Gun G. Ya., Galkin A. M. – M.: Metallurgiya, 1976. – 488 s.
 22. Goryachee pressovanie trub i profilej / Manegin Yu. V., Pritomanov A. E., Shpittel T., Knaushner A. – M.: Metallurgiya, 1980. – 272 s.

УДК

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.07>

О.В. Карпович, Д.С. Жумар, Є.О. Каракаш,

Перспективи використання технологій АВ для виготовлення біметалевих з'єднань

Анотація. В цій роботі проводиться огляд різних стратегій обробки, методи визначення характеристик, проблеми та майбутні напрямки отримання біметалічних сплавів методом адитивного виробництва. Також наведено технології адитивного виробництва металів, їх проблеми, характеристики структур, фізичні властивості та майбутні перспективні напрямки розвитку.

Ключові слова: Адитивне виробництво, Біметалічна конструкція

Abstract. This work reviews various processing strategies, methods of determining characteristics, problems and future directions of obtaining bimetallic structures by the method of additive manufacturing. Technologies of additive production of metals, their problems, characteristics of structures, physical properties and future promising directions of development are also given.

Keywords: Additive manufacturing, Bimetallic construction

Вступ

Сучасні промислові застосування вимагають матеріалів із індивідуальними характеристиками та властивостями, що залежать від конкретного місця використання, задовільнити цю потребу в змозі біметалічні конструкції. Вони пропонують унікальні властивості обох матеріалів, виготовляються шляхом з'єднання двох різних матеріалів за допомогою зварювання або пайки. Незважаючи на те, що методи зварювання для з'єднання двох металів, або сплавів є економічно доцільними, все ще існує багато критичних проблем, таких як керування зоною впливу тепла, розтріскування та передчасне руйнування через утворення крихкої інтерметалічної фази, особливо це стосується зварювання різномірних металів. В останні роки Адитивне виробництво (АВ) зосередило свої дослідження у сфері біметалічних матеріалів. Металеві системи АВ розроблені з використанням кількох вихідних матеріалів, що потребують використання різних стратегій друку для отримання біметалічних конструкцій.

Постановка задачі досліджень

Отримання біметалевих конструкцій за допомогою адитивного виробництва це сучасний напрямок розвитку виробництва. Особливо важливо чітко проаналізувати методи АВ у виготовленні біметалевих конструкцій, відзначити їх потенційні переваги та недоліки, за для визначення оптимального технологічного методу з точки зору економічної доцільності та технологічності.

Вирішення задачі

Використання металопорошків у адитивному виробництві для виготовлення індивідуальних деталей наразі є трендом у багатьох галузях промисловості. Сучасні технології АВ, такі як спрямоване внесення енергії (технологія DED) з подачею металевого порошку або дроту дозволяють створювати деталі в одній або кількох композиціях. Технологією SLM розплавлення порошкового шару можна також отримувати біметалічні конструкції. Оскільки АВ – це пошарова обробка, можна застосувати різні стратегії для побудови біметалічної

структури, використовуючи цю перевагу. Стратегія послідовного прямого нанесення матеріалу (технологія DED) підходить для виготовлення біметалічної структури з близькими фізико-механічними, теплофізичними характеристиками металу та доброю взаємною розчинністю у твердій фазі. Біметалева структура, виготовлена за технологією прямого внесення енергії, може мати різкий перехід між металами, що з'єднуються та спричиняти деякі дефекти в середовищі зі змінною температурою через невідповідність теплових властивостей металевих матеріалів. Застосування композиційної градації матеріалів під час наплавлення дозволяє створити на межі розділу плавний перехід між двома металевими матеріалами, зменшуючи такі несприятливі ефекти, як внутрішні напруження у з'єднанні з появою тріщин та локальне утворення інтерметалідних фаз. Композиційна градація створює градуйований перехід, завдяки якому утворюється біметалічний функціонально градуйований матеріал (FGM) з проміжними структурними властивостями в залежності від співвідношення основних металів у відповідній зоні. Стратегії прямого внесення енергії (DED) та градації композиції не вимагають використання третього матеріалу, який би служив сполучним матеріалом. Введення додаткового сумісного матеріалу зазвичай використовується для з'єднання двох різномірних металів з метою підвищення міцності біметалевого з'єднання. Цей третій матеріал може бути єдиною композицією (проміжний зв'язувальний шар) або змішаною композицією (композиційний зв'язувальний шар). Обраний матеріал повинен добре скріплювати обидва метали. Шар композиційного зв'язку запозичує стратегію градації композиції та додає третій матеріал до градуйованого переходу. Доданий матеріал не обмежується металевими матеріалами; у деяких випадках керамічні матеріали також можуть підвищити міцність з'єднання [1]; [2]; [3]; [4]; [5]; [6]; [7]. Незважаючи на те, що деякі методи зварювання можуть з'єднувати різномірні метали, використання технологій металевих АВ для виготовлення біметалевих структур забезпечує більш точний контроль, особливо в пе-

рехідній області та дозволяє виготовляти деталі складної форми.

ЗАСТОСУВАННЯ БІМЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Застосування біметалічних конструкцій може охоплювати багато сфер, таких як автомобільна, аерокосмічна, енергетика, атомна промисловість, транспорт і медицина. [8]; [1]; [9]; [10]; [11]; [12]; [13]; [14]; [15]. На рисунку 1 представлені біметалічні конструкції різного призначення. Біметалічні матеріали були запропоновані в каркасах кузовів, блоках двигунів і поршнях для зменшення власної ваги в автомобілях. З'єднання Fe/Al було застосовано для виготовлення стінок циліндра в двигуні, що дозволило підвищити теплопровідність і стійкість до корозії (рис. 1, а) [11]. Дослідники [16] успішно виготовили біметалічну структуру Ti6Al4V/Ti48Al2Cr2Nb (TC4/TiAl), оброблену методом лазерного адитивного виробництва (технологія LAM) за допомогою прошарку ванадію, що потенційно можна використовувати у інтегральних дисках лопатей турбіни для авіаційних двигунів (рис. 1, б). Аерокосмічна промисловість широко впровадила технології металевого АВ, оскільки були визнані такі переваги: виготовлення складних форм, скорочення часу та вартості виробів, більша гнучкість у проектуванні та подоланні таких проблем, як вибір матеріалів для високотемпературного середовища, виробництво великих деталей із жорсткими допусками, розробка комплексів виробництва з високою ефективністю. NASA викорис-

тало технології АВ металу для виготовлення біметалічних насадок у вигляді стінок каналів [17]. На рисунку 1 (с–f) показано зображення біметалічних сопел, виготовлених за технологією АВ від NASA. Колектор сопла з біметалічною структурою, виготовлений технологією DED, показано на рисунку 1, с. NASA також розробило метод laser wire direct closeout (LWDC) (рис. 1, d), спеціально призначений для закриття каналів з монолітними та біметалевими матеріалами. Незважаючи на те, що монолітні матеріали в основному використовуються для виготовлення стінок каналів, деякі застосування двигунів все ще вимагають біметалічного конструктивного рішення з мідним вкладишем для середовища з великим тепловим потоком. Біметалева структура сопла, реалізована за допомогою мідного вкладиша з радіальною та осьовою градацією композиції, може мінімізувати вагу та підвищити термічні та структурні властивості [17]; [18]; [19]. Суперсплав на основі нержавіючої сталі або нікелю в поєднанні з біметалічними мідними сплавами в основному застосовуються для виготовлення конструкції сопла. [17]; [20]. На рисунку 1, е показано поперечний переріз обробленого (LWDC) біметалічного замкнутого каналу. Безперервний та повторюваний зв'язок між ребрами та основними матеріалами забезпечує структурну міцність [17]. Зварювання вибухом (EXW) — це метод з'єднання подібних і різномірних матеріалів в твердій фазі [21]; [22]; [23]; [24]; [25]. На рисунку 1, f показано приклад біметалічного осьового вкладиша, виготовленого EXW, на структурі сопла [17].

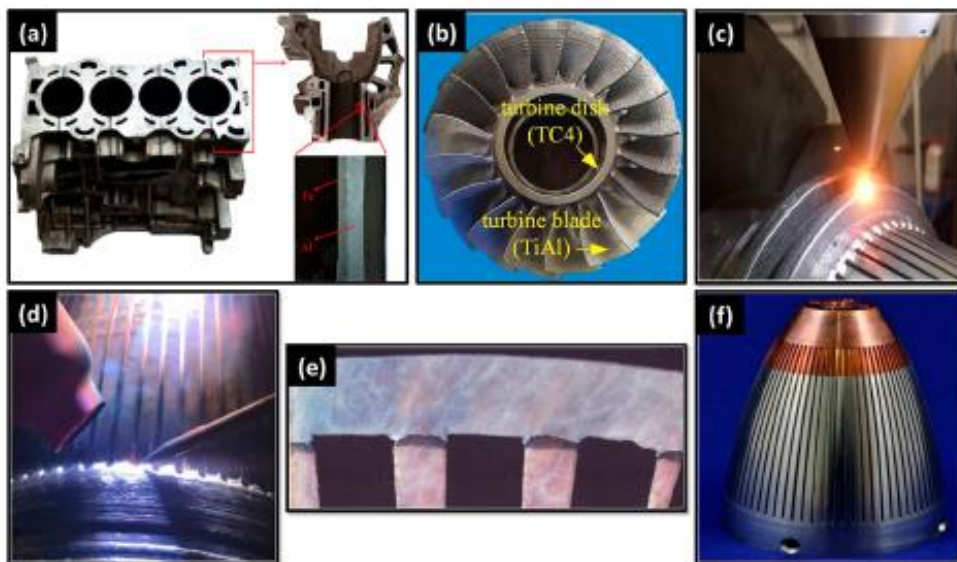


Рисунок 1 – (а) Блок двигуна з чотирма циліндрами та мікрозображення перерізу стінки циліндра (біметал Fe/Al). (б) Схема, що показує біметалеву лопатку турбіни авіаційного двигуна, виготовлену лазерним адитивним виробництвом (LAM). (с) Процес DED із підготовкою колектора форсунок. (d) Біметалічне сопло, виготовлене методом laser wire direct closeout (LWDC). (е) Зображення поперечного перерізу LWDC, виготовленого з біметалічної стінки каналу. (f) Аксіальний біметалічний вкладиш на соплі, оброблений вибуховим зварюванням.

Переваги та недоліки технологій АВ у виготовленні біметалічних конструкцій

У таблиці 1 узагальнено деякі переваги та недоліки різних технологій АВ.

Таблиця 1 – Переваги та недоліки технологій АВ обробки біметалічних конструкцій

Метод процесу	Переваги	Недоліки	Посилання
Спрямоване внесення енергії на основі порошку: DED, DLD, DMD, LMD, LENS ...	Висока функціональність і вбудовані функції; Помірна швидкість обробки. Генерація функціонально градуированого матеріалу; Гнучкість обробки; Можливість ремонту.	Потрібна опорна конструкція Зазвичай потрібна дообробка. Робота з порошком і вплив на навколишнє середовище/безпеку Складність переробки змішаного порошку	(Bandyopadhyay and Heer 2018; Bandyopadhyay and Bose 2016; Bandyopadhyay, Zhang, and ?-ose 2020; Ngo et al. 2018; Frazier 2014; Huang et al. 2015; Thompson et al. 2016)
Спрямоване внесення енергії на основі дроту: EBF/EBM, LMWD, WAAM...	Можливість виготовлення великомасштабних компонентів Менше матеріальних втрат Низька вартість матеріалу: живильний дріт значно дешевший порівняно з металевим порошком Легка обробка матеріалу та безпека.	Високе споживання енергії/термічний контроль Низька роздільна здатність Низька швидкість осадження. Потрібна опорна конструкція Потребує високої пластичності матеріалу Потрібна дообробка. Залишкова напруга/деформації	(Bandyopadhyay and Heer 2018; Rosli et al. 2021; Wu et al. 2020; Utyaganova et al. 2021; Ding et al. 2015)
Розплавлення порошкового шару (PBF): SLM, SLS	Висока роздільна здатність/точність і дрібні деталі Не потребує опорної конструкції Повністю щільні частини Висока питома міцність і жорсткість	Низька швидкість нарощування Більше матеріальних втрат Обмеження великого розміру Робота з порошком і вплив на навколишнє середовище Складність переробки змішаного порошку	(Sing et al. 2021; Shakerin et al. 2020; Wei and Li 2021; Ahuja, Karg, and Schmidt 2015; Schmelzle et al. 2015)
Гібридне адитивне виробництво (HAM)	Висока точність розмірів Однорідність властивостей матеріалів Високоякісна обробка поверхні. Складні геометрії кінцевого використання Зменшення матеріальних втрат і вартості	Не підходить для процесу плавлення порошкового шару Більш високий рівень автоматизації для виробничих послідовностей Оброблюваність матеріалів і спеціальний затиск Керування охолоджуючою рідиною та чистота під час обробки	(Bandyopadhyay and Heer 2018; Schmelzle et al. 2015; Liou et al. 2007; Du, Bai, and Zhang 2016; Jimenez et al. 2021)

Біметалічні конструкції з використанням спрямованого енергетичного осадження на основі порошку (DED)

Спрямоване внесення енергії на основі порошку (технологія DED) – це технологія металевого АВ, яке використовує сфокусований лазер як джерело енергії та металевий порошок як сировину (рис. 2 а). Металеві порошки подаються по каналу за допомогою газу-носія, зазвичай аргону, до фокусної точки лазера. Подані порошки плавляться в точці фокусування лазера та створюють валик розплавленого металу. Розплавлений валик металу швидко твердіє під час руху згідно заданої траєкторії растрового сканування та утворює осаджений валик наплавленого металу. Після того, як перший шар повністю нанесено, лазерна головка рухається вгору в напрямку вісі Z і повторює процес нанесення порошку поверх попереднього шару, доки геометрія деталі не буде завершена. Усю роботу камеру герметично закривають і зазвичай заповнюють інертним газом під час лазерної обробки, або ванну розплаву захищають навколо, щоб запобігти окисленню. Такі параметри обробки, як потужність лазера, швидкість подачі порошку та швидкість сканування, можна регулювати будь-коли під час обробки. Подвійні або кілька пристроїв подачі порошку дозволяють виготовляти бімета-

лічні/багатоматеріальні добавки в одному процесі. Швидкість подачі порошку в кожен пристрій можна регулювати індивідуально під час виготовлення виробу, застосовуючи при цьому різні стратегії. Системи DED також можуть мати п'ятиосьову технологічну головку, а функції коаксіального сопла дозволяють наносити шар матеріалу на поверхню складної геометрії [26]. Багато біметалічних конструкцій були успішно розроблені з використанням технології power DED. Імран та інші використовували техніку DED для обробки деталей з інструментальної сталі Cu/H13 [27]. Біметалічні системи Cu/H13 були оброблені стратегіями прямого осадження з використанням проміжного шару з нержавіючої сталі 41С. Поверхні розділу готових зразків показали перехідну зону без тріщин. Міцність біметалу Cu/H13 складала 673 МПа, що більше ніж у біметалічної структури 41С SS з буфером Cu/H13 – 579 МПа. Після випробувань на розтягання в обох зразках спостерігали пластичну руйнівну поведінку. Стратегії обробки DED також використовувалися для виготовлення інших біметалічних систем, таких як Ti6Al4V/SS410, Inconel 718/Ti6Al4V, мідний сплав Inconel 718/GRCop84, Ti6Al4V/Al12Si, SS 316L/Al12Si, Al/W та Cu/Steel [4, 28-33].

Адитивне виготовлення біметалевих конструкцій на основі дроту (DED)

Технологія АВ з використанням металевого дроту також є різновидом обробки DED. Джерелом енергії для дротового АВ може бути лазер, електронний промінь або електрична/плазмова дуга. На основі різних джерел енергії були розроблені різні технології металевих АВ на основі дроту, такі як дугове адитивне виробництво (WAAM), дротяне та лазерне адитивне виробництво (WLAM), виготовлення вільної форми електронним променем (EBF). Технології WAAM і WLAM є найбільш поширеними. Обробка EBF вимагає вакуумної робочої камери, а вироби, виготовлені EBF, зазвичай мають більш точні допуски на розміри. Недоліками цієї технології є низька швидкість осадження, висока вартість і обмеження розміру деталей габаритами робочої камери [34]. Найновіші системи АВ на основі дроту оснащені подвійними механізмами подачі дроту, що дозволяє створювати біметалічні конструкції за один цикл (рис. 2).

Автори з [35] використали подвійний метод WAAM для виготовлення покриття NiTi на підклад-

ці Ti6Al4V. Дріт із чистого Ni та чистого Ti завантажували в кожен пристрій подачі дроту та подавали в розплавлену ванну одночасно для виконання змішування на місці. Для запобігання окисленню під час обробки АВ використовувався захисний газ аргон. Три різні струми дуги (50 А, 60 А та 70 А) були використані для дослідження впливу змінної енергії на покриття NiTi. Результати показали, що щільні та бездефектні покриття NiTi, які наносились на підкладку Ti6Al4V, мали товщину, яка збільшувалась від 1,56 мм до 1,91 мм зі зростанням струму дуги з 50 А до 70 А, що пояснюється збільшеним рівнем розчинення. Мікроструктурна характеристика показала, що матриця NiTi₂ з незначними грубими дендритами NiTi була знайдена в покритті NiTi, обробленому зі струмом 50 А. Тільки матриця NiTi₂ з дрібними дендритами α-Ti була отримана в покриттях NiTi, оброблених струмом 60 А та 70 А. Мікротвердість покриттів NiTi, оброблених струмом 50 А, 60 А та 70 А, відповідно становлять 715 HV_{0,2}, 818 HV_{0,2} та 758 HV_{0,2}.

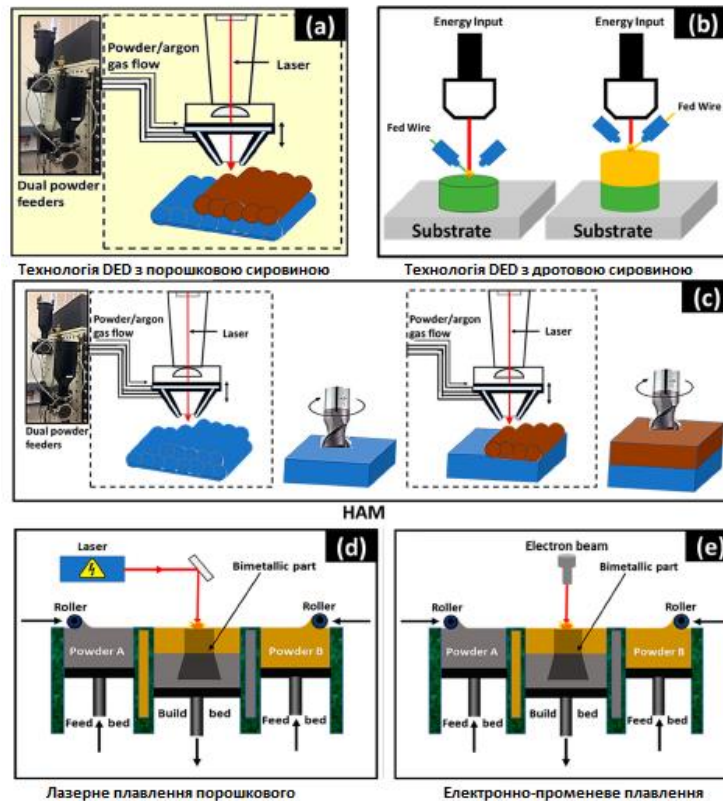


Рисунок 2 – Схеми біметалічної обробки: (а) DED на основі порошку (б) DED на основі дроту (в) гібридний АВ (HAM) (д) плавлення шару порошку на основі лазера (е) плавлення електронним променем.

Утворення інтерметалідної фази, склад і розмір вторинної фази вплинули на значення мікротвердості цих покриттів. Крім того, випробування на знос показали, що зносостійкість покриття NiTi значно підвищилась у порівнянні з підкладкою Ti6Al4V. Автори Abe та Sasahara продемонстрували різномірну біметалеву систему з нержавіючої

сталі та нікелю, виготовлену за методом WAAM [36]. Нержавіюча сталь YS308L спочатку була нанесена на підкладку SS 304, а потім поверх YS308L був виготовлений зварний шов Ni 6082. Інтерфейс біметалу SS-Ni не показав дефектів зварювання. Виходячи з мікроструктурних характеристик, аустеніт і δ-ферит були виявлені в секції не-

ржавіючої сталі YS308L, обробленої WAAM. Дендритні мікроструктури на основі Ni також були отримані в секції Ni 6082, обробленої WAAM. Мікроструктура на межі розділу показала різкий перехід від рівновісної до дендритної. Виходячи з результатів випробування на розтяг, біметалічний матеріал SS-Ni, оброблений WAAM, мав порівнянну міцність на розрив із рулонним матеріалом SUS304L та Inconel 600, що вказує на достатню міцність з'єднання для використання в якості механічного продукту. Подібне дослідження також повідомило, що біметалічний структурний компонент зі сталі-нікелю, оброблений WAAM, мав середню міцність на розрив 634 МПа, що вище, ніж у об'ємного сплаву SS та нікелю [37]. Вища міцність була викликана формуванням мікроструктури зчеплення на межі розділу та зміцненням твердого розчину. Повідомлялося також про оброблені WAAM сталь SS-Inconel 625, низьковуглецеву сталь-сталь SS, нікель-алюмінієву бронзу-SS та біметалічні системи AA7075/AA5356 [37]; [38]; [39]; [40].

Біметалічні конструкції з використанням гібридного адитивного виробництва (HAM)

Використання металевого АВ у відповідальних конструкціях зазвичай обмежене досяжною точністю розмірів, однорідністю властивостей матеріалів і якістю поверхні. У більшості випадків виробу, виготовлені на основі АВ, вимагають подальшої обробки, включаючи термічну обробку та механічну обробку, щоб зняти залишкові напруження та покращити якість поверхні. Концепція гібридного адитивного виробництва (HAM) поєднує механічну обробку або субтрактивну техніку з технологіями АВ в одну систему. HAM може бути потенційним рішенням для виробництва високоякісної продукції з жорсткими допусками та геометричними проблемами. Крім того, поєднання двох процесів може допомогти зменшити втрату матеріалів і вартість [41]. На (рис. 2, с) показано метод HAM, який поєднує механічну обробку з порошковою технологією DED. Після того, як обробка DED повністю нанесе шар, фрезерна головка вирівнює поверхню наплавленого металу, щоб зменшити дефекти та покращити зв'язок між попереднім та наступним шаром. Інші типи HAM, такі як обробка з ЧПК з дугною технологією DED і вибіркова лазерна ерозія (SLE) з SLM, були розроблені та вивчені [42]; [43].

Біметалічні конструкції з використанням порошкової плавки (PBF)

Технології плавлення металу на основі порошкового шару (powder-bed fusion) (PBF) включають вибіркоче лазерне плавлення (SLM), яке використовує лазер або електронний промінь як джерело енергії для плавлення металевих порошоків на попередньо сформованому шарі [44]; [45]. Лазерний або електронний промінь [46] сканує та розплавляє порошок у вибраній області на основі траєкторії з файлу деталі. Після того, як шар повністю сформований, платформа з деталлю опускається і наноситься наступний шар. Подібно до технології DED, уся робоча камера заповнена інертним газом, щоб запобігти окисленню під час обробки. Стандартна система PBF зазвичай має лише один шар подачі порошку, який вимагає заміни порошку для виготовлення біметалічних деталей. Нещодавно розроблені системи PBF мають такі конфігурації, як подвійні постілі для подачі порошку [47] (Рис. 2, d, e) або подвійні резервуари для подачі порошку, які спрощують виготовлення деталей із багатьох матеріалів в один процес. Інші результати досліджень включають моделювання поведінки та характеристик ванни розплаву для функціонально градієнтних матеріалів IN718/Cu10Sn, морфологію міжфазних мікроструктур різномірних сплавів з аустенітної нержавіючої сталі Inconel 718-316L та легування мультиметалів, оброблених за допомогою лазерного PBF [48]; [49]; [50].

СТРАТЕГІЇ ОБРОБКИ

Виробництво біметалічних конструкцій, особливо незмішуваних різномірних металів, має проблеми зі зв'язуванням через значну невідповідність властивостей основних металів. Визначення стратегій обробки має вирішальне значення для виготовлення біметалічних конструкцій. На рис. 3 показано різні стратегії нарощування та з'єднання металів, такі як пряме осадження, композиційний шар і проміжний з'єднувальний шар, включаючи композиційний з'єднувальний шар, який використовується для виготовлення різних біметалічних конструкцій. Кожен підхід залежить від сумісності основних матеріалів і способу покращення міжфазних властивостей з'єднання. Загальна концепція також розкриває, як пом'якшити внутрішні проблеми, такі як розтріскування та відшарування.

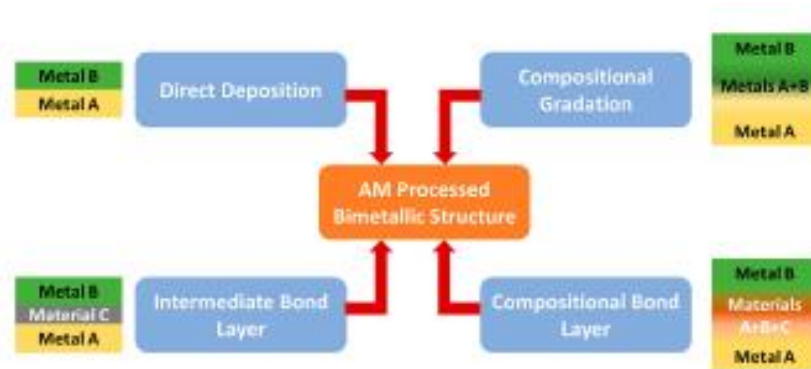


Рисунок 3 – Стратегії обробки біметалевої конструкції.

Пряме з'єднання

Типовими методами виготовлення біметалічної конструкції є пряме з'єднання/осадження одного матеріалу поверх іншого виключно завдяки простоті та економічній ефективності стратегії. Для виготовлення механічно надійного з'єднання за допомогою процесу прямого з'єднання потрібно, щоб два матеріали були металургійно сумісні з утворенням однофазного твердого розчину в області з'єднання та сприяли хорошій міжфазній міцності з'єднання. Однак, оскільки термічні властивості, особливо КТР матеріалів, відіграють вирішальну роль під час обробки, різниця між КТР основних матеріалів має бути невеликою, щоб зменшити термічно викликані напруги, відповідальні за виникнення тріщин і руйнування на межі розділу.

На рис. 4 показано різні біметалічні конструкції, оброблені прямим звичайним з'єднанням та АВ методами. Для звичайних процесів на рисунку 4 (а, б) показані біметалічні структури з титанового сплаву та нержавіючої сталі, виготовлені за допомогою лазерного стикового зварювання та процесів дифузійного з'єднання [51]; [52]. Ці з'єднання показали критичні проблеми через несумісність титану та нержавіючої сталі. Однак з'єднання ніобієвого сплаву (С103) з німонового сплаву (С263), отримане за допомогою технології вибухового плакування, продемонструвало гарне зчеплення на межі розділу [53] (рис. 4, с). Підхід прямого осадження широко використовувався в процесах АВ для виготовлення біметалічних з'єднань із сумісних різномірних металів. Наприклад, GRCor-84 було нанесено безпосередньо на матеріал Inconel 718 за допомогою процесу LENS, [28] (рис. 4, d). Основні матеріали є металургійно сумісними, оскільки Ni-Cu, є ізоморфною системою сплаву, яка демонструє повну розчинність. Біметалева струк-

тура Inconel 718-GRCor-84 показала добру міцність міжфазного зв'язку. Однак систему сплаву Al-Cu, яка демонструє складні бінарні фази в поєднанні з низьким лазерним поглинанням базових матеріалів, складно обробити в біметалевому з'єднанні за допомогою методів лазерного осадження металу (LMD). Хоча Zhang et al. [54] досліджували доцільність виготовлення такого з'єднання за допомогою методу зварювання тертям із перемішуванням, міцність з'єднання була низькою (рис. 4, е).

В ідеалі підхід прямого з'єднання не придатний для з'єднання різномірних несумісних матеріалів через складні металургійні взаємодії на межі розділу матеріалів під час фаз плавлення та затвердіння. Такі неповні металургійні реакції призводять до крихких інтерметалічних фаз, а термічні напруги призводять до проблем з'єднання, таких як розшарування, розтріскування або велика пористість. Це було очевидно під час лазерного стикового зварювання титанового сплаву з нержавіючою сталлю [51] (рис. 4, а) та волоконного лазерного зварювання сплавів Ti6Al4V та Inconel 718 [55] без присадкового металу. Навіть при зміщенні лазерного променя до однієї сторони основних матеріалів для контролю металургійних реакцій у ванні розплаву та покращення якості зварювання утворювалися шкідливі крихкі інтерметалічні фази, що призводило до низької міцності з'єднання. Крім того, подібні проблеми з'єднання та характеристики руйнування спостерігалися під час обробки АВ незмішуваних різномірних матеріалів шляхом прямого осадження. Наприклад, ознаки розтріскування та розшарування виникли під час прямого осадження Inconel 718 на титановий сплав [4]; [56] та титанового сплаву на нержавіючу сталь [57]; [58].

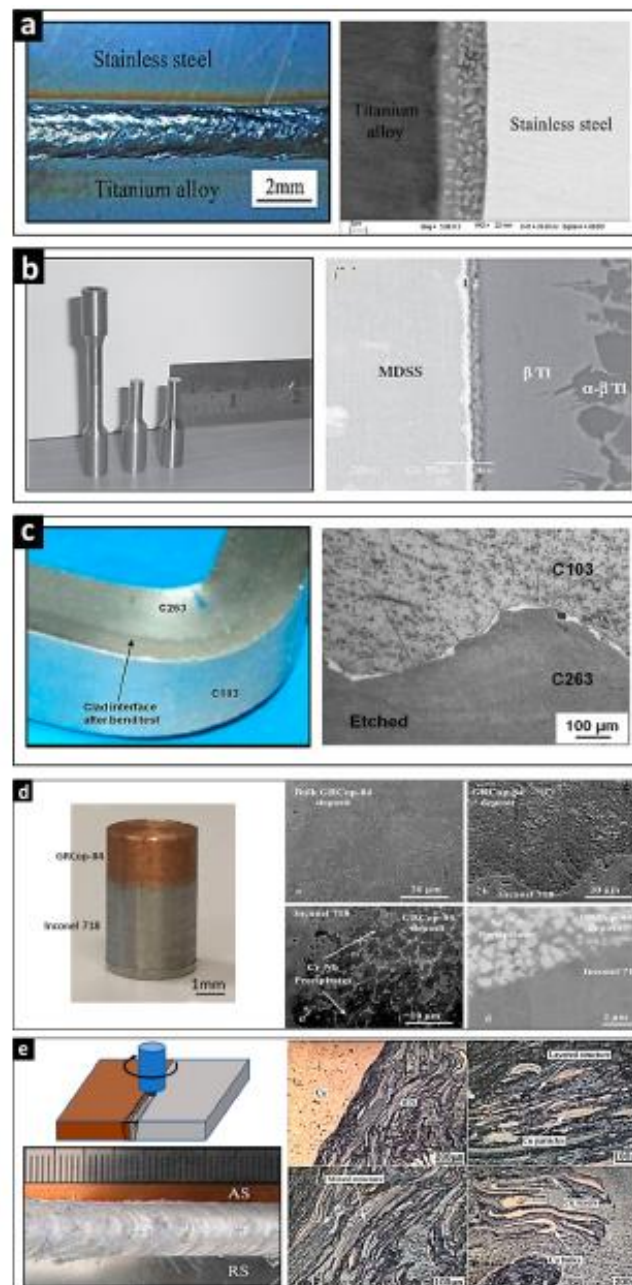


Рисунок 4 – Біметалічні матеріали, пов'язані безпосередньо за допомогою різних процесів з'єднання: (а) Лазерне стикове зварювання титанового сплаву з нержавіючої сталлю, (б) Ti6Al4V та мікродуплексні з'єднання з нержавіючої сталі, з'єднані методом дифузії, (с) Вибухове покриття ніобієвого сплаву C103 поверх анімонієвого сплаву C263, (д) У біметалевій структурі 718/GRCop-84 через систему LENS™, (е) Різномірні з'єднання Al–Si зварювання тертям із перемішуванням.

Композиційна градація

У попередньому розділі було описано техніку прямого з'єднання як економічно ефективний і простий метод розробки біметалічних з'єднань сумісних різномірних металів. Однак такі з'єднання іноді характеризуються чітко вираженою поверхнею розділу. У більшості випадків вони чутливі до розтріскування та розшарування на міжфазній ділянці через різку зміну властивостей. Цю проблему можна пом'якшити за допомогою підходу градації композиції. Техніка передбачає поступовий перехід складу одного матеріалу в інший через композитний інтерфейс [59]. Композиційно градіє-

нтні структури (CGS), які часто називають матеріалами з функціональним градієнтом (FGM), приносять більше переваг, ніж одинарні та безпосередньо скріплені структури. Обробка FGM створює можливість використовувати композицію матеріалів як інструмент для покращення властивостей [60]. На рис. 5 показано різні біметалічні конструкції, розроблені за допомогою цього підходу. Наприклад, конструкція у формі сопла ракети, виготовлена з матеріалів титанового сплаву-Nb [60] (рис. 5, а) була виготовлена за допомогою градієнтної композиції в горловій частині конструкції. На рисунку 5, (b,c) показано пари матеріалів TA15-Inconel

718 [61] та біметалеве з'єднання матеріалів Inconel 718-GRCop-84 [4]. Обробка композиційно градуїваного багатшарового матеріалу інконель-сталь за допомогою процесу плавлення в шарі порошку також була продемонстрована на рис. 5, d [62].

Хоча техніка композиційної градації поряд із зміненими параметрами обробки показала перспективу виготовлення біметалічних структур із деяких різнорідних матеріалів, які важко з'єднати [61], така техніка найбільш підходить для сумісних різнорідних. На практиці, якщо два матеріали не можуть з'єднатися безпосередньо, з'єднати їх композиційно також складно металів [4]; [63]. CGS

може бути розроблений із ступінчастим складом матеріалу шляхом попереднього змішування або плавним переходом через динамічне змішування. Обидва методи широко використовувалися для розробки біметалічних виробів із бажаними властивостями. FGM, оброблені АВ, з плавним переходом демонструють рівномірно розподілені властивості в зоні змішування. Як термічні, так і залишкові напруги в основному зменшуються на FGM-структурах, особливо для деталей, які використовуються в областях високотемпературного градієнта.

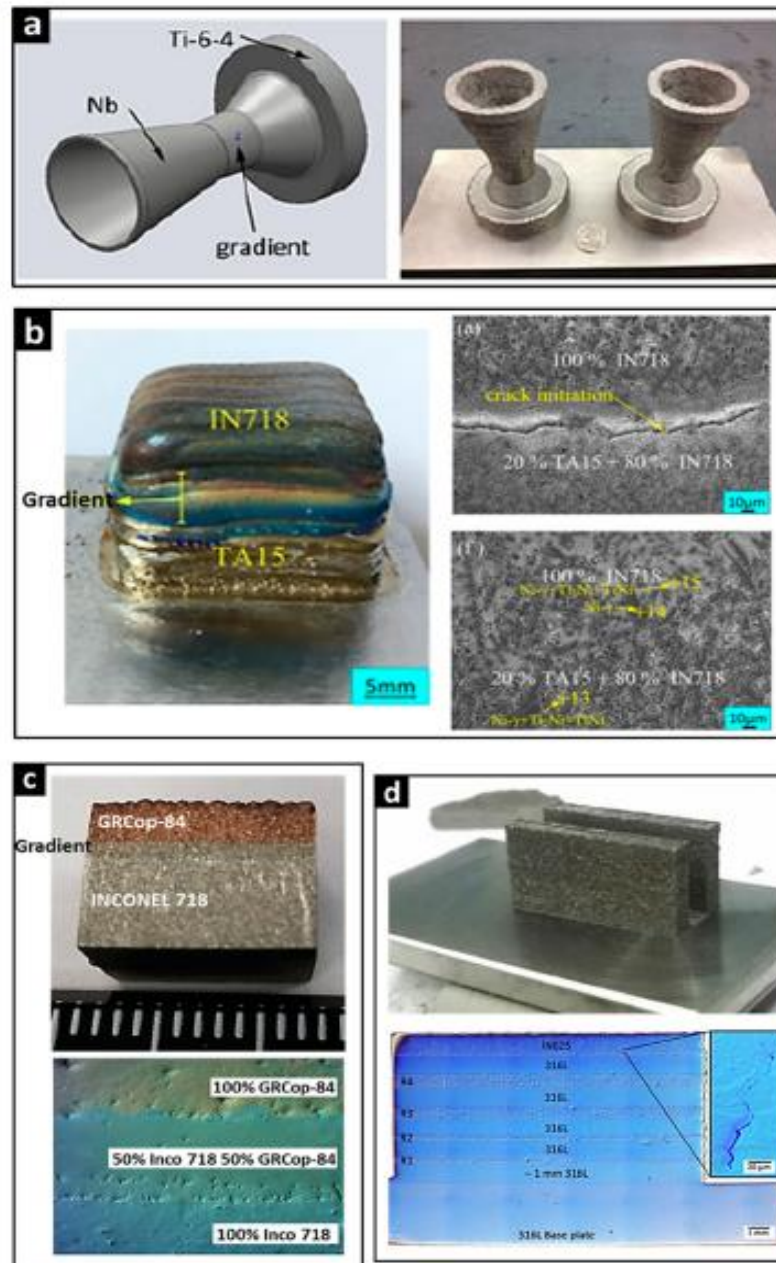


Рисунок 5 – Біметалічні матеріали з класифікацією складу: (а) Структура сопла Тi64 до Nb з класифікацією складу, (b) Усунення тріщин за допомогою попереднього нагрівання основи та функціональної градації матеріалів TA15 до Inconel718, (c) У біметалевій структурі 718/GRCop-84 через систему LENS™, (d) Багатшарові інконель-сталь шляхом сплавлення шару рідкого диспергованого металевого порошку.

Подача з попереднім змішуванням

Попереднє змішування передбачає селективне змішування певної пропорції двох матеріалів у змішувачі. Ретельне змішування таких порошків іноді виконується за допомогою кульового млину. Композиція змішаного порошку може поступово змінюватися за вагою %. Наприклад, можна отримати попередньо змішані порошки, що містять 10 мас.% порошкового одного матеріалу та 90 мас.% другого матеріалу або 20 мас.% та 80 мас.%, або 50 мас.% обох порошків. Кожну композицію засипають у пристрій подачі порошку машини АВ і наносять у вигляді композиційного шару з легуванням на місці під час виготовлення [64]. Послідовність і кількість нанесень залежать від бажаного дизайну композиційної градації. Послідовність також може бути зворотною, включаючи поєднання масових % порошкових матеріалів. На рис. 5, (b, c) показано структуру з'єднання TA15-Inconel 718 [61] і біметалевого з'єднання Inconel 718-GRCor-84 [4], виготовлене за допомогою стратегії попереднього змішування порошку.

Подача з динамічним змішуванням

Оскільки більшість сучасних систем DED оснащено декількома дозаторами порошку, то кожен порошок завантажується в свій бункер. Ці порошки автоматично змішуються на ходу під час осадження або у вбудованому змішувальному пристрої вздовж перетину ліній подачі порошку, або в голові осадження. Цей процес називається динамічним змішуванням, коли склад біметалічного матеріалу змінюється через швидкість потоку порошку, що контролюється двигунами подачі порошку. Цю технологію використовували для виготовлення біметалічних конструкцій з титанового сплаву Ti64 та нержавіючої сталі [58] та [65]. Подібним чином, функціонально градуйований сплав матеріалів SS304L та Inconel 625 [15] і біметалічний з'єднаний матеріал Ti6Al4V + Al12Si були виготовлені за допомогою процесу динамічного змішування [30]. Швидкість подачі вхідного двигуна (об/хв) зазвичай калібрується відповідно до швидкості потоку порошку в г/хв експериментально, щоб оцінити відсотковий склад за вагою кожного порошкового матеріалу в суміші під час осадження. Однак така оцінка зазвичай є неточною, оскільки не всі порошкові матеріали, що вдуваються в зону розплаву, плавляться, деякі з них здуваються. Такі порошки здебільшого розглядаються як відходи процесу. Отже, перевірка хімічного складу з'єднання є важливою для повного кількісного визначення процентного складу матеріалів уздовж градуйованої ділянки деталі. Це один із недоліків підходу динамічного змішування під час обробки FGM.

Проміжний зв'язувальний шар

У той час як з'єднання сумісних різнохідних металів можна легко досягти за допомогою підходу прямого осадження та композиційної градації, обробка біметалічних з'єднань незмішуваних різно-

хідних матеріалів за допомогою цих методів є складною через кілька факторів: невідповідність металургійних властивостей основних матеріалів, які сприяють утворенню двофазного твердого розчину разом із крихкими інтерметалічними фазами, що призводить до особливостей розриву; велика різниця в коефіцієнтах термічного розширення основних металів, що викликає термічні залишкові напруги під час обробки. Ці напруги сприяють виникненню та поширенню тріщин на межі біметалічного з'єднання, що призводить до розшарування та, у більшості випадків, повного руйнування з'єднання [4]; [57]; [56]; [61]. Явище роз'єднання зазвичай проявляється під час градації композиції, оскільки незмішувані елементи основного матеріалу взаємодіють у градієнтній області біметалічного з'єднання [4]; [60]; [66]. Утворення двофазного твердого розчину можна пояснити обмеженою розчинністю одного елемента в іншому внаслідок таких термодинамічних механізмів, як вища ентропія змішування (ΔS_{mix}) та ентальпія змішування (ΔH_{mix}) [67]; [68], оскільки легуючі елементи досягають межі рівноваги. Фактори, пов'язані з правилами Юма-Ротері [69]; [70]; [71], також відіграють важливу роль. Тому вивчення фазових діаграм основних складових елементів біметалічних базових матеріалів є важливим.

Наприклад, важко надійно з'єднати сплав на основі Ni зі сплавом на основі Ti або сплав на основі Ti з матеріалами з нержавіючої сталі (сплав на основі Fe) безпосередньо через Ni та Fe зі структурою кристалічної решітки FCC та Ti зі структурою BCC [8]. Таким чином, вони утворюють крихкі інтерметалічні фази Ti₂Ni і TiNi₃ або FeTi і Fe₂Ti, як спостерігається на відповідних фазових діаграмах бінарних систем сплавів Ni-Ti і Fe-Ti (The Materials Information Society, 1992). Для пом'якшення проблем, пов'язаних із з'єднанням несумісних різнохідних металів шляхом прямого з'єднання або композиційної градації, була розроблена стратегія створення проміжного шару (IBL) [58]. IBL є третім сумісним матеріалом, який діє як бар'єр зв'язку та дифузії для незмішуваних елементів різнохідних металів. Ця стратегія була предметом інтенсивних експериментальних досліджень багатьох груп. Вибір матеріалу-кандидата для використання в якості проміжного з'єднувального шару передбачав ретельні дослідження, оскільки такий матеріал повинен мати унікальні характеристики для подолання проблем, пов'язаних із з'єднанням несумісних різнохідних металів, і підвищення міцності з'єднання. Проміжний матеріал повинен мати такі властивості: здатність перешкоджати елементарній дифузії між двома матеріалами, що не змішуються, щоб пом'якшити утворення крихких інтерметалічних фаз; здатність стабілізувати продукт реакції (крихкі інтерметалічні фази); здатність утворювати стабільні фази, особливо з основними складовими елементами різнохідних матеріалів; здатність знижувати індуковані термічні

напруження, викликані невідповідністю теплофізичних властивостей в області зв'язку [28].

Проміжні шари з одного та кількох матеріалів використовуються для створення різноманітних біметалічних з'єднань матеріалів, які важко з'єднати. Наприклад, такі окремі матеріали, як нікель (Ni) [72]; [73], мідь (Cu) [74]; [75]; [76], срібло (Ag) [77], ніобій (Nb) [57]; [78] використовувались як проміжний шар для з'єднання титанового спла-

ву з різними матеріалами з нержавіючої сталі (рис. 6, а). Подвійний прошарок Ni-Cr використовувався як проміжний шар для виготовлення біметалічної структури SS410-Ti64 [58] (рис. 6, b). Багатшарові матеріали, такі як Nb-Cu [79], використовувалися для з'єднання Inconel 718 зі сплавом Ti (рис. 6, c), Ni-Cr [80] і Nb-Cu-Ni [81] для біметалічних конструкцій з титану та нержавіючої сталі.

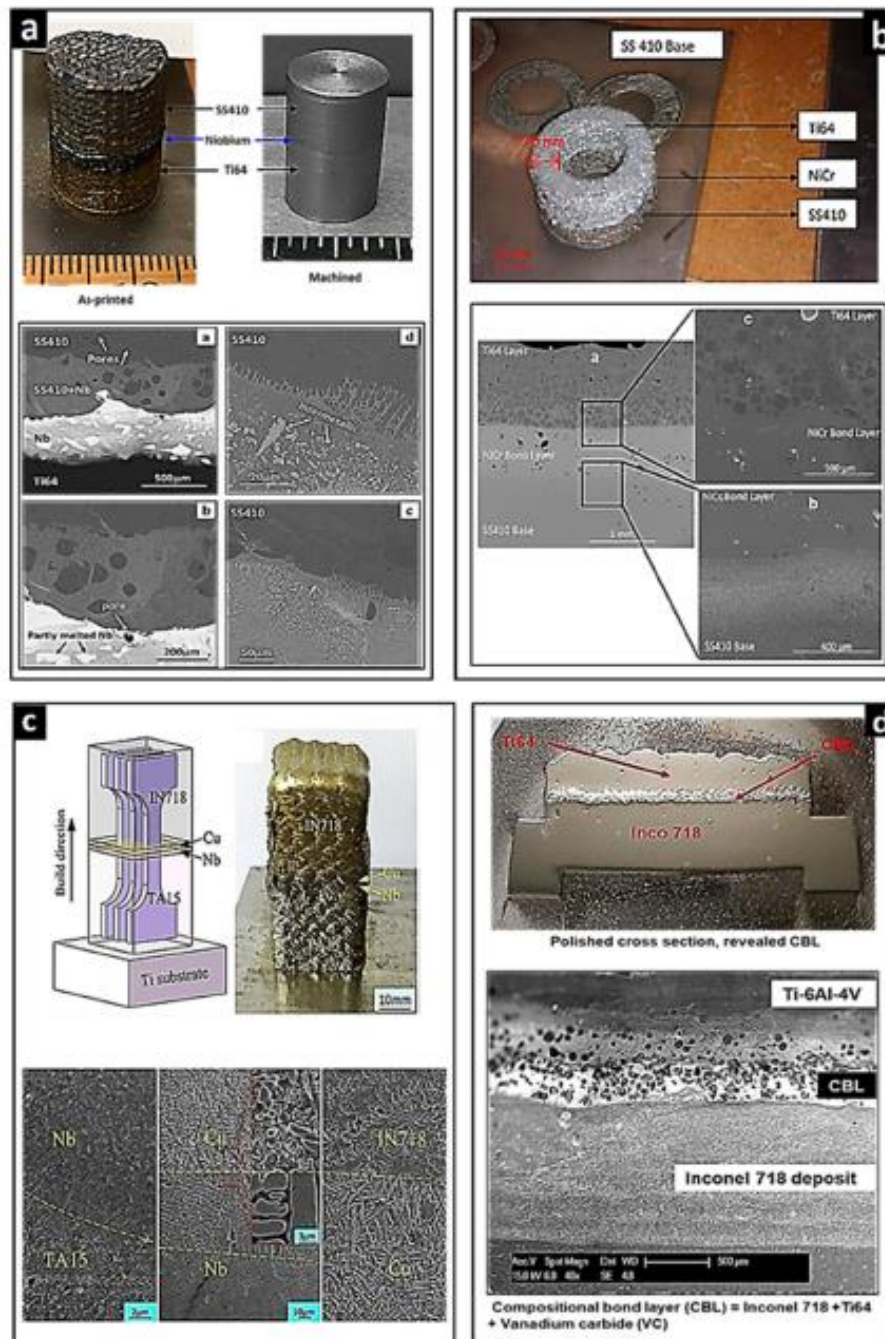


Рисунок 6 – Біметалічні матеріали, вироблені за допомогою проміжного/композиційного зв'язувального шару: (а) Функціональні біметалічні з'єднання Ti6Al4V з SS410, (b) Біметалева структура з нержавіючої сталі на Ti, (c) Laser AM of TA15 – біметалева структура Inconel 718 через багатшаровий шар Nb/Cu, (d) AM біметалічних структур Inconel 718 –Ti6Al4V.

Композиційний зв'язувальний шар (CBL)

Концепція використання проміжного з'єднувального шару (IBL) використовується для справді складних для з'єднання різнорідних металів. Однак, залежно від третього матеріалу, який використовується як проміжний шар, можуть виникнути різкі межі розділу разом із зміною інших властивостей в області з'єднання. Для подальшого покращення зв'язувальних можливостей різнорідних металів, які не змішуються [4], дослідили новий підхід під назвою композиційний шар зв'язку (CBL). Ця концепція була вперше застосована для виготовлення біметалічного з'єднання, що складається зі сплаву на основі нікелю (Inconel 718) і сплаву на основі титану (Ti6Al4V), рисунок 6, d. CBL — це суміш недорогоцінних металів із третім сумісним матеріалом у певній пропорції. Цей підхід відрізнявся від багатоматеріальних прошарків, розглянутих у попередньому розділі.

Під час обробки біметалічної структури Inconel 718-Ti64 утворилися крихітні інтерметалічні фази Ti₂Ni і TiNi₃, що призвело до розшарування, розриву зв'язку та руйнування з'єднання. Отже, потрібен був проміжний шар, і був обраний карбід ванадію (VC), який міг утворювати однофазний розчин як з Ni, так і з Ti, основними складовими елементами Inconel 718 і Ti64. Однак VC є надзвичайно твердим матеріалом, який створює сплеск твердості в області з'єднання, якщо його використовувати як єдиний шар з'єднання. Таким чином, шляхом осадження суміші матеріалів VC-Inconel 718-Ti64 у певному співвідношенні як CBL, були знижені сплеск твердості та залишкові термічні напруження в області біметалічного зв'язку. CBL стабілізував продукти реакції, одночасно підвищуючи здатність зв'язування області для підвищення механічної надійності біметалічної структури.

КРИТИЧНІ ПРОБЛЕМИ В ВИРОБНИЦТВІ БІМЕТАЛЕВИХ СТРУКТУР ЗА ДОПОМОГОЮ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА (AB)

Характеристики матеріалів, такі як властивості, хімічний склад і технологічність, є істотними для AB біметалічних конструкцій. Під час обробки незмішуваних різнорідних металів методом AB характерне утворення крихких інтерметалічних фаз, залишкових напружень і дефектів у міжфазній області. Використання матеріалу IBL для з'єднання таких металів виявилось багатообіцяючим, але такий біметалічний з'єднувальний інтерфейс передбачає складне змішування матеріалів з нерівномірним розподілом і властивостями в окремій зоні. Вибір сумісного матеріалу з'єднувального шару для підвищення надійності біметалічного з'єднання є складним та відповідальним завданням.

На даний час у виробництві біметалів за допомогою AB існує багато проблем, пов'язаних з визначенням оптимальних технологічних режимів, аналізом структур, властивостей отриманих з'єднань. Також відсутнє програмне забезпечення,

здатне проектувати градієнтні інтерфейси матеріалів у біметалевому з'єднанні AB, включаючи інтеграцію таких програм до гібридних адитивних виробництв.

Наукова новизна

На основі проведених досліджень виявлені критичні проблеми у виробництві біметалевих структур за допомогою адитивного виробництва (AB):

1. Характеристики матеріалів, такі як властивості, хімічний склад і технологічність, є істотними для AB біметалічних конструкцій. Під час обробки незмішуваних різнорідних металів методом AB характерне утворення крихких інтерметалічних фаз, залишкових напружень і дефектів у міжфазній області. Використання матеріалу IBL для з'єднання таких металів виявилось багатообіцяючим, але такий біметалічний з'єднувальний інтерфейс передбачає складне змішування матеріалів з нерівномірним розподілом і властивостями в окремій зоні. Вибір сумісного матеріалу з'єднувального шару для підвищення надійності біметалічного з'єднання є складним та відповідальним завданням.

2. На даний час у виробництві біметалів за допомогою AB існує багато проблем, пов'язаних з визначенням оптимальних технологічних режимів, аналізом структур, властивостей отриманих з'єднань. Також відсутнє програмне забезпечення, здатне проектувати градієнтні інтерфейси матеріалів у біметалевому з'єднанні AB, включаючи інтеграцію таких програм до гібридних адитивних виробництв.

Висновки

В результаті проведеного аналізу існуючих стратегій отримання біметалічних з'єднань адитивною технологією DED можна зробити наступні висновки:

1. Хімічний склад, фізико-механічні та теплофізичні характеристики матеріалів істотно впливають на процес отримання біметалів

2. Стратегія створення проміжного шару (IBL) з одного або двох прошарок є найбільш доцільною для з'єднання несумісних різнорідних металів.

3. Створення адитивною технологією DED біметалів з матеріалів, що мають різко різні властивості, обмежено експериментальними зразками і засновано на даних, що були отримані для технологій зварювання у твердій фазі. Це дозволяє частково вирішити матеріалознавчі проблеми, що виникають під час процесу пошарового осадження порошків, але при цьому не враховуються особливості розплавлення та кристалізації матеріалів в зоні обробки, а також вплив температурних напружень різного роду на структуру перехідної зони та властивості з'єднання.

4. Для розробки способу створення біметалічних з'єднань з різнорідних матеріалів необхідно провести комплекс досліджень, які дозво-

лять визначити технологічні режими отримання конкретних пар матеріалів.

Перспективи подальших досліджень

Визначення режимів обробки технологією DED порошкових матеріалів та умов формування

з'єднання з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей потребує подальших теоретичних та експериментальних досліджень з перспективою отримання виробничих зразків виробів РКЛА.

References

1. Bandyopadhyay, Amit, Kellen D. Traxel, and Susmita Bose. 2021. "Nature-inspired Materials and Structures Using 3D Printing." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 145:100609. doi:10.1016/j.mser.2021.100609.
2. Traxel, K. D., and A. Bandyopadhyay. 2020. "Influence of in situ Ceramic Reinforcement Towards Tailoring Titanium Matrix Composites Using Laser-Based Additive Manufacturing." *Addit. Manuf* 31: 101004. doi:10.1016/j.addma.2019.101004.
3. Zhang, Y., and A. Bandyopadhyay. 2018. "Direct Fabrication of Compositionally Graded Ti-Al₂O₃ Multi-Material Structures Using Laser Engineered Net Shaping." *Addit. Manuf* 21: 104–111. doi:10.1016/j.addma.2018.03.001.
4. Onuikwe, B., and A. Bandyopadhyay. 2018. "Additive Manufacturing of Inconel 718 – Ti6Al4V Bimetallic Structures." *Addit. Manuf* 22: 844–851. doi:10.1016/j.addma.2018.06.025.
5. Bandyopadhyay, A., and B. Heer. 2018. "Additive Manufacturing of Multi-Material Structures." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 129: 1–16. doi:10.1016/j.mser.2018.04.001.
6. Lin, T. C., C. Cao, M. Sokoluk, L. Jiang, X. Wang, J. M. Schoenung, E. J. Lavernia, and X. Li. 2019. "Aluminum with Dispersed Nanoparticles by Laser Additive Manufacturing." *Nature Communications* 10: 4124. doi:10.1038/s41467-019-12047-2.
7. Das, M., K. Bhattacharya, S.A. Dittrick, C. Mandal, V.K. Balla, T.S. Sampath Kumar, A. Bandyopadhyay, and I. Manna. 2014. "In situ Synthesized TiB-TiN Reinforced Ti6Al4V Alloy Composite Coatings: Microstructure, Tribological and in-Vitro Biocompatibility." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 29: 259–271. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.09.006.
8. Bandyopadhyay, A., and S. Bose. 2016. *Additive Manufacturing*. Boca Raton: CRC Press, Boca Raton. doi:10.1201/b18893.
9. Sireesha, M., S. K. Albert, V. Shankar, and S. Sundaresan. 2000. "A Comparative Evaluation of Welding Consumables for Dissimilar Welds Between 316LN Austenitic Stainless Steel and Alloy 800." *Journal of Nuclear Materials* 279: 65–76. doi:10.1016/S0022-3115(99)00275-5.
10. Bandyopadhyay, Amit, Susmita Bose, and Roger Narayan. 2022. "Translation of 3D-Printed Materials for Medical Applications." *MRS Bulletin* 47 (1), doi:10.1557/s43577-021-00258-2.
11. Guo, Z., M. Liu, X. Bian, M. Liu, and J. Li. 2019. "An Al-7Si Alloy/Cast Iron Bimetallic Composite with Super-High Shear Strength." *Journal of Materials Research and Technology* 8:3126–3136. doi:10.1016/j.jmrt.2017.06.014.
12. Traxel, Kellen D., and Amit Bandyopadhyay. 2021. "Designing High-Temperature Oxidation-Resistant Titanium Matrix Composites via Directed Energy Deposition-Based Additive Manufacturing." *Materials & Design* 212), doi:10.1016/j.matdes.2021.110205.
13. Bandyopadhyay, Amit, Kellen D. Traxel, Melanie Lang, Michael Juhasz, Noam Eliaz, and Susmita Bose. 2022. "Alloy Design via Additive Manufacturing: Advantages, Challenges, Applications and Perspectives." *Materials Today*, doi:10.1016/j.mattod.2021.11.026.
14. Espaca, F. A., V. K. Balla, S. Bose, and A. Bandyopadhyay. 2010. "Design and Fabrication of CoCrMo Alloy Based Novel Structures for Load Bearing Implants Using Laser Engineered net Shaping." *Materials Science and Engineering: C* 30: 50–57. doi:10.1016/j.msec.2009.08.006.
15. Carroll, B. E., R. A. Otis, J. P. Borgonia, J. O. Suh, R. P. Dillon, A. A. Shapiro, D. C. Hofmann, Z. K. Liu, and A. M. Beese. 2016. "Functionally Graded Material of 304L Stainless Steel and Inconel 625 Fabricated by Directed Energy Deposition: Characterization and Thermodynamic Modeling." *Acta Materialia* 108: 46–54. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.019.
16. Liu, Z., R. Ma, G. Xu, W. Wang, and J. Liu. 2020. "Laser Additive Manufacturing of Bimetallic Structure from Ti-6Al-4V to Ti-48Al-2Cr-2Nb via Vanadium Interlayer." *Materials Letters* 263: 127210. doi:10.1016/j.matlet.2019.127210.
17. Gradl, P. R., and C. S. Protz. 2020. "Technology Advancements for Channel Wall Nozzle Manufacturing in Liquid Rocket Engines." *Acta Astronautica* 174: 148–158. doi:10.1016/j.actaastro.2020.04.067.
18. Song, J., and B. Sun. 2017. "Thermal-structural Analysis of Regeneratively-Cooled Thrust Chamber Wall in Reusable LOX/Methane Rocket Engines." *Chinese Journal of Aeronautics* 30: 1043–1053. doi:10.1016/j.cja.2017.04.007.

19. Riccius, J. R., E. B. Zametaev, R. H. Stark, and R. Schwane. 2018. FSI analysis code validation motivated geometrical scaling of rocket engine nozzles and influence to natural frequency, in: 2018 Jt. Propuls. Conf., American Institute of Aeronautics and Astronautics. doi:10.2514/6.2018-4860.
20. Dhinakaran, V., J. Ajith, A. Fathima, Yasin Fahmidha, T. Jagadeesha, T. Sathish, and B. Stalin. 2020. "Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) Process of Nickel Based Superalloys – A Review." *Materials Today: Proceedings* 21: 920–925.
21. Linse, V. D., and H. E. Pattee. 1976. "Development of Explosive Welding Procedures to Fabricate Channeled Nozzle Structures.
22. Xu, J., M. Yang, H. Ma, Z. Shen, and Z. Chen. 2020. "Fabrication and Performance Studies on Explosively Welded CuCrZr/316L Bimetallic Plate Applied in Extreme Environments." *Journal of Materials Research and Technology* 9: 8971–8984. doi:10.1016/j.jmrt.2020.05.115.
23. Carvalho, G. H. S. F. L., I. Galviro, R. Mendes, R. M. Leal, and A. Loureiro. 2020. "Explosive Welding of Aluminium to Stainless Steel Using Carbon Steel and Niobium Interlayers." *Journal of Materials Processing Technology* 283:116707. doi:10.1016/j.jmatprotec.2020.116707.
24. Chen, X., D. Inao, S. Tanaka, A. Mori, X. Li, and K. Hokamoto. 2020. "Explosive Welding of Al Alloys and High Strength Duplex Stainless Steel by Controlling Energetic Conditions." *Journal of Manufacturing Processes* 58: 1318–1333. doi:10.1016/j.jmapro.2020.09.037.
25. Mahmood, Y., P. wan Chen, I. A. Bataev, and X. Gao. 2020. "Experimental and Numerical Investigations of Interface Properties of Ti6Al4V/CP-Ti/Copper Composite Plate Prepared by Explosive Welding." *Def. Technol.* doi:10.1016/j.dt.2020.09.003.
26. Bandyopadhyay, A., Y. Zhang, and S. Bose. 2020. "Recent Developments in Metal Additive Manufacturing." *Current Opinion in Chemical Engineering* 28: 96–104. doi:10.1016/j.coche.2020.03.001.
27. Imran, M. K., S. H. Masood, M. Brandt, S. Bhattacharya, and J. Mazumder. 2011. "Direct Metal Deposition (DMD) of H13 Tool Steel on Copper Alloy Substrate: Evaluation of Mechanical Properties." *Materials Science and Engineering: A* 528: 3342–3349. doi:10.1016/j.msea.2010.12.099.
28. Onuike, B., B. Heer, and A. Bandyopadhyay. 2018. "Additive Manufacturing of Inconel 718—Copper Alloy Bimetallic Structure Using Laser Engineered net Shaping (LENSTM)." *Addit. Manuf* 21: 133–140. doi:10.1016/j.addma.2018.02.007.
29. Zhang, Y., and A. Bandyopadhyay. 2021. "Influence of Compositionally Graded Interface on Microstructure and Compressive Deformation of 316L Stainless Steel to Al12Si Aluminum Alloy Bimetallic Structures." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13: 9174–9185. doi:10.1021/acsami.0c21478.
30. Zhang, Y., and A. Bandyopadhyay. 2019. "Direct Fabrication of Bimetallic Ti6Al4V+Al12Si Structures via Additive Manufacturing." *Addit. Manuf* 29: 100783. doi:10.1016/j.addma.2019.100783.
31. Onuike, B., and A. Bandyopadhyay. 2019. "Bond Strength Measurement for Additively Manufactured Inconel 718-GRCop84 Copper Alloy Bimetallic Joints." *Addit. Manuf* 27:576–585. doi:10.1016/j.addma.2019.04.003.
32. Zhang, X., L. Li, T. Pan, Y. Chen, Y. Zhang, W. Li, and F. Liou. 2020. "Additive Manufacturing of Copper-Tool Steel Dissimilar Joining: Experimental Characterization and Thermal Modeling." *Materials Characterization* 170: 110692. doi:10.1016/j.matchar.2020.110692.
33. Kelly, J. P., J. W. Elmer, F. J. Ryerson, J. R. I. Lee, and J. J. Haslam. 2021. "Directed Energy Deposition Additive Manufacturing of Functionally Graded Al-W Composites." *Addit. Manuf* 39:101845. doi:10.1016/j.addma.2021.101845.
34. Rosli, N. A., M. R. Alkahari, M. F. Abdollah, S. Maidin, and F. R. Ramli. 2021. "Review on Effect of Heat Input for Wire arc Additive Manufacturing Process." *Journal of Materials Research and Technology* 11: 2127–2145. doi:10.1016/j.jmrt.2021.02.002.
35. Wang, J., Z. Pan, L. Wang, L. Su, K. Carpenter, J. Wang, R. Wang, and H. Li. 2020. "In-situ Dual Wire arc Additive Manufacturing of NiTi-Coating on Ti6Al4V Alloys: Microstructure Characterization and Mechanical Properties." *Surface and Coatings Technology* 386:125439. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125439.
36. Abe, T., and H. Sasahara. 2016. "Dissimilar Metal Deposition with a Stainless Steel and Nickel-Based Alloy Using Wire and arc-Based Additive Manufacturing." *Precision Engineering* 45: 387–395. doi:10.1016/j.precisioneng.2016.03.016.
37. Wu, B., Z. Qiu, Z. Pan, K. Carpenter, T. Wang, D. Ding, S. Van Duin, and H. Li. 2020. "Enhanced Interface Strength in Steel-Nickel Bimetallic Component Fabricated Using Wire arc Additive Manufacturing with Interweaving Deposition Strategy." *Journal of Materials Science & Technology* 52:226–234. doi:10.1016/j.jmst.2020.04.019.
38. Ahsan, M. R. U., A. N. M. Tanvir, G. J. Seo, B. Bates, W. Hawkins, C. Lee, P. K. Liaw, M. Noakes, A. Nycz, and D. B. Kim. 2020. "Heat-treatment Effects on a Bimetallic Additively-Manufactured Structure (BAMS) of the low-Carbon Steel and Austenitic-Stainless Steel." *Addit. Manuf* 32: 101036. doi:10.1016/j.addma.2020.101036.

39. Dharmendra, C., S. Shakerin, G. D. J. Ram, and M. Mohammadi. 2020. "Wire-arc Additive Manufacturing of Nickel Aluminum Bronze/Stainless Steel Hybrid Parts – Interfacial Characterization, Prospects, and Problems." *Materialia* 13:100834. doi:10.1016/j.mtla.2020.100834.
40. Utyaganova, V., A. Filippov, S. Tarasov, N. Shamarin, D. Gurianov, A. Vorontsov, A. Chumaevskii, et al. 2021. "Characterization of AA7075/AA5356 Gradient Transition Zone in an Electron Beam Wire-Feed Additive Manufactured Sample." *Materials Characterization* 172:110867. doi:10.1016/j.matchar.2020.110867.
41. Flynn, J. M., A. Shokrani, S. T. Newman, and V. Dhokia. 2016. "Hybrid Additive and Subtractive Machine Tools – Research and Industrial Developments." *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 101: 79–101. doi:10.1016/j.ijmachtools.2015.11.007.
42. Karunakaran, K. P., S. Suryakumar, V. Pushpa, and S. Akula. 2010. "Low Cost Integration of Additive and Subtractive Processes for Hybrid Layered Manufacturing." *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 26: 490–499. doi:10.1016/j.rcim.2010.03.008.
43. Yasa, E., J. P. Kruth, and J. Deckers. 2011. "Manufacturing by Combining Selective Laser Melting and Selective Laser Erosion/Laser Re-Melting." *CIRP Annals* 60: 263–266. doi:10.1016/j.cirp.2011.03.063.
44. Yap, C. Y., C. K. Chua, Z. L. Dong, Z. H. Liu, D. Q. Zhang, L. E. Loh, and S. L. Sing. 2015. "Review of Selective Laser Melting: Materials and Applications." *Applied Physics Reviews* 2: 041101. doi:10.1063/1.4935926.
45. Wang, J., W. J. Wu, W. Jing, X. Tan, G. J. Bi, S. B. Tor, K. F. Leong, C. K. Chua, and E. Liu. 2019. "Improvement of Densification and Microstructure of ASTM A131 EH36 Steel Samples Additively Manufactured via Selective Laser Melting with Varying Laser Scanning Speed and Hatch Spacing." *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater* 746: 300–313. doi:10.1016/j.msea.2019.01.019.
46. Tan, X., Y. Kok, Y. J. Tan, G. Vastola, Q. X. Pei, G. Zhang, Y. W. Zhang, S. B. Tor, K. F. Leong, and C. K. Chua. 2015. "An Experimental and Simulation Study on Build Thickness Dependent Microstructure for Electron Beam Melted Ti-6Al-4V." *Journal of Alloys and Compounds* 646: 303–309. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.178.
47. Chen, J., Y. Yang, C. Song, D. Wang, S. Wu, and M. Zhang. 2020. "Influence Mechanism of Process Parameters on the Interfacial Characterization of Selective Laser Melting 316L/CuSn10." *Materials Science and Engineering: A* 792:139316. doi:10.1016/j.msea.2020.139316.
48. Sun, Z., Y.-H. Chueh, and L. Li. 2020. "Multiphase Mesoscopic Simulation of Multiple and Functionally Gradient Materials Laser Powder bed Fusion Additive Manufacturing Processes." *Addit. Manuf.* 35: 101448.
49. Yao, L., S. Huang, U. Ramamurty, and Z. M. Xiao. 2021. "On the Formation of "Fish-Scale" Morphology with Curved Grain Interfacial Microstructures During Selective Laser Melting of Dissimilar Alloys." *Acta Materialia* 220: 117331.
50. Sing, S. L., S. Huang, G. D. Goh, G. L. Goh, C. F. Tey, J. H. L. Tan, and W. Y. Yeong. 2021. "Emerging Metallic Systems for Additive Manufacturing: In-situ Alloying and Multi-Metal Processing in Laser Powder bed Fusion." *Progress in Materials Science* 119: 100795.
51. Chen, S., M. Zhang, J. Huang, C. Cui, H. Zhang, and X. Zhao. 2014. "Microstructures and Mechanical Property of Laser Butt Welding of Titanium Alloy to Stainless Steel." *Materials & Design* 53: 504–511. doi:10.1016/j.matdes.2013.07.044.
52. Kundu, S., S. Sam, and S. Chatterjee. 2011. "Interface Microstructure and Strength Properties of Ti-6Al-4V and Microduplex Stainless Steel Diffusion Bonded Joints." *Materials & Design* 32: 2997–3003. doi:10.1016/j.matdes.2010.12.052.
53. Mastanaiah, P., G. Madhusudhan Reddy, K. Satya Prasad, and C. V. S. Murthy. 2014. "An Investigation on Microstructures and Mechanical Properties of Explosive Cladded C103 Niobium Alloy Over C263 Nimonic Alloy." *Journal of Materials Processing Technology* 214: 2316–2324. doi:10.1016/j.jmatprotec.2014.04.025.
54. Zhang, Q. Z., W. B. Gong, and W. Liu. 2015. "Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Al-Cu Joints by Friction Stir Welding." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25: 1779–1786. doi:10.1016/S1003-6326(15)63783-9.
55. Chen, H. C., A. J. Pinkerton, and L. Li. 2011. "Fibre Laser Welding of Dissimilar Alloys of Ti-6Al-4V and Inconel 718 for Aerospace Applications." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 52: 977–987. doi:10.1007/s00170-010-2791-3.
56. Shah, K., I. U. Haq, S. A. Shah, F. U. Khan, M. T. Khan, and S. Khan. 2014. "Experimental Study of Direct Laser Deposition of Ti-6Al-4V and Inconel 718 by Using Pulsed Parameters." *Sci. World J* 2014: 841546–841549. doi:10.1155/2014/841549.
57. Onuikwe, B., and A. Bandyopadhyay. 2020. "Functional Bimetallic Joints of Ti6Al4V to SS410." *Addit. Manuf.* 31: 100931. doi:10.1016/j.addma.2019.100931.
58. Sahasrabudhe, H., R. Harrison, C. Carpenter, and A. Bandyopadhyay. 2015. "Stainless Steel to Titanium Bimetallic Structure Using LENSTM." *Addit. Manuf.* 5: 1–8. doi:10.1016/j.addma.2014.10.002.
59. Tammas-Williams, S., I. Todd, R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, S. Tammas-Williams, and I. Todd. 2017. *Functionally Graded Materials*. Cham: Springer International Publishing AG, Cham. doi:10.1201/9781315151441.

60. Hofmann, D. C., J. Kolodziejska, S. Roberts, R. Otis, R. P. Dillon, J. O. Suh, Z. K. Liu, and J. P. Borgonia. 2014. "Compositionally Graded Metals: A New Frontier of Additive Manufacturing." *Journal of Materials Research* 29: 1899–1910. doi:10.1557/jmr.2014.208.
61. Shang, C., C. Wang, C. Li, G. Yang, G. Xu, and J. You. 2020. "Eliminating the Crack of Laser 3D Printed Functionally Graded Material from TA15 to Inconel718 by Base Preheating." *Optics & Laser Technology* 126: 106100. doi:10.1016/j.optlastec.2020.106100.
62. Bodner, S. C., L. T. G. van de Vorst, J. Zalesak, J. Todt, J. F. Keckes, V. Maier-Kiener, B. Sartory, et al. 2020. "Inconel-steel Multilayers by Liquid Dispersed Metal Powder bed Fusion: Microstructure, Residual Stress and Property Gradients." *Addit. Manuf* 32: 101027. doi:10.1016/j.addma.2019.101027.
63. Domack, M. S., and J. M. Baughman. 2005. "Development of Nickel-Titanium Graded Composition Components." *Rapid Prototyping Journal* 11: 41–51. doi:10.1108/13552540510573383.
64. Martinez, R., I. Todd, and K. Mumtaz. 2019. "In situ alloying of Elemental Al-Cu12 Feedstock Using Selective Laser Melting." *Virtual and Physical Prototyping* 14 (3): 242–252.
65. Reichardt, A., R. P. Dillon, J. P. Borgonia, A. A. Shapiro, B. W. McEnerney, T. Momose, and P. Hosemann. 2016. "Development and Characterization of Ti-6Al-4V to 304L Stainless Steel Gradient Composites Fabricated with Laser Deposition Additive Manufacturing." *Materials & Design* 104: 404–413. doi:10.1016/j.matdes.2016.05.016.
66. Bobbio, L. D., R. A. Otis, J. P. Borgonia, R. P. Dillon, A. A. Shapiro, Z. K. Liu, and A. M. Beese. 2017. "Additive Manufacturing of a Functionally Graded Material from Ti-6Al-4V to Invar: Experimental Characterization and Thermodynamic Calculations." *Acta Materialia* 127: 133–142. doi:10.1016/j.actamat.2016.12.070.
67. Otto, F., Y. Yang, H. Bei, and E. P. George. 2013. "Relative Effects of Enthalpy and Entropy on the Phase Stability of Equiatomic High-Entropy Alloys." *Acta Materialia* 61: 2628–2638. doi:10.1016/j.actamat.2013.01.042.
68. Yeh, J. W., S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang. 2004. "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes." *Advanced Engineering Materials* 6: 299–303. doi:10.1002/adem.200300567.
69. Hume-Rothery, W. 1966. "Atomic Diameters, Atomic Volumes and Solid Solubility Relations in Alloys." *Acta Metallurgica* 14: 17–20. doi:10.1016/0001-6160(66)90267-7.
70. Zhang, Y., Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw. 2008. "Solid-solution Phase Formation Rules for Multi-Component Alloys." *Advanced Engineering Materials* 10: 534–538. doi:10.1002/adem.200700240.
71. Wang, Z., Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, and C. T. Liu. 2015. "Atomic-size Effect and Solid Solubility of Multicomponent Alloys." *Scripta Materialia* 94: 28–31. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.09.010.
72. Kundu, S., S. Chatterjee, D. Olson, and B. Mishra. 2007. "Effects of Intermetallic Phases on the Bond Strength of Diffusion-Bonded Joints Between Titanium and 304 Stainless Steel Using Nickel Interlayer." *Metallurgical and Materials Transactions A* 38: 2053–2060. doi:10.1007/s11661-007-9273-8.
73. Kundu, S., and S. Chatterjee. 2006. "Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Diffusion-Bonded Titanium-Stainless Steel Joints Using a Nickel Interlayer." *Materials Science and Engineering: A* 425: 107–113. doi:10.1016/j.msea.2006.03.034.
74. Kundu, S., M. Ghosh, A. Laik, K. Bhanumurthy, G. B. Kale, and S. Chatterjee. 2005. "Diffusion Bonding of Commercially Pure Titanium to 304 Stainless Steel Using Copper Interlayer." *Materials Science and Engineering: A* 407: 154–160. doi:10.1016/j.msea.2005.07.010.
75. Tomashchuk, I., P. Sallamand, N. Belyavina, and M. Pilloz. 2013. "Evolution of Microstructures and Mechanical Properties During Dissimilar Electron Beam Welding of Titanium Alloy to Stainless Steel via Copper Interlayer." *Materials Science and Engineering: A* 585: 114–122. doi:10.1016/j.msea.2013.07.050.
76. Elrefaey, A., and W. Tillmann. 2009. "Solid State Diffusion Bonding of Titanium to Steel Using a Copper Base Alloy as Interlayer." *Journal of Materials Processing Technology* 209:2746–2752. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.014.
77. Balasubramanian, M. 2016. "Characterization of Diffusion-Bonded Titanium Alloy and 304 Stainless Steel with Ag as an Interlayer." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 82: 153–162. doi:10.1007/s00170-015-7376-8.
78. Kundu, S., and S. Chatterjee. 2010. "Evolution of Interface Microstructure and Mechanical Properties of Titanium/304 Stainless Steel Diffusion Bonded Joint Using Nb Interlayer." *ISIJ International* 50: 1460–1465. doi:10.2355/isijinternational.50.1460.
79. Shang, C., C. Wang, G. Xu, C. Li, and J. You. 2019. "Laser Additive Manufacturing of TA15 - Inconel 718 Bimetallic Structure via Nb/Cu Multi-Interlayer." *Vacuum* 169: 108888. doi:10.1016/j.vacuum.2019.108888.
80. Shiue, R. K., S. K. Wu, and J. Y. Shiue. 2008. "Infrared Brazing of Ti-6Al-4V and 17-4 PH Stainless Steel with (Ni)/Cr Barrier Layer(s)." *Materials Science and Engineering: A* 488: 186–194. doi:10.1016/j.msea.2007.10.075.
81. Li, P., J. Li, J. Xiong, F. Zhang, and S. H. Raza. 2012. "Diffusion Bonding Titanium to Stainless Steel Using Nb/Cu/Ni Multi-Interlayer." *Materials Characterization* 68: 82–87. doi:10.1016/j.matchar.2012.03.016.

УДК 669:162.1

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.09>**Бочка В.В., Ягольник М.В., Сова А.В., Фурсов М.О., Маленко К.І., Бойко М.М.****Дослідження агломерації залізної руди при використанні роздільної підготовки шихти****Bochka V.V., Yagolnyk M.V., Sova A.V., Fursov M.O., Malenko K.I., Boyko M.M.****Investigation of iron ore sintering using separate charge preparation**

Мета. Підвищення якості залізорудної частини доменної шихти є одним з найбільш ефективних заходів, які дозволяють збільшити продуктивність доменних печей і знизити питому витрату коксу. Основними причинами руйнування агломерату при транспортуванні та завантаженні у доменну піч є низька міцність його мінералогічних сполук, які зв'язують блоки в структурі, а також високий рівень внутрішнього напруження, яке виникає у спеченні під час його кристалізації та охолодження. Формування якості агломерату в цих умовах, здійснюється на кожній стадії його виробництва. Метою даного дослідження є розробка способу огрудування агломераційної шихти, який дозволить формувати гранули заданого гранулометричного та мінералогічного складу, створивши умови для отримання агломерату блочної структури високої міцності. *Методика.* Теоретичне та експериментальне обґрунтування можливості формування агломерату заданого складу та властивостей на етапі підготовки шихти до спікання проведено за допомогою програмного комплексу HSC. Проведено дослідження способів підготовки агломераційної шихти з використанням попередньо підготовлених композитів на основі концентрату. *Результати.* Залежність величин вільної енергії Гоббса від температури показала вірогідність утворення в даному середовищі зв'язки з фаяліту, деяких залізо- кальцієвих олівінів і феритів кальцію. Як показало дослідження ентальпії, утворення усіх мінералів характеризується екзотермічним ефектом. Лише в діапазоні температур 1473-1673 К формування $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ та однокальцієвого фериту відбувається в ендотермічних умовах. Отримані в роботі результати підтвердили позитивний вплив роздільної підготовки на однорідність крупності сирих гранул: збільшується їх еквівалентний діаметр; зменшується вміст фракції 0-1 мм; зменшується середньо-квадратичне відхилення та коефіцієнт варіації їх крупності. Збільшення вмісту фракції +10 мм, яка негативно впливає на спікання, відбувається через наявність крупних часток руди та звороту. Серед використаних дво- та трикомпонентних композитів слід відзначити позитивний вплив додавання флюсів до концентрату та руди. Найкращу якість агломерату отримали після використання чотирикомпонентного композиту з «концентрату — руди — вапна — вапняку». Для покращення ефективності роздільної підготовки, прийнято рішення розділити руду на фракції: 0-3 мм, яка подаватиметься до композиту, та 3-10 мм, яка буде використовуватися у залишковій шихті. Наукова новизна. Встановлено механізм впливу різних методів огрудування шихтових матеріалів на формування міцної зв'язки, що пов'язане з утворенням залізокальцієвих олівінів та феритів кальцію, покращення однорідності хімічного складу, зменшення в структурі неспечених компонентів і силікатних озер. Практична значущість. Запропонована в роботі схема підготовки шихти дозволяє формувати склад і основність самого композиту та залишкової частини шляхом зміни вмісту вапняку між ними. Спікання агломераційної шихти, підготовленої запропонованим способом, дозволяє збільшити вихід придатного агломерату на 10,25% та зменшити вміст фракції 0-5 мм після випробування на міцність на 11,5%.

Ключові слова: залізорудний агломерат, спікання, роздільна підготовка, фазовий склад, огрудування.

Purpose. Improving the quality of the iron ore part of the blast furnace charge is one of the most effective measures to increase the productivity of blast furnaces. The main reasons for the destruction of the agglomerate during transportation and loading into the blast furnace are the low strength of its mineralogical compounds that bind the blocks in the structure, as well as the high level of internal stress that occurs in the sinter during its crystallization and cooling. Formation of the quality of agglomerate under these conditions is carried out at each stage of its production. The purpose of this research is to develop a method of coagulation of the sintering charge for the formation of granules of a given granulometric and mineralogical composition. This will create conditions for obtaining agglomerate block structure of high strength. *Methodology.* Theoretical and experimental substantiation of the possibility of forming agglomerate of the given composition and properties at the stage of preparation of the charge for sintering was carried out with the help of the HSC software complex. Methods of preparation of sintering charge using pre-prepared concentrate-based composites have been researched. *Findings.* The dependence of the Hobbs free energy values on the temperature showed the probability of the formation of bonds from fayalite, some iron-calcium olivines, and calcium ferrites in this environment. Only in the temperature range of 1473-1673 K, the formation of $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ and monocalcium ferrite occurs under endothermic conditions. The results obtained in the work confirmed the positive effect of separate preparation on the homogeneity of raw granule size: their equivalent diameter increases; the content of the 0-1 mm fraction decreases; the mean square deviation and the coefficient of variation of their size decrease. The increase in the content of the +10 mm fraction, which has a negative effect on sintering, occurs due to the presence of large particles of ore and tailings. Among the two- and three-component composites used, the positive effect of adding fluxes to the concentrate and ore should be noted. The best quality of agglomerate was obtained after using a four-component composite of "concentrate - ore - lime - limestone". To improve the efficiency of separate preparation, it was decided to divide the ore into fractions: 0-3 mm, which will be fed to the composite, and 3-10 mm, which will be used in the residual charge. *Originality.* The mechanism of the effect of different methods of lumping of charge materials on the formation of a strong bond, which is associated with the formation of iron-calcium olivines and calcium ferrites, improvement of the homogeneity of the chemical composition, and a decrease in the structure of unsintered components and silicates, has been established. *Practical value.* The scheme of charge preparation proposed in the work makes it possible to shape the composition and basicity of the composite itself and the residual part by changing the limestone content between them. Sintering of the sintering charge prepared by the proposed method allows to increase the yield of suitable agglomerate by 10.25% and reduce the content of the 0-5 mm fraction after the strength test by 11.5%.

Keywords: iron ore agglomerate, sintering, separate preparation, phase composition, granulation.

Вступ

Підвищення якості залізорудної частини доменної шихти є одним з найбільш ефективних за-

ходів, які дозволяють збільшити продуктивність доменних печей і знизити питому витрату коксу. Агломерат є основним залізовмісним компонентом

доменної шихти при виробництві чавуну. Він представляє собою антропогенний, багатоконпонентний матеріал, куски якого включають в себе систему округлих згустків речовини розміром 3-30 мм, названих блоками, та розташовані між ними зв'язуючі крихкі частини зі склоподібних фаз і великі пори неправильної форми. Технологія виробництва такого агломерату передбачає виконання наступних операцій: зважування компонентів шихти; їх змішування; зволоження суміші та огрудкування, а також спікання огрудкованої шихти [1]

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Основними причинами руйнування агломерату при транспортуванні та завантаженні у доменну піч є низька міцність його мінералогічних сполук, які зв'язують блоки в структурі, а також високий рівень внутрішнього напруження, яке виникає у спеченці під час його кристалізації та охолодження. Формування якості агломерату в цих умовах, здійснюється на кожній стадії його виробництва. Існуюча технологія передбачає реалізацію комплексу заходів з підготовки агломераційної шихти, її спікання та подальшої механічної обробки спеченого продукту [2].

Слід зазначити, що коливання складу агломераційної шихти та якості її підготовки, відхилення від норми технологічних параметрів спікання та низька ефективність механічної обробки спеченого продукту не дозволяють отримувати агломерат високої якості. Вироблений за даною технологією агломерат характеризується значною неоднорідністю мінералогічного, хімічного та гранулометричного складу і невисокою міцністю [3]. Це висуває необхідність розробки нових шляхів удосконалення підготовки агломераційної шихти до спікання.

Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є використання до спікання роздільного огрудкування компонентів шихти. При такому способі огрудкування шихти її компоненти розділяють на окремі групи. В роботі [4] наведена двостадійна технологія грануляції, при якій 70% шихти зволожували з надлишком вологи та гранулювали в малому барабані, а після цього на цю шихту накочували залишкову шихту. Така маніпуляція з компонентами шихти за думкою авторів позитивно впливала на гранулометричний склад отриманих гранул. В роботах [5,6] підтверджено позитивний вплив роздільного огрудкування на підготовку шихти. В цьому випадку утворення гранул в барабані суттєво покращується без додавання у початкову шихту палива. В роботі [7] показано, що підвищити газопроникність шихти можливо в спеціальному барабані, в першій частині простору якого утворюються зародки гранул крупністю 2-2,6 мм, а в другій час-

тині здійснюється накат н зародки усієї іншої шихти.

Наведені способи роздільного огрудкування не мають достатнього теоретичного і технологічного обґрунтування, в результаті чого вони не мають широкого розповсюдження на практиці.

Мета і завдання досліджень

Метою даного дослідження є розробка способу огрудкування агломераційної шихти, який дозволить формувати гранули заданого гранулометричного та мінералогічного складу, створивши умови для отримання агломерату блочної структури високої міцності.

Матеріали та методи дослідження

Теоретичне та експериментальне обґрунтування можливості формування агломерату заданого складу та властивостей на етапі підготовки шихти до спікання проведено за допомогою програмного комплексу HSC [8]. Виконано термодинамічний аналіз вірогідності утворення різних мінералів в семикомпонентній системі (Fe, Si, Ca, Mg, Al, O, C), яка відповідає в цілому складу агломераційної шихти, та залежність фазового складу від її основності та інших факторів.

Проведено дослідження способів підготовки агломераційної шихти з використанням попередньо підготовлених композитів на основі концентрату. Воно складалося з двох етапів. На першому етапі вивчали вплив вологи на огрудкування різних композитів із компонентів шихти фракцією 40-63 мікрон, щоб унеможливити вплив їхньої крупності на капілярні явища. На другому етапі досліджено вплив роздільної підготовки шихти з використанням композитів різного складу на якість сирих гранул й агломерату.

Результати дослідження

Залежність величин вільної енергії Гіббса від температури показала вірогідність утворення в даному середовищі зв'язки з фаяліту, деяких залізо- кальцієвих олівінів і феритів кальцію. Як показало дослідження ентальпії, утворення усіх мінералів характеризується екзотермічним ефектом. Лише в діапазоні температур 1473-1673 К формування $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ та однокальцієвого фериту відбувається в ендотермічних умовах.

На рис. 1 представлений фазовий склад, розрахований для шихти основністю 1,3 од.. Міжблокова зв'язка представлена в основному залізокальцієвим олівіном ($\text{CaO}\cdot 0,5\text{FeO}\cdot 1,5\text{SiO}_2$), фаялітом ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ та FeSiO_3), та в незначній мірі феритами кальцію ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

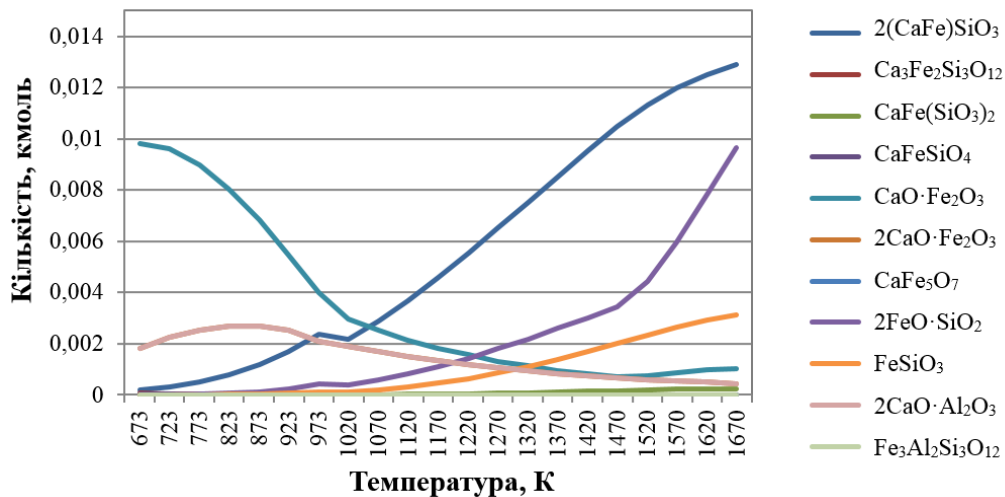


Рис. 1. Залежність фазового складу семикомпонентної системи основності 1.3 од. від температури.

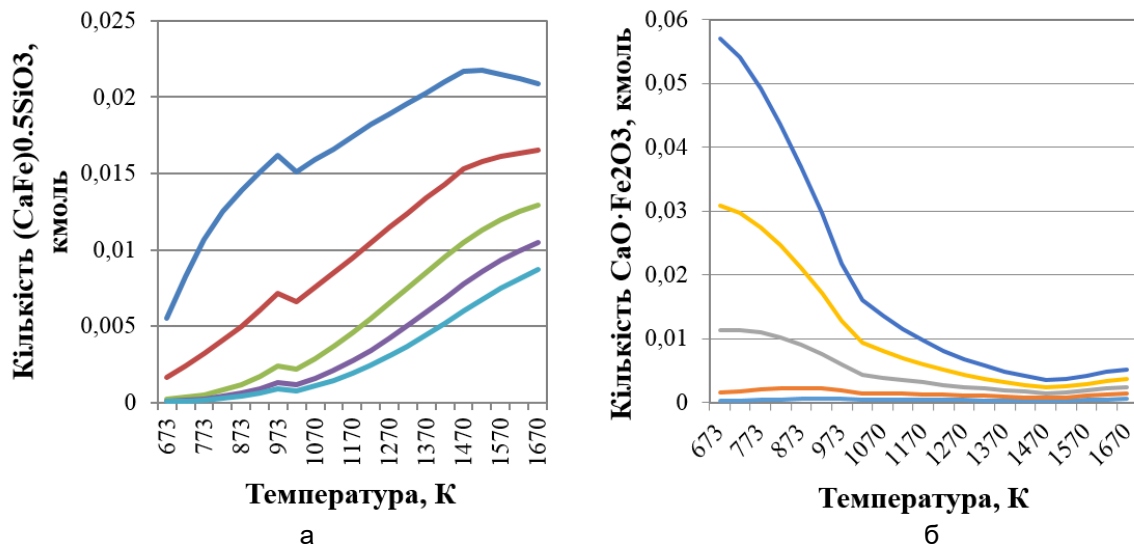


Рис. 2. Залежність формування залізокальцієвих олівінів (а) і феритів кальцію (б) від температури при різних показниках основності.

Теоретичними розрахунками підтверджено вплив основності на формування в агломераті міцних зв'язуючих компонентів: залізокальцієвих олівінів та феритів кальцію (рис. 2). Кількість олівінів (рис. 2а) збільшується при зменшенні основності до 0,9-1,0 од.; поява феритів кальцію (рис. 2б) потребує збільшення основності до 1,6-1,7 од.

Теоретичний аналіз впливу різних факторів на фазовий склад агломерату привів до висновку, що створення умов для виникнення блокової структури з міцною зв'язкою можливе шляхом роздільної підготовки шихти основністю 0,9-1,0 та 1,6-1,7 од.. Це можливо забезпечити формуванням всіх її компонентів композиту та залишкової частини заданих складів і властивостей.

Як видно з рис. 3, склад композиту в значній мірі впливає на зміну висоти капілярного просочування та грудкування шихти. Нерівномірність зміни висоти капілярного просочування для кожного складу суміші можна пояснити нестабільністю поверхневих властивостей матеріалів в композиті, зміною ефективного радіуса капіляра та іншими факторами. Найкращі за рівномірністю показники просочування вологи належать композиту з концентрату, руди та вапняку (3б) завдяки взаємодії компонентів з різною поверхневою активністю. Це дозволяє обґрунтувати ефективність роздільної підготовки шихти, під час якої гранули формуються не лише навколо крупних кусків руди та звороту, а й завдяки взаємодії дрібних компонентів з активними властивостями поверхні.

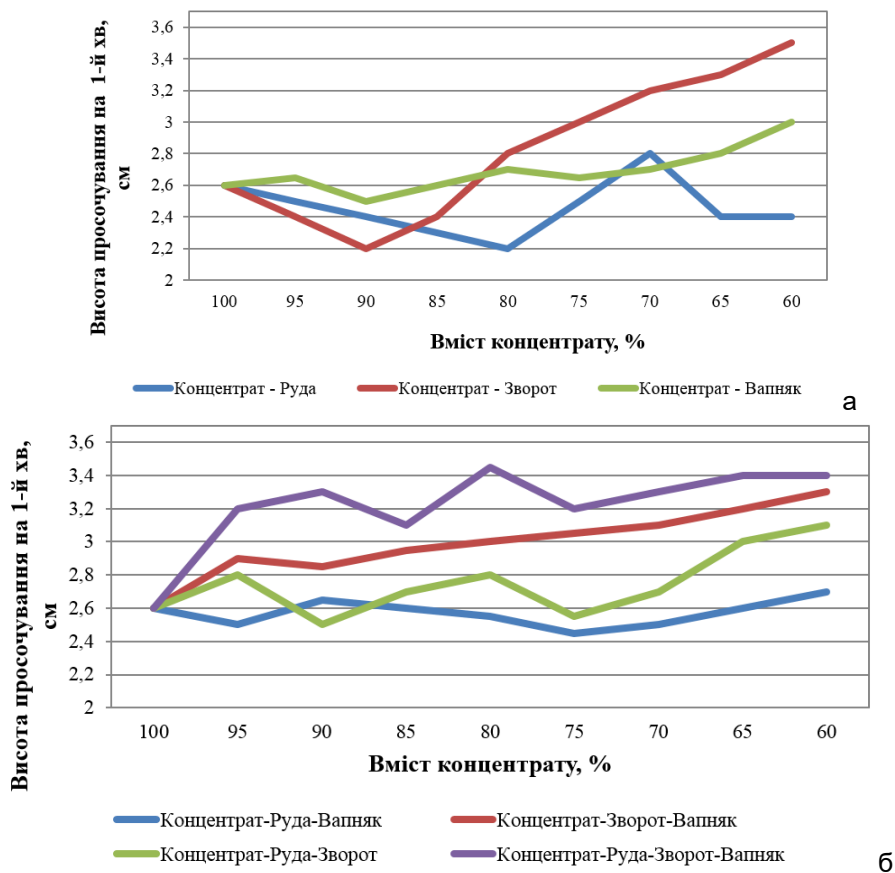


Рис. 3. Вплив складу двокомпонентних (а) і багатоконпонентних (б) сумішей на висоту просочування.

З компонентів реальної агломераційної шихти (табл. 1) основністю 1.27 од. попередньо готували дво-, три- та чотирикомпонентні композити на основі концентрату, до яких потім додавали залиш-

кові компоненти для остаточного грудкування. Су-марна витрата води на кожне спікання становила 9% від загальної маси шихти.

Таблиця 1
Склад шихти

Склад шихти	Концентрат (К)	Залізна руда (Р)		Зворот (З)	Вапно (Во)	Вапняк (Вк)	Кокс (Кс)	Загалом
Крупність, мм	0-3	0-3	3-10	0-10	0-3	0-3	0-3	
Маса, %	50	6,5	3,5	25	4	5	6	100

З компонентів реальної агломераційної шихти (табл. 1) основністю 1.27 од. попередньо готували дво-, три- та чотирикомпонентні композити на основі концентрату, до яких потім додавали залиш-

кові компоненти для остаточного грудкування. Су-марна витрата води на кожне спікання становила 9% від загальної маси шихти.

Отримані результати (табл. 2) підтвердили позитивний вплив роздільної підготовки на однорід-

Таблиця 2
Показники крупності гранул при різних способах підготовки шихти

Варіант підготовки шихти	Вміст фракції, %						d _{екв} , мм	Середньоквадратичне відхилення	Коефіцієнт варіації	
	+ 10 мм	7-10 мм	5-7 мм	3-5 мм	1-3 мм	0-1 мм				
Сумісна	0,05	0,09	0,09	0,14	0,50	0,14	3,38	0,17	0,99	
Роздільна, з використанням композиту	KP	0,31	0,18	0,11	0,15	0,23	0,01	6,45	0,10	0,62
	KBo	0,23	0,11	0,09	0,13	0,40	0,03	5,17	0,13	0,80
	KBк	0,29	0,11	0,10	0,16	0,32	0,01	5,77	0,12	0,70
	KPЗ	0,22	0,13	0,09	0,14	0,38	0,04	5,15	0,12	0,71
	KPBo	0,15	0,13	0,13	0,17	0,41	0,01	4,94	0,13	0,78
	KPBк	0,35	0,08	0,10	0,10	0,33	0,04	5,84	0,14	0,82
	KЗBo	0,24	0,10	0,08	0,12	0,43	0,03	5,06	0,15	0,87
	KЗBк	0,04	0,12	0,11	0,13	0,56	0,04	3,71	0,20	1,19
	KBoBк	0,20	0,10	0,11	0,16	0,40	0,01	5,06	0,13	0,79
	KPЗBк	0,08	0,14	0,12	0,13	0,47	0,05	4,21	0,15	0,91
	KPЗBo	0,14	0,14	0,10	0,15	0,45	0,02	4,66	0,15	0,88
	KPBoBк	0,26	0,10	0,12	0,16	0,35	0,01	5,51	0,12	0,73
KЗBoBк	0,32	0,14	0,10	0,19	0,23	0,01	6,22	0,11	0,64	

Обговорення результатів

Використання роздільної підготовки шихти неоднозначно впливає на процес спікання та якість агломерату (табл. 3). Серед використаних дво- та трикомпонентних композитів слід відзначити позитивний вплив додавання флюсів до концентрату

та руди. Найкращу якість агломерату отримали після використання чотириконтентного композиту з «концентрату — руди — вапна — вапняку». Для покращення ефективності роздільної підготовки, прийнято рішення розділити руду на фракції: 0-3 мм, яка подаватиметься до композиту, та 3-10 мм, яка буде використовуватися у залишковій шихті.

Таблиця 3
Показники якості агломерату при різних варіантах підготовки шихти

Вихід агломерату, %	Варіант підготовки шихти														
	Сумісна	Роздільна, з використанням наведеного композиту													
		КР	КВ	КЗ	КРВ	КЗВ	КРЗ	КРВЗ	КЗВЗ	КРВЗВ	КЗВЗВ	КРВЗВЗ	КЗВЗВЗ	КРВЗВЗВ	КЗВЗВЗВ
Після спікання (+10 мм)	71,8	70,9	73,6	80,9	69,2	78,3	74,1	75,3	59,1	74,4	68,2	67	72,9	81	
Після випробування на міцність (+5 мм)	83	85	88	87	82,2	87	89,1	90	83,6	84,5	88	87	87,5	92	

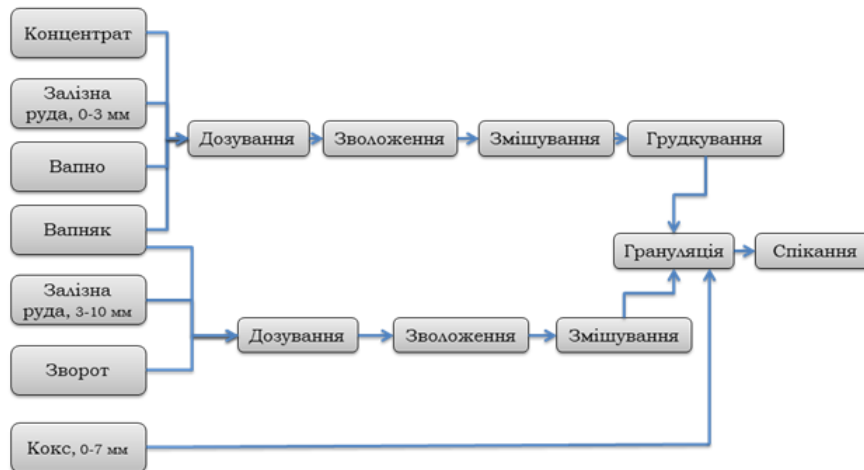


Рис. 4. Запропонована схема підготовки агломераційної шихти

Запропонована схема підготовки шихти (рис. 4) композиту та залишкової частини шляхом зміни дозволяє формувати склад і основність самого вмісту вапняку між ними.

Таблиця 4

Показники якості агломерату при різних способах підготовки композиту та залишкової шихти

Основність композиту/залишкової шихти, од.	Вихід придатного агломерату, +10 мм, %	Вихід агломерату після випробування на міцність, +5 мм, %	Вміст в агломераті фракції 0-5 мм, %
0,95/1,71	82,05	94,5	5,5
1,05/1,59	80,04	91,7	8,3
1,15/1,45	77,15	89,2	10,8
1,25/1,32	72,2	82,5	17,5

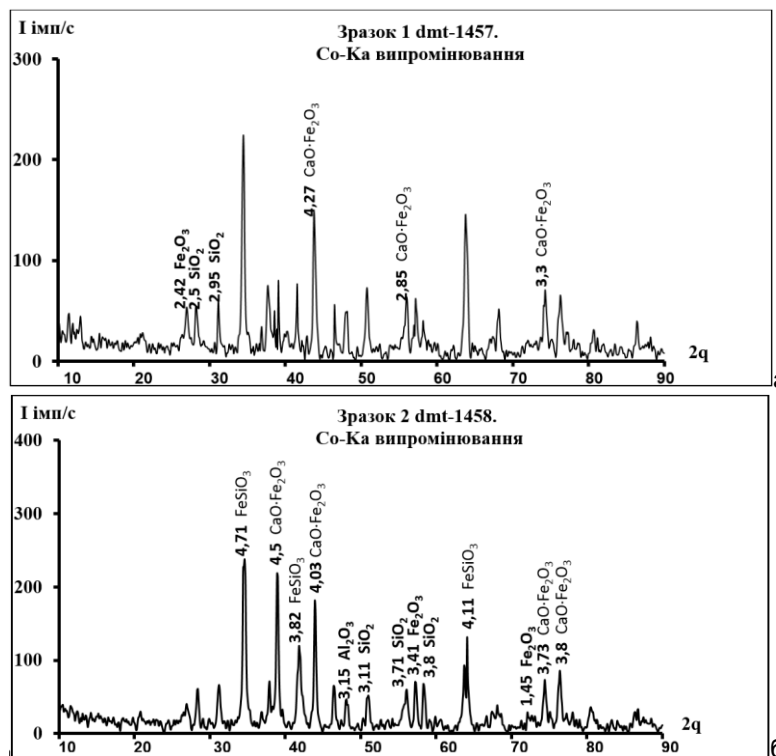


Рис.5. Дифрактограми агломератів, спечених після сумісної підготовки шихти (а) та після підготовки шихти з використанням композиту з «КРВоВк» (б)

Дослідження показали (табл. 4), що найкраща підготовленої з використанням композиту якість агломерату досягається при спіканні шихти, «КРВоВк», кількість вапняку у якому забезпечує

основність на рівні 0,9-1,0 од., а в залишковій шихті - 1,6-1,8 од.. Таким чином створюються сприятливі умови для формування міцної зв'язки з залізокальцієвих олівінів та феритів кальцію, покращення однорідності хімічного складу, зменшення в структурі неспечених компонентів і силікатних озер (рис 5).

Спікання агломераційної шихти, підготовленої запропонованим способом, дозволяє збільшити вихід придатного агломерату на 10,25% та зменшити вмісту фракції 0-5 мм після випробування на міцність на 11,5%.

Висновки

1. В результаті проведення дослідження встановлена висока ефективність роздільного грудку-

вання шихти з використанням композитів заданого складу.

2. Запропоновано спосіб роздільного грудкування з використанням композиту з концентрату, залізної руди крупністю 0-3 мм, вапна та вапняку, основність якого складатиме 0,9-1,0 од. Технологія передбачає дозування, змішування та грудкування даного композиту, при цьому залишкова шихта основністю 1,6-1,8 од., дозується та змішується паралельно. Після цього відбувається спільна грануляція композитів в гранулятору. Паливо крупністю 0-7 мм подається наприкінці грануляції.

3. Впровадження запропонованої технології дає можливість збільшити виробництво придатного агломерату на 10,29% і фракції + 5 мм на 11,5% після випробування на міцність.

Бібліографічний опис

1. Iron Ores and Iron Oxide Materials. V. Shatokha. BoD – Books on Demand (2018) 280.
2. German RM. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. New York: Elsevier Butterworth-Hein (2014) 342.
3. Ammasi Ayyandurai, Jagannath Pal. (2022) Blast Furnace Flue Dust as a Potential Carbon Additive in Hematite Ore Pellet. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43:5, 633-647.
4. D. Fernández-González, I. Ruiz-Bustanza, J. Mochón, C. González-Gasca & L. F. Verdeja (2017) Iron Ore Sintering: Process, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 38:4, 215-227, DOI: 10.1080/08827508.2017.1288115.
5. V. V. Bochka V. V. Bochka A. V. Sova A. V. Sova (2018) Choise of the production technology for the complex flux, Metallurgical and Mining Industry, № 1, 8-14.
6. Yu-xiao Xue, Jian Pan, De-qing Zhu, Xin Wang, Bo-hua Li, Wei Liu. (2023) Difference of sintering performance of different types of limonitic nickel laterite. Journal of Iron and Steel Research International 30:1, 21-30.
7. D. Fernández-González, I. Ruiz-Bustanza, J. Mochón, C. González-Gasca & L. F. Verdeja (2017) Iron Ore Sintering: Raw Materials and Granulation, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 38:1, 36-46, DOI: 10.1080/08827508.2016.1244059
8. Wang, W., Chen, Xh., Xu, Rs. et al. (2020) Research progress on multiscale structural characteristics and characterization methods of iron ore sinter. J. Iron Steel Res. Int. 27, 367–379. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00374-4>.
9. Mathematical Model Hschemistry 6.0 (2014) Finland.

References

1. Iron Ores and Iron Oxide Materials. V. Shatokha. BoD – Books on Demand (2018) 280.
2. German RM. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. New York: Elsevier Butterworth-Hein (2014) 342.
3. Ammasi Ayyandurai, Jagannath Pal. (2022) Blast Furnace Flue Dust as a Potential Carbon Additive in Hematite Ore Pellet. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43:5, 633-647.
4. D. Fernández-González, I. Ruiz-Bustanza, J. Mochón, C. González-Gasca & L. F. Verdeja (2017) Iron Ore Sintering: Process, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 38:4, 215-227, DOI: 10.1080/08827508.2017.1288115.
5. V. V. Bochka V. V. Bochka A. V. Sova A. V. Sova (2018) Choise of the production technology for the complex flux, Metallurgical and Mining Industry, № 1, 8-14.
6. Yu-xiao Xue, Jian Pan, De-qing Zhu, Xin Wang, Bo-hua Li, Wei Liu. (2023) Difference of sintering performance of different types of limonitic nickel laterite. Journal of Iron and Steel Research International 30:1, 21-30.
7. D. Fernández-González, I. Ruiz-Bustanza, J. Mochón, C. González-Gasca & L. F. Verdeja (2017) Iron Ore Sintering: Raw Materials and Granulation, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 38:1, 36-46, DOI: 10.1080/08827508.2016.1244059
8. Wang, W., Chen, Xh., Xu, Rs. et al. (2020) Research progress on multiscale structural characteristics and characterization methods of iron ore sinter. J. Iron Steel Res. Int. 27, 367–379. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00374-4>.
9. Mathematical Model Hschemistry 6.0 (2014) Finland.

УДК 621.35:669.331

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.10>

Малишев В.В., Габ А.І., Шахнін Д.Б., Воляр Р.М., Головачев А.М.

Газові кисневі електроди в йонних розплавах: типи, оборотність, електроди порівняння та шкали кислотності

Malyshev V., Gab A., Shakhnin D., Voliar R., Golovachev A.

Gase oxygen electrodes in ionic melts: types, reversibility, reference electrodes, and acidity scales

Мета. Обґрунтувати застосування кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах, побудувати шкалу кислотності та запропонувати її використання для оцінки можливості електроосадження молібдену, вольфраму та їх сполук з карбоном, силіцієм та бором у цих розплавах.

Методика. Вимірювання електрорушійних сил електрохімічних ланцюгів у галогенідних та вольфраматно-молібдатних розплавах з використанням платино-кисневих індикаторних електродів та мембранних електродів порівняння з додаванням різних донорів та акцепторів оксигенових йонів.

Результати. Можливість використання кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною та шкал кислотності (основності) у вольфраматно-молібдатних розплавах для здійснення електрометалургійних процесів осаження та рафінування.

Наукова новизна. Сформульовано умови застосування електродної системи в якості електроду порівняння. Як електродні електроди порівняння вибрано розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато (молібдато)емісні розплави. Доведено, що потенціал кисневого електроду відносно електроду порівняння визначається відношенням активностей йонів оксигену в досліджуваному розплаві та в розплаві електроду порівняння. Запропоновано шкалу кислотності (основності) в розплавах на основі вольфраматів і молібдатів лужних та лужноземельних металів.

Практична значущість. В якості мембрани електродів порівняння показана можливість використання матеріалу на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доведено його стійкість як у кислих, так і в основних розплавах. Експериментально визначено температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани та доведено стабільність і відтворюваність значень потенціалів. Виміряно електрорушійні сили електрохімічних ланцюгів з платино-кисневими індикаторними електродами та мембранними електродами порівняння. Досліджені розплави систематизовано за значеннями показників кислотності (основності).

Ключові слова: кисневий електрод, розплави солей, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембрана, мембранні електроди, електрохімічні ланцюги, шкала кислотності (основності).

Purpose. To substantiate the use of the oxygen reference electrode with $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane in tungstate-molybdate melts, to construct an acidity scale, and to propose its use for evaluating the possibility of electrodeposition of molybdenum, tungsten, and their compounds with carbon, silicon, and boron in these melts.

Methodology. Measurement of electromotive forces of electrochemical chains in halide and tungstate-molybdate melts using platinum-oxygen indicator electrodes and membrane reference electrodes with the addition of various donors and acceptors of oxygen ions.

Results. The possibility of usage of the oxygen reference electrode with $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane and acidity (basicity) scales in tungstate-molybdate melts for electrometallurgical precipitation and refining processes.

Originality. The conditions of usage of the electrode system as the reference electrode were formulated. Melts based on sodium tungstate and chloride tungstate (molybdate)-containing melts were selected as electrolytes for the reference electrodes. It is proved that the potential of the oxygen electrode relative to the reference electrode is determined by the ratio of the activities of oxygen ions in the studied melt and in the melt of the reference electrode. A scale of acidity (basicity) in melts based on tungstates and molybdates of alkali and alkaline earth metals is proposed.

Practical value. The possibility of using the $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ based material as the reference electrodes membrane was shown. Its stability in both acidic and basic melts was proven. The temperature limits for the use of this membrane material were determined experimentally, and the stability and reproducibility of the potential values were demonstrated. Electromotive forces of electrochemical chains with platinum-oxygen indicator electrodes and membrane reference electrodes were measured. The studied melts are systematized according to the values of acidity (basicity) indicators.

Keywords: oxygen electrode, salt melts, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane, membrane electrodes, electrochemical chains, scale of acidity (basicity).

Вступ. Для вивчення електрохімічної поведінки кислотновмісних розплавів у рівноважних та нерівноважних умовах, управління електрометалургійними процесами осаження та рафінування необхідний контроль концентрації оксид-йонів. З метою виконання цих функцій використовують кисневі індикаторні електроди та електроди порівняння. В літературі [1, 2] описано використання кисневих електродів двох типів: газові ($\text{M}(\text{O}_2)$, де $\text{M} - \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$) та металооксидні (M/MO , де $\text{M} - \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Ti}$).

Проблема створення надійного і зручного індикаторного електроду з визначення активності оксигенових йонів досі не вирішена. Його необхідність для вивчення термодинамічних та електрохімічних властивостей оксигеновмісних сполук не викликає сумнівів. У оксигеновмісних розплавах в якості електродів порівняння застосовують кисневі електроди різної конструкції. Але лише мембранні електроди дають змогу отримувати достовірну інформацію про активність йонів оксигену в досліджуваних розплавах. Зазвичай як мембрану використо-

вують твердий електроліт – ZrO_2 , стабілізований різними добавками і придатний до переходу через нього йонів кисню. Однак, застосування мембранних електродів у різних розплавах найчастіше приймалося апріорно, без урахування умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння [3-5].

Згідно з сучасними уявленнями, кислотність (основність) середовища в розплавлених оксигеновмісних солях визначається термодинамічною активністю йонів кисню O^{2-} . Середовище вважається тим основнішим, чим легше воно віддає йон кисню частинці, що бере участь у кислотно-основній рівновазі, або рівноважному кисневому електроду. Подібно до шкали рН у водних розчинах, можна спробувати запропонувати шкалу кислотності (основності) pO^{2-} у розплавлених оксигеновмісних середовищах. Така шкала може бути корисною, наприклад, для визначення відносної кислотності (основності) оксианіонів або інших частинок, що виявляють кислотно-основні властивості в розплавах [6-9].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Газові кисневі електроди являють собою електроди з благородного металу, які знаходяться в атмосфері з певним парціальним тиском кисню та занурені в досліджуваний розплав з певною концентрацією O^{2-} . Вважається, що на цих електродах реалізується процес відновлення газуватого кисню:



якому відповідає рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg(p_{O_2}^{1/2}) - \frac{2.3RT}{2F} \lg(a_{O^{2-}}) \quad (2)$$

Важливими умовами оборотної роботи газового кисневого електроду є інертність електродного матеріалу та відповідність тангенсу кута нахилу залежності $E - a(O^{2-})$ ($E - pO$) теоретичному, відповідно до рівняння (2). Аналіз літературних даних [1-4, 9] дозволяє висунути припущення про неможливість використання платино-кисневого електроду в таких середовищах: розплавах-відновниках (броміди, йодиди), сильно основних розплавах (порушення оборотності електроду в результаті утворення пероксид-йонів та значної корозії матеріалу електроду), сильно кислих хлоридних розплавах, розплавах зі сполуками металів, що утворюють сплави з металом електроду.

У високотемпературних розплавах широко використовують мембранні кисневі електроди. Вони являють собою різновид газового кисневого електроду, вміщений у пробірку з твердого електроліту (наприклад, ZrO_2 , стабілізованого різними добавками). В цих електродах сталим тиском кисню забезпечується пропускання газу з певним парціальним тиском кисню. Часто стала концентрація оксигенових йонів у електроді порівняння забезпечується постійністю його складу та незмінним парціальним тиском кисню в повітрі. Мембранний електрод, за даними експериментальних робіт [1, 3, 4,

9], не має недоліків, притаманних іншим типам кисневих електродів.

Газові кисневі електроди (здебільшого, $Pt(O_2)$) широко застосовували при дослідженні нітратних, сульфатних, хлоридних і силікатних розплавів. Мембранні електроди через високу робочу температуру твердоелектролітної мембрани використовували у високотемпературних розплавах [2, 9].

Таким чином, при дослідженні кислотно-основних взаємодій в йонних розплавах необхідно перевіряти оборотність кисневого електроду в досліджуваному інтервалі значень pO . Проте, на практиці таку перевірку проводили не завжди. Досі не виконано таких досліджень для кисневих електродів $Pt(O_2)/\beta-Al_2O_3$ і $Pt(O_2)$ у вольфраматно-молібдатних розплавах. Певний вміст кисню в зазначених розплавах потребує перевірки відразу декількох як донорів, так і акцепторів оксигенових йонів.

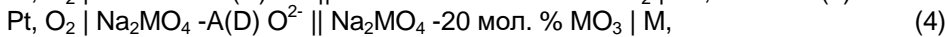
Найдостовірнішу інформацію про активність йонів кисню дають лише мембранні електроди. Згідно з даними робіт [1, 2, 9, 10], присвячених кислотно-основним властивостям оксигеновмісних розплавлених електролітів нами сформульовано чотири такі умови. На нашу думку, за значущістю вони розташовуються в наступному порядку:

- 1) відповідність електродної системи виду вимірювань;
- 2) інертність матеріалів електродної системи;
- 3) стабільність та відтворюваність значень потенціалів;
- 4) оборотність електродної системи.

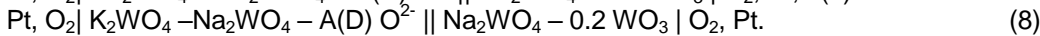
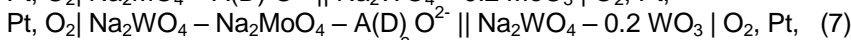
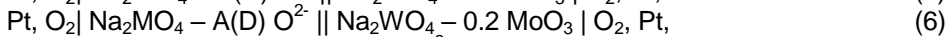
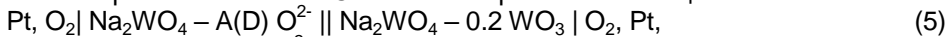
Мета і завдання досліджень. Мета роботи – обґрунтувати застосування кисневого електроду порівняння з $\beta-Al_2O_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах, побудувати шкалу кислотності та обґрунтувати її використання для оцінки можливості електроосадження молібдену, вольфраму та їх сполук з карбоном, силіцієм та бором у цих розплавах.

Завдання дослідження – для перевірки оборотності електродних систем в якості електроду порівняння виконати вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження; експериментально визначити електрорушійні сили у вольфраматно-молібдатних розплавах різного складу з діафрагмованими кисневими електродами; виміряти значення водневого і кисневого показників у водних та розплавлених розчинах відповідних систем; побудувати шкалу кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Матеріали та методи дослідження. Для перевірки оборотності систем, що містять галогенідні та вольфраматно-молібдатні розплави, проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Вивчення реакцій електрохімічної рівноваги (кількісна перевірка оборотності) виконано шляхом вимірювання ЕРС (електрорушійних сил) наступних електрохімічних ланцюгів:



(де А – акцептор оксигенових йонів, D – донор цих йонів, М – молибден або вольфрам). Експериментально виміряно значення ЕРС таких електрохімічних ланцюгів:



Будова електрохімічної комірки для вимірювання кислотності розплавлених вольфраматно-молибдатних систем та техніка експерименту докладно описані в [11]. У досліджуваній розчин додавали розраховану кількість розчинної речовини, щоб її концентрація становила 10 мол.%. Результати вимірювання ЕРС являли собою середнє арифметичне з 5 незалежних визначень.

Застиглий розплав після вимірювань ЕРС розчиняли у воді з таким розрахунком, щоб концентрація води в розчині ставила 1 моль/кг. Значення рН цих розчинів визначали в електрохімічному ланцюзі зі скляним і каломельним електродами на рН-метрі 150Мі [12].

Результати дослідження.

1. Обґрунтування застосування кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною у вольфраматно-молибдатних розплавах.

Для виконання першої умови застосування електродної системи в якості електроду порівняння необхідно враховувати такі фізико-хімічні властивості вольфраматно-молибдатних систем. Розплавлені системи, що вивчаються, є термічно стійкими, мають високі значення густини (Na_2WO_4 – (3.61-3.85) г/см³; Na_2MoO_4 – (2.57-2.81) г/см³), електропровідності (0.84 Ом/см для розплаву Na_2WO_4 і 0.71 Ом/см для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К) та досить високі значення потенціалів розкладання (1.53 В для розплаву Na_2WO_4 та 1.39 В для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К). Вони також характеризуються невисокими значеннями температури плавлення (971 К для Na_2WO_4 і 960 К для Na_2MoO_4) та в'язкості (8.36 мН·с/м² для розплаву Na_2WO_4 і 5.35 мН·с/м² для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К) [9]. Враховуючи ці особливості, в якості електролітів електродів порівняння нами вибрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато(молибдато)-вмісні розплави певного складу.

Як мембрану у вольфраматно-молибдатних розплавах, що містять йони натрію, ми вперше використали матеріал на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Він являє собою твердий електроліт, що має провідність за йонами натрію. На відміну від скляних і кварцово-глиноземних матеріалів, стійких лише в кислих розплавах, бор нітриду, оксидів магнію, і цирконію, стійких лише в основних розплавах, пропонується матеріал інертний в обох типах розплавів [13, 14]. Це доведено нами експериментально у всіх оксидних і оксигалогенідних розплавах, що містять метали VI-В групи. Лише у фторовмісних розплавах матеріал на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ починає кородувати і для його захисту його від корозії ми

додатково використовували безпористі графітові матеріали [9].

Ми також експериментально визначили температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани. За температур $T < 723$ К опір матеріалу значно зростає ($R > 10^{-14}$ Ом⁻¹·см⁻¹) і електродна реакція стає необоротною. За температур $T > 1373$ К значно зростає частка електронної провідності матеріалу, а також починається випаровування оксидів платини (при використанні цього металу в якості матеріалу електроду).

Зважаючи на сказане вище, можна припустити, що потенціал платино-кисневого електроду з мембраною на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ визначатиметься парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. У разі повітряної атмосфери він залежатиме від активності йонів оксигену в розплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ і $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$.

Якщо один з електродів електрохімічної комірки $\text{Pt, O}_2 | (1-n)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-A(D)O}^{2-} || \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 | 0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-0.2WO}_3 | \text{O}_2, \text{Pt,} \quad (9)$

напівавмурений у розплав незмінного складу ($n^0 = \text{const}$) з відомою активністю оксигенових йонів, вираз для потенціалу кисневого електроду, що встановився, можна записати наступним чином:

$$E = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}^{2-}]}. \quad (10)$$

Якщо проводити дослідження в атмосфері повітря при постійному парціальному тиску кисню над розплавом ($P_{\text{O}_2} = 21.3$ кПа), то рівняння (10) набуде вигляду

$$E = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg [\text{O}^{2-}]^{-1}. \quad (11)$$

Різниця потенціалів між платино-кисневими електродами відповідає виразу:

$$E = E_a + E_d, \quad (12)$$

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{O}^{2-}} / a_{\text{O}^{2-}}^0 \right), \quad (13)$$

де E_a – різниця, зумовлена різною активністю йонів O^{2-} ; $a_{\text{O}^{2-}}$ і $a_{\text{O}^{2-}}^0$ – активності йонів оксигену в розплавах двох різних складів, E_d – дифузійний потенціал.

На основі експериментальних даних у роботах [15, 16] розраховані значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі, що відокремлює розведені розчини солей у розплавах NaCl або еквімольної суміші NaCl-KCl від чистого розчинника. Показано, що з розбавлених хлоридів і фторидів

багатьох металів (Pb, Cd, Zn, Ag, Hf, U, La, Mg) дифузійні потенціали не перевищують $3 \cdot 10^{-3}$ В, тобто. знаходяться в межах точності вимірювання ЕРС відповідних гальванічних елементів.

Оскільки активність оксигенових іонів визначається рівновагою міжйонних реакцій типу $mMO_4^{2-} \rightleftharpoons Mo_m O_{3m+1}^{2-} + (m-1)O^{2-}$, які відбуваються у розплавлених оксидних системах, то із залежності потенціалу кисневого електроду від співвідношення активностей іонів O^{2-} можна оцінити концентрації різних форм іонів у розплаві. Як було показано в [17, 18], при невеликих концентраціях акцепторів оксигенових іонів вольфрама-тано-молібдатний розплав складається в основному з іонів Na^+ , MO_4^{2-} , $M_2O_7^{2-}$ і O^{2-} . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність іонів $M_3O_{10}^{2-}$, $M_4O_{13}^{2-}$ та інших складніших угруповань.

Вимірювання ЕРС ланцюга (4) було проведено за температури 1173 К. В якості донорів кисневих іонів використовували калій карбонат, калій гідроксид, натрій гідроксид. При побудові залежностей потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації іонів O^{2-} вважали, що остання еквівалентна кількості доданого карбонату або лугу. Для наступних розрахунків параметрів рівноваги необхідно знати залежність ЕРС ланцюгів (3) та (4) від рівноважного значення молярності оксид-йону. В результаті експериментів з градування в електродній системі добавками калій гідроксиду натрій гідроксиду та калій карбонату отримані набори даних для побудови градуовальної залежності $E - pO$. Градуовальну залежність отримували у вигляді:

$$E = E^0 + k pO. \quad (14)$$

Обробку потенціометричних даних проводили в такий спосіб. Спочатку розраховували початкову молярність O^{2-} , відповідну наважці титранту, за формулами

$$m_{O^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{MOH}}{2 \cdot M_{MOH} \cdot W_{расп}}, \quad (15)$$

$$m_{O^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{K_2CO_3}}{2 \cdot M_{K_2CO_3} \cdot W_{расп}}, \quad (16)$$

де m – молярність компонента, моль/кг; W – наважка речовини, г; M – молярная маса титранту, г/моль. Після цього розраховували pO та рівноважне значення молярності оксид-йону в досліджуваному розплаві:

$$pO = \frac{E - E^0}{R} \quad (17)$$

$$m_{O_2} = 10 - \frac{E - E^0}{R} \quad (18)$$

Отримані розрахункові дані дали змогу визначити молярність витраченого оксид-йону (еквівалентну кількості основи або оксиду, що утворився), $m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO}$.

Залежність потенціалу кисневого електроду від концентрації іонів оксигену у випадку різних донорів оксигенових іонів для обох видів розплавів наведені на рис. 1, з якого видно, що залежності зміщені одна відносно одної на певне значення потенціалу за однакової концентрації донорів оксигенових іонів. Це пояснюється різною донорною здатністю застосовуваних речовин (зсув залежностей 1, 2 і 3). Одночасно настільки велика різниця потенціалів платино-кисневого електроду при однакових вмістах лугу (залежності 1 і 4) очевидно, демонструє роль води в донорно-акцепторних переходах йону оксигену. Очевидно, що вода в досліджуваних системах виявляє амфотерні властивості. Акцепторною здатністю води щодо йону оксигену можна пояснити той факт, що залежність для калій карбонату розташовується нижче, ніж залежність для водного лугу. Також слід зазначити їх зближення при зменшенні концентрації донора. При цьому створюються сприятливі умови для дисоціації карбонату та гідроксиду, а також повного видалення вуглекислоти та води з розплаву. Теоретичні значення передлогарифмічних коефіцієнтів у рівнянні Нернста (2) повинні становити 106 мВ для ланцюга (3) та 116 мВ для ланцюга (4). Експериментальні значення для ланцюга (3) становлять 104-120 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 75-90 мВ у разі використання K_2CO_3 і 95-108 мВ в разі водного KOH. Експериментальні значення передлогарифмічних коефіцієнтів ланцюга (4) становлять 116-124 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 65-80 мВ у разі K_2CO_3 і 106-116 мВ у разі водного KOH. Збіг експериментальних значень з теоретичними дає змогу припустити, що визначальним процесом на платино-кисневому електроді за цих умов є рівновага між адсорбованим на поверхні платини киснем і оксигеновими йонами в розплаві.

При цьому справедливе припущення, що введений у розплав луг розкладається незворотно і концентрація оксигенових іонів еквівалентна концентрації калій гідроксиду. Помітне зменшення експериментального нахилу залежності $E-1g C$ при застосуванні карбонат-йону як донора оксигенових іонів вказує на те, що кислотно-основна реакція розкладання карбонат-йону на CO_2 і O^{2-} зі збільшенням концентрації CO_3^{2-} відбувається повністю.

Додатковим доказом оборотності пропонованої електродної системи є мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електроду (рис. 2).

Відсутність гістерезису підтверджує оборотність. Стабільність та відтворюваність значень потенціалів ми також довели експериментально.

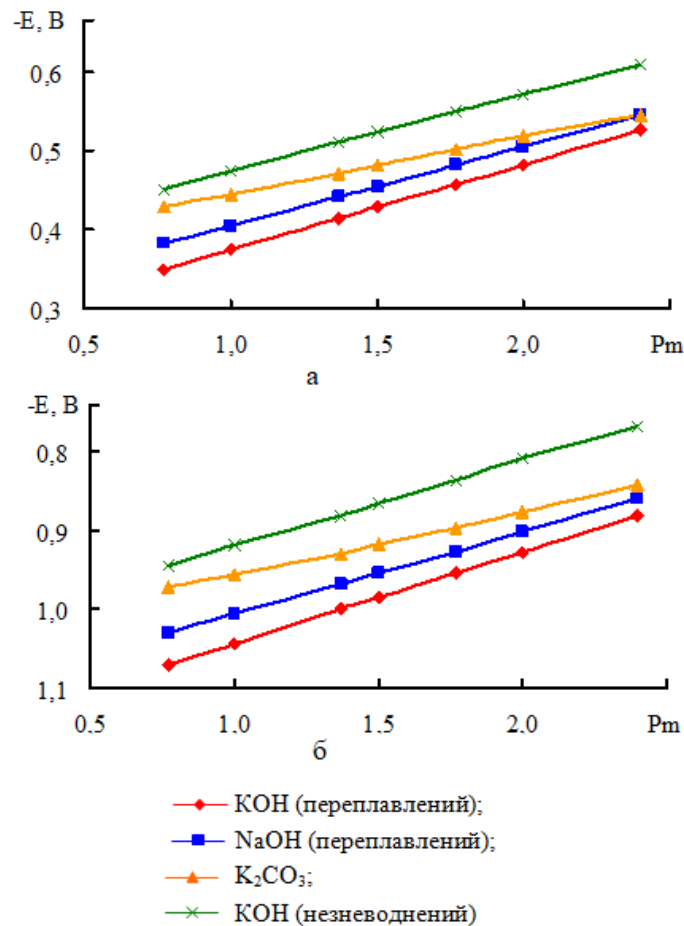
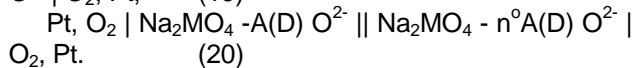
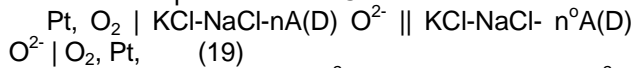


Рисунок 1. Залежність потенціалу платино-кисневого електроду з $\beta-Al_2O_3$ мембраною від концентрації йонів кисню у розплавах $KCl-NaCl$ (а) та Na_2WO_4 (б) за температури 1173 К.

Надійність матеріалу на основі $\beta-Al_2O_3$ доведена також вимірюванням ЕРС систем:



Рівність нулю ЕРС цих систем при $n=n^{\circ}$ підтверджує ідентичність досліджуваного розплаву та розплаву електроду порівняння в цьому разі. Цим також підтверджується експериментальний факт, що значення дифузійних потенціалів на діафрагмі дуже малі і лежать у межах точності вимірювання ЕРС.

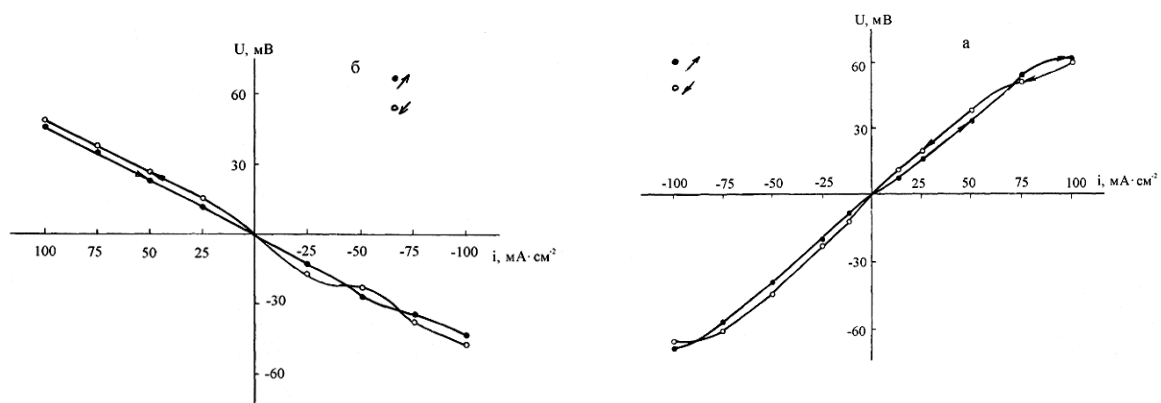


Рисунок 2. Мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електроду в розплаві: а) $KCl - NaCl - 0.1 Na_2WO_4$; б) $Na_2WO_4 - 0.2 WO_3$.

Таким чином, виконання всіх чотирьох умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння дозволяє нам рекомендувати пла-

тино-кисневі електроди з мембраною на основі матеріалу $\beta-Al_2O_3$ для застосування у вольфрамно-молібдатних розплавах.

2. Шкала кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Значення ЕРС ланцюгів (1-4) разом із значеннями похибок вимірювань наведені в табл. 1-4. Використовуючи ці значення, були розраховані відносні кислотності pO^{2-} досліджуваних розплавлених сумішей за умови, що кислотність оксигеновмісного розчинника приймається рівною нулю [1, 9, 19-21]. Розрахункова формула має такий вигляд:

$$E_{рн} - E_{рк} = 126.1 \cdot \log a_0, \quad (21)$$

де $E_{рн}$ – ЕРС електрохімічного ланцюга з досліджуваним розчином; $E_{рк}$ – ЕРС електрохімічного ланцюга з чистим розчинником; a_0 – активність йонів оксигену в розплаві.

У цих таблицях наведено значення рН водних розчинів, отриманих при розчиненні сольових сумішей після вимірювань. Характерно, що ряд кислотності в розплавах зовсім не збігається з відповідним у водних розчинах, хоча різниці у величинах рН і pO^{2-} для найбільш кислого та найбільш основного розчинів майже однакові.

Найбільш основними виявилися розплави, що містять $NaVO_2$, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2MoO_4 , Li_2CO_3 , що, напевне, пов'язано з утворенням додаткових йонів O^{2-} . Велика розбіжність вимірюваних значень (від ± 10 до ± 26 мВ) свідчить про деяку нестійкість систем з наступними сполуками: $Na_2B_4O_7$, $NaPO_3$, B_2O_3 , P_2O_5 , $NaVO_2$, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 . Найбільш кислими виявилися розплави, що містять $Na_2S_2O_7$, MoO_3 , $Na_4P_2O_7$, $Al_2(MoO_4)_3$, WO_3 , $Al_2(WO_4)_3$, $Na_2B_4O_7$.

Таблиця 1.
Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві Na_2WO_4 .

Речовина	ЕРС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}	рН
$Na_2S_2O_7$	30±4	4.20	9.00	8.64
MoO_3	50±5	4.04	8.84	6.53
$Na_4P_2O_7$	60±6	3.96	8.76	8.93
$Al_2(MoO_4)_3$	65±5	3.92	8.72	6.50
WO_3	75±5	3.85	8.65	6.59
$Al_2(WO_4)_3$	75±4	3.85	5.65	6.59
$Na_2B_4O_7$	85±10	3.77	8.57	9.16
$ZnMoO_4$	95±4	3.69	8.49	7.13
$NaPO_3$	105±7	3.61	8.41	7.20
$ZnWO_4$	125±6	3.45	8.25	7.15
$MgMoO_4$	205±3	2.81	7.61	6.34
$MgWO_4$	210±4	2.77	7.52	6.27
B_2O_3	230±12	2.62	7.42	8.13
P_2O_5	350±13	1.67	6.47	8.67
$BaMoO_4$	350±5	1.67	6.47	8.67
Li_2WO_4	400±7	1.27	6.07	6.77
$BaWO_4$	440±6	0.95	5.75	6.47
$SrWO_4$	480±7	0.65	5.45	6.43
$CaMoO_4$	515±9	0.36	5.16	6.79
Na_2WO_4	560±3	0	4.80	6.50
Ag_2WO_4	575±8	-0.12	4.68	6.91
Ag_2MoO_4	595±7	-0.28	4.52	6.97
$NaVO_2$	600±15	-0.32	4.48	8.56
Na_3PO_4	680±10	-0.95	3.85	7.96
Na_2CO_3	710±16	-1.19	3.61	9.70
Na_2MoO_4	805±5	-1.94	2.86	7.11
Li_2CO_3	845±20	-2.26	2.54	9.83

Насправді кислотність чистого оксигеновмісного розчинника не дорівнює нулю. Тому за вихідну активність оксигенових йонів слід, мабуть, приймати розраховану нами для чистих розчинників. Обчислені нами таким чином абсолютні значення pO^{2-} також наведені в табл. 1-4.

Таблиця 2.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві Na_2MoO_4 .

Речовина	ЕРС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
MoO ₃	180±5	4.20	7.10
WO ₃	205±5	4.00	6.90
Na ₂ S ₂ O ₇	210±4	3.96	6.86
Na ₄ P ₂ O ₇	215±10	3.92	6.82
Al ₂ (MoO ₄) ₃	230±6	3.81	6.71
ZnMoO ₄	275±7	3.45	6.35
MgMoO ₄	360±3	2.77	5.67
B ₂ O ₃	390±11	2.54	5.44
P ₂ O ₅	410±15	2.37	5.23
Na ₂ MoO ₄	710	0	2.90
Ag ₂ MoO ₄	735±3	-0.20	2.70
NaBO ₂	750±14	-0.32	2.58
Na ₃ PO ₄	830±9	-0.95	1.95
Na ₂ CO ₃	860±20	-1.19	1.71
Li ₂ CO ₃	925±25	-1.70	1.19

Таблиця 3.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ (T = 1173 K).

Речовина	ЕРС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
Na ₂ S ₂ O ₇	95±6	4.16	7.96
MoO ₃	105±5	4.08	7.88
WO ₃	105±5	4.08	7.88
Na ₄ P ₂ O ₇	125±7	3.92	7.72
Al ₂ (MoO ₄) ₃	135±4	3.84	7.64
Na ₂ B ₄ O ₇	150±11	3.73	7.53
NaPO ₃	180±7	3.49	7.29
ZnMoO ₄	185±6	3.45	7.25
ZnWO ₄	195±8	3.37	7.17
NaPO ₃	260±8	2.85	6.65
B ₂ O ₃	300±14	2.54	6.34
P ₂ O ₅	415±17	1.63	5.42
Na ₂ WO ₄ - Na ₂ MoO ₄	650±5	0	3.80
NaBO ₂	670±16	-0.40	3.40
Na ₃ PO ₄	720±11	-0.79	3.00
Na ₂ CO ₃	790±18	-1.35	2.45
Li ₂ CO ₃	890±21	-2.14	1.66

Таблиця 4.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ (T = 1173 K).

Речовина	ЕРС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
Na ₂ S ₂ O ₇	65±8	4.16	9.56
WO ₃	105±4	3.85	9.25
MoO ₃	110±4	3.81	9.21
Al ₂ (WO ₄) ₃	115±6	3.77	9.17
Na ₄ P ₂ O ₇	120±8	3.73	9.12
NaPO ₃	135±7	3.61	9.01
Na ₂ B ₄ O ₇	155±10	3.45	8.85
ZnWO ₄	180±6	3.25	8.65
NaPO ₃	195±9	3.13	8.53
B ₂ O ₃	270±13	2.53	7.94
P ₂ O ₅	380±14	1.66	7.06
Na ₂ WO ₄ - K ₂ WO ₄	590±6	0	5.64
NaBO ₂	630±17	-0.32	5.08
Na ₃ PO ₄	725±11	-1.07	4.33
Na ₂ CO ₃	745±26	-1.23	4.17
Li ₂ CO ₃	870±23	-2.22	3.18

Згідно з даними робіт [9-11, 18-22] щодо електроосадження молібдену, вольфраму, вуглецю, бору та кремнію, а також їх сполук з розплавів на основі вольфраматів і карбонатів лужних і лужноземельних металів показує необхідність створення середовища з певним кислотно-основним показником. Запропонована шкала кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах дозволить прогнозувати можливість створення відповідних умов.

Висновки.

Показано, що відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи є чотирма умовами для застосування електродної системи в якості електроду порівняння.

Підібрано склади розплавів на основі натрій вольфрамату і хлоридно-вольфрамато(молібдато)вмісних розплавів у якості електролітів для кисневих електродів порівняння.

Теоретично та експериментально доведено можливість використання матеріалу на основі β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) в якості мембрани кисневих електродів порівняння в молібдено(вольфрамо)вмісних розплавах.

Показано, що дифузійні потенціали на пористій діафрагмі практично не впливають на точність ре-

зультатів вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

Вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні вимірювання підтвердили оборотність запропонованої електродної системи.

На основі розрахунків та експериментальних вимірювань запропонована шкала кислотності (основності) pO^{2-} у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Виявлено, що ряд кислотності в розплавах зовсім не збігається з таким у водних розчинах, хоча відмінність у величинах pH і pO^{2-} для найбільш кислого і найбільш основного розчинів майже однакова.

Показано, що найбільш основними є розплати, які містять NaBO_2 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2MoO_4 , що, мабуть, пов'язано з утворенням додаткових йонів O^{2-} . Найбільш кислими виявилися розплати, які містять $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, MoO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, WO_3 , $\text{Al}_2(\text{WO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Отримані значення кислотності досліджуваних розплавлених сольових сумішей можна використовувати для вивчення відносної кислотності оксианіонів та інших частинок, які беруть участь у кислотно-основних рівновагах у розплавах на основі вольфраматів та молібдатів, прогнозування їх будови, характеру електродних процесів та рівноваг, складу катодних продуктів.

Бібліографічний опис

1. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides. A consideration of potentiometric studies. // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. No. 10. P. 1507-1514.
2. Cherginets V. *Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents*. Elsevier Science, 2005. 352 p. ISBN: 978-0-444-51782-1
3. *Handbook of Reference Electrodes*. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. 356 p. ISBN: 978-3-642-44873-7
4. Bhatt A.I., Snook G.A. Reference electrodes for ionic liquids and molten salts. // *Handbook of Reference Electrodes*. Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. P. 189-227. ISBN: 978-3-642-36187-6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7
5. Stern K.H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. // *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM Handbook. Cramer S.D., Covino B.S., Jr. (Eds.) ASM International, 2003. Vol. 13A. P. 31–33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь, 1993. 544 с. ISBN: 5-325-00139-6
7. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти. навчальний посібник. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2016. 174 с. ISBN 978-966-2716-73-3
8. Тульський Г.Г., Артеменко В.М., Дерібо С.Г. Теоретична електрохімія. Частина 1: навч. посібник для бакалаврів напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія» денної та заочної форм навчання. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019. 183 с. ISBN 978-617-7675-49-4
9. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах: монографія. Київ: Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-82-0
10. Onischenko V.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. Iss. 11 P. 1030-1038. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>
11. Malyshev V.V. et al. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. Iss. 1. P. 5-9. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400331>

12. Білченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Суми: СумДПУ ім. А.С. Макарова, 2007. 122 с. <https://www.library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/14.pdf>
13. Sohal M.S. et al. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p. INL/EXT-10-18297 <https://doi.org/10.2172/980801>
14. Handbook of Ceramic Hard Materials. Riedel R. (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p. ISBN 3-527-29912-6
15. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. Academic Press, 2013. 585 p. ISBN: 978-0-12-385469-8
16. Kwon S.Y., Hill R.J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. // CALPHAD. 2021. Vol. 72. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>
17. Zhang, Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010. Vol. 72. P. 5-59. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.2
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. // J. Appl. Electrochemistry. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
19. Malyshev V.V., Gab A.I., Gaune-Escard M. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts. J. Applied Electrochemistry. 2008, Vol. 38. No. 3. P. 315-320. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9440-z>
20. Freydina E., Abbott J.G. Red-ox reactions in ionic liquids and their impact on electrodeposition of metals and alloys. ECS Transactions. 2016. Vol. 75. No. 15. P. 639-648. <https://doi.org/10.1149/07515.0639ecst>
21. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts. Materials Science. 2011. Vol. 47. No. 3. P. 345-354. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9402-9>
22. Malyshev V.V., Hab A.I. Formation of cathode products of electrolysis of tungstate-molybdate melts. // Materials Science. 2012. Vol. 48. Iss. 2. P. 208-212. <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9493-y>

References

1. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides. A consideration of potentiometric studies. // Electrochimica Acta. 1997. Vol. 42. No. 10. P. 1507-1514.
2. Cherginets V. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p. ISBN: 978-0-444-51782-1
3. Handbook of Reference Electrodes. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. 356 p. ISBN: 978-3-642-44873-7
4. Bhatt A.I., Snook G.A. Reference electrodes for ionic liquids and molten salts. // Handbook of Reference Electrodes. Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. P. 189-227. ISBN: 978-3-642-36187-6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7
5. Stern K.H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. // Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook. Cramer S.D., Covino B.S., Jr. (Eds.) ASM International, 2003. Vol. 13A. P. 31-33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581
6. Antropov L.I. Teoretychna elektrokimiya. Kyiv: Lybid, 1993. 544 S. ISBN: 5-325-00139-6
7. Myronyuk I.F., Mykytyn I.M. Elektrokimiya ta yiyi praktychni aspekty. navchalnyj posibnyk. Ivano-Frankivsk: Prykarpatskyj natsionalnyj universytet im. Vasylya Stefanyka, 2016. 174 S. ISBN 978-966-2716-73-3
8. Tul'skyj H.H., Artemenko V.M., Deribo S.H. Teoretychna elektrokimiya. Chastyna 1: navch. posibnyk dlya bakalavriv napryamu pidhotovky 161 «Khimichna tekhnolohiya ta inzheneriya» dennoyi ta zaochnoyi form navchannya. Kharkiv: Vydavnytstvo Ivanchenka I.S., 2019. 183 S. ISBN 978-617-7675-49-4
9. Malyshev V.V. Vysokotemperaturna elektrokimiya ta elektroosadzhennya metaliv IV-VIA grup i yikh spoluk v yonnykh rozplavakh: monohrafiya. Kyiv: Universytet "Ukrayina", 2004. 326 S. ISBN: 966-7979-82-0
10. Onischenko V.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). 2014. Vol. 45. Iss. 11 P. 1030-1038. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>
11. Malyshev V.V. et al. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). 2015. Vol. 46. Iss. 1. P. 5-9. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400331>
12. Bilchenko M.M. Laboratornyj praktykum z analitychnoyi khimiyi. Sumy: SumDPU im. A.S. Makarova, 2007. 122 S. <https://www.library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/14.pdf>

13. Sohal M.S. et al. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p. INL/EXT-10-18297 <https://doi.org/10.2172/980801>
14. Handbook of Ceramic Hard Materials. Riedel R. (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p. ISBN 3-527-29912-6
15. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. Academic Press, 2013. 585 p. ISBN: 978-0-12-385469-8
16. Kwon S.Y., Hill R.J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. // CALPHAD. 2021. Vol. 72. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>
17. Zhang, Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010. Vol. 72. P. 5-59. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.2
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. // J. Appl. Electrochemistry. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
19. Malyshev V.V., Gab A.I., Gaune-Escard M. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts. J. Applied Electrochemistry. 2008, Vol. 38. No. 3. P. 315-320. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9440-z>
20. Freydina E., Abbott J.G. Red-ox reactions in ionic liquids and their impact on electrodeposition of metals and alloys. ECS Transactions. 2016. Vol. 75. No. 15. P. 639-648. <https://doi.org/10.1149/07515.0639ecst>
21. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts. Materials Science. 2011. Vol. 47. No. 3. P. 345-354. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9402-9>
22. Malyshev V.V., Hab A.I. Formation of cathode products of electrolysis of tungstate–molybdate melts. // Materials Science. 2012. Vol. 48. Iss. 2. P. 208-212. <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9493-y>

ЗМІСТ

СЕМЕНОВ О.Д., ІВАНОВА Л.Х.

РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ ОСЬОВОЇ ЗОНИ ПРОКАТНИХ ВАЛКІВ ІЗ ЗАЕВТЕКТОЇДНОЇ СТАЛІ З ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ 1,80% 5
СИНЕГІН Є.В.¹, ЧМИРКОВ К.Ф.², ГЕРАСИМЕНКО В.Г.³, МАМЕШИН В.С.¹, СУХОВЕЦЬКИЙ С.В.¹, ЖУРАВЛЬОВА С.В.¹,
ДЕЙ М.О.¹, ОСТРЯНІН Р.Є.¹

АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ БЕЗПЕРЕРВНОЇ РОЗЛИВКИ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИСТИХ СТАЛЕЙ 7

ГРИШИН О.М., НАДТОЧІЙ А.А.

ШВИДКІСТЬ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМУ ВІДНОВЛЕННІ РУДНИХ МАТЕРІАЛІВ 12

РУБАН В.О., СТОЯНОВ О.М.

АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РАФІНУВАННЯ І ЛЕГУВАННЯ МЕТАЛУ НА УСТАНОВЦІ «КІВШ-ПІЧ» 19

КИВГИЛО Б.В., ЯМШИНСЬКИЙ М.М., МІНІЦЬКИЙ А.В., БИБА Є.Г., МІНІЦЬКА Н.В., ЧИСТЯКОВ О.В., ЛУК'ЯНЕНКО І.В.,
РАДЧУК С.В.

СТВОРЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ ЗАЛІЗО-АЛЮМІНІЙ ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ІНФІЛЬТРАЦІЇ ПОРИСТИХ КАРКАСІВ 25

МЕДВЕДЄВ М.І., БОБУХ О.С., БОЯРКІН В.В., КОНОВОДОВ Д.В., САМСОНЕНКО А.А.

ОСОБЛИВОСТІ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ ТРУБ З МАЛОПЛАСТИЧНИХ СПЛАВІВ, ЛЕГОВАНИХ НІКЕЛЕМ 33

О.В. КАРПОВИЧ, Д.С. ЖУМАР, Є.О. КАРАКАШ,

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ АВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ З'ЄДНАНЬ 44

БОЧКА В.В., ЯГОЛЬНИК М.В., СОВА А.В., ФУРСОВ М.О., МАЛЕНКО К.І., БОЙКО М.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ АГЛОМЕРАЦІЇ ЗАЛІЗНОЇ РУДИ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗДІЛЬНОЇ ПІДГОТОВКИ ШИХТИ 59

МАЛИШЕВ В.В., ГАБ А.І., ШАХНІН Д.Б., ВОЛЯР Р.М., ГОЛОВАЧЕВ А.М.

ГАЗОВІ КИСНЕВІ ЕЛЕКТРОДИ В ЙОННИХ РОЗПЛАВАХ: ТИПИ, ОБОРОТНІСТЬ, ЕЛЕКТРОДИ ПОРІВНЯННЯ ТА ШКАЛИ КИСЛОТНОСТІ 66

ЗМІСТ 76