

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКА ДЕРЖАВНА ІНЖЕНЕРНА АКАДЕМІЯ

**Дорошенко Олександр Володимирович**

УДК 669.168

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ  
ЛІГАТУР ДЛЯ ЛЕГУВАННЯ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ**

Спеціальність 8.090401 "Металургія чорних металів"

**Автореферат**  
кваліфікаційної роботи магістра

Запоріжжя – 2015

Робота є рукопис.

Робота виконана на кафедрі металургії чорних металів Запорізької державної інженерної академії Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

Кандидат технічних наук, доцент Башлій С.В.

Рецензент:

Начальник дільниці ЦТВС ПАТ «Запоріжсталь»

Штапура Є.В.

Захист кваліфікаційної магістерської роботи відбудеться  
"11" січня 2016 р. в 9<sup>00</sup> в аудиторії 225 на засіданні Державної  
екзаменаційної комісії в Запорізькій державній інженерній академії за адресою:  
69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми.** Скорочення тривалості розплавлювання шихти є засобом зниження вмісту азоту в сталях і сплавах, а, отже, і підвищення їх якості. Це може бути досягнуто за допомогою застосування легкоплавких лігатур, що замінюють чисті тугоплавкі метали, які використовують в якості легуючих елементів. Для жароміцних сплавів на нікельовій основі такими металами є хром, молібден, вольфрам і ніобій. Зазначені метали мають високу температуру плавлення і, відповідно, тривалим часом розчинення в розплавах. При цьому створюються умови для підвищення вмісту азоту в сплавах, оскільки ці метали підвищують його розчинність у нікельових розплавах. Наступний, рафінуючий переплав жароміцних сплавів не знижує вмісту в них азоту.

**Мета роботи.** Розробити склад лігатур хром - нікель – молібден, хром - нікель – вольфрам. У промислових умовах випробувати технологію виплавки лігатур.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати сучасний стан і напрямки розвитку металургійного виробництва.
2. Досліджувати кінетику розчинення тугоплавких металів і легкоплавких лігатур.
3. Провести лабораторні і промислові дослідження по розробці складу лігатур хром - нікель – молібден, хром - нікель – вольфрам.

**Об'єкт дослідження:** процес легування жароміцних сплавів при розчиненні тугоплавких металів в нікелевих розплавах.

**Предмет досліджень:** кінетика розчинення тугоплавких металів і легкоплавких лігатур, термодинамічний аналіз та експериментально встановити вплив легуючих елементів на вміст азоту в рідкому нікелі.

**Методи досліджень:** експериментальний капілярний метод визначення коефіцієнту дифузії хрому, молібдену і вольфраму в нікелі.

**Наукова новизна:**

- Обґрунтовано та експериментально встановлено співвідношення елементів в лігатурах, які забезпечують температури плавлення нижче 1450°C.
- Експериментально встановлено вплив легуючих елементів на вміст азоту в розчинах на основі нікелю.
- Експериментально капілярним методом визначені коефіцієнти дифузії хрому, молібдену і вольфраму в нікелі при 1828 К.

**Практичне значення:** розроблено хімічний склад і технологію виплавки легкоплавких лігатур з хромом, молібденом, вошльфрамом.

**Апробація результатів роботи.** Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповідали на: XVII науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА. Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том 1.

### **Публікації**

Основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і 2 тезах конференцій.

### **Структура і об'єм роботи**

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, одинадцяти розділів, висновків, списку використаних джерел з 30 найменувань, викладена на 73 сторінки машинописного тексту, включаючи 15 рисунків, 17 таблиць.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** проаналізовано основні положення технології виплаки жароміцних сплавів на нікелевій основі у індукційних електропечах. Описано які легуючі матеріали використовуються, в якій послідовності завантажують шихтові матеріали в індукційну піч при виплавці сплави.

У **другому розділі** представлена кінетика розчинення тугоплавких металів в нікелевих розплавах.

Проведені дослідження по кінетиці розчинення методом диска, що обертається, дозволили встановити, що дифузійний режим розчинення Mo, Cr є визначальний.

У процесі плавки за наявності перемішування металу на молекулярну дифузію накладається перенесення речовини потоком і можливе змивання дифузійного пограничного шару, концентрацію насичення речовини, і таким чином, швидкість розчинення буде збільшена. За відсутності інтенсивного перемішування, що має місце при зануренні легуючого металу на подину індукційної печі, швидкість розчинення може бути збільшена шляхом збільшення коефіцієнта дифузії, значення якого визначаються в'язкістю пограничного шару, напряму від температури і хімічного складу розплаву.

Можливості підвищення температури розплаву обмежені технологічним процесом плавки, а регулювання його хімічного складу, в межах цієї марки сплаву, представляється можливим шляхом відповідної послідовності присадок легуючих елементів, які в різній мірі впливають на в'язкість розплаву.

**У третьому розділі** представлені дослідження впливу різних чинників на кінетику розчинення тугоплавких металів і плавлення легкоплавких лігатур в нікельових розплавах.

У зв'язку з відносно високою температуропровідністю твердих металів і великим градієнтом температур на поверхні їх контакту з розплавом, що має місце при присадках в розплав холодних матеріалів, на їх поверхні можливе намерзання розплаву.

Вище вказувалося, що на процес утворення кірки істотний вплив чинять теплопровідність і питома теплоємність розчиняючихся тіл. На рисунку 1. і 2. побудованих за даними, представлені значення теплопровідності і питомої об'ємної теплоємності компонентів жароміцних сплавів, які показують, що вольфрам і молібден характеризуються найбільш високими значеннями теплопровідності, а нікель, кобальт і хром - найбільш високими значеннями теплоємності. Таким чином, на поверхні цих металів в розплавах найбільш вірогідне інтенсивне його намерзання.

Введення тугоплавких металів в завантажувану піч, супроводжується їх прогріванням одночасно з іншими компонентами шихти і після розплавлення легкоплавкої її частини ослаблюється намерзання розплаву на поверхні шихти, що не розплавилася, але прогрітої, внаслідок зниження значення температурного градієнта.

Дослідження по розчинності хрому, молібдену, вольфраму і ніобію, а також їх сплавів із залізом, показали, що процес їх розчинності відбувається в дифузійному режимі і означає, швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії металів, що розчиняються, в пограничному шарі.

Прискорення процесу розчинення тугоплавких металів практично можна досягти тільки за рахунок збільшення значень трьох чинників : температури розплаву, швидкості його потоків і поверхні металів, що розчиняються. Останнє може бути досягнуте шляхом дроблення металів перед легуванням.

Істотною спорідненістю прискорення плавки жароміцних сплавів є заміна тугоплавких легуючих металів легкоплавкими лігатурами.

Процес плавлення розглядається таким, що складається з двох періодах: інерційному ( $\tau_1$ ) і регулярному ( $\tau_2$ ).

Розрахунок щільності, питомої теплопровідності і теплоти плавлення лігатур вироблявся методом адитивності відповідно до концентрації їх компонентів.

**У четвертому розділі** представлено тепловий ефект легування жароміцних сплавів.

По даним про теплоту утворення оксидів легуючих елементів жароміцних сплавів при температурних процесах їх виплавки на підставі закону Гесса розрахована теплота хімічних реакцій окислення елементів киснем, розчиненим

в нікелевому розплаві, і оксидом нікелю з урахуванням теплоти виділення при окисленні розчинених в нікелі алюмінію, титану, ніобію і хрому, рівну за абсолютною величиною теплоті їх розчинення, але з протилежним знаком.

**У п'ятому розділі** представлена розробка легкоплавких лігатур для легування жароміцних сплавів.

Найбільш раціональним способом підвищення швидкості розчинення тугоплавких легуючих металів є створення на їх основі легкоплавких лігатур з температурою плавлення нижче температури розплаву в печі, що забезпечує їх плавлення, яке є відносно швидшим, ніж процес розчинення.

Застосування легкоплавких лігатур дозволяє зменшити витрати тепла на легування за рахунок зниження витрати тепла на теплоту плавлення.

Створити легкоплавку лігатуру можливо, включивши до її складу нікель, що являється основою досліджуваних жароміцних сплавів. Температура плавлення лігатури, що містить важкорозчинний молібден, і що значно знижує температуру розплаву при легуванні хрому, зменшується з введенням до її складу нікелю.

Для визначення максимально можливого вмісту нікелю в лігатурі проведені лабораторні дослідження. У печі Таммана виплавлялися циліндричні зразки лігатур з різним вмістом нікелю, які після охолодження до температури 25-30°C руйнувалися на пресі. Зразки з вмістом нікелю більше 29% при цьому не руйнувалися, а лише деформувалися з утворенням тріщин.

На підставі проведених досліджень запропонований наступний склад лігатури : нікель 20-29%, молібден 20-30%, алюміній 2-8%, хром решта. З урахуванням вимог, що пред'являються до легуючих матеріалів, в лігатурі обмежений вміст домішок.

**У шостому розділі** представлений алюмотермічний процес виплавки лігатур.

Алюмотермічне отримання чистих металів, феросплавів і лігатур тривалий час здійснювалося переважно позапічним методом на блок, як найбільш простим в умовах невеликого об'єму виплавки. Проте розширення сортаменту металотермічних сплавів і збільшення обсягу виробництва виявило специфічні недоліки позапічної плавки і привело до численних пошуків нових технологічних схем здійснення алюмотермічного процесу. Нині розроблено значне число варіантів металотермічної плавки як для позапічного процесу, так і з використанням електропечі.

**У сьомому розділі** представлений вплив процесу легування на газонасиченість сплавів.

Черговість присадок легуючих матеріалів, вказана вище, супроводжується отриманням сплавів з підвищеним вмістом азоту, який є шкідливою домішкою в жароміцних сплавах на нікелевій основі. Механічні властивості сплавів сильно погіршуються при утворенні нітриду TiN і карбонітрида Ti (C, N).

Найбільший вплив на вміст азоту чинять легуючі елементи, що мають велику спорідненість до азоту. По мірі збільшення впливу на вміст азоту в нікелі, легуючі елементи можна розташувати в наступному порядку: хром, ніобій, вольфрам, молібден.

**У восьмому розділі** присвячено розробці технології і освоєння виплавки легкоплавких лігатур.

На першій стадії досліджень вивчалася можливість дослідження молібденового концентрату, окисли хрому і нікелю катодного, як шихтових матеріалів при алюмотермічному процесі виплавки лігатури. Суть процесу полягає у відновленні оксидів хрому і молібдену алюмінієм і в розчиненні в хромомолібденовому розплаві твердого металевого нікелю.

При виплавці використовувалися наступні шихтові матеріали : оксид хрому технічний ; молібден концентрат ; нікель металевий у вигляді пластин розміром сторін не більше 0,5 м ; алюмінієвий порошок; вапно свіжеобпалене; селітра натрієва.

Основною перевагою цієї технології є можливість використання некондиційних відходів молібдену, отримуючи лігатуру з низьким вмістом кольорових металів, кремнію і заліза.

**У дев'ятому розділі** представлена розробка технології отримання лігатур з вольфрамом і молібденом.

Виплавка легкоплавких лігатур, що містять вольфрам і молібден, здійснювана алюмотермічним методом, на першій стадії процесу передбачає розчинення вольфраму і молібдену в нікелевому розплаві. Причому, в початковій стадії процесу вольфрам і молібден контактують з атмосферою, що при підвищенні температури призводить до їх окислення.

Легуючі елементи нікелю в жароміцних сплавах змінюють розчинність в них кисню відповідно до їх хімічної спорідненості до кисню, концентрацією і температурою.

Найбільш раціональною є двох стадійна технологія отримання лігатур. На першій стадії процесу відходи молібдену і вольфраму з електролітичним нікелем розплавляються в горні, футерованому магnezитовою цеглою під дугою. Використовується дугова електропіч з потужністю трансформатора 2000кВА. У результаті згорання запальної частини шихти, що складається з алюмінію, вапна, натрієвої селітри, утворюється вапняно-глиноземистий шлак. Після розплавлення металеві частини шихти на поверхню розплаву подається відновна частина шихти, що складається з оксиду хрому, алюмінію, вапна, натрієвої селітри. Після закінчення відновних процесів, виробляється випуск розплаву у виливницю. Після охолодження метал відділяється від шлаку і дробиться.

**Десятий розділ** присвячен виплавка лігатур в лабораторній печі і їх використання для легування жароміцних сплавів.

Виплавку лігатур з вольфрамом і молібденом здійснювалися методом сплаву матеріалів в індукційній печі місткістю 10 кг. Використовували нікель електролітичної марки Н1, молібден і вольфрам металеві (штабіки), хром металевий марки Х98,5, алюміній А97, титан ВТ5.

Лігатури використовували для легування жароміцного сплаву ХН56ВМТЮ, що виплавляється в лабораторній індукційній печі. Лігатури усіх складів задавали в завалку, спільно з відходами сплаву марки ХН56ВМТЮ наступного хімічного складу, %: хром 19,9; вольфрам 9,8; молібден 4,8; алюміній 2,3; титан 1,2; залізо 0,6; вуглець 0,04; кремній 0,27; сірка 0,004; фосфор 0,006. На кожній плавці бракуюча кількість молібдену, вольфраму, хрому, нікелю задавали за розрахунком в завалку штабіками металевого молібдену і вольфраму і металевого хрому марки Х98,5. Алюміній і титан вводили за 20с до випуску плавки. В якості плавлення вапно фракції 1,6-2,5 мм. Тривалість плавки, хв. і температура сплаву перед випуском, °С, склали відповідно по плавках: 1-20, 1560; 2-18, 1570; 3-19, 1570; 4-22, 1570; 5-19, 1580.

Випуск сплаву виробляли в спеціальні форми для виготовлення образів для механічних випробувань.

**Одинадцятий розділ** присвячен охороні праці та техногенній безпеці.

Розглядаються: аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії, заходи з поліпшення умов праці, електробезпека, пожежна безпека.

## **Висновки**

1. На підставі проведеного термодинамічного аналізу та експериментально встановлено вплив легуючих елементів на вміст азоту в рідкому нікелі. Показано, що зниження вмісту азоту в жароміцних сплавах на основі нікелю може бути досягнуте за рахунок скорочення часу розчинення легуючих.

2. На основі діаграм станів бінарних систем та експериментально визначені температури плавлення лігатури хром-нікель-молібден. Отримано рівняння впливу вмісту елементів на температуру плавлення нікелевих сплавів.

3. Експериментально капілярним методом визначені коефіцієнти дифузії хрому, молібдену і вольфраму в нікелі при 1828 К, значення яких складає:  $D_{Cr} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $D_{Mo} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $D_{W} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

4. Дослідженням кінетики розчинення тугоплавких металів – хрому, молібдену і вольфраму і плавлення легкоплавких хромнікельмолібденових лігатур в нікелевому розплаві встановлене наступне:



– швидкість плавлення лігатур більше швидкості розчинення чистих хрому, молібдену і вольфраму приблизно на один порядок;

– швидкість розчинення чистих металів (кг/с) з одиниці поверхні знижується в ряду хром, молібден, вольфрам в співвідношенні 1,0 : 0,60 : 0,25.

5. В лабораторних умовах виплавлені легкоплавкі лігатури, які містять хром, молібден, вольфрам. Лігатури використані для легування жароміцних сплавів в лабораторній індукційній печі. Вміст азоту в отриманих сплавах нижче, ніж в метали сплавів, виплавлених з легуванням звичайними феросплавами.

#### **Список опублікованих магістрантом робіт**

1. Дорошенко О.В. Легування жароміцних сплавів // Матеріали XX науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА. Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том 1. 20-22 квітня 2015р.-Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2015р. с.19.

2. Дорошенко О.В. Розробка лігатур для легування жароміцних сплавів // Збірник наукових праць магістрів кафедри МЧМ. Випуск 8. с.86.