

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКІВ СИСТЕМИ $\text{CaF}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO)}$ ДЛЯ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВЛЕННЯ СПЛАВУ INCONEL 718

Г. П. СТОВПЧЕНКО, Л. О. ЛІСОВА, Л. Б. МЕДОВАР, І. О. ГОНЧАРОВ

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ*

Досліджено фізико-хімічні властивості (в'язкість, електропровідність, температурний інтервал плавлення, термодинамічну активність кисню) шлаків системи  $(10...70)\text{CaF}_2\text{-(}0...60)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0...30)\text{TiO}_2\text{-(}0...30)\text{MgO}$ . Встановлено, що необхідний вміст титану (0,65...1,15%) в сплаві Inconel 718 можна забезпечити, використовуючи шлаки  $(49\text{CaF}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{TiO}_2$  та  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$ ) навіть за наявності в їх складі 0,5...2%  $\text{SiO}_2$ . Вміст алюмінію вдається відкоректувати додатковим легуванням або заздалегідь його підвищити у переплавленому електроді. З ростом температури від 1500 до 2500 К рівноважний вміст титану в металі знижується, а алюмінію зростає. Кількість титану на рівні вихідного (1%) у переплавленому металі зі шлаком  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$  забезпечено при 1700 К. Порівняно зі шлаком  $70\text{CaF}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{CaO}$ , який часто використовують для переплаву суперсплавів, досліджувані  $49\text{CaF}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{TiO}_2$  та  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$  поліпшують екологічність процесу внаслідок зниженого на 20% вмісту  $\text{CaF}_2$  за зіставних значень температури кристалізації та електропровідності.

**Ключові слова:** *фізико-хімічні властивості шлаків, в'язкість, електропровідність, температурний інтервал плавлення, термодинамічна активність кисню, Inconel 718, окиснення, алюміній, титан.*

Physicochemical properties (viscosity, electrical conductivity, melting point, thermodynamic activity of oxygen) of  $(10...70)\text{CaF}_2\text{-(}0...60)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0...30)\text{TiO}_2\text{-(}0...30)\text{MgO}$  slags system are studied. It is shown that the required content of titanium in the Inconel 718 (0.65...1.15%) can be provided with the studied slags  $(49\text{CaF}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{TiO}_2$  and  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$ ) even if they contain 0.5...2%  $\text{SiO}_2$ . The aluminum content can be adjusted by adding or pre-increasing its content in the remelting electrode. With temperature growth from 1500 to 2500 K, the equilibrium content of Ti in the metal decreases, and of Al – vice versa. The content of titanium at the initial level (1%) in the molten metal is provided at a temperature of 1700 K with  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$  slag. It is determined that in comparison with  $70\text{CaF}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{CaO}$  slag (which is widely used for superalloy remelting), the studied compositions  $49\text{CaF}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{TiO}_2$  and  $50\text{CaF}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2\text{-}10\text{MgO}$  will increase environmental friendliness of the remelting due to the reduced content of  $\text{CaF}_2$  by 20% at comparable values of crystallization temperature and conductivity.

**Keywords:** *physicochemical properties of slags, viscosity, electrical conductivity, melting point, thermodynamic activity of oxygen, Inconel 718, oxidation, aluminum, titanium.*

**Вступ.** Виплавлення, рафінування металу та електрошлаковий переплав (ЕШП) відбуваються за участі шлаку – фторидно-оксидного розплаву. Фізико-хімічні характеристики сталей та сплавів та вплив шлаків на них під час виплавлення та рафінування вивчають упродовж сторіччя [1, 2]. Проте сучасне промислове виробництво потребує новітніх високолегованих сталей і сплавів, поліпшення чистоти та структури виливків, велику частку яких виготовляють методом ЕШП. Особливої уваги потребує виробництво т. зв. “суперсплавів” на основі ні-

келю та кобальту, які демонструють високі тепло- і корозійну тривкість в агресивних середовищах. Основними легувальними компонентами в суперсплавах на основі нікелю є алюміній (0,03...6,2%) та титан (0,2...5%), які сприяють формуванню інтерметалідних з'єднань з нікелем  $Ni_3(Al, Ti)$  і забезпечують високотемпературну тривкість та опір повзучості.

Суперсплави містять велику кількість легувальних елементів, а також володіють широким температурним інтервалом тверднення, який для сплаву Inconel 718 становить 1483...1617 К. Отже, температурний інтервал тверднення шлаку має бути ще ширшим, щоб сформувати гладку поверхню виливка. Крім того, ці сплави повинні містити шлаки з низькою окиснювальною здатністю.

Для створення нових складів шлаків для виплавлення та переплавлення таких складних композицій слід знайти компроміс між бажаними фізико-хімічними характеристиками шлаку, з одного боку, і максимальним збереженням вихідного складу металу та умовами одержання якісної поверхні та внутрішньої структури виливка ЕШП – з іншого.

**Шлаки для переплаву жароміцних залізонікелевих сплавів.** Основа шлаків ЕШП – фторид кальцію, який має температуру плавлення 1673 К (інтервал плавлення промислово чистого флюориту 1663...1683 К), в'язкість 0,02...0,03 Па·с і електропровідність  $\sim 600$   $1/(\Omega \cdot m)$  при 1873 К. За більшого вмісту фториду окиснювальна здатність шлаку знижується. Чистий флюорит не окиснює метал, однак, через вузький інтервал його кристалізації не вдається сформувати гладку поверхню виливка [3–5]. Тому розроблено фторидно-оксидні шлаки, в яких найчастіше використовують  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ , а також інші стабільні оксиди, які мають невисокий тиск пари за температур переплавлення та постійну валентність. Додаючи оксидні компоненти до  $CaF_2$ , створили шлаки з різними температурами плавлення, в'язкістю та електропровідністю [4].

Система  $CaF_2$ – $CaO$ – $Al_2O_3$  є основною в шлаках ЕШП і містить евтектику з однаковим співвідношенням оксидів кальцію та алюмінію. Температура плавлення таких шлаків 1623...1723 К, що дає змогу використовувати їх для переплавлення багатьох матеріалів – від звичайних сталей до суперсплавів. При 1823 К їх в'язкість коливається в межах 0,15...1 Па·с, а електропровідність – в інтервалі 100...600  $1/(\Omega \cdot m)$  [6].

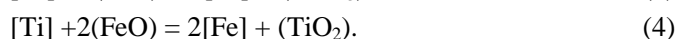
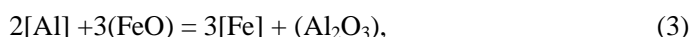
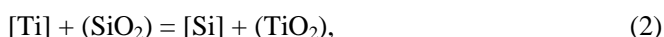
У шлаки ЕШП додають різну кількість оксидів магнію (0...15%), а також оксидів титану (3...6% – для системи  $CaF_2$ – $Al_2O_3$ – $TiO_2$  [7], 4,14% – для  $CaF_2$ – $CaO$ – $MgO$ – $Al_2O_3$ – $TiO_2$  [8], до 25...30% – для  $CaF_2$ – $CaO$ – $Al_2O_3$ – $TiO_2$  [9], 17...27% – для  $CaF_2$ – $Al_2O_3$ – $TiO_2$ – $MgO$  [10]; до 10% – для системи  $CaF_2$ – $CaO$ – $Al_2O_3$ – $MgO$ – $TiO_2$ ) [11].

Існує чимало шлаків як вітчизняного [11, 12] (напр., ВАТ “Нікопольський феросплавний завод”, ТОВ “Спецсплав”), так і зарубіжного [13–16] виробництва (напр., WackerChemie, HIGH-Tech/SCMG Europe, AF&M). Однак універсального складу для переплавлення всіх сталей і сплавів, який забезпечував би оптимальний комплекс технологічних властивостей та якість виливків, не існує. Тому актуально розробити нові склади для конкретних застосувань.

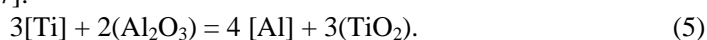
Під час переплавлення нікелевих суперсплавів найчастіше вживають шлак системи  $70CaF_2$ – $15Al_2O_3$ – $15CaO$  [17]. У шлаку системи [16]  $(64...70)CaF_2$ – $(13,5...16,5)Al_2O_3$ – $(14...18)CaO$ – $1,5MgO$ – $0,2TiO_2$ – $0,5SiO_2$  здебільшого небагато домішок оксидів кремнію та заліза ( $\leq 0,15$ ), а також вуглецю і сірки ( $\leq 0,015...0,025$ ), фосфору ( $\leq 0,005$ ), свинцю та бісмуту ( $\leq 0,0002$ ). Для переплавлення нікелевих суперсплавів пропонують шлаки  $(45...51)CaF_2$ – $(20...24)Al_2O_3$ – $(18...22)CaO$ – $(4,2...5,8)MgO$ – $(2,4...3,6)TiO_2$ – $0,6SiO_2$ ;  $(55...61)CaF_2$ – $(19...22)Al_2O_3$ – $(16...22)CaO$ – $2MgO$ – $0,2TiO_2$ – $0,6SiO_2$ . Перший містить до 3% оксиду титану, що забезпечує постійний вміст титану ( $\sim 1\%$ ). Для переплавлення нікелевих, нікелькобальтових і нікельхромових сплавів використовують шлаки систем  $70CaF_2$ – $30Al_2O_3$ ,  $95CaF_2$ – $5CaO$ ;

80CaF<sub>2</sub>–20CaO, 60CaF<sub>2</sub>–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20CaO і 18CaF<sub>2</sub>–40Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–25CaO–17MgO [11]. Розробляють та випробовують їх нові склади, наприклад, 60CaF<sub>2</sub>–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20CaO [18], з оксидами магнію 30CaF<sub>2</sub>–40Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–17CaO–13MgO [19] та титану 34CaF<sub>2</sub>–30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–27CaO–0,5SiO<sub>2</sub>–2,5MgO–6TiO<sub>2</sub> [20].

У нікелевих суперсплавах є 0,03... 6,2% алюмінію та 0,2...5% титану, вміст яких строго регламентують [21]. Зберегти їх кількість у металі після ЕШП складно через високу активність до кисню. Основними реакціями тут є:



Титан окиснюється також за участі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вміст якого в середньому становить 30...40% [22, 16, 17]:



Отже, для переплавлення досліджуваних сталей і сплавів бажано використовувати шлаки, що не містять SiO<sub>2</sub> та інші оксиди, які можна відновити активними елементами з металу. Суперсплави втрачають легкоокиснювані компоненти за наявності оксидів елементів зі змінною валентністю (залізо, хром, титан тощо) у складі шлаку, які переносять кисень з атмосфери у метал [6, 8], а також через взаємодію з киснем із атмосфери. Не менш шкідливе потрапляння вологи [22–25]. Тому сплави з легкоокиснюваними компонентами переплавляють, захищаючи плавильний простір інертними газами.

Дослідження взаємодії в системі газ–шлак–метал свідчать, що навіть в атмосфері аргону компоненти металу окиснюються [26]. Встановлено [27], що вміст кисню підвищується від 13 до 24 ppm за переплавлення сталі Н13 під шлаком 50CaF<sub>2</sub>–25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–25CaO в аргоні (101325 Па) та до 18 ppm – під час вакуумного (VSR) ЕШП (10000 Па).

Виявлено [7], що MgO у системі CaF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>–MgO підвищує коефіцієнт активності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (з додаванням 9% MgO – у 1,75 та 1,39 рази, відповідно, порівняно зі шлаками без нього), але одночасно знижує окиснювальний ефект TiO<sub>2</sub>. Оптимальним для виплавлення суперсплавів GH-132 і GH-136 під шлаками системи CaF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> є вміст 3...6% TiO<sub>2</sub>.

Температура – один з ключових чинників, що впливає на взаємодію Al і Ti у складі металу зі шлаком [10, 28]. Розрахунками термодинамічної рівноваги шлакової системи CaF<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub> та сплаву Inconel 718 встановили, що з підвищенням температури від 1773 до 1973 К титан схильніший до окиснення, ніж алюміній [29]. Критичну концентрацію TiO<sub>2</sub> у шлаковій системі CaF<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub>, щоб проконтролювати вміст Al і Ti за різних температур, можна визначити, зіставляючи рівноважний вміст Al у металі та TiO<sub>2</sub> – у шлаку. Щоб зменшити втрати алюмінію та титану [10, 29], слід з підвищенням температури переплаву від 1673 до 1973 К додавати якнайбільше TiO<sub>2</sub> до шлаку системи CaF<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub> (0...4 % при 1673 К та 13,5...15,5% при 1973 К); при 1673 К окиснюється алюміній, а при 1973 К – титан [29], тобто за низьких температур реакція (5) протікає з утворенням Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а за високих – з утворенням TiO<sub>2</sub>; необхідно забезпечити співвідношення компонентів у шлаку TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CaO > CaF<sub>2</sub> > MgO, а у витратному електроді – Al > Ti.

Запобігти утворенню і потраплянню оксидів заліза і нікелю в шлак можна, застосовуючи захисну атмосферу і чисті за цими оксидами матеріали. А от повністю позбутися небажаного в сталі оксиду кремнію дуже важко. Це пов'язано з тим, що він є складником сировинних матеріалів шлаків, який не вдається видалити під час їх збагачення.

**Матеріали та методика випроб.** Найчастіше у флюориті різних марок 2...30% SiO<sub>2</sub>. Хімічний склад доломіту, який використовують під час виробництва шлаків, такий: 12...19% MgO, 3...6% SiO<sub>2</sub>, 3...5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У металургійному глиноземі 0,02...0,08% SiO<sub>2</sub> та 0,01...0,05% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Типовий склад вапняку [5]: 98% CaO, 1,2 SiO<sub>2</sub>, 0,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% MgO. У глиноземі 98,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7 K<sub>2</sub>O, 0,3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% SiO<sub>2</sub>. У плавиковому шпаті 98% CaF<sub>2</sub>, 1 SiO<sub>2</sub>, 0,3 CaO, 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 S та 0,1% Pb.

Стандартні шлаки вітчизняного виробництва містять до 2,5% SiO<sub>2</sub>. Підвищену його концентрацію має шлак системи (41...49)CaF<sub>2</sub>–5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(26...32)CaO–(20...24)SiO<sub>2</sub>–6MgO, який застосовують для переплавлення у короткому кристалізаторі. Для шлаків закордонного виробництва вміст оксиду кремнію обмежують 0,5...0,8% [16].

Шлаки повинні не тільки слабо окиснюватись, а й мати ширший, ніж для сталі чи сплаву, температурний діапазон тверднення. Важливо, щоб під час охолодження виливка метал кристалізувався раніше, ніж шлак. В іншому випадку відбудуться розрив шлакової кірки і витікання металу до стінок кристалізатора. Тобто співвідношення температур плавлення шлаку і металу, а також ширина інтервалу плавлення–кристалізації шлаку – одні із ключових чинників під час вибору ефективного складу.

Нижче вивчено вплив компонентного складу шлакової системи CaF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub>, в тому числі після введення від 10 до 30% TiO<sub>2</sub>, на фізико-хімічні властивості (в'язкість, електропровідність, термодинамічну активність кисню) шлаків, а також вміст алюмінію і титану під час ЕШП сплаву Inconel 718.

Вивчали фізико-хімічні властивості шлаків, застосовуючи прилади та методики, розроблені в ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАНУ. Електропровідність визначали триелектродним методом на змінному струмі високої частоти з автоматичною реєстрацією напруги, яку перераховували в значення електропровідності за калібрувальною залежністю (за розчином KCl з відомою електропровідністю). В'язкість шлакових розплавів вимірювали ротаційним віскозиметром з чутливістю  $5 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ , що забезпечує граничну відносну помилку вимірів  $< \pm 10\%$ . Прилад заздалегідь градуювали при кімнатній температурі за еталонними рідинами з відомою температурною залежністю в'язкості, яку вимірювали у молібденовому або вольфрамовому тиглях з внутрішнім діаметром 40 mm у печі із трубчастим графітовим нагрівачем в очищеному аргоні. Температурний інтервал плавлення шлаків встановлювали за зміною форми їх гранул, нагрітих на молібденовій пластині під струмом. Спостерігали за допомогою оптичного мікроскопа. Активність і парціальний тиск кисню вимірювали методом електрорушійної сили (ЕРС). Використовували кисневий давач – концентраційний гальванічний елемент, який складається з твердого оксидного електроліту (суміш Мо–МоО<sub>2</sub>) і двох електродів. Вимірювали в лабораторії в печі Таммана в молібденових тиглях. З досягненням температури випроб у розплав одночасно опускали давач, молібденовий струмознімач і контрольну термопару. Дані давача і термопари ВР 5/20 записували автоматичним потенціометром КСП-4. Точні значення ЕРС визначали високоомним цифровим вольтметром. Парціальний тиск кисню в електродах порівняння для суміші Мо–МоО<sub>2</sub> розраховували за формулою

$$a_0^x = 10^{(2,695 - (10,086E + 5661)/T)} \quad (6)$$

Величину  $a_0^x$  перераховували у відповідні значення тиску  $P_{O_2}$  так:

$$P_{O_2} = \{\exp [-(11,6E + 15860)/T + 4,25] - \exp [-35240/T + 10]\}. \quad (7)$$

У всіх дослідженнях розплав шлаку захищали аргонем, температуру контролювали вольфрам-ренієвою термопарою ВР 5/20.

Моделювали ЕШП, використовуючи результати термодинамічних розрахунків рівноважного вмісту компонентів у системі газ–шлак–метал [29]. Обчислювали для стандартних умов переплавлення вилівка масою 20 т та діаметром 500 мм. Досліджували систему, притаманну стабільній стадії переплавлення, коли взаємодіють ванна рідкого металу масою 2200 кг та шлакова ванна масою 400 кг (висота шару шлаку 200 мм). Об'єм аргону в системі прийняли рівним масі газу, що міститься в об'ємі закритої камери (6,47 кг аргону).

Оцінювали вплив обраних складів шлаків на вміст алюмінію та титану в металі під час ЕШП сплаву Inconel 718. Як порівняльний обрали шлак системи 70/15/15, представником якого є шлак  $(64...70)\text{CaF}_2-(13,5...16,5)\text{Al}_2\text{O}_3-(14...18)\text{CaO}-1,5\text{MgO}-0,2\text{TiO}_2-0,5\text{SiO}_2$  з електропровідністю 470  $1/(\Omega\cdot\text{m})$  при 1973 К та температурою кристалізації 1603 К (за результатами праці [17]).

Вивчали вплив кількості  $\text{SiO}_2$  (0,5...2%), що є невід'ємною частиною більшості комерційних шлаків, на окиснення [Al] та [Ti] (у квадратних дужках вказано компоненти для металевої фази, в круглих – для шлакової). Досліджували вплив температури ЕШП (1000...2000 К) на ступінь окиснення [Al] та [Ti].

**Результати дослідження та їх обговорення. Фізико-хімічні властивості шлаків системи  $\text{CaF}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO})$ .** Для виготовлення шлаків чисті компоненти  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgO}$  та  $\text{TiO}_2$  прогартовували при 1073 К упродовж 1 h та готували з них однорідні суміші (див. таблицю), які розплавляли в печі Таммана в аргоні та додавали компоненти у заданій кількості для кожної серії досліджень:  $\text{CaF}_2$  (серія 1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (серія 2),  $\text{TiO}_2$  (серія 3) та  $\text{MgO}$  (серія 4). Розплав доводили до температури  $\sim 1973$  К і витримували до одержання гомогенності.

**Хімічний склад та температурний інтервал плавлення шлаків системи  $\text{CaF}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO})$**

Серія–номер шлаку	Вміст компонентів, mass%				Температурний інтервал плавлення (ширина інтервалу), К	Електропровідність при 1873 К, $1/(\Omega\cdot\text{m})$
	$\text{CaF}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$		
1–1	10	60	21	9	Не досліджено	625
1–2	20	54	18	8	1623...1953 (330)	375
1–3	30	47	16	7	1653...1843 (190)	279
1–4	40	40	14	6	1653...1773 (120)	245
2–1	70	0	30	0	Не досліджено	1064
2–2	63	10	27	0	1513...1603 (90)	967
2–3	56	20	24	0	1543...1623 (80)	760
2–4	49	30	21	0	1603...1683 (80)	449
2–5	42	40	18	0	1693...1823 (130)	322
3–1	70	30	0	0	1703...1793 (90)	651
3–2	63	27	10	0	1613...1693 (80)	665
3–3	56	24	20	0	1533...1593 (60)	541
4–1	50	22	18	10	1603...1673 (70)	523
4–2	45	19	16	20	1473...1573 (100)	967
4–3	40	17	13	30	1583...1693 (110)	625

Шлаки системи 70/15/15, які застосовують для переплавлення суперсплавів, мають температуру плавлення 1600...1620 К [17], а сплав Inconel 718 плавиться в інтервалі температур 1483...1617 К [29], через що складно сформувати гладку поверхню вилівка. Інтервал плавлення (кристалізації) мають склади шлаків з низь-

кою температурою плавлення (< 1600 К) з додаванням 10...30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (№ 2–2, 2–3, 2–4), 10, 20%  $\text{TiO}_2$  (№ 3–2 і 3–3) та 10...30%  $\text{MgO}$  (№ 4–1, 4–2, 4–3). Найширший інтервал притаманний шлакам № 1–2, № 1–3, № 1–4, № 2–5, № 4–2 та № 4–3 (див. таблицю), що дає можливість сформувати поверхню виливка в рухомому кристалізаторі. Побудували температурні залежності в'язкості (рис. 1а) та електропровідності (рис. 1б) шлаків системи  $\text{CaF}_2$ –( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{MgO}$ ).

Виявили (рис. 1а), що шлаки № 1–2 ( $20\text{CaF}_2$ – $54\text{Al}_2\text{O}_3$ – $18\text{TiO}_2$ – $8\text{MgO}$ ), 1–3 ( $30\text{CaF}_2$ – $47\text{Al}_2\text{O}_3$ – $16\text{TiO}_2$ – $7\text{MgO}$ ) та 2–2 ( $63\text{CaF}_2$ – $10\text{Al}_2\text{O}_3$ – $27\text{TiO}_2$ ) мають перегин на температурній залежності в'язкості. Це можна пояснити тим, що вони неевтектичні і під час тверднення кристалізуються вибірково. Після виділення в твердому стані тугоплавкої сполуки в'язкість залишкової рідкої фази суттєво знижується.

Найнижчу електропровідність (при 1873 К) мають шлаки № 1–4 ( $40\text{CaF}_2$ – $40\text{Al}_2\text{O}_3$ – $14\text{TiO}_2$ – $6\text{MgO}$ ) – 245  $1/(\Omega\cdot\text{m})$ , № 1–3 ( $30\text{CaF}_2$ – $47\text{Al}_2\text{O}_3$ – $16\text{TiO}_2$ – $7\text{MgO}$ ) – 279  $1/(\Omega\cdot\text{m})$  і № 2–5 ( $42\text{CaF}_2$ – $40\text{Al}_2\text{O}_3$ – $18\text{TiO}_2$ ) – 322  $1/(\Omega\cdot\text{m})$ . ЕШП під ними забезпечить більшу енергоефективність порівняно з іншими складами. У діапазоні 1533... 1673 К плавніше змінюється в'язкість шлаку № 1–4, який також володіє досить широким інтервалом плавлення (120 К). Проте ці шлаки через високу температуру плавлення не можна застосувати для переплаву сплаву Inconel 718.

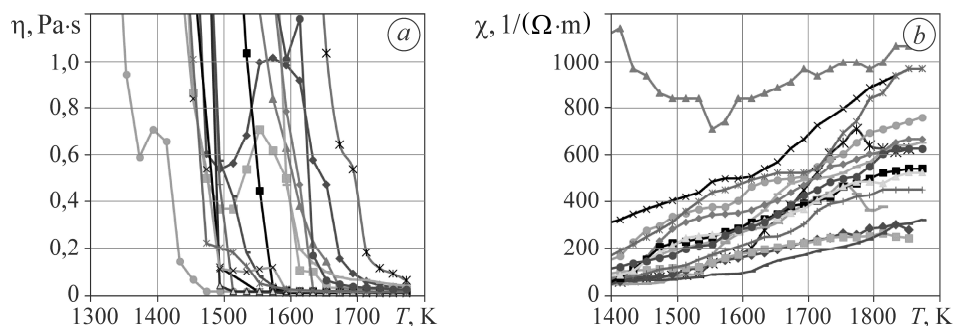


Рис. 1. Температурні залежності в'язкості (а) та електропровідності (б) модельних шлаків системи  $\text{CaF}_2$ –( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{MgO}$ ) (а: шлак № 1–1 (\*); 1–2 (◆); 2–1 (×); 3–2 (■); 3–3 (△); 4–3 (●); лінія – № 2–4; сірі позначення: № 1–3 (■); 1–4 (▲); 2–2 (●); 2–3 (|); 3–1 (◆); 4–1 (×); 4–2 (\*); лінія – № 2–5; б: № 1–3 (◆); 2–1 (▲); 2–2 (×); 2–4 (|); 3–3 (■); 4–3 (●); лінія – № 2–5; сірі: № 1–4 (■); 4–1 (▲); 2–3 (●); 2–4 (|); 3–2 (◆); 4–2 (\*); лінія – № 1–2, 3–1).

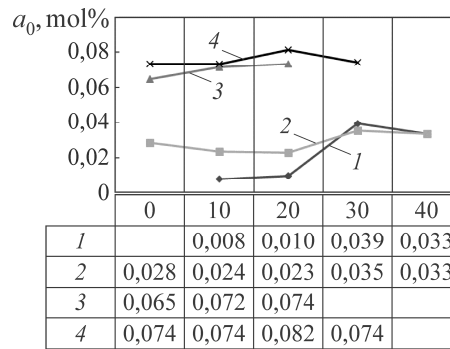
Fig. 1. Temperature dependences of viscosity (a) and electrical conductivity (b) of trial slags of the  $\text{CaF}_2$ –( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{MgO}$ ) system: (a: slags № 1–1 (\*); 1–2 (◆); 2–1 (×); 3–2 (■); 3–3 (△); 4–3 (●); line – № 2–4; gray designations: № 1–3 (■); 1–4 (▲); 2–2 (●); 2–3 (|); 3–1 (◆); 4–1 (×); 4–2 (\*); line – № 2–5; b: № 1–3 (◆); 2–1 (▲); 2–2 (×); 2–4 (|); 3–3 (■); 4–3 (●); line – № 2–5; gray: № 1–4 (■); 4–1 (▲); 2–3 (●); 2–4 (|); 3–2 (◆); 4–2 (\*); line – № 1–2, 3–1).

Розплави з високим вмістом  $\text{TiO}_2$  (понад 20%) володіють високою електропровідністю (рис. 1б), а шлак № 2–1 ( $70\text{CaF}_2$ – $30\text{TiO}_2$ ) електропровідний навіть у твердому стані. Проте ці значення занадто високі (вище 1000  $1/(\Omega\cdot\text{m})$ ) для ефективного ЕШП.

Досліджуючи серію 4 шлакової системи, виявили, що зі збільшенням вмісту  $\text{MgO}$  від 10 до 30% температурний інтервал плавлення шлаку розширюється. Також за його вмісту до 20% електропровідність збільшується, а за концентрації 30% знижується. Виявили (рис. 2), що найбільша термодинамічна активність кисню в шлаках з 10; 20 та 30%  $\text{MgO}$  (4 серія). Проте за вмісту 6...9% (1 серія), навпаки, вони знижується.

Рис. 2. Вплив додаткових компонентів (серії 1–4) на термодинамічну активність кисню ( $a_0$ ) в шлаках системи  $\text{CaF}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO})$ . Дані для шлаку № 4–1 без  $\text{MgO}$  та з 20%  $\text{TiO}_2$ .

Fig. 2. Influence of additional components (series 1–4) on the thermodynamic activity of oxygen ( $a_0$ ) in the slags of the  $\text{CaF}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO})$  system. For slag № 4–1 data without  $\text{MgO}$  and with 20%  $\text{TiO}_2$ .



За вмісту оксиду титану до 20% (у шлаках без  $\text{MgO}$ , серія 3) термодинамічна активність кисню в розплаві (0,065...0,074 mol%) також зростає. Проте за наявності у шлаку 6...9%  $\text{MgO}$  та 14...21%  $\text{TiO}_2$  (серія 1) вміст активного кисню значно знижується, що збігається з отриманими раніше результатами [8]. Але така поведінка характерна для низьких концентрацій оксиду магнію. З підвищенням його вмісту до 30% за такої ж кількості оксиду титану (13...20%) термодинамічна активність кисню значно збільшується (серія 4). З підвищенням концентрації оксиду алюмінію до 40% (серія 2) значних змін термодинамічної активності кисню не виявили, але її значення порівняно невеликі (0,023... 0,035 mol%).

Дослідження не виявили прямого зв'язку між кількістю оксидної частини шлаку та його загальною окисною здатністю. У шлаках з найвищою термодинамічною активністю кисню вміст оксидної частини становить 50...60% для серії 4 та 30...54% – для серії 3. Для шлаків № 1–1, 1–2, де вона найменша, оксидна частина становить 90 та 80% відповідно. Причина цього, вочевидь, ховається в структурі шлакових розплавів та, відповідно, у формах знаходження кисню (зв'язаний у сполуки чи активний).

Тому досліджували шлаки № 2–4 ( $49\text{CaF}_2-30\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{TiO}_2$ ) з електропровідністю  $449 \text{ 1}/(\Omega\cdot\text{m})$ ; термодинамічною активність йонів кисню 0,035 mol%; температурним інтервалом плавлення–кристалізації  $1603\text{...}1683 \text{ K}$  і шлак № 4–1 ( $50\text{CaF}_2-22\text{Al}_2\text{O}_3-18\text{TiO}_2-10\text{MgO}$ ) з 10%  $\text{MgO}$ , який має прийнятний інтервал плавлення  $1603\text{...}1673 \text{ K}$ , досить низьку електропровідність  $523 \text{ 1}/(\Omega\cdot\text{m})$ , проте високу активність кисню (0,074 mol%) порівняно з іншими системами.

**Фізико-хімічне моделювання процесу та термодинамічні розрахунки системи газ–шлак–метал під час ЕПП сплаву Inconel 718.** Хімічний склад сплаву такий (mass%): 53,7 Ni; 18,2 Cr; 18,2 Fe; 5,4 Nb; 3 Mo; 1 Ti; 0,5 Al; 0,03 C; 0,004 W. Досліджуючи вплив обраних складів шлаків на концентрацію [Al] та [Ti] під час його ЕПП (рис. 3), виявили зміну їх рівноважного вмісту ( $X_{\text{eq}}$ ) у металі при  $1873 \text{ K}$  (лінії на діаграмі).

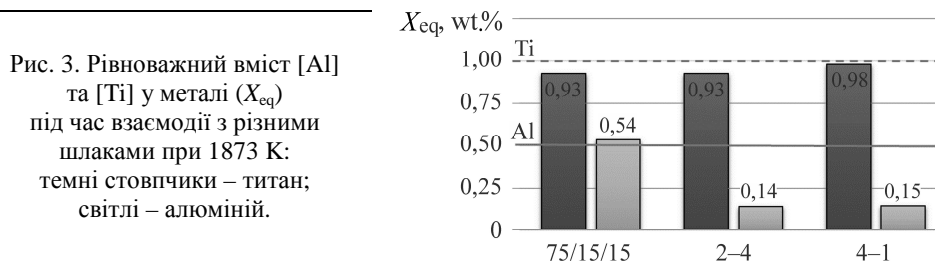


Fig. 3. Equilibrium content ( $X_{\text{eq}}$ ) of [Al] and [Ti] in Inconel 718 during interaction with various slags at  $1873 \text{ K}$ : dark columns – titanium; light – aluminum.

Встановили, що рівноважний вміст активних елементів знижується під час контакту з усіма шлаками. Окиснення титану зіставне для шлаків 70/15/15 і 2–4,

однак, дещо менше (на 0,05%), ніж під час взаємодії сплаву зі шлаком 4–1. Під час використання ж шлаку системи 70/15/15, навпаки, відбувається незначне відновлення алюмінію (рівноважний вміст [Al] збільшився на 0,04%). Очевидно, це пов'язано з окисненням титану з металу оксидом алюмінію у шлаку. На рис. 4 наведено результати розрахунку рівноважного вмісту [Al] та [Ti] у металі при 1873 К з 0,5; 1; 1,5; 2% ( $\text{SiO}_2$ ) (частину замінено на ( $\text{CaF}_2$ )).

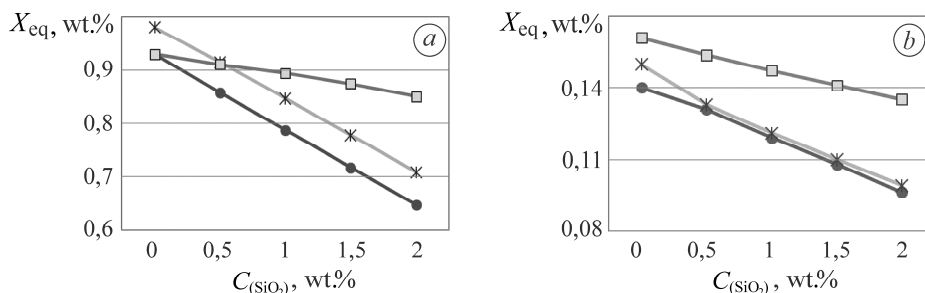


Рис. 4. Залежність рівноважного вмісту [Ti] (a) та [Al] (b) від кількості ( $\text{SiO}_2$ ) у шлаку при 1873 К: ● – шлак № 2–4; \* – № 4–1; □ – 70/15/15.

Fig. 4. Dependence equilibrium content of [Ti] (a) and [Al] (b) on the ( $\text{SiO}_2$ ) content in slags at 1873 K: ● – slags № 2–4; \* – № 4–1; □ – 70/15/15.

Окиснювальний вплив  $\text{SiO}_2$  зі збільшенням його вмісту в шлаку посилюється та знижується рівноважний вміст [Al] та [Ti]. На шлак системи 70/15/15 він впливає менше. Якщо врахувати межі вмісту компонентів, що регламентують для сплаву Inconel 718 (0,65...1,15% Ti, 0,35...0,8% Al) [30], то необхідну кількість титану можна забезпечити, використовуючи усі досліджувані шлаки навіть за вмісту 0,5...2%  $\text{SiO}_2$  (рис. 5).

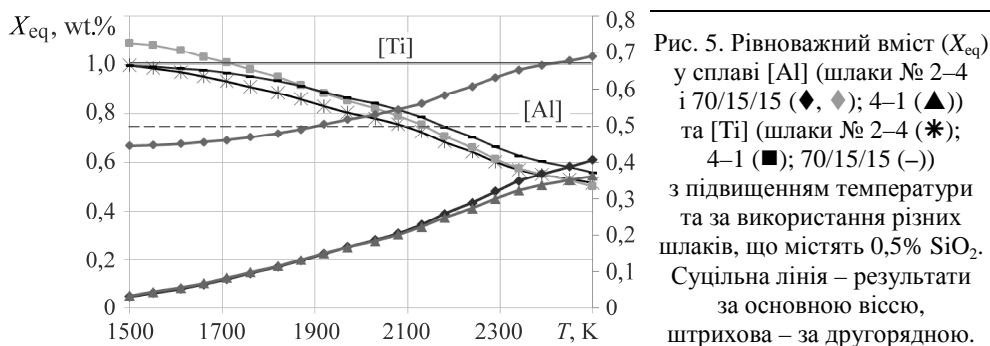


Рис. 5. Рівноважний вміст ( $X_{eq}$ ) у сплаві [Al] (шлаки № 2–4 і 70/15/15 (◆, ◆); 4–1 (▲)) та [Ti] (шлаки № 2–4 (\*); 4–1 (■); 70/15/15 (–)) з підвищенням температури та за використання різних шлаків, що містять 0,5%  $\text{SiO}_2$ . Суцільна лінія – результати за основною віссю, штрихова – за другорядною.

Що вища температура, то нижчий рівноважний вміст [Ti] у металі та більший [Al] (рис. 5). Перетин ліній, що відповідають шлаку № 4–1 та вихідному вмісту титану, свідчить, що при температурах до 1700 К титан відновлюється, а далі окиснюється [29]. Тобто при 1700 К, використовуючи шлак № 4–1, можна забезпечити вміст титану на рівні вихідного. Під час застосування шлаку 70/15/15 за температури вище 1900 К відновлюється алюміній, а нижче цієї температури він окиснюється. Забезпечити необхідний рівноважний вміст обох компонентів одночасно доволі складно.



Шлаки № 2–4 ( $49\text{CaF}_2\text{--}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}21\text{TiO}_2$ ) та 4–1 ( $50\text{CaF}_2\text{--}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2\text{--}10\text{MgO}$ ) потенційно можуть бути технологічними під час переплаву сплаву (за додаткового легування алюмінієм або за його високого вихідного вмісту). Порівняно зі шлаком системи  $70\text{CaF}_2\text{--}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}15\text{CaO}$  досліджувані, не зважаючи на відмінний склад, мають таку ж температуру кристалізації (1603 К) та зіставні значення електропровідності. Проте, володіючи низьким вмістом  $\text{CaF}_2$  (на 20%), поліпшать екологічність переплавлення через меншу кількість фторидних випаровувань.

### ВИСНОВКИ

За результатами дослідження фізико-хімічних властивостей (в'язкості, електропровідності, температурного інтервалу плавлення, термодинамічної активності кисню) шлаків системи  $(10\text{--}70)\text{CaF}_2\text{--}(0\text{--}60)\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(0\text{--}30)\text{TiO}_2\text{--}(0\text{--}30)\text{MgO}$  визначено їх оптимальні склади: № 1–2 ( $20\text{CaF}_2\text{--}54\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2\text{--}8\text{MgO}$ ), № 1–3 ( $30\text{CaF}_2\text{--}47\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}16\text{TiO}_2\text{--}7\text{MgO}$ ), № 1–4 ( $40\text{CaF}_2\text{--}40\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}14\text{TiO}_2\text{--}6\text{MgO}$ ), № 2–5 ( $42\text{CaF}_2\text{--}40\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2$ ). Порівняно зі шлаком системи  $70\text{CaF}_2\text{--}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}15\text{CaO}$  вони забезпечують енергоефективність (внаслідок низьких значень електропровідності ( $245\text{--}375\text{ 1}/(\Omega\cdot\text{m})$ ) при 1873 К), зниження витрат на матеріали (вміст догоровартісного  $\text{CaF}_2$  становить 20...42%) та екологічність ЕШП (внаслідок зниження вмісту  $\text{CaF}_2$ ). Проте непридатні для переплаву сплаву Inconel 718 через високу температуру плавлення (до 1953 К).

Термодинамічними розрахунками рівноважного вмісту компонентів у системі газ–шлак–метал виявили, що необхідну кількість титану в сплаві (0,65...1,15%) можна забезпечити, використовуючи шлаки ( $49\text{CaF}_2\text{--}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}21\text{TiO}_2$  та  $50\text{CaF}_2\text{--}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2\text{--}10\text{MgO}$ ) навіть за наявності в них 0,5...2%  $\text{SiO}_2$ . Вміст алюмінію можна скоригувати додатковим легуванням або заздалегідь підвищуючи його вміст у переплавленому електроді.

З підвищенням температури від 1500 до 2500 К рівноважний вміст титану в металі знижується, а алюмінію зростає. Кількість титану на рівні вихідного (1%) можна забезпечити у переплавленому металі при 1700 К, застосовуючи шлак  $50\text{CaF}_2\text{--}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2\text{--}10\text{MgO}$ . Шлаки системи  $49\text{CaF}_2\text{--}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}21\text{TiO}_2$  та  $50\text{CaF}_2\text{--}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\text{TiO}_2\text{--}10\text{MgO}$  мають таку ж температуру кристалізації (1603 К), як і шлак  $70\text{CaF}_2\text{--}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}15\text{CaO}$ , та зіставні значення електропровідності. Внаслідок зниженого на 20% вмісту  $\text{CaF}_2$  такі шлаки дають змогу поліпшити екологічність переплаву через меншу кількість фторидних випаровувань.

1. Медовар Б. И., Цыркуленко А. К. *Металлургия электрошлакового процесса*. – К.: Наук. думка, 1986. – 246 с.
2. *Slag in the process of ESR: executive part and urgent tasks* / L. Medovar, Z. H. Zhang, G. Stovpchenko, and L. Bredun // Abstract of the 9<sup>th</sup> Int. Conf. Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN12). – Beijing, China, 2012. – P. 155.
3. *Physico-chemical properties of the ESR slags system  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{MgO}, \text{TiO}_2)$*  / G. Stovpchenko, I. Goncharov, Ia. Gusiev, and L. Lisova // J. of Achievements in Mat. and Manufact. Eng. – 2018. – 89, № 2. – P. 64–72. DOI: 10.5604/01.3001.0012.7110
4. *Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла* / Б. И. Медовар, В. Л. Шевцов, В. М. Мартын, Г. С. Маринский / Под ред. Б. Е. Патона. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
5. Duckworth W. E. and Hoyle G. *Electro-slag refining*. – Chapman and Hall Publ., 1969. – 80 p.
6. Arh B., Podgornik B., and Burja J. *Electroslag remelting: a process overview* // Mat. and Techn. – 2016. – 50, № 6. – P. 971–979. DOI: 10.17222/mit.2016.108
7. Gao L., Fu J., and Chen C. X. *Recent advances in understanding electroslag remelting metallurgy of superalloys* / Ed.: J. K. Tien et al. // *Superalloys*. – ASM, Metals Park, Ohio, 1980. – P. 99–117.
8. Chen Ch.-Y. *Composition variation in Incoloy 800H alloy ingot during ESR process* // China Steel Technical Report. – 2013. – № 26. – P. 7–12.

9. *Halfa H., Eissa M., and Fathy A.* Electroslag remelted ultra-high strength high ductility martensitic steel // 22<sup>nd</sup> Int. Conf. on Metallurgy and Materials (Brno, Czech Republic, May 15–17, 2013). – EU. TANGER, Ltd, 2013. – P. 1–7.
10. *Investigation of the oxidation behaviour of Ti and Al in Inconel 718 superalloy during electroslag remelting / S. Duan, X. Shi, M. Mao, W. Yang, S. Han, H. Guo, and J. Guo // Scientific Reports.* – 2018. – **8**, № 1. – P. 1–14.
11. *ГОСТ 30756-2001.* Флюсы для электрошлаковых технологий. Общие технические условия. – Минск, 2004. – 18 с.
12. *ТОВ “Спецсплав”* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://specsplav-kr.com.ua/\(08.06.2021\)](http://specsplav-kr.com.ua/(08.06.2021))
13. *ВАТ “Нікопольський феросплавний завод”.* Флюси [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://nzf.com.ua/Default.aspx?id=55&sect=production&file\\_id=](http://nzf.com.ua/Default.aspx?id=55&sect=production&file_id=) (10.05.2022)
14. *ESRFluxtechfacts* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.americanflux.net/\(date of request 10.05.2022\)](https://www.americanflux.net/(date of request 10.05.2022))
15. *HIGH-Tech, Inc.* ESR Flux [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.hightech-materials.com/Index/Product/contentlist/id/9.html> (10.05.2022)
16. *Wacker Group: Electroflux – The Success Factor In Electroslag Remelting (ESR)* – available at: [https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6321\\_EN.pdf](https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6321_EN.pdf) (date of request 15.05.2020)
17. *Patent US3982925A.* Method of decarburization in ESR-processing of superalloys / W. V. Venal, H. J. Klein, R. R. Daniel, R. T. Gross. – Publ. 09.04.1975.
18. *Donachie M. J. and Donachie S. J.* Superalloys: a Technical Guide. – ASM Int., 2002. – 440 p.
19. *Patent US3551137A.* Flux for electroslag consumable remelting of nickel base superalloys and certain iron base alloys / G. K. Bhat, J. B. Tobias. – Publ. 10.01.1968.
20. *Wegman D.* Investigation into critical parameters which determine the oxygen refining capability of the slag during electroslag remelting of alloy 718 // Theses and Dissertations. – 1993. – 180 p.
21. *Reed R. C.* The Superalloys: Fundamentals and Applications. – Cambridge University Press., 2008. – 372 p.
22. *Influence of high pressure and high temperature hydrogen on fracture toughness of Ni-containing steels and alloys / A. Balitskii, L. Ivaskevich, V. Mochul'skiy, J. Eliaz, and O. Skolozdra // Archive of Mech. Eng.* – 2014. – **61**, № 1. – P. 129–138. <https://doi.org/10.2478/meceng-2014-0007>
23. *Influence of hydrogen on the crack resistance of 10Kh15N27T3V2MR steel / O. I. Balyts'kyi, L. M. Ivas'kevych, V. M. Mochul's'kyi, and O. M. Holiyan // Materials Science.* – 2009. – **45**, № 2. – P. 258–267. <https://doi.org/10.1007/s11003-009-9184-5>
24. *Balitskii A. and Ivaskevich L.* Hydrogen effect on cumulation of failure, mechanical properties, and fracture toughness of Ni–Cr alloys // *Adv. in Mat. Sci. and Eng.* – 2019. – **2019**. – P. 8. <https://doi.org/10.1155/2019/3680253>
25. *Corrosion- and hydrogen-resistance of heat-resistant blade nickel-cobalt alloys / A. I. Balyts'kyi, Yu. Kvasnyts'ka, L. M. Ivas'kevich, and H. P. Myal'nitsa // Materials Science.* – 2018. – **54**, № 2. – P. 230–239. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0178-z>
26. *Electroslag remelting for low oxygen metal manufacturing / G. Stovpchenko, L. Lisova, L. Medovar, G. Polishko, N. Brun, P. Bourson, V. Strelchuk, and I. Nasieka // ICS2018: Proc. of 7<sup>th</sup> Int. Congr. on Sci. and Technol. of Steelmaking. The Challenge of Industry 4.0 (Venice, Italy 13–50 June, 2018), AIM. – Assosiation Italiana di Metallurgia. – 2018. – P. 1–10.*
27. *Oxygen transport behavior and characteristics of nonmetallic inclusions during vacuum electroslag remelting / X. Huang, B. Li, Z. Liu, T. Jiang, Y. Chai, and X. Wu // Vacuum.* – 2019. – № 164. – P. 114–120.
28. *A review of methodology development for controlling loss of alloying elements during the electroslag remelting process / Duan Sh-Ch., Shi X., Wang F., M.-C. Zhang, Ye Sun, H.-J. Guo, and J. Guo // Metallurgical and Mat. Transact. B.* – 2019. – **50**, № 6. – P. 1–17. DOI: 10.1007/s11663-019-01665-2
29. *Novel physicochemical model of the electroslag remelting process in protective gasesin application to manufacturing of a large ingotof superalloys / G. Stovpchenko, L. Medovar, Ia. Gusiev, and L. Lisova // Liquid Metal Processing & Casting Conf. (LMPC2015) (Leoben, Austria, September 20–24, 2015). – Institute of Physics Publ., 2015. – P. 219–224.*

Одержано 30.11.2021