

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЕГИЯ:

Главный редактор  
Б. Е. Патон

М. И. Гасик,  
Г. М. Григоренко (зам. гл. ред.),  
Д. М. Дяченко (отв. секр.),  
М. Л. Жадкевич, В. И. Лакомский,  
В. К. Лебедев, Л. Б. Медовар,  
Б. А. Мовчан, А. Н. Петрунько,  
Н. П. Тригуб, А. А. Троянский

## МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Г. М. Григоренко (Украина),  
В. И. Кашин (Россия),  
Б. Короушич (Словения),  
С. Ф. Медина (Испания),  
А. Митчелл (Канада),  
Б. Е. Патон (Украина),  
В. Рамакришна Рао (Индия),  
Ц. В. Рашев (Болгария),  
Ж. Фокт (Франция),  
Т. Эль Гаммаль (Германия)

## Адрес редакции:

Украина, 03680, г. Киев-150,  
ул. Боженко, 11  
Институт электросварки  
им. Е. О. Патона НАН Украины  
Тел.: (044) 268 34 84,  
261 53 90, 269 26 23  
Факс: (044) 268 04 86  
E-mail: journal@paton.kiev.ua  
E-mail: office@paton.kiev.ua  
http://www.nas.gov.ua/pwj

## Редактор:

Л. Д. Конникова  
Электронная верстка:  
Т. Ю. Снегирева, А. И. Сулима,  
И. А. Куян

## Свидетельство

о государственной регистрации  
КВ 4789 от 09.01.2001

Журнал входит в перечень  
утвержденных ВАК Украины изданий  
для публикации трудов  
соискателей ученых степеней

## Содержание

### ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Соколов В. М., Бабюк В. Д., Жидков Е. А., Шинский И. О.** Получение мелкосерийных партий отливок из жаропрочного сплава на никелевой основе с применением процесса ЭШТП ..... 3
- Охотский В. Б.** Удаление неметаллических включений при электрошлаковом переплаве ..... 7

### ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

- Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю.** Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ ..... 11
- Калинюк А. Н., Жук Г. В., Тригуб Н. П.** Определение глубины залегания усадочной раковины в слитках ЭЛПЕ титанового сплава Ti-6Al-4V ..... 14
- Лесной А. Б., Демченко В. Ф., Жадкевич М. Л.** Моделирование гидродинамики и теплообмена при кристаллизации слитков электронно-лучевого переплава ..... 17

### ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Латаш Ю. В., Бурнашев В. Р., Торхов Г. Ф., Лихобаба А. В.** Особенности получения слитков хрома методом плазменно-дугового переплава ..... 22
- Самотугин С. С., Лаврик В. П., Лещинский Л. К., Соляник Н. Х.** Плазменная обработка экономно-легированного теплостойкого наплавленного металла ..... 26

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

- Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю.** Кинетика взаимодействия азота с жидкими цирконием и титаном ..... 32
- Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Лапшин В. И., Шейко И. В., Кобяко И. П., Надемский В. А., Атраментов В. А., Зейдлиц М. П., Клиничук Ю. И., Черный Б. П.** Производство в Украине изделий промышленного назначения из лома платины и сплавов на ее основе (Утилизация и рафинирование лома) ..... 38

### РЕЦЕНЗИИ И НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

- Хохлов А. А.** Письмо в редакцию по поводу замечаний В. И. Лакомского к статье А. А. Хохлова «Исследование взаимодействия азота с жидкой сталью при плазменной выплавке», опубликованных в журнале «Пробл. спец. электрометаллургии». — 2000. — № 1 ..... 44
- Лакомский В. И.** Краткий ответ А. А. Хохлову на его письмо в редакцию журнала «Проблемы специальной электрометаллургии» ..... 45

### ИНФОРМАЦИЯ

- Цыкуленко А. К.** Международный симпозиум, посвященный памяти академика Б. И. Медовара ..... 47
- Памяти Виктора Ивановича Трефилова ..... 51
- Календарь международных и национальных мероприятий по электрометаллургии и родственным технологиям на второе полугодие 2001 г. .... 52
- Реклама ..... 54

Журнал в полном объеме переиздается на английском языке под названием  
«*Advances in Special Electrometallurgy*»  
издательством «Rieconsky Science Publishing Co» (Великобритания)

**EDITORIAL BOARD:**

Editor-in-Chief  
B. E. Paton

M. I. Gasik  
G. M. Grigorenko (vice-chief ed.),  
D. M. Dyachenko (exec. secr.),  
M. L. Zhadkevich, V. I. Lakomskii,  
V. K. Lebedev, L. B. Medovar,  
B. A. Movchan, A. N. Petrunko,  
N. P. Trigub, A. A. Troyanskii

**THE INTERNATIONAL  
EDITORIAL COUNCIL:**

G. M. Grigorenko (Ukraine),  
V. I. Kashin (Russia),  
B. Koroushich (Slovenia),  
S. F. Medina (Spain),  
A. Mitchell (Canada),  
B. E. Paton (Ukraine),  
V. Ramakrishna Rao (India),  
Ts. V. Rashev (Bulgaria),  
J. Foct (France),  
T. El Gammal (Germany)

**Address:**

The E. O. Paton Electric  
Welding Institute  
of the NAS of Ukraine,  
11, Bozhenko str., 03680,  
Kyiv, Ukraine  
Tel.: (38044) 268 34 84,  
261 53 90, 269 26 23  
Fax: (38044) 268 04 86  
E-mail: journal@paton.kiev.ua  
E-mail: office@paton.kiev.ua  
http://www.nas.gov.ua/pwj

**Editor:**

L. D. Konnikova  
Electron galley:  
T. Yu. Snegireva, A. I. Sulima,  
I. A. Kuyan

State Registration Certificate  
KV 4789 of 09.01.2001

**CONTENTS**

**ELECTROSLAG TECHNOLOGY**

- Sokolov V. M., Babyuk V. D., Zhidkov E. A., Shinsky I. O.** Producing of small batches of castings from a nickel-base heat-resistant alloy using the ESCM process ..... 3  
**Okhotsky V. B.** Removal of non-metallic inclusions in electroslag remelting ..... 7

**ELECTRON BEAM PROCESSES**

- Movchan B. A., Yakovchuk K. Yu.** New approach to producing microporous materials and coatings by electron beam evaporation of inorganic substances ..... 11  
**Kalinyuk A. N., Zhuk G. V., Trigub N. P.** Determination of depth of shrinkage cavity bedding in ingots of EBRIC of titanium alloy Ti-6Al-4V ..... 14  
**Lesnoy A. B., Demchenko V. F., Zhadkevich M. L.** Modelling of hydrodynamics and heat exchange in solidification of electron beam remelted ingots ..... 17

**PLASMA-ARC TECHNOLOGY**

- Latash Yu. V., Burnashev V. R., Torkhov G. F., Likhobaba A. V.** Peculiarities of producing chromium ingots by the method of plasma arc remelting ..... 22  
**Samotugin S. S., Lavrik V. P., Leshchinsky L. K., Solyanik N. Kh.** Plasma treatment of sparsely-alloyed heat-resistant deposited metal ..... 26

**GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY**

- Grigorenko G. M., Pomarin Yu. M., Orlovsky V. Yu.** Kinetics of nitrogen interaction with liquid zirconium and titanium ..... 32  
**Zelensky V. F., Neklyudov I. M., Lapshin V. I., Sheiko I. V., Kobylko I. P., Nademsky V. A., Atramentov V. A., Zeidlitz M. P., Klinchuk Yu. I., Cherniy B. P.** Production of industrial goods in Ukraine from scrap of platinum and alloys on its base (Recycling and refining of scrap) ..... 38

**REVIEW AND SCIENTIFIC DISCUSSIONS**

- Khokhlov A. A.** Letter to the Editorial board concerning the remarks of V. I. Lakomsky to the article of Khokhlov A. A. «Investigation of nitrogen interaction with molten steel in plasma melting», published in journal «Problemy Spetsialnoy Elektrometallurgii». — 2000. — No. 1 ..... 44  
**Lakomsky V. I.** Brief reply to the Editorial board of the journal «Problemy Spetsialnoy Elektrometallurgii» concerning the A. A. Khokhlov's letter ..... 45

**INFORMATION**

- Tsykulenko A. K.** International Symposium devoted to the memory of academician Medovar B. I. .... 47  
In memory of Trefilov Viktor Ivanovich ..... 51  
Calendar of International and national events on electrometallurgy and related technologies for the second half-year of 2001 ..... 52  
Advertising ..... 54

*Journal cover-to-cover English translation under the name  
of «Advances in Special Electrometallurgy»  
is published in England by «Rieckansky Science Publishing Co»*



УДК 669.187.56.002.2

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОСЕРИЙНЫХ ПАРТИЙ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА ЭШТП

**В. М. Соколов, В. Д. Бабюк, Е. А. Жидков, И. О. Шинский**

Рассмотрены вопросы совмещения процессов электрошлаковой тигельной плавки (ЭШТП) и литья по газифицируемым моделям (ЛГМ). Эта технология основана на переплаве металлического лома с помощью расплавленного флюса, после скачивания которого металл заливается в контейнер с блоком моделей, находящийся под вакуумом. Предложенная технология эффективна как для единичного, так и массового производства отливок. При необходимости повысить скорость затвердевания отливок рекомендовано использовать новый ГАМОДАР-процесс, при котором заливка металла и затвердевание отливки осуществляются в условиях контролируемого давления. Технология применяется при производстве деталей из жаропрочного сплава. Подтверждена возможность эффективного соединения процессов ЭШТП и разнообразных литейных технологий. Процесс ЛГМ имеет экологическую защиту, которая обеспечивается специальной системой очистки отходящих газов и песка.

Problems of combination of processes of electroslag crucible melting (ESCM) and casting by gasifiable models (CGM) are considered. This technology is based on remelting metallic scrap using a molten flux, which is poured out and the metal is poured into container with a block of models, being under vacuum. The offered technology is effective both for a single-batch and mass production of castings. When necessary to increase the rate of solidification of castings it is recommended to use the new GAMODAR-process, during which the metal pouring and casting solidification are realized under the controllable pressure conditions. The technology is used in production of heat-resistant alloy components. The feasibility of effective combination of ESCM processes and different casting technologies was proved. The CGM is ecologically protected by a special system of purification of exhausting gases and sand.

**Ключевые слова:** электрошлаковая тигельная плавка; литье по газифицируемым моделям; отливка; жаропрочный сплав; ГАМОДАР-процесс

Электрошлаковая тигельная плавка с литьем в кокиль широко использовалась в бывшем Советском Союзе. Приобретенный опыт показывает высокую эффективность данной нетрадиционной литейной технологии. Представляется целесообразным ее применение особенно для массового и серийного производства отливок [1 – 6]. Однако необходимость использования дорогих металлических кокилей ограничивает область применения такой технологии. Как правило, она не применима для единичного и мелкосерийного производства отливок, в некоторых случаях невозможно получение отливок сложных конфигураций.

Для исключения этих существенных недостатков мы предлагаем объединить процессы ЭШТП и ЛГМ.

Сегодня прогрессивный метод ЛГМ широко распространен в литейном производстве многих стран [7 – 11]. С применением данного метода в США в 1999 г. было изготовлено более 615 тыс. тонн отливок. Европейские страны, такие как Италия, Франция, Германия, Россия и Украина, производят ежегодно до 60 тыс. тонн, в то время как Китай и Япония — 100 тыс. тонн отливок [12]. ЛГМ — современный метод получения отливок. Он удовлетворяет потребности единичного, серийного и массового производства. Главная особенность этой технологии — применение модели, которая не извлекается из литейного контейнера до заливки металла. Модель разлагается во время ее термического взаимодействия с расплавленным металлом. Подавляющая часть продуктов разложения удаляется из контейнера при вакуумировании. Технология применяется для получения разнообразных

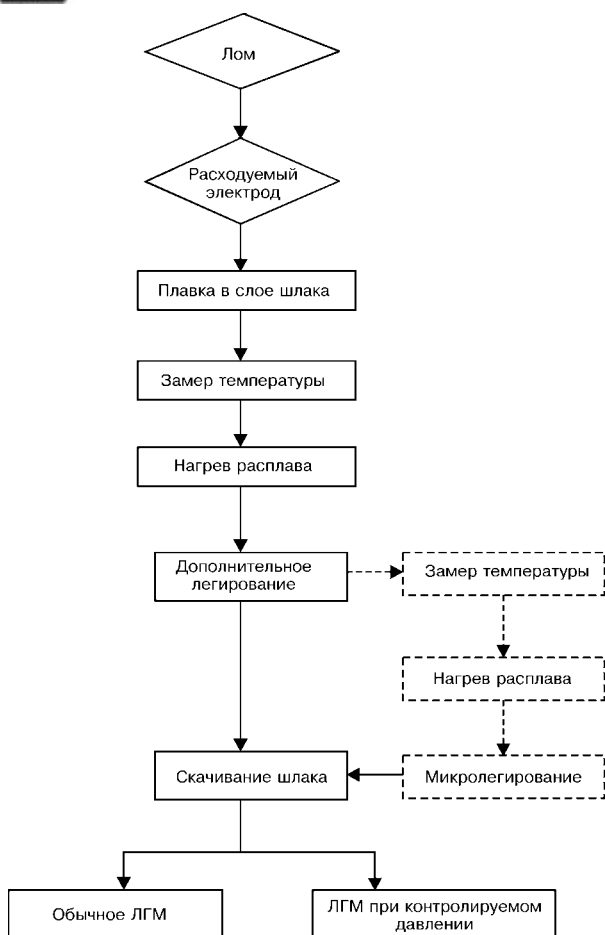


Рис. 1. Схема процесса получения отливок из жаропрочных сплавов

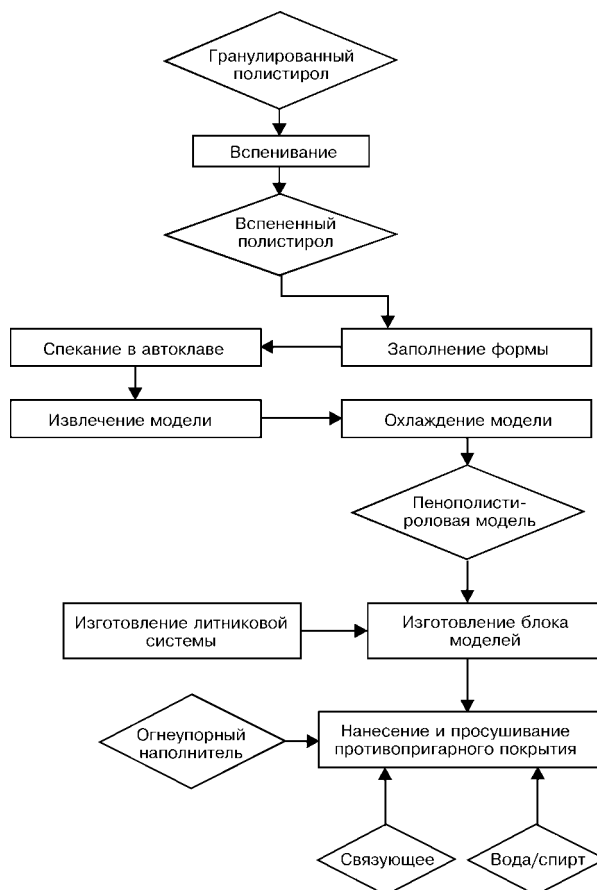


Рис. 2. Схема процесса изготовления блока моделей

точных отливок, в том числе и из сложнолегированных сплавов на железной и никелевой основе.

Существенным требованием литейных технологий при плавке является поддержание температуры металла в строгих пределах перед заливкой. Подогрев металла до необходимой температуры, а также ее поддержание во время сплавления возврата [13] осуществляется нерасходуемым электродом, который устанавливается вместо расходного. В качестве нерасходуемого электрода, как правило, применяется графитовый электрод. После достижения требуемой температуры металл дополнительно легируют элементами, которые частично окисляются в процессе плавки. В некоторых случаях проводится микролегирование. Обе операции протекают под защитным слоем шлака. Перед заливкой металла шлак скачивается. Следовательно, какое-то время металл находится под воздействием атмосферы воздуха. Технологическая операция заливки металла проходит таким образом, что все нежелательные факторы минимизируются. После скачивания шлака металл заливается в подготовленный контейнер с газифицируемыми моделями. В контейнере заранее создается вакуум. Схема процесса плавки показана на рис. 1.

Известно, что ЭШТП имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными процессами плавки,

такими как индукционная и электродуговая [14]. При ЭШТП значительно сокращен период взаимодействия расплавленного металла с воздухом, а также происходит глубокое рафинирование расплава. Перечисленные преимущества дают возможность применять процесс ЭШТП для изготовления отливок из жаропрочных сплавов. Процесс ЛГМ позволяет наладить сравнительно дешевое единичное и мелкосерийное производство партий деталей сложной конфигурации из многокомпонентных сплавов на никелевой и кобальтовой основах.

Процесс ЛГМ состоит из нескольких стадий. Первая — это производство пенополистироловых моделей. Сначала проводится процесс подвспенивания для получения объемной массы полистирола, не превышающей  $25 \text{ кг/м}^3$ . Изготовление моделей из подвспененного полистирола производится через 12...24 ч. Пена задувается эжектором в пресс-форму, которая устанавливается в автоклав, где происходит спекание модели. Эффективный период спекания зависит от размера и формы модели. Схема этой стадии процесса показана на рис. 2. Модели вместе с литниковой системой собираются в блоки для последующей формовки. Вторая стадия процесса ЛГМ — формовка. Полученные пенополистироловые блоки моделей помещают в контейнер, который оборудован систе-





мой для подключения вакуума. Затем контейнер заполняется кварцевым песком и после операции виброуплотнения песка покрывается сверху полиэтиленовой пленкой.

Контейнер подвергается вакуумированию до заливки металла и по ходу ее. Металл заливается в литниковую систему, которая имеет специальную конструкцию. В контейнере поддерживается вакуум в течение 2... 10 мин. Отливки охлаждаются в течение 10... 30 мин. После охлаждения отливок ниже определенной температуры контейнер поворачивается на 180°, отливки и песок легко удаляются из контейнера, чем упрощается традиционный процесс выбивки. Схема процесса получения отливок показана на рис. 3. После выбивки отливки поступают на заключительные операции, которые включают очистку от песка или выдувку, обрезку литниковой системы. Песок поступает в специальное очистительное устройство, где он охлаждается и очищается.

Образующиеся вредные газы проходят через термическое устройство, где они очищаются на 98 %. Среднее содержание очищенных отработанных газов, которые поступают в атмосферу, составляет: 85 % N<sub>2</sub>; 5 % O<sub>2</sub>; 10 % CO<sub>2</sub>. Совместное использование процессов ЭШТП и ЛГМ обеспечивает высокие технико-экономические показатели: коэффициент использования металла 80... 98 %, выход годного 70... 80 %, повышение механических свойств металла на 10... 15 %.

Процесс ЛГМ позволяет полностью исключить многие технологические операции, присущие обычному литью. Кроме того, значительно уменьшается расход материалов и электроэнергии по сравнению с процессом литья по выплавляемым моделям:

Материал	Расход на 1 т изделий
Полистирол вспененный, кг	5,0
Паста противопригарная цирконовая, кг	30
Кварцевый песок фракцией 0,16... 0,2 мм, т	0,08
Полиэтиленовая пленка, м <sup>2</sup>	30
Жидкое стекло, кг	1,5
Электроэнергия, кВт·ч	1800
Промышленная вода, м <sup>3</sup>	35

Данный литейный процесс относится к экологически безопасным благодаря использованию систем очистки газов и песка. Эти устройства были разработаны для внедрения данной технологии.

Традиционная заливка зачастую не обеспечивает необходимой однородности и плотности отливок, произведенных из сложных никелевых и железных сплавов. В таких случаях на жидкий металл во время его заливки и затвердевания накладывается контролируемое давление. Такой метод литья называется ГАМОДАР-процесс, который был разработан во ФТИМС НАН Украины [15]. Процесс основан на контейнерной технологии изготовления отливок и включает в себя несколько стадий (рис. 4).

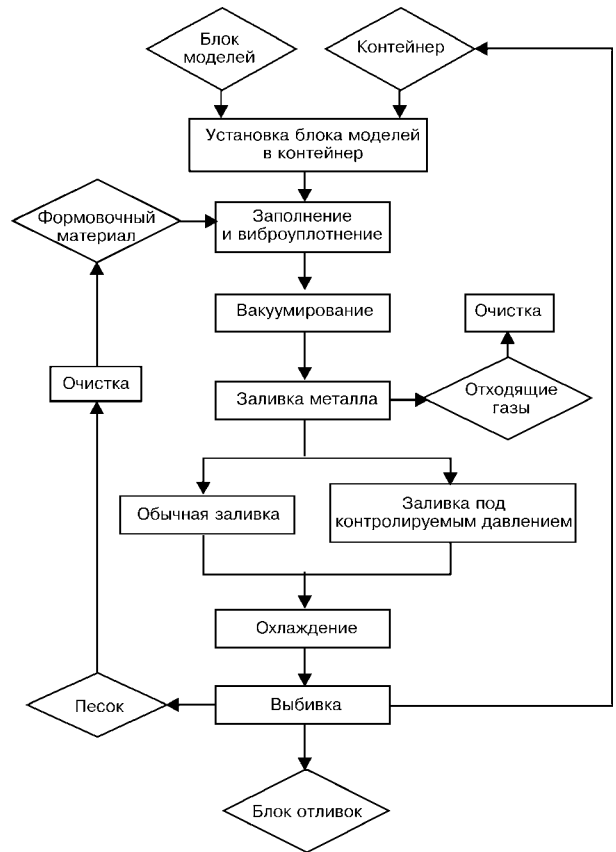


Рис. 3. Схема процесса литья

Процесс происходит следующим образом: контейнер с блоком моделей размещается на вибростоле. На контейнер устанавливается вспомогательный бункер с песком, затем следует заполнение контейнера песком. После виброуплотнения контейнер и

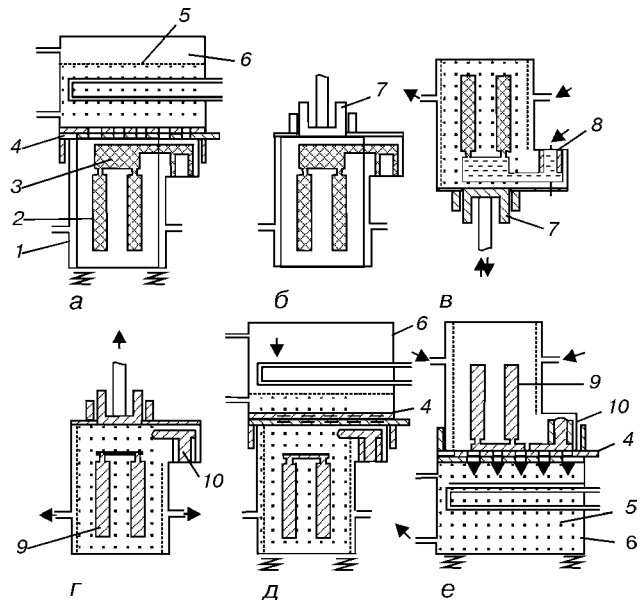


Рис. 4. Схема ГАМОДАР-процесса: а — формовка; б — установка камеры прессования; в — заливка и выдавливание жидкого металла; г — удаление камеры прессования; д — подсоединение вспомогательного бункера; е — выбивание песка; 1 — контейнер; 2 — пенополистироловая модель; 3 — литниковая система; 4 — открытые жалюзи; 5 — песок; 6 — вспомогательный бункер; 7 — поршень; 8 — жидкий металл; 9 — блок отливок; 10 — литник

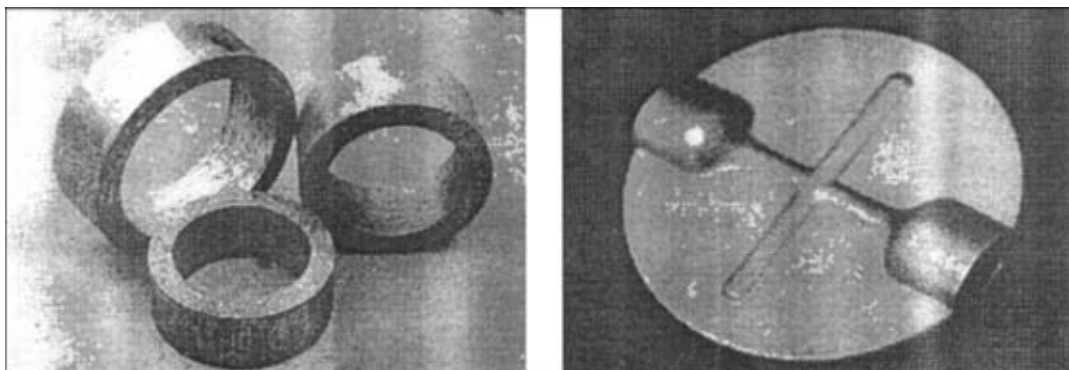


Рис. 5 Общий вид полученных отливок

бункер расстыковываются, на контейнер устанавливается механизм прессования. После поворота контейнера на  $180^\circ$  в нем создается вакуум и происходит заливка необходимой порции металла, по окончании которой металл выдавливается с помощью поршня в полость формы, образовавшейся при термическом разложении полистироловой модели. После полного затвердевания металла поршень возвращается в исходное положение и механизм прессования удаляется. Контейнер снова устанавливается на вибростол, на контейнер устанавливается вспомогательный бункер. Контейнер и бункер поворачиваются на  $180^\circ$ , песок высыпается через жалюзи в бункер, из которого удаляются газы и пыль. Блок отливки поступает на заключительные операции, литники — в начальную шихту для переплава.

Описанная технология применяется в случаях обычного ЛГМ и ЛГМ под давлением. Она была использована во ФТИМС НАНУ для изготовления отливок из никелевых сплавов и нержавеющей стали. Масса отливок составляла от 0,1 до 65 кг. Показательным примером эффективного совмещения процессов ЭШТП и ГАМОДАР является изготовление деталей, которые работают при высоких температурах и высоком давлении. Эти детали имеют следующий химический состав, %: Cr 19... 22; Ti 2,4... 2,8; Al 0,6... 1,0; Ni — основа.

Обычно лом переплавляют в электродуговой или индукционной печи. Полученные слитки подвергают вакуумно-дуговому переплаву [16]. Мы заменили эту сложную технологию на одностадийный процесс переработки лома. Типичные отливки показаны на рис. 5.

Литье под давлением проводится с целью обеспечить повышение скорости затвердевания металла. Следовательно, достигается более высокая степень химической и физической однородности сложного суперсплава. Контроль однородности отливки или образцов из нее проводится ультразвуковым методом. Цель контроля — избежание таких дефектов, как поры, разломы и неоднородность фазы в отливках. Бракованные отливки переплавляются заново.

Таким образом, показана возможность рационального совмещения процесса ЭШТП с современным ЛГМ. Это позволяет использовать металлический лом и лом коррозионно-стойкой стали для производства высокоточных отливок без

дополнительного переплава лома. Такая технология дает экономию по сравнению с традиционной многостадийной переработкой лома. В случае необходимости получить высокую скорость затвердевания металла должен применяться ГАМОДАР-процесс, при котором заливка металла и его затвердевание осуществляются под контролируемым давлением. Предложенная технология может эффективно применяться как для единичного, так и массового производства отливок.

1. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. Электрошлаковое литье. Обзор. — М.: НИИМАШ, 1974. — 70 с.
2. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. Электрошлаковое литье. — Киев: Наук. думка, 1981. — 192 с.
3. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Орловский Ю. И. Электрошлаковое кокильное литье. — Киев: О-во «Знания» УССР, 1982. — 64 с.
4. Электрошлаковая технология в машиностроении / Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, И. Д. Нагаевский, А. Д. Чепурнов. — Киев: Техніка, 1984. — 215 с.
5. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла / Б. И. Медовар, В. Л. Шевцов, В. Л. Мартын и др. — Киев: Наук. думка, 1988. — 216 с.
6. Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Дяченко Д. М. Качество электрошлакового металла. — Киев: Наук. думка, 1990. — 312 с.
7. Yerhard E. Lines of foundry development // Foundry Management and Technologies. — 1993. — V. 6. — P. 46 — 52.
8. Wolff H. Materials in foundry production // Giserrei Rdsh. — 1993. — V. 3 — 4. — P. 5 — 8, 13.
9. Polak M. Development of lost form process casting // Slevarnest. — 1991. — V. 3 — 4. — P. 90 — 95.
10. Technologies and equipment // Foundryman. — 1991. — V. 10. — P. 398.
11. Шуляк В. С., Шинский О. И., Валуца А. И. Технологические и экономические аспекты литья по выжигаемым моделям. — Киев: Ин-т проблем литья АН УССР, 1991. — С. 2 — 24.
12. Annual world castings census // Modern Casting. — 1999. — N 12, 1. — P. 37 — 39.
13. Sokolov V. M. Recycling heavily contaminated grindings, swarfs, turnings and scrap of nickel and cobalt containing alloys: Proc. of 10th International Metallurgy and Materials Congress, UCEAT, Ankara, Turkey, 2000. — P. 473 — 480.
14. Шульте Ю. А. Электрометаллургия стального литья. — М.: Металлургия, 1970. — 224 с.
15. Шинский О. И. Механизм формирования качества отливок, полученных по газифицируемым моделям // Литейное производство. — 1991. — № 1. — С. 4 — 7.
16. Масленков С. В. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1983. — 192 с.

Физико-технологический ин-т металлов  
и сплавов НАН Украины, Киев  
Поступила 19.04.2001



УДК 669.187.56:51.01.57

## УДАЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

В. Б. Охотский

Разработаны модели коалесценции жидких фаз при волновом и вязком режимах движения расплава. Расчетные по моделям данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Показано, что коалесценция неметаллических включений наиболее вероятна при низкой их вязкости. Модель Хэндлоса–Барона достаточно хорошо описывает удаление неметаллических включений из капель металла при электрошлаковом переплаве.

Models of coalescence of liquid phases at wave and viscous conditions of the melt motion have been developed. Data, calculated from the models, are correlated with experimental results. It is shown that the coalescence of non-metallic inclusions is most probable at their low viscosity. Model of Handlos-Baron describes appropriately the removal of non-metallic inclusions from the metal drops during electroslag remelting.

**Ключевые слова:** неметаллические включения; коалесценция; массоперенос

Уже первые опыты электрошлакового переплава показали, что содержание оксидных неметаллических включений в стали после переплава снижается [1]. Предполагая, что это связано с коалесценцией неметаллических включений, авторы работы [2] провели соответствующие эксперименты, которые анализировали с использованием выражений, полученных в 1946 г. Я. И. Френкелем для вязких и невязких коалесцирующих жидкостей. В работах [3–4] получены количественные данные о степени очистки стали от неметаллических включений при электрошлаковом переплаве, а в работе [5] составлена модель этого процесса в предположении, что включения удаляются главным образом при стекании пленки плавящегося металла с электрода.

Вопросы коалесценции жидкостей изучаются также в химической технологии [6], частным случаем которой являются сталеплавильные процессы.

Представляется целесообразным вернуться к анализу процессов коалесценции и удаления из стали неметаллических включений при ЭШП, рассмотрев их с позиций волновой гидродинамики и массопереноса [7].

**Коалесценция включений.** Коалесценция невязких жидкостей может рассматриваться как движение капиллярной волны. Если капля жидкости 1 первоначального радиуса  $R_0$  входит в контакт с жидкостью 2, то радиус зоны контакта  $R$  будет увеличиваться во времени со скоростью растекания  $u$ , являющейся скоростью движения капиллярной волны длиной  $\lambda = 2\pi R$ . При этом,

принимая во внимание, что толщина слоя растекающейся жидкости  $\delta \approx 4R_0^3/R^2$  меньше длины волны,  $u = 2\pi(\sigma\delta)^{1/2}/(\rho_1 + \rho_2)\lambda$  [8].

Тогда за время  $\partial\tau$  радиус зоны контакта увеличится на  $\partial R = u\partial\tau$ , откуда, интегрируя это выражение в пределах  $R = 0$  при  $\tau = 0$  и  $R = R$  при  $\tau = \tau$ , получим

$$R^2 = (2)^2\tau [\sigma R_0/3(\rho_1 + \rho_2)]^{1/2}. \quad (1)$$

Если в качестве характерного момента коалесценции использовать условие  $R = R_0$ , как в работе [2], то он наступит через время

$$\tau = [3R_0^3(\rho_1 + \rho_2)/(2)^4\sigma]^{1/2}. \quad (2)$$

При характеристике скорости коалесценции продолжительностью достижения толщины слоя растекающейся жидкости, как в работе [6],

$$\tau = [R_0^5(\rho_1 + \rho_2)/3\sigma]^{1/2}/\delta. \quad (3)$$

Если растекается вязкая жидкость, то скорость растекания будет лимитироваться вязким течением жидкости в условиях, когда гравитационная сила  $F_g = \Delta\rho g\delta\pi R^2$ , где  $\Delta\rho$  — разность плотностей;  $g$  — гравитационное ускорение, и сила сопротивления вязкому движению  $F_\eta = 6\pi u\eta R$  [9], где  $\eta$  — вязкость растекающейся жидкости, откуда скорость растекания

$$u = 2\Delta\rho g R_0^3/9R\eta. \quad (4)$$

Путем рассуждений, аналогичных приведенным выше, получим, что интегральная продолжительность коалесценции для условия  $R = R_0$  составляет

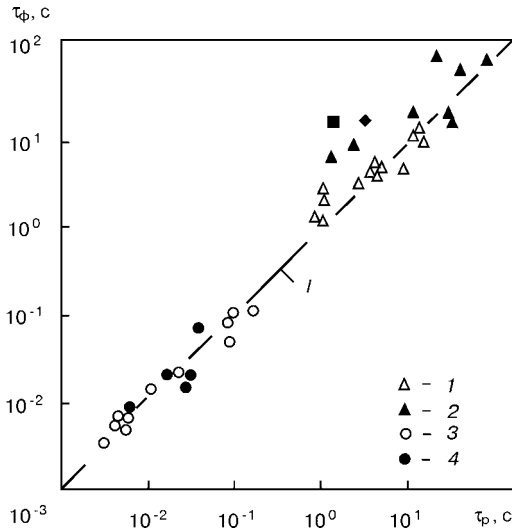


Рис. 1. Продолжительность коалесценции жидких фаз при волновом (1, 3) и вязком (2, 4) режимах растекания: I — линия равных значений; 1, 2 — экспериментальные данные, полученные в работе [6]; 3, 4 — то же в работе [2]

$$\tau = 9\eta / (2)^2 \Delta\rho g R_0, \quad (5)$$

а для условия достижения толщины слоя растекающейся жидкости

$$\tau = 3\eta / \Delta\rho g \delta. \quad (6)$$

Полученные выражения близки по структуре к уравнениям Я. И. Френкеля, но отличаются количественно, а в некоторых случаях и качественно.

Переход от волнового режима коалесценции жидкостей к вязкому происходит при равенстве скоростей растекания жидкости в этих двух режимах и описывается выражением

$$\eta \geq \Delta\rho g [R_0^5(\rho_1 + \rho_2) / (3)^3 \sigma]^{1/2}. \quad (7)$$

Применительно к условиям эксперимента [6] для холодных жидкостей по выражениям (3) и (6) и условиям [2] для шлаковых расплавов по уравнениям (2) и (5) была рассчитана продолжительность коалесценции  $\tau_p$ , которая на рис. 1 сопоставлена с фактически фиксируемой в эксперименте  $\tau_\phi$ . Как для холодных жидкостей, так и для шлаковых расплавов опытные точки располагаются весьма близко к линии равных значений I. Наблюдаемые отклонения для холодных жидкостей связаны, по-видимому, с ошибкой при определении величины  $\delta$ , составляющей порядка  $10^0 \dots 10^1$  мкм, и возможным наличием в исследуемых жидкостях поверхностно-активных веществ [6]. Отклонения для шлаковых расплавов, возможно, вызваны неточностью определения их физических свойств.

Замечено, что при различной вязкости капель шлака [2] продолжительность их коалесценции в вязком режиме растекания определяется растеканием менее вязкого шлака. Анализ уравнений для перикинетической и ортокинетической коагуляции (коалесценции), выполненный в работах [10, 11], показывает, что скорость последней на несколько

порядков больше при коагуляции неметаллических включений в стали.

В условиях сталеплавильной ванны, в которой происходит движение металла вследствие гравитационного или механического перемешивания, коалесценция включений возможна в результате разницы их размеров и, соответственно, например, разницы в скорости всплывания  $w = 2\Delta\rho_{м-в}gR_0^2/9\eta_m$ , где  $\Delta\rho_{м-в}$  — разница плотностей металла и включений;  $\eta_m$  — вязкость металла. Если задаться радиусом большего из двух включений  $R_{01}$ , которое быстрее всплывает и поэтому догоняет меньшее, а меньшего  $R_{02}$ , то, например, при  $R_{01} = 100$  мкм и  $R_{02} = 10$  мкм скорость их относительного движения  $\Delta w$  составит 0,36 см/с.

Можно предположить, что условием коалесценции включений при их контакте будет большая продолжительность обтекания большим включением меньшего, чем растекания меньшего по поверхности большего или, что скорость их относительного движения меньше скорости растекания меньшего включения по большему.

Если задаться волновым режимом коалесценции и воспользоваться выражениями для  $u$ , приведенными выше, то первое условие выполняется при

$$R_{02} \leq (2)^4 \pi^2 \sigma_{м-в} / 3(\rho_1 + \rho_2) \Delta w^2, \quad (8)$$

а второе — при

$$R_{02} \leq (2)^2 \sigma_{м-в} / 3(\rho_1 + \rho_2) \Delta w^2, \quad (9)$$

где  $\sigma_{м-в}$  межфазное натяжение металл–включение, что для приведенных выше значений  $R_{01}$ ,  $R_{02}$  и  $\Delta w$  выполняется безусловно и достаточно контакта включений для их слияния.

При вязком режиме коалесценции включений гравитационная сила действует только при условии, что коалесцируют включения разной плотности, однако при этом появляется сила динамического напора в результате разницы в скорости всплывания включений разного размера, действующая при их контакте,  $F_w = c_f \rho_2 \Delta w^2 \pi R^2 / 2$ , где  $c_f \approx 1$ . Из условия  $F_g + F_w = F_\eta$  скорость растекания меньшего включения по большему в вязком режиме коалесценции будет

$$u = (c_f \rho_2 \Delta w^2 \pi R^2 / 2 + 4\Delta\rho g R_0^3) / 6\pi\eta R, \quad (10)$$

где  $\eta$  — меньшая из двух вязкостей большего и меньшего включений.

Из условия  $\partial R = u \partial t$  путем интегрирования величины  $R$  во времени получим, что продолжительность коалесценции до состояния  $R = R_{02}$  меньшего из включений составит

$$\tau = (6\eta_2 / c_f + \rho_2 \Delta w^2) \ln [1 + \pi c_f \rho_1 \Delta w^2 R^2 / 8\Delta\rho g R_0^3]. \quad (11)$$

При  $\Delta\rho \rightarrow 0$  и  $\tau \rightarrow \infty$  коалесценция не происходит. Для рассматриваемой в качестве примера вязкости включения  $1,0$  Н·с/м<sup>2</sup> включение радиусом 10 мкм будет коалесцировать в



течение 22 с, а радиусом 100 мкм — 144 с, что на несколько порядков больше продолжительности обтекания большим включением меньшего и коалесценция не осуществится. Таким образом, достаточно вязкие включения не коалесцируют, как и предполагалось в свое время [12]. Согласно работе [11], для того, чтобы продолжительность коалесценции включения радиусом 100 мкм стала меньше продолжительности его обтекания включением размером 100 мкм, необходимо, чтобы его вязкость была меньше  $6 \cdot 10^{-5}$  Н·с/м<sup>2</sup>, что нереально.

В отсутствие разницы плотностей контактирующих включений в качестве силы, обеспечивающей коалесценцию вязких включений, остается только динамический напор, под действием которого, когда большее включение догоняет меньшее и ударяется об него, возможна деформация включений в месте удара.

Если принять удар включений неупругим, то кинетическая энергия, превращающаяся в энергию деформации включения, составит  $T \approx m_2 \Delta w^2 / 2$ , а высота сегмента деформации шаровидного включения будет  $h \approx (2 \Delta w^2 R_0^2 \rho_2 / 3 E_2)^{1/2}$ , где  $E_2$  — модуль Юнга включения. Если допустить, что модуль Юнга для шлака составляет порядка  $10^9$  Н/м<sup>2</sup>, исходя из его значения, например, для воды [9], то деформация составит  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  см.

При  $\Delta \rho = 0$  скорость растекания меньшего включения по большему согласно работе [10] определяется только динамической составляющей, а продолжительность растекания аналогично приведенным выше рассуждениям можно представить выражением

$$\tau = (12 \eta_2 / c \rho_2 \Delta w^2) \ln (R_{02} / R'_2), \quad (12)$$

где  $R'_2$  — радиус зоны деформации включения, равный для шаровидного включения  $R'_2 = [h(2R_0 - h)]^{1/2}$ . Для рассматриваемого примера  $R'_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$  см и согласно данным работы [12] продолжительность коалесценции составляет 852 с, что на несколько порядков больше, чем продолжительность обтекания большим включением меньшего, и коалесценции не происходит.

Коагуляция твердых включений еще менее вероятна, так как их модуль Юнга больше, а степень деформации включений в зоне удара уменьшается, что делает проблематичной стабильность коагуляции включений в условиях движения металла относительно включений. К такому же выводу приходит и В. И. Явойский в работе [11].

**Удаление включений.** При набегании потока металла, содержащего включения, на границу раздела металл—шлак инерционное осаждение включений на этой границе невозможно из-за малой величины включений и, следовательно, критерия Стокса [13]. В этих условиях их выход на границу и коалесценция в шлаковом слое возможна, если путь потока металла  $S$  вдоль границы достаточно велик, а расстояние  $t$  включения от границы достаточно

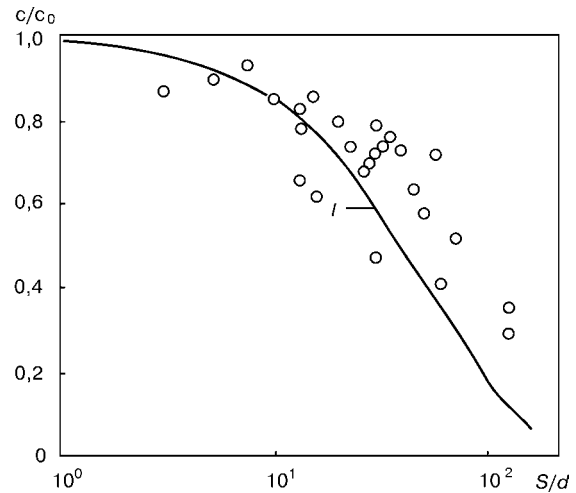


Рис. 2. Удаление неметаллических включений: I — расчетная кривая по уравнению (13); O — экспериментальные данные, полученные в работах [3, 4]

мало, чтобы при скорости потока  $v$  и скорости всплывания включения  $w$  выполнялось условие  $t/w \leq S/v$ . Тогда все включения, расположенные в слое потока толщиной  $t$ , коалесцируют в шлаке за один цикл перемешивания.

Ограниченность сведений о гидродинамике ванны при ЭШП [14] не позволяет оценить степень развития описанных процессов. В работе [15] показана возможность анализа процесса удаления неметаллических включений из стали на основе закономерностей массопереноса. Если капля металла диаметром  $d$ , оторвавшаяся от электрода, тонет в шлаке со скоростью  $u$ , то в ней возникают циркуляционные потоки [16], а внутренний массоперенос в капле может быть описан моделью Хендлоса и Барона [17], согласно которой коэффициент массопереноса  $\beta = 0,00375 u \eta_1 / (\eta_1 + \eta_2)$ , где  $\eta_1, \eta_2$  — динамическая вязкость металла и шлака соответственно. Тогда при удельной интенсивности массопереноса  $i = \beta c$ , где  $c$  — содержание в стали неметаллических включений, за время  $\partial \tau$  из металла удалится масса включений  $\partial m = i \pi d^2 \partial \tau$ , что вызовет изменение их концентрации в металле на величину  $\partial c = -6 \partial m / \pi d^3$ . Отсюда, произведя необходимые подстановки и интегрируя изменение концентрации в пределах  $c = c_0$  при  $\tau = 0$  и  $c = c$  при  $\tau = \tau$ , получим

$$c/c_0 = \exp [-0,0225(S/d) \eta_1 / (\eta_1 + \eta_2)]. \quad (13)$$

Экспериментальные данные об изменении суммарного содержания включений всех размеров при ЭШП шарикоподшипниковой стали ШХ-15 [3, 4] на рис. 2 сопоставлены с расчетной по уравнению (13) кривой I. Нетрудно заметить их удовлетворительное соответствие, а отклонения можно объяснить как возможными неточностями в определении физических свойств шлака и содержания в стали включений, так и принятыми при составлении модели допущениями.

1. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. Электрошлаковая технология. — Киев: О-во «Знання» УССР, 1976. — 64 с.



2. Хлынов В. В., Горновой В. А., Сорокин Ю. В. Кинетика и слияние капель шлака // Изв. вузов. Черн. мет. — 1969. — № 6. — С. 16–21.
3. О характере движения капель стали в шлаке // В. В. Хлынов, Ю. В. Сорокин, О. А. Есин и др. // Там же. — 1964. — № 5. — С. 22–25.
4. Хлынов В. В., Есин О. А., Хасин Г. А. Механизм извлечения неметаллических включений из капель стали, движущихся в шлаке // Изв. АН СССР. Мет. и горное дело. — 1964. — № 2. — С. 26–30.
5. Вачугов Г. А., Хлынов В. В., Хасин Г. А. Об удалении неметаллических включений из металла при электрошлаковом переплаве // Сталь. — 1967. — № 6. — С. 511–515.
6. Vijanan S., Pocter A. B. Drop-drop and drop-interface coalescence in primary liquid-liquid dispersion separators // Chem. Ing. Techn. — 1975. — 47, N 18. — P. 748–755.
7. Охотский В. Б. Гидродинамика некоторых поверхностных явлений // Инженерно-физический журнал. — 1991. — 60, № 3. — С. 428–432.
8. Ламб Г. Гидродинамика. — Л., М.: ОГИЗ ГИТТЛ, 1947. — 928 с.
9. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости. — М.: Мир, 1973. — 758 с.
10. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. — М.: Изд-во иностр. лит., 1955. Т. 1. — 538 с.
11. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. — М.: Metallurgia, 1967. — 792 с.
12. Шенк Г. Физико-химия металлургических процессов. — Киев: ОНТИ ГНТИ Украины, 1936. Ч. 2. — 306 с.
13. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 352 с.
14. Тепловые процессы при электрошлаковом переплаве // Под ред. Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1978. — 304 с.
15. Охотский В. Б. Флотация неметаллических включений // Изв. вузов. Черн. мет. — 1997. — № 2. — С. 12–15.
16. Охотский В. Б. Циркуляция в каплях и пузырьках // Там же. — 1998. — № 8. — С. 19–21.
17. Охотский В. Б. Физико-химическая механика сталеплавильных процессов. — М.: Metallurgia, 1993. — 150 с.

Национальная металлургическая академия Украины,  
Днепропетровск  
Поступила 30.10.2000



УДК 669.187.526.001.5

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук

Изучены особенности формирования микропористых материалов и покрытий, конденсированных из паровой фазы. Предложен оригинальный метод их получения путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме неорганических веществ. Рассмотрен механизм формирования микропористых структур. Представлены результаты исследований микроструктуры микропористых конденсатов и покрытий  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $NiCoCrAlY$  с добавками  $NaCl$ .

The features of the EB-PVD microporous materials and coating forming were studied. The original method for its producing by EB-PVD of non-organic materials in vacuum was proposed. The mechanism of microporous structure forming is considered. The results of microstructure investigations of the microporous  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  and  $NiCoCrAlY$  condensates and coatings with  $NaCl$  additions are presented.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение и осаждение (EB-PVD); микропористые покрытия; диоксид циркония; оксид алюминия

Неравновесные процессы конденсации паровой фазы на подложке создают условия для развития различных видов физической неоднородности конденсатов, в частности, микропористости. Количество, размеры, форма и пространственное распределение пор сложным образом зависят от химического состава парового потока и условий конденсации (температуры подложки, угла встречи летящего атома или молекулы с подложкой, окружающей атмосферы).

Результаты исследований механизмов образования микропор в тонких пленках, структуры и свойств микропористых тонкопленочных материалов изложены в многочисленных статьях и обзорах, например [1, 2]. Один из основных механизмов образования микропористости базируется на так называемом эффекте «затенения». В процессе зарождения и последующего роста с неодинаковой скоростью различных кристаллографических граней зародышей на поверхности конденсации формируется определенный микро-рельеф. Микровыступы, растущие с максимальной скоростью, экранируют соседние участки поверхности от испарителя (парового потока). В результате образуются внутренние микропустоты. Эффект «затенения» усиливается, если угол

встречи парового потока с поверхностью конденсации меньше  $90^\circ$  или на поверхности конденсации зарождаются и растут частицы второй фазы.

Метод электронно-лучевого испарения и последующей конденсации различных веществ в вакууме (EB-PVD) открывает новые возможности «конструирования» металлических, металлокерамических и керамических материалов в виде толстых пленок или покрытий с микропористой структурой. Эти материалы необходимы для дальнейшего прогресса в производстве фильтров, сорбентов, катализаторов, биоимплантантов, теплозащитных покрытий на горячих деталях современных газовых турбин и т. д.

В настоящее время существуют экспериментальные данные, показывающие возможность получения методом EB-PVD толстых двухфазных конденсатов с микропористой термически стабильной структурой [3]. Вторая фаза в этих конденсатах контролирует процесс порообразования на стадиях осаждения, а также последующих термических обработок конденсата.

Ранее [3] на примере титана была показана возможность получения микропористых конденсатов с использованием метода «удаляемой второй фазы». Сущность метода заключается в одновременном испарении из двух независимых источников базового вещества и второго вещества (добавки), не взаимодействующего с базовым при высоких температурах, и удаляемого из конденсата при его

© Б. А. МОВЧАН, К. Ю. ЯКОВЧУК, 2001

**Основные свойства некоторых фторидов и хлоридов**

Вещество	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура, К			Растворимость, г при температуре
		плавления	кипения	при давлении пара 1 Торр	
KCl	1,99	1043	1680	1093	40,3 (313 К)
NaCl	2,16	1073	1738	1135	36,4 (313 К)
KF	2,48	1130	1775	1185	94,9 (293 К)
NaF	2,79	1265	1977	1344	4,5 (313 К)
MgF <sub>2</sub>	3,13	1536	2500	1711	0,007 (291 К)
CaF <sub>2</sub>	3,18	1691	2530	1900	0,001 (291 К)

формировании или после завершения осаждения дополнительной обработкой. Например, нагревом конденсата и сублимацией добавки (второй фазы) или растворением ее в горячей воде.

Хлориды и фториды металлов можно рассматривать как перспективные добавки в виде удаляемой второй фазы. В таблице приведены плотность, температуры плавления и кипения, а также температура, при которой давление пара равно 1 Торр (133,32 Па), и растворимость в 100 г воды некоторых хлоридов и фторидов с температурой плавления в пределах 1050... 1700 К [4, 5].

Эти температуры сопоставимы с температурами предварительного подогрева металлических подложек при электронно-лучевом осаждении большинства конденсатов и покрытий из металлических и керамических материалов. Например, при осаждении покрытий из сплавов никеля, кобальта, титана и керамических материалов на основе оксидов циркония и алюминия температура подложки составляет 1073... 1423 К. Поэтому первые четыре вещества в таблице можно совместно осаждать с указанными базовыми веществами при температуре подложки, равной или превышающей их температуру плавления. Эти условия будут способствовать частичному или полному реиспарению добавок и формированию микропористой структуры

в процессе конденсации смешанных паровых потоков базового вещества и добавок второй фазы. При осаждении тугоплавких металлов и сплавов, для которых необходима более высокая температура подложки, перспективны добавки MgF<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub>.

Ниже приведены результаты исследований структуры конденсатов (покрытий) ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiCoCrAlY с добавками NaCl (поваренная соль).

Одновременное испарение основного вещества и NaCl, изготовленных в виде слитков диаметром 68 мм и длиной 50 мм, осуществляли из двух расположенных рядом медных водоохлаждаемых тиглей диаметром 70 мм независимыми электронными лучами. Уровень жидкой ванны поддерживали постоянным с помощью механизма подачи слитков. Смешанные паровые потоки осаждали на плоские стационарные подложки, изготовленные из стали Ст.3 и никелевого жаропрочного сплава ЭИ868, расстояние от поверхности испарения до подложки составляло 300 мм. Температура предварительного нагрева подложки и ее температура в процессе осаждения была равна 1173 К, т. е. на 100° выше температуры плавления NaCl и на 38° выше температуры, при которой давление пара равно 1 Торр (см. табл.). Средняя скорость конденсации парового потока керамик находилась в пределах 8... 10 мкм/мин, никелевого сплава — 16... 18 мкм/мин. Средняя толщина конденсата составляла 130 мкм.

Микроструктуры естественной поверхности конденсатов и в их сечении по толщине наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа «CamScan».

На рис. 1, *a* и *б* сопоставлены микроструктура поверхности конденсата ZrO<sub>2</sub> — 7 % мас Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после осаждения и конденсата, расчетный состав паровой фазы которого был равен 70 % об (ZrO<sub>2</sub> — 7 % мас Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 30 % об NaCl. Содержание NaCl в паровой фазе приблизительно определяли по количеству испаряемого NaCl. На рис. 2, *a* и *б* сопоставлены структуры полированных, но не травленных поверхностей сечений указанных конденсатов.

Легко видеть, что введение NaCl в паровую фазу резко меняет микроструктуру конденсата. Вместо слабовыраженной столбчатой структуры конденсата ZrO<sub>2</sub> — 7 % мас Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляются столбчатые

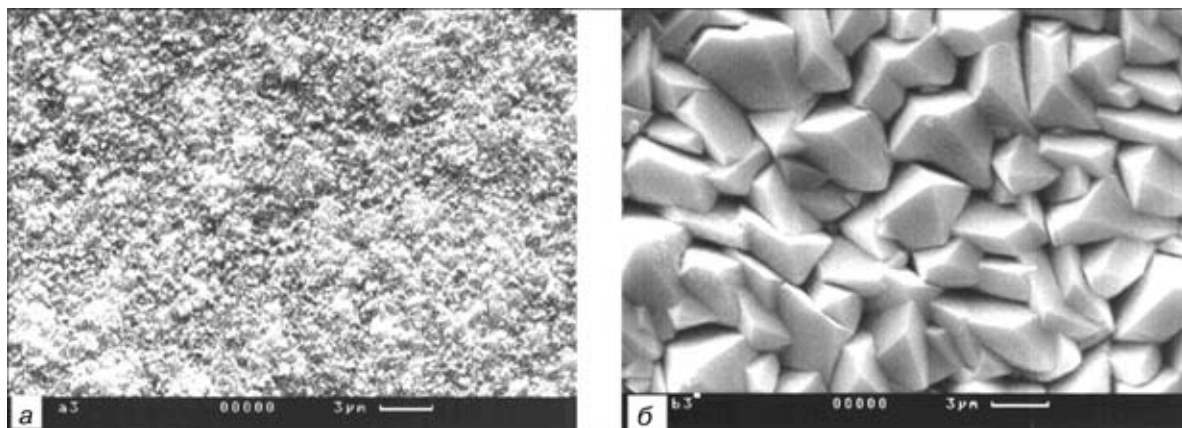


Рис. 1. Микроструктура естественной поверхности керамических конденсатов после осаждения: *a* — ZrO<sub>2</sub> — 7 % мас Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *б* — ZrO<sub>2</sub> — 7 % мас Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой NaCl



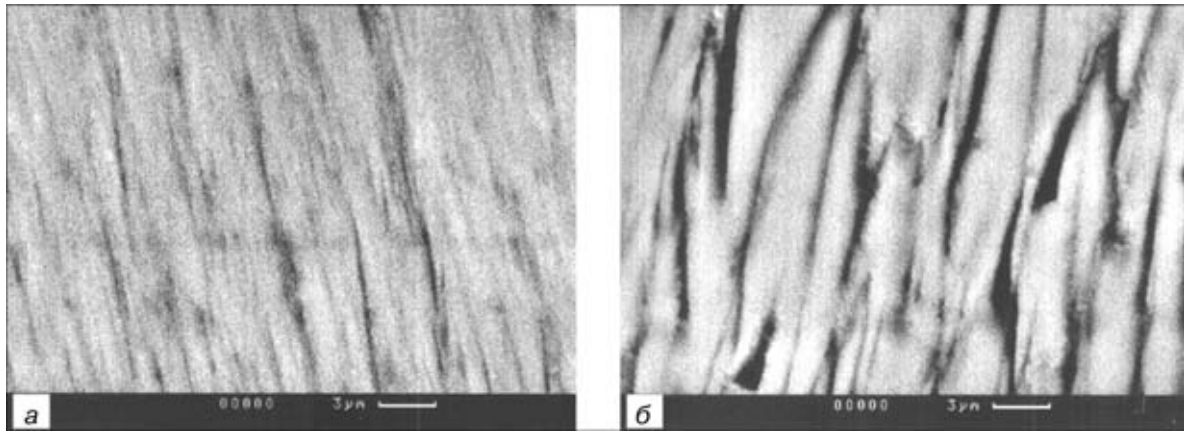


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения керамических конденсатов по толщине после осаждения: *a* —  $ZrO_2$  — 7 % мас  $Y_2O_3$ ; *б* —  $ZrO_2$  — 7 % мас  $Y_2O_3$  с добавкой NaCl

кристаллиты с достаточно правильной огранкой, разделенные промежутками (порами) также столбчатой ориентации, ширина которых соизмерима с шириной столбчатых кристаллитов. Суммарная пористость составляет примерно 25... 30 % об.

Дополнительные эксперименты показали, что объем столбчатой пористости в подобных конденсатах пропорционален количеству NaCl, испаряемого одновременно с  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ , и практически не изменяется после отжига на воздухе при 1473 К на протяжении 10 ч. Подобная микропористая структура была получена также при совместном осаждении  $ZrO_2$  — 7 % мас  $Y_2O_3$  и NaF при температуре подложки 1323 К.

На рис. 3 показана структура естественной поверхности конденсата, полученного при одновременном испарении примерно одинаковых объемов  $Al_2O_3$  и NaCl. Столбчатые кристаллиты оксида алюминия имеют вид стержней (волокон) без заметной огранки и разделены промежутками-порами, объем которых превышает 50 %. В этих конденсатах, так же как и в выше приведенных, суммарный объем пор пропорционален количеству одновременно испаряемого NaCl.

На рис. 4 показана структура сечения конденсата, полученного одновременным испарением никелевого сплава Ni — 20 % мас Co — 18 % мас Cr — 12 % мас Al — 0,3 % мас Y и NaCl, имеющего характерную столбчатую пористость.

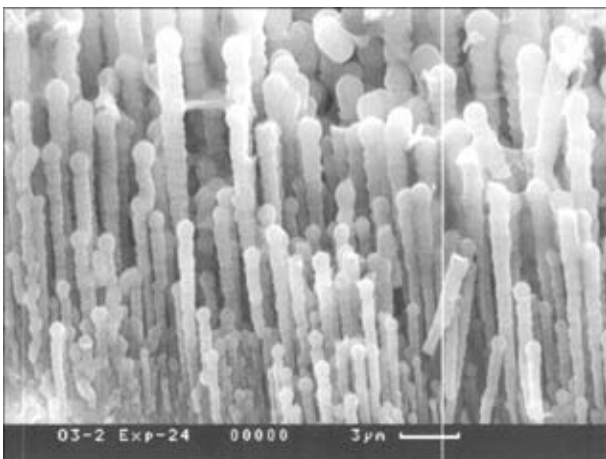


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения конденсата  $Al_2O_3$  с добавкой NaCl после осаждения (излом)

Морфологически микропористые конденсаты, представленные на рис. 1 и 2, подобны направленно-затвердевшим эвтектическим сплавам со столбчатой ячеистой или волокнистой структурой [6, 7]. Это, вероятно, обусловлено подобием механизмов, контролирующих формирование столбчатых структур при затвердевании эвтектик и при конденсации из паровой фазы. Различие заключается в том, что при затвердевании эвтектик вторая фаза всегда остается в сплаве, а при конденсации можно создать условия, при которых вторая фаза частично или полностью реиспаряется в процессе формирования конденсата.

На рис. 5 показана структурная схема начальной неустановившейся стадии формирования микропористого конденсата реиспарением второй фазы. Ограниченные зародыши основной фазы 1 и 2 растут в направлении парового потока путем избирательного присоединения адсорбированных на кристаллографических плоскостях родственных атомов (молекул). Адсорбированные, но не взаимодействующие с основной фазой атомы (молекулы) легкоплавкого вещества (NaCl) образуют тонкую жидкую или квазжидкую пленку второй фазы, перемещающуюся в направлениях, указанных сплошными стрелками и заполняющую промежутки X между зародышами. Реиспарение этой фазы в зависимости от условий конденсации может начинаться на стадии образования жидкой пленки и продолжаться с поверхности промежутка X между за-

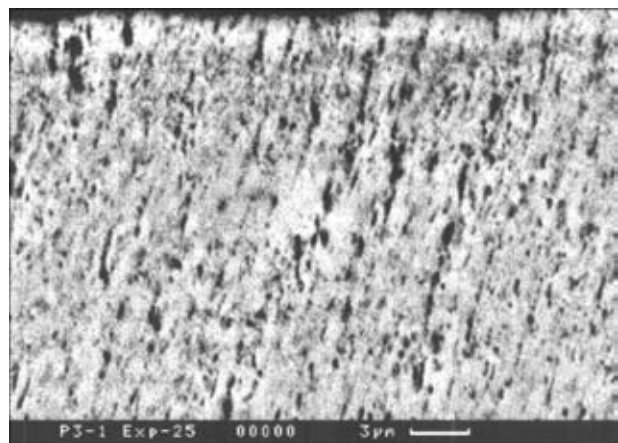


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения покрытия Ni-CoCrAlY с добавкой NaCl после осаждения

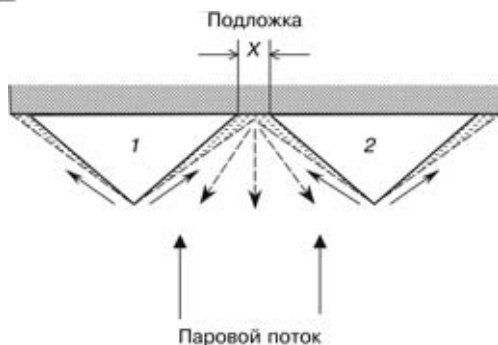


Рис. 5. Структурная схема начальной неустойчившейся стадии формирования микропористого конденсата реиспарением второй фазы

родышами (пунктирные стрелки). Концентрация легкоплавкого вещества в смешанной паровой фазе и кинетика его реиспарения при осаждении являются одними из главных параметров, определяющих структуру микропористых конденсатов.

Таким образом, совместное электронно-лучевое испарение металлических или керамических материалов с NaCl или NaF и последующее осаждение смешанного парового потока на подложку, тем-

пература поверхности которой близка или превышает температуру плавления хлорида или фторида, позволяет получать пористые конденсаты (покрытия) с микронными или субмикронными размерами столбчатых микропор в широком диапазоне их объемного содержания.

1. Палатник Л. С., Черемский П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках. — М.: Энергоиздат, 1982. — 215 с.
2. Черемский П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И. Поры в твердом теле. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 375 с.
3. Мовчан Б. А. Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. — Київ: Наук. думка, 1998. — С. 318 – 332.
4. Блок Ф. Е., Уикс К. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — 240 с.
5. Свойства неорганических соединений: Справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев — Л.: Химия, 1983. — 390 с.
6. Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. — М.: Металлургия, 1975. — 304 с.
7. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. — М.: Металлургия, 1987. — 352 с.

Международный центр электронно-лучевых технологий  
ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 06.06.2001

УДК 669.187.526:51.001.57

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ УСАДОЧНОЙ РАКОВИНЫ В СЛИТКАХ ЭЛПЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V

А. Н. Калинюк, Г. В. Жук, Н. П. Тригуб

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса образования усадочной раковины в слитках титанового сплава Ti-6Al-4V при электронно-лучевой плавке с промежуточной емкостью. Получены поля температур в слитках при квазистационарном режиме плавки и при кристаллизации последней зоны твердожидкой фазы. Определены глубина локализации и размеры усадочных раковин в слитках круглого сечения диаметрами 200; 300 и 400 мм при мгновенном отключении источника нагрева и постепенном снижении мощности.

Results of theoretical and experimental investigations of the process of formation of a shrinkage cavity in ingots of titanium alloy Ti-6Al-4V in electron beam melting with an intermediate crucible are given. The fields of temperatures in ingots at a quasi-stationary condition of melting and solidification of the last zone of the solid-liquid phase are obtained. Depth of localization and sizes of the shrinkage cavities in round-section ingots of 200, 300 and 400 mm diameters at an instantaneous disconnection of the heat source and a gradual reducing of power are defined.

**Ключевые слова:** электронно-лучевой переплав; математическое моделирование; тепловые процессы; титановый сплав; усадочная раковина

Одним из основных дефектов в слитке, связанных с его кристаллизацией при электронно-лучевом переплаве, является усадочная раковина (рыхлость). Этот дефект образуется вследствие неравномерного охлаждения верхнего торца слитка после отклю-

чения внешнего источника обогрева. При этом поверхность слитка охлаждается быстрее, чем более глубокие слои металла за счет лучистого теплообмена с окружающей средой, и тепловой центр температурного поля слитка перемещается от его верхнего торца в глубину. На уровне залегания теплового центра при окончательной кристаллизации слитка из-за сжатия вследствие затвердевания возникает усадочная раковина или рассеянная пористость.

© А. Н. КАЛИНЮК, Г. В. ЖУК, Н. П. ТРИГУБ, 2001

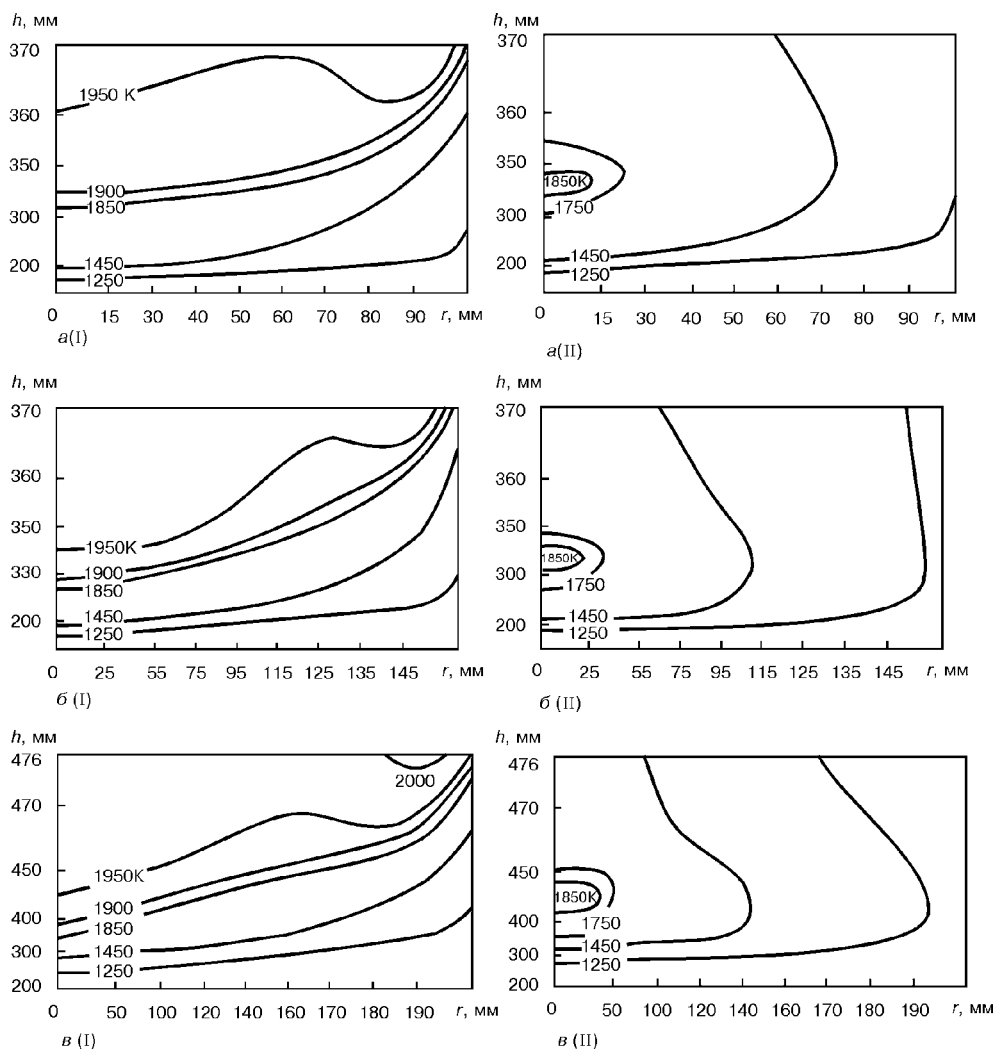


Рис. 1. Распределение значений температуры по высоте  $h$  и радиусу  $r$  слитков при квазистационарном режиме плавки (I) и после отключения источника обогрева (II): а — диаметром 200 мм; б — 300 мм; в — 400 мм

В слитках титана и его сплавов усадочная раковина представляет собой полость или совокупность ячеек и пор, сосредоточенных в головной части слитка и изолированных от окружающей среды посредством «моста» — корочки плотного, лишенного каких-либо несплошностей металла [1].

Описанная картина характерна, в частности, для слитков титанового сплава Ti-6Al-4V, получаемых электронно-лучевым переплавом с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) [2]. Существуют механизмы постепенного снижения мощности обогрева верхнего торца слитка, при которых тепловой центр выводится на поверхность слитка, благодаря чему усадочная раковина в готовом слитке отсутствует. Тем не менее, при выплавке слитков имеют место внештатные ситуации внезапного отключения источника обогрева (при ЭЛПЕ — электронных пушек), когда реализовать данные механизмы не представляется возможным.

Задачей настоящего исследования является расчет залегания усадочной раковины в слитках круглого сечения при мгновенном полном отключении источника обогрева. Расчеты проводили в рамках математической модели кристаллизации цилиндрических слитков при ЭЛПЕ [3].

Слитки выплавляли по традиционной технологии ЭЛПЕ с горизонтальной подачей расходоуемой заготовки, накоплением жидкого металла в промежуточной емкости, его переливом в кристаллизатор и формированием там готового слитка [2, 4, 5]. Средняя массовая скорость переплава составляла: для слитков диаметром 200 мм — 150 кг/ч, диаметром 300 мм — 210 кг/ч, диаметром 400 мм — 250 кг/ч. Высота порции жидкого металла, заливаемой в кристаллизатор, во всех случаях колебалась в пределах 10...15 мм. Обогрев верхнего торца слитков осуществляли двумя аксиальными электронными пушками, энергия которых распределялась по поверхности слитка в виде концентрических кругов. Мощность первого луча  $W_1$  равномерно распределялась в центральной области, а второго  $W_2$  — при помощи кольцевой разбёртки шириной 20...30 мм по периферии со смещением на стенки кристаллизатора 6 мм. При этом изменялась как общая мощность ( $W_1 + W_2$ ), так и мощность каждой пушки.

После достижения квазистационарного режима плавки (когда высота слитка превышала его диаметр) моделировали мгновенное отключение электронных пушек. В результате расчетов были получены температурные поля в слитках (рис. 1)



**Параметры кристаллизации слитков титанового сплава Ti-6Al-4V при ЭЛПЕ**

№ эксперимента	Диаметр слитка, мм	Мощность электронного пучка, кВт		Глубина залегания усадочной раковины, мм	Время до полной кристаллизации, с
		$W_1$	$W_2$		
1	400	55	55	52	400
2	300	40	20	48	330
3	300	30	30	38	120
4	200	15	15	50	275
5	200	11	15	33	200
6	200	9	15	16	100

при квазистационарном режиме плавки и при кристаллизации последней зоны твердожидкой фазы после отключения источника обогрева.

Расчеты показали (таблица), что повышение общей мощности обогрева верхнего торца слитка, равно как и перераспределение мощности в сторону центральной области, влечет за собой увеличение времени от момента отключения источника обогрева до полной кристаллизации слитка и глубины залегания усадочной раковины. При этом в слитках всех диаметров расчетная глубина залегания усадочной раковины колебалась в пределах 20...60 мм.

Для получения бездефектных слитков очень важна количественная оценка процесса усадки. Между тем в литературе практически отсутствуют конкретные данные об усадочных явлениях в слитках титана и его сплавов при электронно-лучевой плавке.

В исследованиях использовали ультразвуковой контроль (УЗК) с применением дефектоскопа УД-11А. Оптимальную рабочую частоту УЗК определяли экспериментально на исследуемом материале. Наилучшее соотношение сигнал – шум обеспечила частота 2,5 МГц. Исследования проводили методом эхо-контроля. Ультразвуковые колебания прикладывались к исследуемому слитку с применением промежуточной среды

(глицерина) для улучшения акустического контакта. Сканирование поверхности осуществляли по образующей слитков в двух взаимно перпендикулярных плоскостях вручную с шагом линий сканирования, равным диаметру рабочей поверхности излучателя (20 мм).

Исследовали локализацию усадочной раковины в головной части слитков при полном мгновенном отключении обогрева в конце плавки, а также при постепенном снижении мощности обогрева ванны до нуля. Для слитков диаметром 400 мм время снижения мощности составляло 5 мин., для слитков диаметром 300 мм – 3 мин и диаметром 200 мм – 2 мин. Распределение мощности по поверхности слитка в кристаллизаторе не изменяли.

Ультразвуковой контроль показал, что при мгновенном полном отключении источника обогрева усадочная раковина располагается на глубине 20...90 мм от верхнего торца слитков, имеет протяженность до 70 мм и, как правило, смещена от продольной оси на 30...50 мм. С увеличением диаметра слитков глубина локализации усадочной раковины возрастает с 30 мм в слитках диаметром 200 мм до 55 мм в слитках диаметром 400 мм. Увеличение диаметра слитка незначительно влияет на протяженность и объем усадочной раковины. В слитке диаметром 200 мм максимальная протяженность усадочной раковины составляла 50 мм, в слитке диаметром 400 мм – 70 мм. Очевидно, что смещение усадочной раковины относительно продольной оси слитка и места слива жидкого металла в кристаллизатор (напротив носка промежуточной емкости) связано с гидродинамикой жидкой ванны.

При постепенном снижении мощности, подаваемой на кристаллизатор, УЗК также обнаружил наличие усадочных дефектов в слитках. Они расположены в осевой зоне слитков на глубине 20...50 мм от верхнего торца. В этом случае для слитков всех исследованных диаметров была характерна большая амплитуда отраженного сигнала. Это может быть связано с крупным размером зерна слитка. Размеры зон, в которых наблюдали отражения от дефектов,

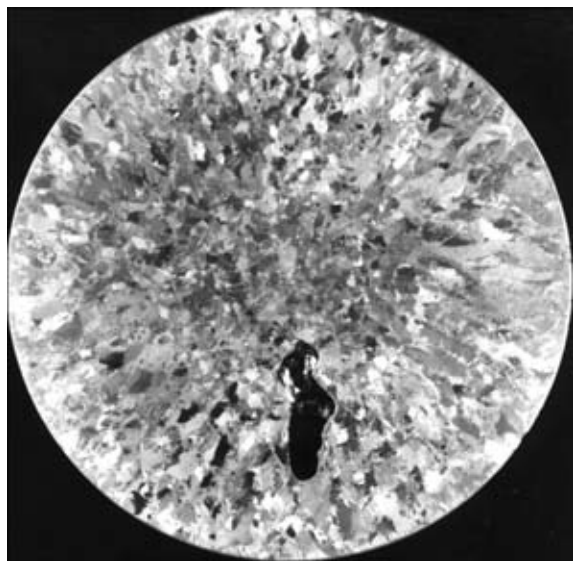


Рис. 2. Усадочная раковина в слитке диаметром 200 мм при мгновенном полном отключении источника обогрева

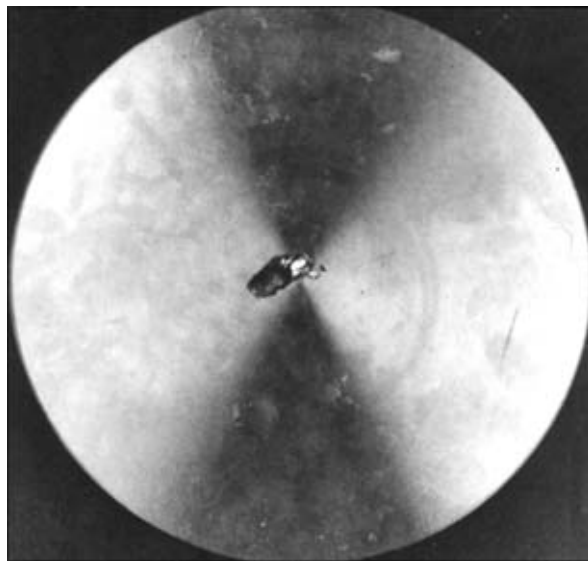


Рис. 3. Усадочная раковина в слитке диаметром 300 мм при постепенном (3 мин.) снижении мощности



невелики (примерно 20×20 мм в слитке диаметром 400 мм, 10×10 мм в слитке диаметром 300 мм), что свидетельствовало о небольшом объеме дефектов. Механическая обработка головной части слитков подтвердила результаты УЗК.

При мгновенном полном отключении источника обогрева в слитке диаметром 200 мм на глубине 17 мм от верхнего торца была выявлена усадочная раковина протяженностью 63 мм, которая располагалась под углом к продольной оси слитка со смещением относительно нее на 25 мм (рис. 2). Дальнейшее металлоструктурное исследование с использованием глубокого травления показало, что усадочная раковина смещается на угол 70° относительно места слива жидкого металла в кристаллизатор, представленного кристаллитами вытянутой формы, направленными от оси слитка к периферии. В результате постепенного снижения мощности, подаваемой на кристаллизатор в конце плавки, усадочная раковина локализовалась в осевой зоне слитка (рис. 3). Так, в слитке диаметром 300 мм раковина располагалась на глубине 25 мм от верхнего торца практически по центру слитка, под небольшим углом к его продольной оси. Ее относительные размеры и глубина залегания уменьшились на 30 %.

Сравнение результатов, полученных численными методами в рамках математической модели

и экспериментальным путем (УЗК и металлография), показало адекватность математической модели. С использованием данной модели можно рассчитывать глубину залегания усадочной раковины в цилиндрических слитках и рекомендовать технологические режимы ее выведения на поверхность. Это позволяет исключить операцию механической обработки головной части слитков перед дальнейшим переделом и сэкономить до 60 кг металла на каждом слитке.

1. *Слитки титановых сплавов* / В. И. Добаткин, Н. Ф. Аношкин, А. Л. Андреев и др. — М.: Металлургия, 1966. — 286 с.
2. *Утилизация отходов титанового производства методом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ)* / А. Н. Калинюк, А. Л. Тихоновский, Н. П. Тригуб и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 1. — С. 59–63.
3. *Жук Г. В., Ахонина Л. В., Тригуб Н. П.* Математическое моделирование процессов кристаллизации титанового сплава Ti-6Al-4V при ЭЛПЕ // Там же. — 1998. — № 2. — С. 21–25.
4. *Испарение алюминия из сплавов на основе титана в процессе электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью* / И. Ю. Варич, С. В. Ахонин, Н. П. Тригуб, А. Н. Калинюк // Там же. — 1997. — № 4. — С. 15–21.
5. *Рафинирование титана в электронно-лучевых печах с промежуточной емкостью* / Н. П. Тригуб, А. Я. Дереча, А. Н. Калинюк и др. // Там же. — 1998. — № 2. — С. 16–20.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 13.04.2001

УДК 669.187.526.001.57

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛИТКОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЕРЕПЛАВА

А. Б. Лесной, В. Ф. Демченко, М. Л. Жадкевич

Рассмотрена сопряженная модель теплообмена и гидродинамики при затвердевании слитка электронно-лучевого передела (ЭЛП). Модель базируется на уравнении конвективно-кондуктивного переноса энергии и полной системе уравнений Навье – Стокса с учетом термогравитационной, термокапиллярной и вынужденной конвекций, обусловленных сливом металла из промежуточной емкости. Методами компьютерного моделирования проанализирована тепловая и гидродинамическая обстановка в кристаллизующемся слитке ЭЛП цилиндрической формы.

Conjugate model of heat exchange and hydrodynamics in solidification of the electron beam remelted (EBR) ingot is considered. The model is based on the equation of a convective-conductive transfer of energy and a full system of Navier – Stokes equations with allowance for a thermogravitational, thermocapillary and forced convection which is caused by a metal pouring from the intermediate crucible. Heat and hydrodynamic situation in a solidifying EBR cylindrical ingot was analyzed using the methods of a computer modelling.

**Ключевые слова:** электронно-лучевой передел; численное моделирование; тепловые, гидродинамические процессы; термогравитационная, термокапиллярная, вынужденная конвекции; кристаллизация слитка

При затвердевании жидкого расплава существенное влияние на формирование кристаллической структуры литого металла, образование в нем дефектов ликвационного и усадочного происхождения оказывает динамика движения расплава. Форма ме-

© А. Б. ЛЕСНОЙ, В. Ф. ДЕМЧЕНКО, М. Л. ЖАДКЕВИЧ, 2001



таллической ванны, протяженность зоны двухфазного состояния, рост кристаллов и термический цикл в подсолидусной зоне также в существенной мере подвержены влиянию потоков в металлическом расплаве. Целенаправленное формирование конвективных потоков жидкого металла позволяет в достаточно широких пределах управлять кристаллической структурой затвердевающего металла, уровнем зональной и внутрикристаллической ликвации, а также другими показателями, определяющими качество готового продукта. При электронно-лучевом переплаве движение металлического расплава обуславливается воздействием нескольких факторов: термогравитационной конвекцией, возникающей вследствие изменения плотности жидкой фазы в зависимости от температуры; концентрационной конвекцией, вызванной неравномерностью химического состава ванны; термокапиллярной конвекцией, действие которой связано с изменением силы поверхностного натяжения на свободной поверхности расплава в зависимости от температуры. К перечисленным силовым факторам следует также добавить воздействие струи жидкого металла на перемешивание металлической ванны при сливе расплава из промежуточной емкости. Разработка математической модели затвердевания слитка ЭЛП, адекватно описывающей условия его формирования, должна базироваться на сопряженной модели гидродинамики и теплообмена с учетом перечисленных выше силовых факторов. В работе [1] на базе полной системы уравнений Навье – Стокса и уравнения конвективно-кондуктивного переноса энергии методами компьютерного моделирования проанализирована тепловая и гидродинамическая обстановка в кристаллизующемся слитке ЭЛП цилиндрической формы с учетом термогравитационной и термокапиллярной конвекций расплава. В настоящей работе вместе с этими факторами учитывается влияние на формирование слитка ЭЛП вынужденной конвекции, обусловленной гидродинамическим воздействием на металлическую ванну струи жидкого металла, сливаемого из промежуточной емкости. В реальных условиях плавки струя вводится в металлическую ванну вблизи стенки кристаллизатора, в результате чего гидродинамика расплава приобретает выраженный трехмерный характер. При разработке данной модели рассматривается вариант ввода струи по центру ванны. Благодаря этому трехмерная задача движения расплава сводится к решению двумерной в цилиндрических координатах.

Распространение тепла при кристаллизации слитка ЭЛП цилиндрической формы с учетом совместного конвективно-кондуктивного механизма переноса энергии описывается уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial t} + V_r \frac{\partial W}{\partial r} + V_z \frac{\partial W}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где  $W(T) = \int_{T_0}^T c \rho p dT + k \rho \eta(T)$  — энтальпия;  $c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность жидкости;  $k$  — скрытая теплота кристаллизации;  $T$  — температура;  $\eta(T)$  — объемная доля жидкой фазы в интервале температур кристаллизации  $[T_S, T_L]$ ;  $\lambda = \lambda(T)$  — коэффициент теплопроводности;  $V_r, V_z$  — радиальная и аксиальная компоненты вектора скорости движения металла. Уравнение (1) интегрируется в цилиндре  $\Omega = \{0 < r < R, 0 < z < H(t)\}$ , где  $R$  — радиус слитка;  $t$  — текущее время. Свободная поверхность металлической ванны предполагается плоской. Изменение высоты слитка  $H$  во времени учитывается несколькими способами: дискретно — при сливе металла порциями из промежуточной емкости; непрерывно — при переплаве расходуемого материала непосредственно в кристаллизатор, а также комбинацией дискретного и непрерывного ввода металла.

Сформулируем граничные условия. В силу осевой симметрии температурного поля на оси слитка тепловой поток в радиальном направлении отсутствует:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{r=0} = 0. \quad (2)$$

В соответствии с экспериментальными данными [2] условия теплообмена боковой и донной поверхностей слитка с кристаллизатором могут быть записаны в виде

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Pi} = \lambda_{\text{эф}} (T \Big|_{\Pi} - T_{\text{в}}), \quad (3)$$

где  $T_{\Pi}$  — температура поверхности слитка;  $T_{\text{в}}$  — температура воды в кристаллизаторе;  $\alpha_{\text{эф}} = 0,2875f + 71,01$  — эффективный коэффициент теплопередачи, учитывающий совместный радиационно-кондуктивный теплообмен при формирующемся зазоре между поверхностью слитка и стенкой кристаллизатора;  $f = \sigma(T_{\Pi} + T_{\text{в}})(T_{\Pi}^2 + T_{\text{в}}^2)$ . Здесь  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана;  $T_{\Pi}, T_{\text{в}}$  — абсолютные температуры поверхности слитка и охлаждающей воды. На свободной поверхности удельный тепловой поток, отводимый в глубь металлической ванны, определяется соотношением

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H(t)} = q_1 + q_2 + q_3, \quad (4)$$

где  $q_1$  — удельный поток радиационного теплообмена зеркала металлической ванны с окружающей средой;  $q_2 = q_r(r)$  — плотность теплового потока электронно-лучевого нагрева поверхности ванны;  $q_3$  — удельный тепловой поток, учитывающий поступление перегретых капель переплавленного металла с поверхностной плотностью  $m(r)$ :

$$q_3 = m(r) \rho c [T_{\text{к}} - T \Big|_{z=H(t)}], \quad (5)$$

где  $T_{\text{к}}$  — температура капель.



Исходная система нестационарных уравнений Навье–Стокса движения вязкой несжимаемой жидкости в приближении Обербека–Буссинеска для цилиндрической системы координат записывается в виде:

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} - \frac{V_r}{r^2} \right\}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right\} + F_z; \quad (7)$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) = 0, \quad (8)$$

где  $P$  — гидродинамическое давление;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $F_z = g\beta(T - T_x)$  — термогравитационная сила;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\beta$  — коэффициент термического объемного расширения;  $T_x$  — характерная температура расплава. Система уравнений (6) – (8) интегрируется в двумерной области, ограниченной свободной поверхностью металлической ванны и динамически изменяющимся фронтом кристаллизации  $\Gamma$ , который будем отождествлять с изотермой ликвидус. Выпишем граничные условия для уравнений (6) – (8). Вдоль границы  $\Gamma$  нормальная и касательная компоненты вектора скорости обращаются в ноль

$$V_r|_{\Gamma} = V_z|_{\Gamma} = 0, \quad (9)$$

на оси ванны выполняются условия осевой симметрии поля скоростей

$$\frac{\partial V_r}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial V_z}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (10)$$

На свободной поверхности, вне зоны струи заливаемого металла, граничные условия для радиальной составляющей вектора скорости формулируются, исходя из баланса сил поверхностного натяжения и тангенциальных напряжений, возникающих в поверхностном слое жидкого металла за счет эффекта Марангони:

$$\nu \frac{\partial V_r}{\partial z} \Big|_{z=H(t)} = -\frac{1}{\rho} \beta_{\sigma} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{z=H(t)}, \quad (11)$$

где  $\beta_{\sigma}$  — коэффициент поверхностного термического расширения расплава. Граничные условия на свободной поверхности для осевой составляющей вектора скорости выписываются, исходя из модели затопленной струи. В рамках этой модели учитывается периодическое поступление расплава из промежуточной емкости через пятно радиуса струи  $r_{стр}$  в центре свободной поверхности металлической

ванны. В момент заливки в пятне задается осевая составляющая вектора скорости, равная скорости входа струи  $v_{стр}$ ; вне этой зоны ( $r_{стр} < r < R$ ) свободная поверхность поднимается со скоростью, значение которой определяется из условия интегрального баланса массы. В начальный момент времени  $t = 0$  предполагается, что существует изотермический затравочный объем расплава высотой  $H(0)$ , в котором жидкий металл покоится ( $V_r = V_z = 0$ ).

Для численной реализации сформулированной сопряженной модели гидродинамики и теплообмена используется совместный лагранжево-эйлеровый метод [3], основная идея которого состоит в аппроксимации на локальных лагранжевых сетках конвективных членов в уравнениях энергии (1) и движения (6), (7) вместе с субстанциональными производными. За счет минимизации эффеовлет счетной диссипации [4] такой подход позволяет достигать приемлемой точности численного решения [5] на достаточно грубых пространственных и временных сетках. Задача решается в естественных переменных с использованием схем расщепления уравнений движения и энергии по физическим подпроцессам и пространственным переменным. Программное обеспечение, разработанное на алгоритмическом языке Fortran 90, позволяет проводить расчеты полного временного цикла формирования слитка ЭЛП с использованием персональных компьютеров на сетках размерностью более чем 20 000 узлов в жидкой фазе.

Расчеты гидродинамики и теплообмена затвердевающего слитка ЭЛП проводили для титанового сплава АТ-3. Вычислительные эксперименты велись для следующих числовых параметров, входящих в математическое описание: теплофизические характеристики расплава:  $T_S = 1853$  К,  $T_L = 1793$  К,  $\beta = 0,00017$  К<sup>-1</sup>,  $\beta_{\sigma} = 0,00026$  кг/(с<sup>2</sup>·К),  $\nu = 0,000109$  м<sup>2</sup>/с,  $\lambda = 22,5$  Вт/(м·К),  $k = 392000$  Дж/кг,  $c = 794$  Дж/(кг·К),  $\rho = 4770$  кг/м<sup>3</sup>; технологические параметры:  $R = 0,125$  м, массовая производительность переплава  $G = 0,020$  кг/с, электронно-лучевой обогрев общей мощностью  $Q = 27000$  Вт был сосредоточен на свободной поверхности при двух значениях радиуса  $R_1 = 0,04$  м и  $R_2 = 0,11$  м (стандартное отклонение гауссовского распределения мощности пучка составляло 0,002 м), продолжительность накопления жидкого металла в промежуточной емкости  $t_{п} = 120$  с, продолжительность разлива  $t_c = 60$  с, температура сливаемого расплава варьировалась.

Значение нормальной компоненты вектора скорости в пятне входа струи вычисляли, исходя из производительности переплава и диаметра струи, таким образом, чтобы ее сечение в радиальном направлении составляло целое количество узлов.

При проведении вычислительных экспериментов исследовали как раздельное, так и совместное воздействие каждого из гидродинамических факторов (термогравитационной, термокапиллярной сил;

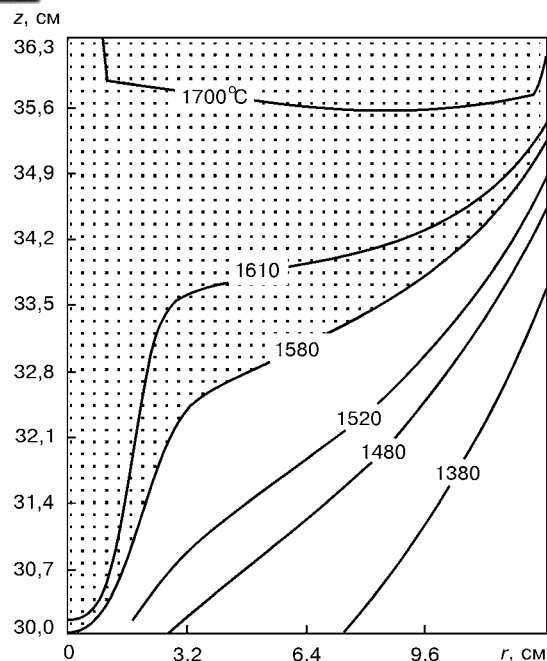


Рис. 1. Поле температур и течение расплава в момент окончания заливки ( $t = 3599,7$  с,  $V_{\max} = 0,118$  м/с)

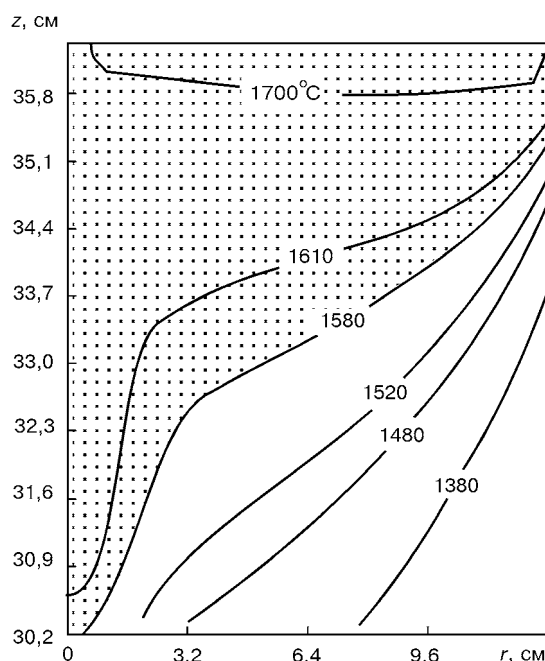


Рис. 2. Перестройка течения расплава ( $t = 3601$  с,  $V_{\max} = 0,019$  м/с)

струйной заливки металла из промежуточной емкости) на гидродинамическую обстановку в металлической ванне и тепловое состояние формирующегося слитка.

При учете лишь термогравитационной конвекции в условиях равномерного подогрева зеркала металлической ванны возникает глобальный вихрь, центр которого смещен в сторону кристаллизатора. Вдоль фронта кристаллизации образуется нисходящий поток расплава, восходящие потоки захватывают большую часть центральных объемов жидкой ванны. Вблизи свободной поверхности формируется горизонтально направленный поток расплава, скорость которого возрастает от центра к периферии. При неравномерном нагреве расплава наряду с глобальным вихревым течением образуются локальные вихри в приповерхностных объемах ванны (в зонах действия сосредоточенного нагрева). При этом вихрь у стенки кристаллизатора интенсифицирует поток перегретого металла в этой области, что способствует формированию цилиндрической части металлической ванны.

Термокапиллярная конвекция приводит к появлению аналогичных вихревых течений, локализованных в верхних горизонтах металлической ванны, с более высокими скоростями потока, чем у течения в этой области, вызванного только термогравитационной конвекцией.

При совместном действии термогравитационной и термокапиллярной конвекций картина течения существенно не изменяется по отношению к движению расплава, вызванному лишь термогравитационной конвекцией. При этом потоки расплава, особенно вблизи свободной поверхности, становятся более интенсивными, поскольку движение, вызванное одним фактором, усиливается другим.

Так, если учитывать только термогравитационную конвекцию, максимальная скорость

расплава на свободной поверхности  $V_{\max}$  составит  $0,004$  м/с, в то время как при совместном действии —  $0,008$  м/с. Это указывает на возможность значительного влияния термокапиллярной силы Марангони на массообменные процессы, в особенности связанные с испарением примесных и легирующих элементов со свободной поверхности ванны.

В процессе наплавления слитка до высоты, соизмеримой с диаметром кристаллизатора, тепловое состояние и форма металлической ванны имеют выраженный нестационарный характер, в результате чего гидродинамическая обстановка в расплаве непрерывно изменяется во времени. Поскольку инерционность теплового процесса намного выше, чем процесса переноса импульса, изменение во времени распределенных гидродинамических характеристик (скорости потока и давления) можно рассматривать как последовательную смену стационарных состояний, отвечающих мгновенной тепловой обстановке и форме металлической ванны на данном этапе формирования слитка. Если электродный металл непрерывно поступает в ванну с постоянной массовой скоростью и режим обогрева поддерживается непрерывным во времени, то при  $H(t) > 2R$  наступает квазистационарное тепловое состояние в кристаллизующемся слитке, а форма ванны и гидродинамическая обстановка в ней стабилизируются. При периодическом сливе металла из промежуточной емкости в кристаллизатор тепловые процессы протекают в нестационарном режиме в течение всего времени плавки.

При заливке металла из промежуточной емкости после переходного процесса, вызванного внедрением струи в расплав, движение металла в жидкой ванне стабилизируется и принимает следующий вид (рис. 1): вдоль значительной части фронта кристаллизации сохраняется стесненный



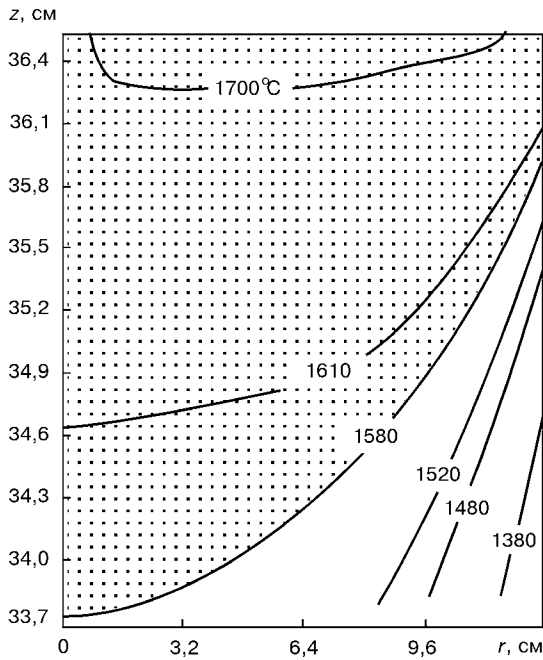


Рис. 3. Окончание паузы между заливками ( $t = 3719,6$  с,  $V_{max} = 0,006$  м/с)

нисходящий поток расплава, центральные объемы жидкой ванны циркулируют в вихре, который стимулируется струей. После окончания заливки вихрь, сформированный струей металла, некоторое время сохраняется за счет инерционного движения расплава. Со временем совместное действие термокапиллярной и термогравитационной конвекций подавляет это движение и течение принимает регулярный характер.

Необходимо отметить, что такое движение расплава характерно для небольшого перегрева  $\Delta T$  сливаемого металла над температурой ликвидус. При  $\Delta T = 100...150$  К после окончания разливки в зоне действия струи наблюдается кратковременный восходящий поток расплава (рис. 2), обусловленный действием термогравитационной силы на перегретый металл в осевой части ванны. Интенсивность возвратного течения возрастает с увеличением  $\Delta T$ . Со временем это движение также подавляется и течение принимает регулярный характер (рис. 3).

Струйная заливка расплава приводит к значительному оплавлению затвердевшего металла в области взаимодействия струи с фронтом кри-

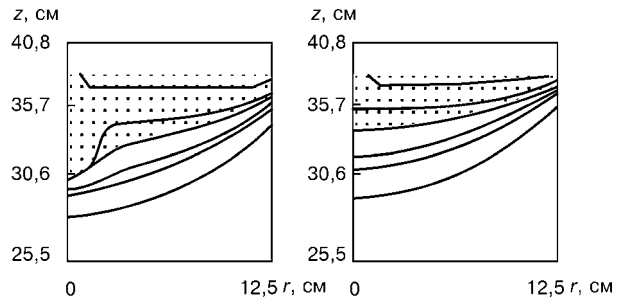


Рис. 4. Температурное поле затвердевающего слитка ЭЛП: а — окончание заливки ( $t = 3599,7$  с); б — окончание паузы между заливками ( $t = 3719,6$  с)

сталлизации (рис. 4). Глубина оплавления зависит от температуры сливаемого металла, однако расчеты показывают, что даже при  $\Delta T = 2$  К наблюдается заметное подплавление фронта. Этот результат свидетельствует о том, что струя эжектирует перегретый металл из поверхностных объемов расплава.

Для проверки адекватности модели результаты вычислительного эксперимента сравнивали с данными, приведенными в работах [1, 6]. Анализ показал качественное совпадение картины течения, формы и глубины жидкой ванны для характерных параметров перепада (производительности плавки и распределения тепловой мощности подогревающего потока).

1. *Термогидродинамическое* состояние расплава при электронно-лучевом переплаве слитка титана / Ж. П. Белло, А. Жарди, С. Анс, Д. Аблизер // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 3. — С. 3 — 17.
2. *Электронно-лучевой* переплав листовой заготовки / В. Ф. Демченко, Н. И. Тарасевич, Р. С. Мисюра и др. // Пробл. спец. электрометаллургии — 1982. — Вып. 16. — С. 47 — 51.
3. *Демченко В. Ф.* Разностные схемы для уравнения конвективной диффузии // Proceedings International Colloquium. — София: ВМЕИ. — 1983. — С. 24 — 49.
4. *Шокин Ю. И., Яценко Н. Н.* Метод дифференциального приближения применительно к газовой динамике. — Новосибирск: Наука, 1985. — 357 с.
5. *Демченко В. Ф., Лисний О. Б.* Порівняльний аналіз дисипативних властивостей різницевої схем для багатовимірних задач конвективної дифузії // Математичне моделювання. (Дніпродзержинськ). — 2000. — № 6. — С. 20 — 24.
6. *Электронно-лучевая* плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 256 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины  
Поступила 05.03.2001



УДК 669.187.58.001.5

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛИТКОВ ХРОМА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

**Ю. В. Латаш, В. Р. Бурнашев, Г. Ф. Торхов, А. В. Лихобаба**

Разработана технология выплавки плоских заготовок хрома методом плазменно-дугового рафинирования поверхности. Получены образцы пластин толщиной 18...24 мм, шириной 90...10 мм, длиной 100...800 мм. Выполнен комплекс исследований качества металла. Полученные плоские образцы хрома скомпактированы в расходую заготовку и переплавлены в кристаллизаторе диаметром 90 мм методом плазменно-дугового переплава. Из выплавленных круглых слитков длиной 360 мм изготовлены электроды для распыления на электронно-лучевых печах. Даны технические рекомендации по переработке хрома. Определена оптимальная схема переплава.

Technology of melting slab chromium billets by the method of a plasma-arc remelting (PAR) has been developed. The following plates were produced: 18...24 mm thickness, 90...100 mm width and 100...800 mm length. A series of the metal quality examinations was made. The produced chromium slab samples were compacted into the consumable billet and remelted in the 90 mm diameter mould using the PAR method. Electrodes for sputtering in electron beam furnaces were manufactured from the melted round 360 mm long ingots. Technical recommendations are given for the chromium processing. The optimum diagram of remelting was defined.

**Ключевые слова:** *плазменно-дуговой переплав; хром; слиток; электрод; схема переплава; примеси внедрения; качество*

Проблемы, связанные с загрязнением хрома при металлургическом переделе, до настоящего времени не преодолены. В значительной степени это вызвано высокой упругостью пара хрома при температуре плавления, что практически исключает применение вакуумного переплава, при котором загрязнение газовыми примесями невозможно [1].

Качественные характеристики хрома, в частности низкотемпературная хрупкость, в основном зависят от содержания примесей внедрения (азота, кислорода, углерода), размеров зерна, значения остаточных термических напряжений, количества неметаллических включений и их распределения в объеме слитка [1, 2].

Практически все из перечисленных факторов определяются условиями плавки и разливки металла, поэтому изучение влияния металлургических факторов на пластические характеристики хрома является крайне необходимым. Также доказано [3], что при плавке хрома его загрязнение, как правило, происходит за счет взаимодействия металла с материалом тигля и газовой атмосферой печи.

В работе [4] сделан подробный анализ способов получения слитков хрома различных размеров, из которого следует, что ни один из способов не лишен каких-либо серьезных недостатков.

В частности, процесс плазменно-дугового переплава (ПДП) успешно опробован для получения слитков тугоплавких металлов (титана, ванадия, ниобия, молибдена) и сплавов на основе никеля и кобальта [5]. Тем не менее, до настоящего времени ПДП слитков хрома не нашел промышленного применения из-за невозможности исключить загрязнение расплава газовыми компонентами плазмы и трудностей изготовления из хрома расходных заготовок.

В последнее время в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины разработан и введен в производство [6] способ плазменно-дугового рафинирования поверхности (ПДРП) металлических заготовок. Конструктивные особенности оборудования для осуществления этого способа позволяют компоновать (из сыпучей шихты, длинномерной обрезки) монолитные расходные заготовки.

При этом был изучен [7] процесс рафинирования хрома от примеси при воздействии на него плазмой. Результаты этих исследований показали, что основная часть примесей эффективно удаляется

© Ю. В. ЛАТАШ, В. Р. БУРНАШЕВ, Г. Ф. ТОРХОВ, А. В. ЛИХОБАБА, 2001

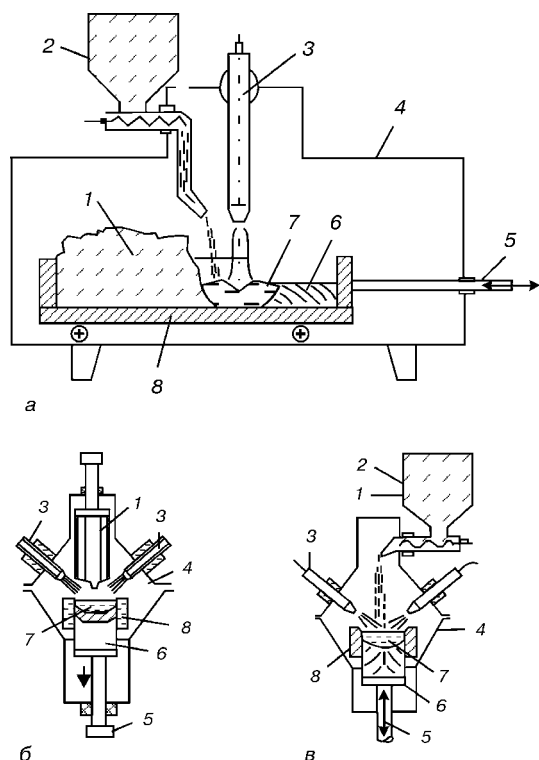


Рис. 1. Схема плазменно-дугового компактирования дисперсных металлических материалов: *а* — на установке ОБ-1957; *б, в* — на установке УПП-3 соответственно с различными способами подачи шихты; 1 — шихта (заготовка); 2 — бункер шнекового питателя; 3 — плазмотрон; 4 — плавильная камера; 5 — шток привода перемещения; 6 — литок; 7 — металлическая ванна; 8 — кристаллизатор

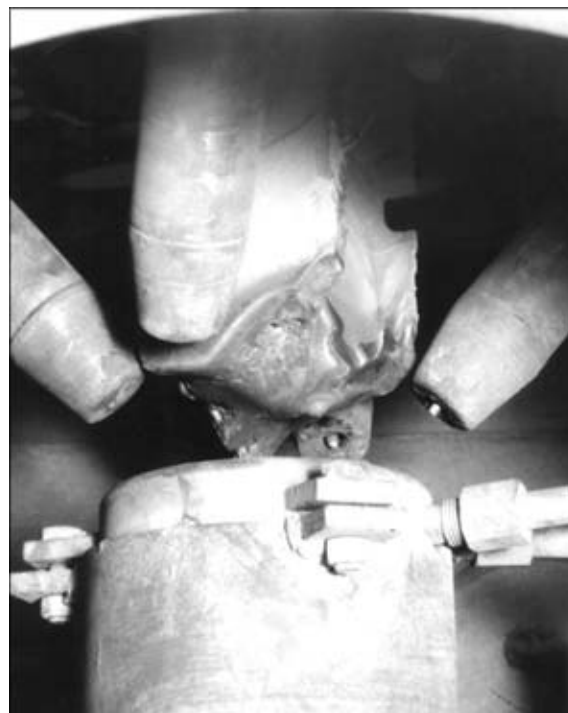


Рис. 3. Рабочий процесс переплава расходоуемой заготовки в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе

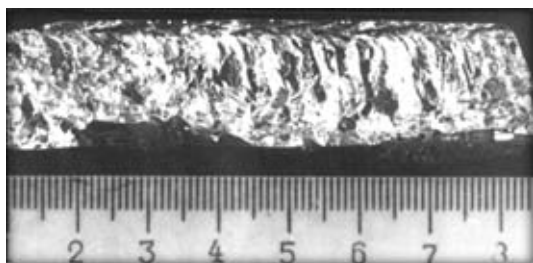


Рис. 2. Внешний вид излома плоской заготовки хрома, выплавленной по схеме, представленной на рис. 1, *а*



Рис. 4. Слиток хрома, полученный методом плазменно-дугового переплава

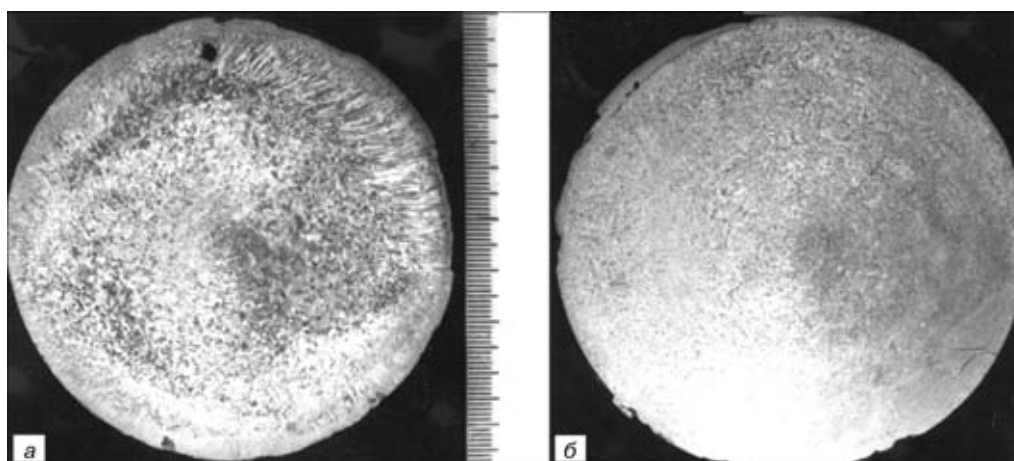


Рис. 5. Макроструктура слитка хрома диаметром 90 мм, выплавленного по схеме, представленной на рис. 1, *б*: *а* — середина слитка; *б* — донная часть слитка



Химический состав хрома

Объект исследования	Содержание, % мас										
	Cr	Al	Si	Ti	Fe	Ni	C	S	[O]	[N]	[H]
Исходный чешуйчатый хром	99,8	Следы		0,03	Следы		0,005	Следы	0,018	0,012	-
Компактированная плоская заготовка	99,73	0,013	0,011	-	0,016	Следы	0,007	»	0,028	0,025	-
Компактированная круглая заготовка	99,73	Следы		-	0,034	»	0,016	»	0,14	0,065	0,001

в начальный период плавки, при этом содержание углерода снижается в 2,5 раза, алюминия в 3–7 раз, железа в 2 раза, кремния на 30 %, что позволяет существенно повысить чистоту хрома. Полученные данные были использованы при разработке технологии компактирования электролитического хрома.

Настоящая работа посвящена изучению возможного зонного компактирования дисперсных частиц (чешуек) электролитического хрома в монолитные заготовки с последующим переплавом их в сквозном медном водоохлаждаемом кристаллизаторе и изготовлением из них электродов для распыления.

Зонное компактирование дисперсных частиц электролитического рафинированного хрома проводили на установке ОБ-1957 ОКБ ИЭС им. Е. О. Патона в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Чешуйки хрома загружали в кристаллизатор, а потом при помощи горизонтально-поступательного перемещения кристаллизатора подавали в зону переплава (рис. 1, а).

Плавку вели на токах дуги 800...850 А при падении напряжения на дуге 50 В, в качестве плазмообразующего и защитного газа использовали аргон (ГОСТ 10157–79). Для наведения жидкой ванны по всей ширине кристаллизатора плазмотрону придавали синусоидальные колебания частотой 0,5 Гц и амплитудой 10...12 мм. Полного проплавления слоя шихты с получением слитка в форме пластины толщиной 18...24 мм достигали при скорости поступательного перемещения кристаллиза-

тора 12,5...13,0 мм/мин. Масса выплавленных монолитных слитков составляла от 4,5 до 7,5 кг в зависимости от длины (длина слитка могла произвольно задаваться в пределах 100...800 мм). При этом производительность переплава единственным плазмотроном составляла 13,3 кг/ч при затратах электроэнергии 3,2 кВт·ч/кг и расходе аргона порядка 0,2 м<sup>3</sup>/кг.

Полученные слитки имели дендритную структуру без каких-либо пор, трещин и других несплошностей (рис. 2). Рентгеноспектральный анализ образцов полученного металла показывает, что использование разработанной технологии компактирования не приводит к какому-либо загрязнению переплавленного металла (таблица), за исключением кислородом и азотом, поступающими в металл из плазмообразующего газа.

При подготовке к плавке (откачка воздуха из камеры печи форвакуумным насосом и двукратная промывка ее аргоном) в плавильном пространстве остается около 0,1 % кислорода и 0,5 % азота [8]. Поэтому для снижения влияния загрязненности газа примесями внедрения на качество получаемых заготовок из хрома необходимо следующее: осуществлять предварительную сушку и дегазацию электролитического рафинированного хрома; дополнительно очищать газ от влаги, кислорода и азота; размещать геттеры в плавильной печи; использовать водородное раскисление [9].

Второй переплав полученных монолитных заготовок проводили в плазменно-дуговой печи УПП-3 в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе диаметром 90 мм (рис. 1, б и рис. 3).

Средняя скорость вытягивания слитка составляла 3,35 мм/мин, объем ванны и мощность печи были постоянными, при этом производительность переплава составила 9 кг/ч при затратах электроэнергии 3,8 кВт·ч/кг и расходе аргона порядка 0,15 м<sup>3</sup>/кг. В результате были выплавлены слитки хрома длиной 340...360 мм (рис. 4), диаметром 90 мм, массой 15 кг.

Для определения качества металла из донной и средней частей одного слитка были вырезаны темплеты (рис. 5). Проведенные металлографические исследования показали, что структура слитка хрома плотная, трещины и несплошности отсутствуют.

Исследование распределения металлических примесей по высоте слитка (рис. 6) показало, что в процессе переплава происходит интенсивное

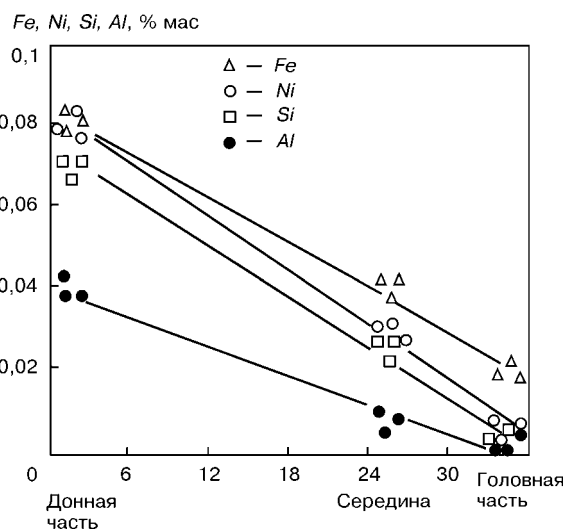


Рис. 6. Изменение содержания металлических примесей по высоте слитка хрома диаметром 90 мм

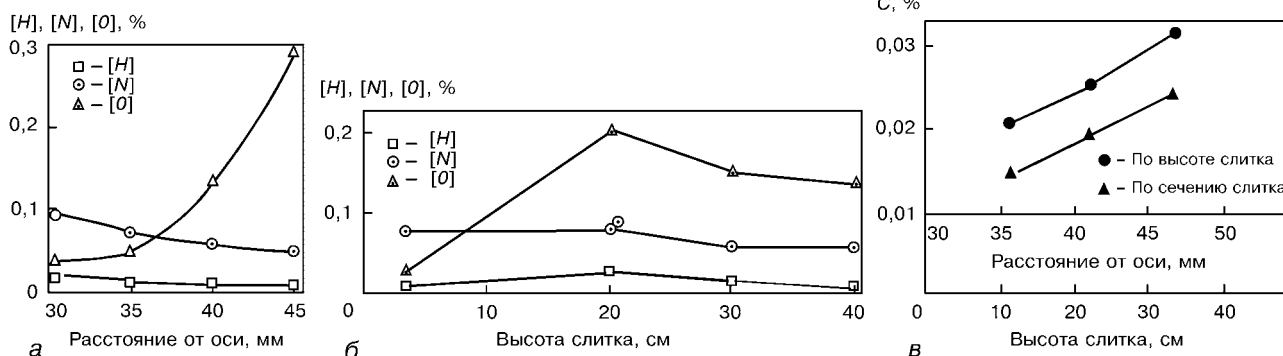


Рис. 7. Распределение газовых примесей в слитке хрома диаметром 90 мм: а — азота, кислорода, водорода по сечению слитка; б — то же по высоте слитка; в — углерода по сечению и высоте слитка

снижение (в 2 – 3 раза) железа, никеля, кремния и алюминия в хrome.

Однако у поверхности средней и головной частей слитка встречаются поры. Для определения природы этих пор и глубины их залегания изучали распределение газовых примесей и углерода в поверхностном слое слитка хрома. Послойный анализ показал, что появление пор связано в основном с повышением содержания кислорода (рис. 7, а) и углерода (рис. 7, б) как по сечению в радиальном направлении, так и по высоте слитка. Это происходит, как считают авторы работы [10], из-за того, что по всей поверхности слитка образуется «рубашка» из столбчатых кристаллов хрома, обогащенных примесями, которая выполняет роль активного геттера, связывающего примеси из газовой фазы. Толщина «рубашки» местами достигает 9...10 мм и для получения качественного слитка она должна удаляться лезвийной обработкой.

После обдирки полученная заготовка (рис. 8) пригодна для распыления на электронно-лучевых и других установках. Для значительного снижения содержания примесей внедрения в поверхностном слое слитков хрома при ПДП, а также для повышения выхода годного необходимо сократить время контакта жидкого металла с плазмообразующим газом, что может быть достигнуто одностадийным переплавом чешуек хрома по схеме, приведенной на рис. 1, в.

Описанная технологическая схема может быть применена для переработки отходов таких металлов, как молибден, ниобий, кобальт, никель в слитки и заготовки различной формы.

**Выводы**

1. Отработана технология получения плоских (800×90×24 мм) и круглых (диаметром 90 мм) заготовок хрома.
2. Установлено, что для получения качественного электрода под распыление необходимо круглый слиток обдирать по всей поверхности на глубину 9...10 мм.
3. Определено, что для уменьшения глубины пораженного порами слоя необходимо выполнять технологические мероприятия, указанные в работе.

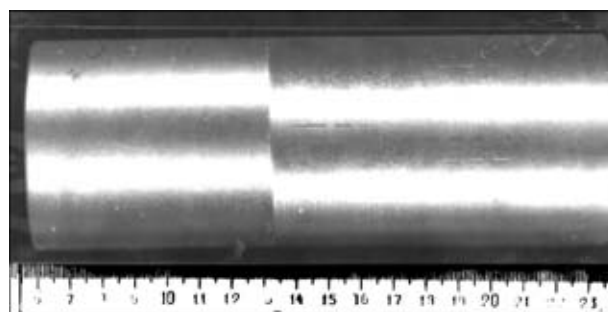


Рис. 8. Слиток хрома после лезвийной обработки

4. Для значительного снижения содержания примесей внедрения в хrome необходимо использовать прямую схему переплава чешуек.

1. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наук. думка, 1975. — 315 с.
2. Успехи в разработке конструкционных сплавов на основе хрома. Возможности и ограничения / А. Н. Ракицкий, В. И. Трефилов // Конструкционные сплавы хрома. — Киев: Наук. думка, 1986. — С. 5 – 32.
3. Салли А., Брендз Э. Хром. — М.: Металлургия, 1971. — 360 с.
4. Ракицкий А. Н. Возможности технологии выплавки пластичных малолегированных сплавов хрома // Конструкционные сплавы хрома / Под ред. В. И. Трефилова. — Киев: Наук. думка, 1986. — С. 82 – 98.
5. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. — Киев: Техніка, 1974. — 344 с.
6. Латаш Ю. В., Торхов Г. Ф. Плазменно-дуговой переплав поверхностного слоя слитков и заготовок — безотходная технология в металлургии // Проблемы сварки и спец. электрометаллургии: Сб. науч. тр. Института электросварки им. Е. О. Патона НАНУ. — Киев: Наук. думка, 1990. — 299 с.
7. Плазмотермохимическое восстановление чистых металлов из их окислов / Л. М. Лобанов, В. П. Логинов, В. Р. Бурнашев и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 1. — С. 48 – 54.
8. Латаш Ю. В., Матях В. Н. Современные способы производства слитков особо высокого качества / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1987. — 336 с.
9. Власенко А. Ю., Забарило О. С., Мельник Г. А. Некоторые особенности плазменно-водородного раскисления хрома // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 4. — С. 59 – 62.
10. Панасюк И. О., Воронин Г. М., Фирстов В. С. Выплавка сплавов хрома в вакууме // Конструкционные сплавы хрома. Металлургия / Под ред. В. И. Трефилова. — Киев: Наук. думка, 1988. — 176 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 13.03.2001



УДК 669.187.58.001.5

## ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОГО ТЕПЛОСТОЙКОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА

С. С. Самоутгин, В. П. Лаврик, Л. К. Лещинский, Н. Х. Соляник

Исследовано влияние плазменной поверхностной обработки на структуру и эксплуатационные свойства экономнолегированного наплавленного металла. Для всех исследованных составов в пределах легирования по углеродному эквиваленту  $C_{\text{э}} = 0,8...2,1$  % зона плазменной закалки имеет высокодисперсную мартенситно-карбидную структуру, повышенную твердость и динамическую трещиностойкость по сравнению с исходным состоянием. При этом как в исходном, так и в упрочненном состоянии с ростом углеродного эквивалента твердость наплавленного металла повышается, а трещиностойкость снижается.

The effect of a plasma surface treatment on the structures and service properties of sparsely-alloyed deposited metal was examined. For all the examined compositions within the ranges of alloying by a carbon equivalent  $C_{\text{equiv}} = 0.8...2.1$  % the zone of plasma hardening has a high-dispersed martensitic-carbide structure, increased hardness and dynamic crack resistance as compared with the initial state. In addition, with increase in a carbon equivalent both in initial and hardened state the hardness of the deposited metal is increased and the crack resistance is decreased.

**Ключевые слова:** наплавленный металл; плазменная обработка; твердость; микроструктура; трещиностойкость

Одним из наиболее перспективных направлений развития современного производства является использование высокоинтенсивных технологий обработки материалов концентрированными потоками энергии — лазерным лучом, электронным лучом, плазменной струей. Из этих методов ряд технико-экономических преимуществ имеет плазменная обработка [1, 2]. Плазменное поверхностное упрочнение инструментальных сталей и сплавов позволяет значительно повысить их эксплуатационные свойства (износостойкость, теплостойкость, трещиностойкость), ресурс работы инструмента и, тем самым, снизить потребность в легированных дефицитных инструментальных материалах [3, 4]. Применительно к крупногабаритному инструменту горячей обработки металла (прокатным валкам, штампам, ножам) плазменное поверхностное упрочнение может быть эффективно использовано в сочетании с восстановительной электродуговой наплавкой [1]. Ранее установлена возможность значительного повышения эксплуатационных свойств теплостойкого Cr–Mo–V-наплавленного металла известных составов (18X6ГМФС, 25X5ФМС и т. п.) при плазменном упрочнении [1, 5]. Острый дефицит, высокая

стоимость и большие расходы легированных наплавочных материалов делают особо актуальным поиск новых экономнолегированных составов наплавленного металла, которые при последующей плазменной обработке приобретают свойства на уровне известных составов. Для решения данной задачи в настоящей работе в качестве базовой принята сталь 18X6ГМФС, получаемая наплавкой проволокой Св-08А или лентой Нп-08кп под керамическим флюсом ЖСН-5. Использование керамического флюса в сочетании с различными проволоками или лентами позволяет в определенной степени изменять химический состав наплавленного металла [6]: 17X6ГМ1ФС (проволока Св-08ГСМТ + флюс ЖСН-5); 20X6ГМФС (Св-12ГС + ЖСН-5); 25X7ГМФС (Нп-18ХГС + ЖСН-5); 35X7ГМФС (Нп-30ХГСА + ЖСН-5). Влияние плазменной обработки на структуру и свойства наплавленного металла указанных составов детально изучено в работе [1].

Регулирование состава Cr–Mo–V-наплавленного металла путем изменения сочетаний «флюс ЖСН-5 — проволока (лента)» ограничено узкой номенклатурой серийно выпускаемых низкоуглеродистых и низколегированных сварочных или наплавочных проволок (лент). Особенно следует отметить, что при этом можно лишь в определенных пределах изменять содержание углерода и незначительно увеличивать содержание хрома, мар-

© С. С. САМОТУГИН, В. П. ЛАВРИК, Л. К. ЛЕЩИНСКИЙ, Н. Х. СОЛЯНИК, 2001



Таблица 1. Химический состав наплавленного металла

Сталь	Содержание, % мас						
	C	Cr	Mn	Si	Ni	V	Mo
12X2МФ	0,12	2,4	0,4	0,3	–	0,2	0,5
15X3ГМФС	0,14	3,2	0,6	0,4	–	0,3	0,6
16X4ГМФС	0,16	4,4	0,6	0,4	–	0,4	0,8
18X6ГМФС	0,18	6,2	0,8	0,5	–	0,4	0,9
25X5ФМС	0,27	5,2	0,7	0,8	–	0,5	1,2
35X7ГМФС	0,34	6,8	1,1	1,1	–	0,4	0,9
20X2М2НФ	0,23	2,2	0,7	0,8	0,7	0,3	2,0

ганца, кремния. Расширить данную возможность позволяет либо разработка новых керамических флюсов, либо, что экономически более эффективно, использование смесей флюсов — плавленного высококремнистого марганцевого АН-348А или АН-60 и керамического ЖСН-5.

В соответствии с вышеизложенным, в настоящей работе исследовано влияние плазменного упрочнения на структуру и свойства Cr–Mo–V сталей, полученных наплавкой лентой сплошного сечения Нп-08 кп под смесями флюсов АН-348А + ЖСН-5 при содержании керамического флюса в смеси 40; 60; 80 и 100 % (соответственно 12X2МФ, 15X3ГМФС, 16X4ГМФС, 18X6ГМФС) [7], а также лентой Нп-25X5ФМС под плавленным флюсом АН-60, лентой Нп-30ХГСА под керамическим флюсом ЖСН-5 (наплавленный металл 35X7ГМФС) и порошковой проволокой ПП-Нп-35В9ХЭФС под флюсом АН-20. В плане оптимизации состава исследована также Cr–Mo–V сталь 20X2М2НФ с пониженным содержанием хрома, повышенным содержанием молибдена и добавкой никеля, полученная наплавкой порошковой проволокой ПП-АН-147 под флюсом АН-20. Химический состав исследованных сталей приведен в табл. 1. Образцы для металлографических исследований (оптический микроскоп «Неофот-21»; просвечивающий электронный микроскоп «Тесла BS-540», угольные реплики), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр «ДРОН-3,0», железное  $K\alpha$ -излучение), испытаний на динамическую трещиностойкость по методике работ [8, 9] вырезались из пластин, наплавленных в шесть слоев каждым составом. Таким образом, в процессе наплавки металл подвергался термоциклическому высокому отпуску.

Исследованиями установлено, что твердость наплавленного металла как в исходном, так и в упрочненном состоянии не имеет строгой зависимости от содержания в нем углерода или отдельных легирующих элементов (хрома, молибдена, ванадия). Количественным критерием, широко используемым для оценки склонности сталей к закалке в процессе сварки [10], а также при поверхностном упрочнении высококонцентрированными источниками нагрева [11], может служить понятие

«углеродный эквивалент». Согласно методике Международного института сварки углеродный эквивалент определяется по формуле

$$C_3 = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V + W}{5} + \frac{Ni + Cu}{15}$$

По данным оптической металлографии в низкоуглеродистых сталях с пониженным содержанием хрома, молибдена, ванадия 12X2МФ и 15X3ГМФС в процессе наплавки и последующего термоциклического отпуска формируется крупнозернистая ферритно-карбидная структура с невысокой твердостью (рис. 1). Карбидная фаза представлена преимущественно крупными пластинами Fe<sub>3</sub>C (псевдоперлит) и единичными округлыми частицами (Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. По данным рентгеноструктурного анализа молибден и ванадий практически полностью растворяются в твердом растворе и не образуют дисперсных тугоплавких карбидов. Благодаря наличию свободного феррита в структуре такого наплавленного металла (порядка 20 % в стали 12X2МФ и 10 % в стали 15X3ГМФС) последний обладает высокой пластичностью. При электронно-микроскопических исследованиях тонкой структуры низкоуглеродистого наплавленного металла установлено, что структурно-свободному ферриту соответствуют гладкие участки реплик (рис. 2, а).

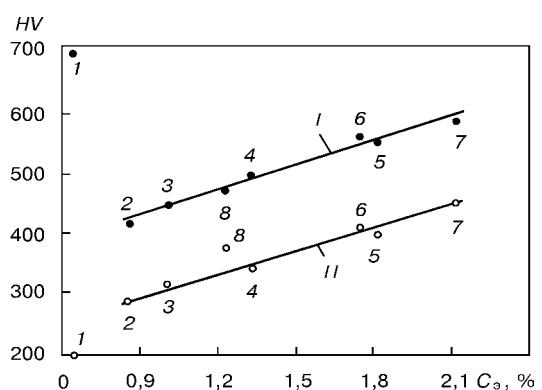


Рис. 1. Зависимость твердости наплавленного металла в исходном (I) и упрочненном (II) состояниях от углеродного эквивалента: 1 – 30ХГСА; 2 – 12X2МФ; 3 – 15X3ГМФС; 4 – 16X4ГМФС; 5 – 18X6ГМФС; 6 – 25X5ФМС; 7 – 35X7ГМФС; 8 – 20X2М2НФ

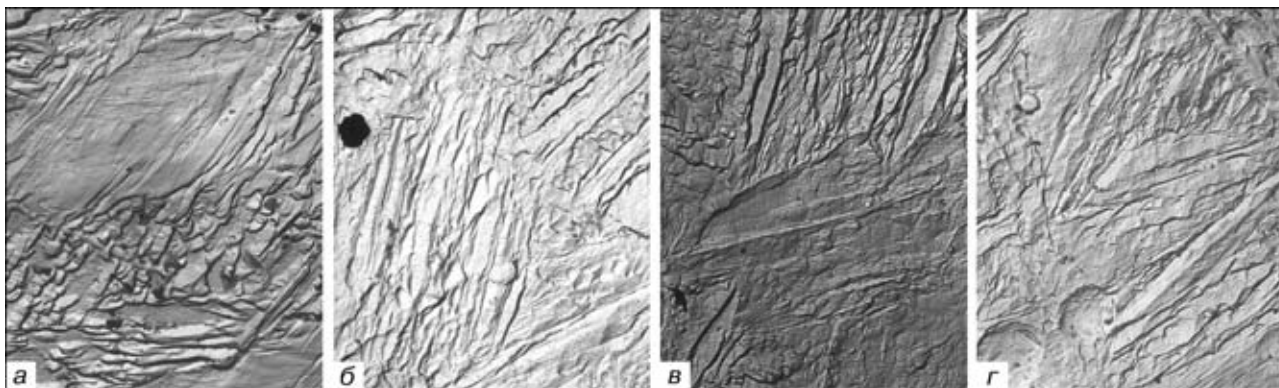


Рис. 2. Тонкая структура наплавленного металла в исходном состоянии ( $\times 3500$ ): а — 15X3ГМФС; б — 18X6ГМФС; в — 35X7ГМФС; г — 20X2М2НФ

С повышением содержания углерода и карбидообразующих элементов в наплавленном металле (16X4ГМФС, 18X6ГМФС) доля структурно-свободного феррита уменьшается до нуля, а дисперсность карбидных частиц увеличивается. Причем в стали 16X4ГМФС и, особенно, 18X6ГМФС карбидная фаза представлена как относительно крупными первичными карбидами  $Me_3C$  и  $Me_{23}C_6$  пластинчатой или глобулярной формы, так и более дисперсными вторичными карбидами  $Me_{23}C_6$ , выделившимися из пересыщенного твердого раствора в результате дисперсионного твердения при термоциклическом отпуске. Уже в стали 18X6ГМФС при большом увеличении четко наблюдается мартенситная основа — высокоотпущенный мартенсит-сорбит (рис. 2, б). Сохраняются отдельные вытянутые кристаллы-рейки, а границы между ними становятся извилистыми и несплошными. Карбиды расположены как в теле, так и на границах мартенситных кристаллов. Следовательно, можно сделать вывод, что нижний предел легирования Cr–Mo–V-наплавленного металла углеродом и карбидообразующими элементами, обеспечивающий протекание дисперсионного твердения в процессе многопроходной наплавки, соответствует составу 16X4ГМФС.

Дальнейшее увеличение содержания углерода, хрома, молибдена и ванадия в наплавленном металле способствует повышению твердости (рис. 1) и снижению пластичности [1]. С увеличением содержания углерода в  $\alpha$ -твердом растворе возрастает его устойчивость к распаду в процессе циклического отпуска, поэтому в конечной структуре наплавленного металла сохраняется мартенситная основа (так называемая «игольчатость» структуры [12]). Карбиды как первичные, так и вторичные выделяются преимущественно по границам действительного аустенитного зерна и мартенситных пакетов, что и является причиной снижения зернограницной прочности, охрупчивания и интеркристаллитного скола при динамическом и статическом разрушении [10]. В наибольшей степени это характерно для наплавленной стали 35X7ГМФС, у которой сохраняются после циклического отпуска крупные рейки мартенсита внутри пакета (рис. 2, в). Причем, наряду с реечным (пакетным) мартенситом наблюда-

ются кристаллы двойникового (пластинчатого) мартенсита. Наплавленная сталь 25X5ФМС также имеет структуру пакетного мартенсита [12], однако дисперсность мартенситных реек и пластичность ее выше. Таким образом, верхний предел легирования Cr–Mo–V-наплавленного металла, обеспечивающий сочетание высокой твердости и теплостойкости с достаточной пластичностью и трещиностойкостью, соответствует составу стали 25X5ФМС.

Наплавленная сталь 20X2М2НФ обладает высокой теплостойкостью [13] благодаря выделению в процессе дисперсионного твердения как карбидов  $Me_{23}C_6$ , так и более тугоплавких  $(Fe, Mo)_6C$ , что обусловлено повышенным содержанием молибдена и пониженным, по сравнению с другими составами, содержанием хрома. Устойчивость  $\alpha$ -твердого раствора к распаду в процессе отпуска способствует сохранению мартенситной основы, которая дополнительно упрочняется дисперсными выделениями вторичных карбидов (рис. 2, г). Частицы первичных и вторичных карбидов имеют округлую форму и располагаются преимущественно между кристаллами мартенсита, который, как и в стали 35X7ГМФС, имеет как пакетную, так и двойникованную морфологию.

Плазменная обработка Cr–Mo–V-наплавленного металла на оптимальных режимах без оплавления поверхностного слоя, рассчитанных по методике работы [14], для всех составов привела к образованию упрочненной зоны и повышению твердости. После упрочнения, как и в исходном состоянии, зависимость  $HV = f(C_э)$  имеет линейный характер для Cr–Mo–V-наплавленного металла в исследованных пределах изменения состава. Незначительное отклонение от этой зависимости для наплавленной стали 20X2М2НФ в исходном состоянии (точка 8 на рис. 1) можно объяснить, по-видимому, образованием при дисперсионном твердении не только карбидов  $Me_{23}C_6$ , но и более твердых карбидов  $Me_6C$ . После плазменного упрочнения, когда происходит практически полное растворение карбидной фазы [1, 3, 5], твердость такого наплавленного металла четко подпадает под линейную зависимость от  $C_э$  для данной системы легирования, т. е. определяется степенью насыщения твердого раствора углеродом и



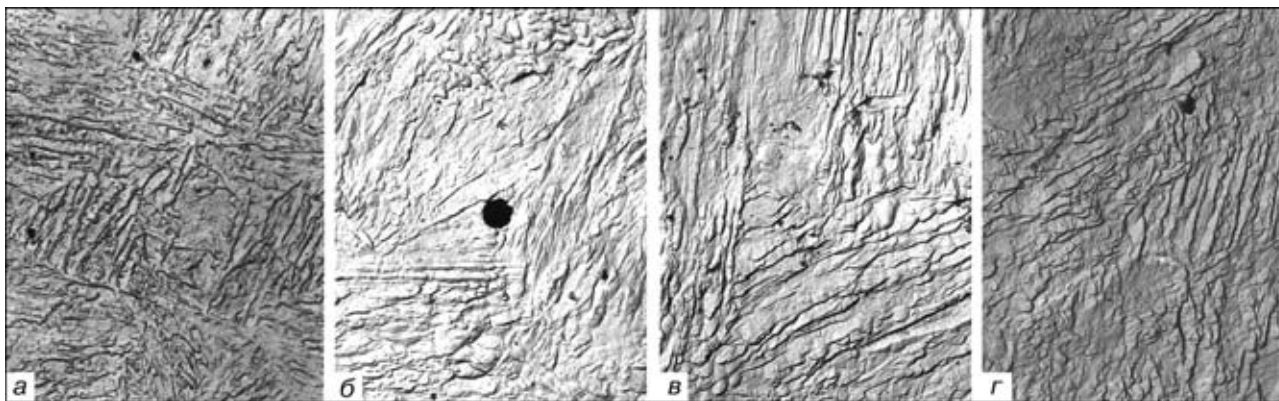


Рис. 3. Тонкая структура наплавленного металла после плазменного упрочнения ( $\times 3500$ ): а — 15X3ГМФС; б — 18X6ГМФС; в — 35X7ГМФС; г — 20X2М2НФ

легирующими элементами. Для сравнения на рис. 1 показана твердость наплавленной стали 30ХГСА в исходном и упрочненном состояниях [1]. Низколегированная сталь мартенситного класса 30ХГСА не содержит сильных карбидообразующих элементов, карбидная фаза представлена в ней только цементитом  $\text{Fe}_3\text{C}$ , сталь имеет низкую твердость в исходном состоянии, а после плазменной обработки твердость ее повышается в значительно большей степени (точка 1 на рис. 1). Это обусловлено насыщением высокодисперсной матрицы прежде всего углеродом. Твердость наплавленной стали 30ХГСА после упрочнения, как и углеродистых сталей [1], подпадает уже под другую зависимость — не от углеродного эквивалента, а от содержания углерода. Тонкая структура наплавленного металла после плазменного упрочнения показана на рис. 3.

Обработка наплавленного металла высококонцентрированной плазменной струей приводит к полной фазовой перекристаллизации и скоростной закалке с образованием высокодисперсной мартенситной структуры. Однако механизмы фазовых и структурных превращений в наплавленном металле исследованных составов имеют определенные различия.

Одной из наиболее важных особенностей поверхностного упрочнения высококонцентрированными источниками нагрева является резкое, на несколько порядков выше по сравнению с обычной термообработкой, увеличение скорости нагрева [1, 2]. Это приводит к измельчению зерна, сдвигу стадии  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в область высоких температур, наследованию дефектов кристаллического строения исходной структуры. При медленном нагреве имеющиеся в исходном металле внутренние напряжения релаксируют вследствие процесса полигонизации. С увеличением скорости нагрева из-за инерционности процессов перераспределения дислокационной структуры полигонизация в полном объеме не успевает произойти и уменьшение внутренних напряжений происходит вследствие рекристаллизации, приводящей к измельчению ферритных зерен. При последующем  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении образуется мелкозернистая аустенитная структура, которая после охлаждения переходит в

высокодисперсный мартенсит, обладающий повышенными механическими характеристиками.

Для составов сталей 12Х2МФ, 15Х3ГМФС и 16Х4ГМФС характерно образование в упрочненной зоне только недвойникованного пакетного мартенсита (рис. 3, а). Реечный пакетный мартенсит является также основной структурной составляющей в упрочненной зоне наплавленных сталей 18Х6ГМФС (рис. 3, б) [5], 25Х5ФМС и 35Х7ГМФС (рис. 3, в), причем размер реек с ростом содержания углерода, хрома, молибдена, ванадия (т. е. с ростом углеродного эквивалента) вначале несколько увеличивается и далее не изменяется. Однако уже в структуре упрочненной наплавленной стали 18Х6ГМФС четко видны отдельные относительно крупные пластины игольчатого двойникованного мартенсита, доля которого составляет порядка 15 %, и с ростом степени легирования увеличивается до 40 % в составе стали 35Х7ГМФС. В структуре упрочненной наплавленной стали 20Х2М2НФ также наблюдается пакетный реечный мартенсит и отдельные двойники (рис. 3, г), причем размер кристаллов значительно меньше, чем у сталей 18Х6ГМФС и 35Х7ГМФС, а также имеется большое количество дисперсных частиц вторичных карбидов.

Образование высокодисперсного мартенсита двойникованной морфологии в низкоуглеродистом  $\text{Cr-Mo-V}$ -наплавленном металле при плазменном упрочнении можно объяснить следующим образом. Морфология формирующегося мартенсита зависит от соотношения в аустените критических касательных напряжений, вызывающих скольжение и двойникование [15, 16]. С понижением температуры сопротивление скольжению быстро растет и, начиная с некоторой температуры, становится больше сопротивления двойникованию. Поэтому при более низких температурах мартенситного превращения  $M_n$  вероятнее формирование пластинчатого мартенсита, а при более высоких — пакетного. При скоростном охлаждении, в отличие от медленного при циклическом отпуске в процессе наплавки, объемы с разной концентрацией углерода будут закаливаться по-разному, а диапазон температур, в которых происходит мартенситное превращение,



Таблица 2. Характеристики динамической трещиностойкости наплавленного металла

Сталь	$KC$ , МДж/м <sup>2</sup>		$K_{ID}$ , МПа $\sqrt{м}$	
	в исходном состоянии	после упрочнения	в исходном состоянии	после упрочнения
12Х2МФ	0,47	0,51	31,3	34,0
15Х3ГМФС	0,46	0,48	29,5	33,2
16Х4ГМФС	0,44	0,47	28,8	33,0
18Х6ГМФС	0,42	0,48	28,2	32,5
25Х5ФМС	0,33	0,38	28,4	30,5
35Х7ГМФС	0,14	0,25	20,3	23,0
20Х2М2НФ	0,42	0,47	28,9	32,8

Примечание. Приведены средние значения для 10 образцов на «точку» исследований. Разброс значений не превышал  $\pm 10\%$ .

существенно расширяется [17]. При 350...420 °С происходит превращение малоуглеродистого аустенита с образованием реечного пакетного мартенсита. С ростом концентрации углерода и легирующих элементов в твердом растворе Cr–Mo–V-наплавленного металла температура  $M_n$  снижается. Наиболее насыщенные углеродом кристаллы аустенита закаляются при температуре порядка 100 °С с образованием пластинчатого двойникового мартенсита. Получение неоднородного (по строению и составу) мартенсита в упрочненной зоне придает наплавленному металлу в некоторой степени свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала с повышенным уровнем механических характеристик. Кроме морфологических особенностей мартенсита, другой важной причиной повышения свойств Cr–Mo–V-наплавленного металла при плазменном упрочнении является дисперсионное твердение в результате самоотпуска при скоростной закалке с выделением субмикроскопических частиц третичных карбидов внутри мартенситных кристаллов [5].

Характер изменения параметров динамической трещиностойкости Cr–Mo–V-наплавленного металла при плазменном упрочнении зависит от его состава. В табл. 2 приведены результаты испытаний образцов по методике работ [8, 9]. Нужно отметить, что наплавка по технологии, описанной в работе

[7], позволяет получить наплавленный металл достаточно высокой степени структурной и механической однородности.

Зависимость ударной вязкости  $KC$  и динамического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{ID}$  от состава Cr–Mo–V-наплавленного металла в исходном и упрочненном состояниях имеет сложный характер. Снижение трещиностойкости наплавленной стали 25Х5ФМС и, особенно, 35Х7ГМФС по сравнению с другими сталями можно объяснить повышением содержания углерода и, как следствие, увеличением доли мартенсита двойникованной морфологии. Это проявляется в реализации наряду с микровязким ямочным механизмом разрушения [1, 5] транскристаллитного скола для стали 25Х5ФМС и интеркристаллитного скола для стали 35Х7ГМФС (рис. 4, в) как преобладающих. В зоне плазменного упрочнения основным микромеханизмом разрушения этих сталей является квазискол (рис. 4, з). Металл с  $C_{\Sigma} = 0,8...1,8\%$  как в исходном, так и в упрочненном состоянии разрушается преимущественно по микровязкому ямочному механизму (рис. 4, а, б). Однако для всех исследованных составов после плазменного упрочнения достигается более высокий уровень трещиностойкости, что обусловлено повышением дисперсности структуры, выделением субмикроскопических частиц карбидов, измельчением блоков и увеличением плотности дислокаций [1, 5]. При этом следует отметить, что в пределах  $C_{\Sigma} = 0,8...1,8\%$  параметры трещиностойкости для исходного и упрочненного состояний, в отличие от твердости (см. рис. 1), менее чувствительны к увеличению содержания углерода и легирующих элементов. На повышение трещиностойкости при плазменном упрочнении положительно влияет и эффект торможения трещины на границе зоны плазменной закалки с исходным металлом [18].

Сопоставляя полученные результаты исследований с ранее установленными зависимостями для случая плазменной обработки инструментальных сталей [3], можно сделать заключение, что плазменная обработка Cr–Mo–V-наплавленного металла приводит к повышению его твердости и трещиностойкости благодаря действию зерно-

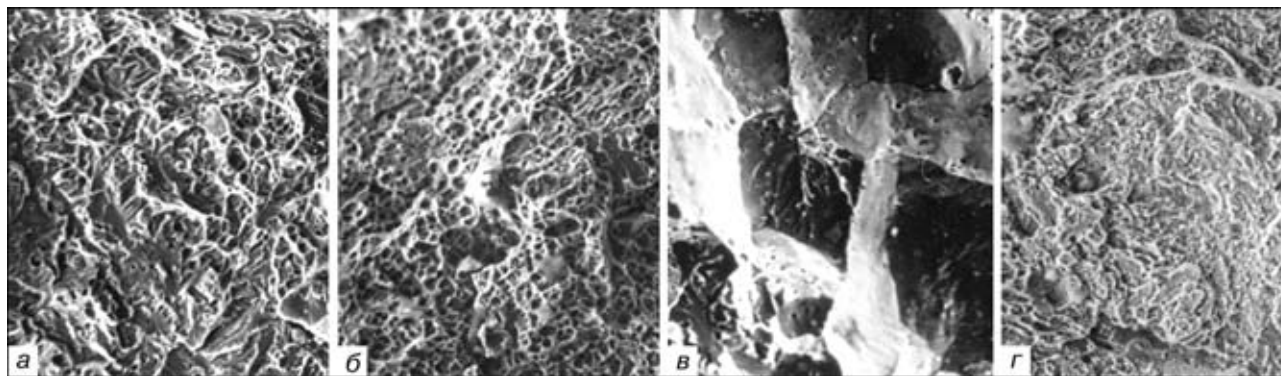


Рис. 4. Характер разрушения наплавленного металла (растровый электронный микроскоп РЭМ-200,  $\times 400$ ): а, б — 16Х4ГМФС; в, з — 35Х7ГМФС; а, б — в исходном состоянии; в, з — после плазменного упрочнения



граничного механизма упрочнения (за счет измельчения мартенситной структуры), твердо-растворного (за счет растворения карбидов цементитного типа и большей части специальных карбидов), дислокационного [5], субструктурного и дисперсионного механизмов (за счет выделения частиц третичных карбидов в мартенсите в результате самоотпуска).

## Выводы

1. Нижний предел легирования Сг–Мо–V-наплавленного металла углеродом и карбидообразующими элементами, обеспечивающий протекание дисперсионного твердения в процессе многопроходной наплавки и высокий уровень свойств, характерен для стали 16Х4ГМФС. Верхний предел легирования, обеспечивающий сочетание высокой твердости и теплостойкости с достаточной пластичностью и трещиностойкостью, соответствует составу 25Х5ФМС.

2. Твердость Сг–Мо–V-наплавленного металла с увеличением углеродного эквивалента линейно возрастает как в исходном, так и в упрочненном состоянии. Трещиностойкость с увеличением  $C_3$  до 1,8 % снижается незначительно. При этом для всех исследованных составов ( $C_3 = 0,8...2,1$  %) трещиностойкость после плазменного упрочнения выше, чем в исходном состоянии, что связано с реализацией микровязкого ямочного механизма разрушения ( $C_3 \leq 1,8$  %) или квазискола ( $C_3 > 1,8$  %) в качестве преобладающих.

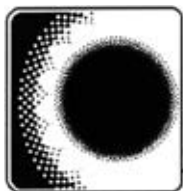
1. *Плазменное* поверхностное упрочнение / Л. К. Лецинский, С. С. Самотугин, И. И. Пирч, В. И. Комар. — Киев: Техніка, 1990. — 109 с.
2. *Петров С. В., Сааков А. Г.* Плазма продуктов сгорания в инженерии поверхности. — Киев: ТОПАС, 2000. — 220 с.
3. *Самотугин С. С.* Плазменная обработка инструментальных материалов // Автоматическая сварка. — 1996. — № 8. — С. 48–51.
4. *Самотугин С. С.* Вязкость разрушения твердых сплавов, упрочненных плазменной обработкой // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 4. — С. 45–51.

5. *Структура* и трещиностойкость наплавленного металла 18Х6ГМФС после плазменного упрочнения / Л. К. Лецинский, С. С. Самотугин, В. М. Горичкий и др. // Автоматическая сварка. — 1996. — № 8. — С. 31–35.
6. *Материалы* и технология наплавки листопркатных валков / Л. К. Лецинский, К. К. Степнов, О. И. Новохацкая, В. Г. Бендик // Современные способы наплавки и их применение. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1982. — С. 29–35.
7. *Лаврик В. П., Лецинский Л. К., Бордюгов В. Н.* Повышение работоспособности деталей металлургического оборудования наплавкой двумя ленточными электродами // Достижения и перспективы развития сварочного производства. — М.: МДНТП, 1988. — С. 79–82.
8. *Методические* указания. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик вязкости разрушения (трещиностойкости) при динамическом нагружении. РД 50-344–87. — М.: Изд-во стандартов, 1987. — 52 с.
9. *Определение* характеристик трещиностойкости углеродистых сталей, упрочненных плазменной струей / С. С. Самотугин, Л. К. Лецинский, И. И. Пирч и др. // Заводская лаборатория. — 1985. — № 7. — С. 69–72.
10. *Гривняк И.* Свариваемость сталей / Пер. со словац. под ред. Э. Л. Макарова. — М.: Машиностроение, 1984. — 216 с.
11. *Коваленко В. С.* Лазерная технология. — Киев: Вища школа, 1989. — 280 с.
12. *Васильев В. Г., Кондратьев Н. А., Довженко В. А.* Структура наплавленного металла типа 25Х5ФМС // Автоматическая сварка. — 1968. — № 10. — С. 56–58.
13. *Домбровский Ф. С., Лецинский Л. К.* Работоспособность наплавленных роликов машин непрерывного литья заготовок. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1995. — 198 с.
14. *Оптимизация* режимов плазменной обработки инструмента / С. С. Самотугин, О. Ю. Нестеров, А. Г. Ярмицкий и др. // Сварочное производство. — 1998. — № 7. — С. 12–15.
15. *Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И.* Превращения в железе и стали. — М.: Наука, 1977. — 236 с.
16. *Новиков И. И.* Теория термической обработки металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 480 с.
17. *Кокора А. Н., Соболев Э. Н.* Физические особенности лазерного упрочнения сплавов // Физико-химические процессы обработки материалов высококонцентрированными потоками энергии. — М.: Наука, 1989. — С. 54–89.
18. *Самотугин С. С.* Особенности торможения разрушения в слоистых композиционных материалах, полученных наплавкой и поверхностной закалкой // Физика и химия обработки материалов. — 1998. — № 1. — С. 64–69.

Приазовский государственный технический университет,

Мариуполь

Поступила 02.04.2001



УДК 669.187.2.001.4

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА С ЖИДКИМИ ЦИРКОНИЕМ И ТИТАНОМ

Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский

Представлены кинетические зависимости поглощения азота из газовой фазы жидкими цирконием и титаном. Изучение реакций взаимодействия проводилось методом плавки во взвешенном состоянии в широком интервале температур и парциальных давлений азота. Показано, что реакции идут до образования нитридов данных металлов, концентрация газа в металле описывается уравнением второго порядка, а лимитирующей стадией процесса является химико-адсорбционное звено.

Kinetic relationships of nitrogen absorption by liquid zirconium and titanium from the gas phase are presented. The interaction reactions were studied by the method of melting in a suspended state within the wide interval of temperatures and partial pressures of nitrogen. It is shown that the reactions are proceeding till the formation of nitrides of the given metals, gas concentration in metal is described by the second-order equation and the limiting stage of the process is a chemical-adsorption link.

**Ключевые слова:** кинетика; растворение; азот; жидкие титан и цирконий

Использование титана и циркония как самостоятельных конструкционных материалов стало возможным лишь благодаря новым достижениям в области металлургии химически активных металлов и сплавов. Особые физико-химические свойства титана и его сплавов позволяют использовать их в авиастроении, ракетной технике, химическом машиностроении, судо- и приборостроении. Цирконий и его сплавы нашли применение в химическом машиностроении и атомной энергетике [1].

Титан и цирконий — химически активные металлы. Их объединяет чрезвычайно большая реакционная способность по отношению к другим элементам, в первую очередь к активным газам, при высокой температуре, особенно в расплавленном состоянии.

Система цирконий–азот является одной из самых интересных и вместе с тем одной из самых малоизученных, особенно в области высоких температур, т. е. температур, превышающих точку плавления, а также в области больших парциальных давлений азота. Это вызвано очень высоким сродством циркония к азоту, что приводит к большим трудностям при исследованиях.

Данных об этой системе в литературе очень мало, но и они носят отрывочный и бессистемный характер [2–4]. Эти работы являются либо сугубо техно-

логическими исследованиями [2], либо посвящены изучению легирования азотом жидкого циркония при дуговом переплаве [3]. Авторы работы [2] проводили сварку чистого циркония в контролируемой атмосфере и определили, что содержание азота в металле шва описывается зависимостью  $[\% \text{ N}] = K(P_{\text{N}_2})^{0,8}$ , где  $K = 71 \text{ \% мас/атм}$ . При этом неизвестна температура процесса, скорость сварки изменялась в пределах 5... 10 см/мин.

Некоторое представление о характере взаимодействия азота с цирконием дает работа [4], где изучена система Fe–Zr–N при малых содержаниях циркония. Авторы работы отмечают, что образования нитрида циркония в жидком металле не происходило, а вычисленный на основании этих исследований параметр взаимодействия первого порядка составил  $e_{\text{N}}^{\text{Zr}} = -0,63$ .

В работе [3] исследовано поглощение азота из газовой фазы жидким цирконием при плазменно-дуговом плавлении. Авторы отмечают, что скорость поглощения азота жидким цирконием растет с повышением парциального давления азота. На поверхности образца сравнительно быстро образуется слой нитридов, который тормозит дальнейшую абсорбцию азота. В результате распределение азота по сечению образца оказывается неравномерным, уменьшаясь от поверхности к центру образца. Содержание азота в центре образца не зависело от парциального давления азота в газовой смеси и стабилизировалось на уровне около 4 % мас.

© Г. М. ГРИГОРЕНКО, Ю. М. ПОМАРИН, В. Ю. ОРЛОВСКИЙ, 2001



Система титан–азот является хорошо изученной при твердофазном насыщении азотом. В области высоких температур, выше точки плавления, имеются весьма отрывочные данные о взаимодействии азота с титаном. Они получены при исследовании различных сплавов, в которых титан являлся легирующей добавкой в весьма малых количествах.

В работе [5] приводятся данные о результатах исследования кинетики насыщения азотом жидкого титана при плазменно-дуговом плавлении, согласно которым скорость реакции взаимодействия азота с жидким титаном увеличивается при повышении парциального давления азота. Особенностью полученных зависимостей является то, что при различных значениях  $P_{N_2}$  кинетические кривые переходят на горизонтальный участок при одной и той же концентрации азота, равной примерно 6 % мас. По результатам исследований [3, 5] А. А. Ерохин высказал предположение, что механизм взаимодействия азота с жидким титаном такой же, как и в случае насыщения азотом жидкого циркония [3].

Данных о растворении азота в жидком чистом титане при индукционном плавлении найти не удалось, что связано, по-видимому, с большими методическими трудностями проведения опытов.

Исследование кинетики растворения азота в жидких цирконии и титане проводили методом плавки металла во взвешенном состоянии по методике, описанной в работах [6–8]. С этой целью использовали образцы, приготовленные из иодидного циркония и иодидного титана.

Продолжительность выдержки образца жидкого металла в контакте с газовой фазой определяется конкретными условиями опыта и зависит от состояния металла, его объема и площади поверхности контакта расплава с газовой фазой, а также от упругости пара исследуемого металла. Метод плавки металлов в электромагнитном поле во взвешенном состоянии обеспечивает высокую скорость взаимодействия газа с жидким металлом, так как используются навески массой 1,0...2,0 г и для взаимодействия с азотом доступна вся поверхность взвешенной капли.

Как было сказано выше, скорость поглощения жидким металлом азота из газовой фазы зависит, в частности, от площади поверхности расплавленного образца, непосредственно контактирующей с газом. Чем больше поверхность образца, тем выше скорость поглощения. Так как скорость поглощения газа пропорциональна площади поверхности, то скорость гетерогенной реакции, возможно, будет зависеть от отношения между площадью поверхности раздела фаз и объемом жидкого металла. При изучении процесса сорбции газа каким-либо жидким металлом или сплавом это явление учитывается основным кинетическим уравнением

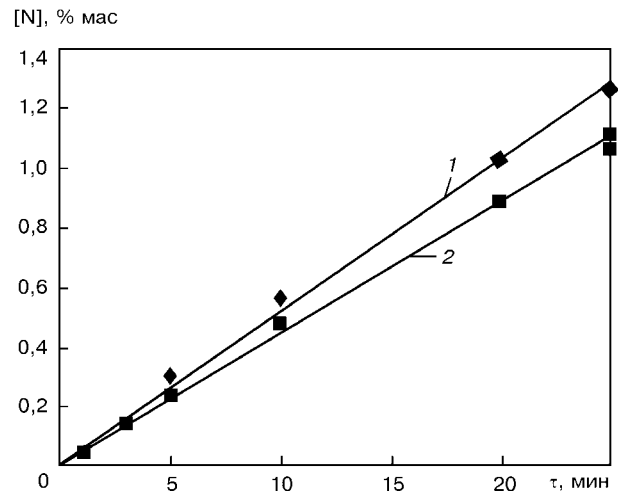


Рис. 1. Кинетические зависимости системы Zr-N: 1 –  $\frac{m}{\rho} = 0,2443309$  (масса образца 1,44 г); 2 –  $\frac{m}{\rho} = 0,321489$  (масса образца 1,9 г)

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -D \frac{S}{V} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация газа в металле;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз;  $V$  – объем жидкого металла.

При изучении взаимодействия азота с различными расплавами удобно сравнивать кинетику его поглощения путем сопоставления графиков зависимости [% N] –  $f(\tau)$ . Однако такое сравнение является правомерным только при постоянном значении  $S$  для разных металлов (рис. 1). Это было учтено в разработанной нами методике, где обязательным условием является постоянное значение  $S$  или постоянное отношение массы образца металла к его удельному весу в жидком состоянии:  $\frac{m_1}{\rho_1} = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{m_1}{\rho_1}$ .

Учитывая значения удельного веса титана и циркония в жидком состоянии [9, 10] и принимая, для удобства, массу образца титана за 1 г, получим, что масса образца циркония равна  $1,44 \pm 0,02$  г.

Содержание азота в металле определяли методом Кьельдаля, а также на газоанализаторе TN-114 фирмы «LECO». Температуру металла конт-

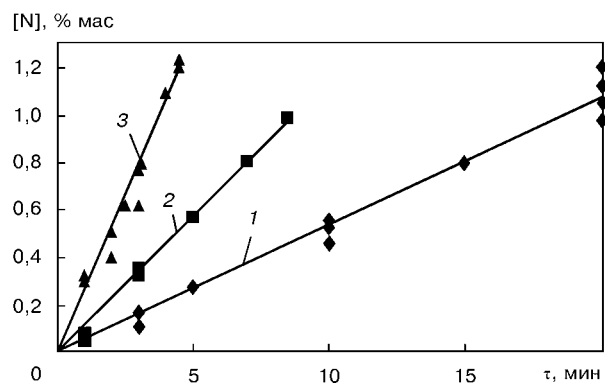


Рис. 2. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии при 2273 К: 1 –  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 –  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 –  $P_{N_2} = 0,56$  кПа

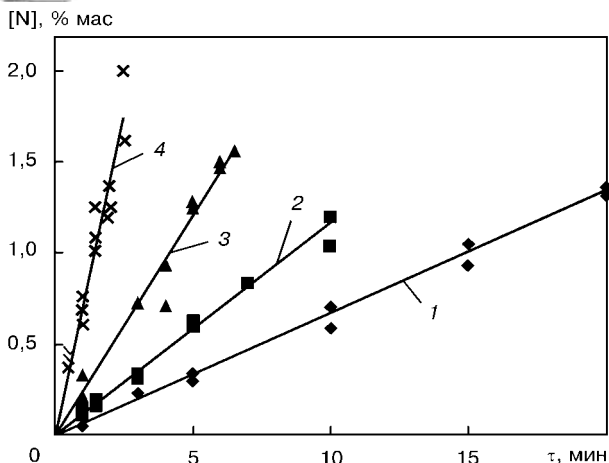


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии при 2373 К: 1 –  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 –  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 –  $P_{N_2} = 0,56$  кПа; 4 –  $P_{N_2} = 1$  кПа

ролировали цветовыми электронными пирометрами ЦЕПИР-010 и «Argdocol».

Изучение кинетических зависимостей растворения азота в жидком цирконии проводили при температуре процесса  $T = 2273... 2573$  К в диапазоне парциальных давлений азота 0,09... 1 кПа (рис. 2 – 4).

Анализ этих рисунков показывает, что при взаимодействии жидкого циркония с азотом равновесных концентраций газа в металле получить не удалось во всем исследованном интервале температур и парциальных давлений, так как реакция шла в одну сторону до образования нитридов, что вызвано очень высоким химическим сродством циркония к азоту. Зависимость  $[\% N] - f(\tau)$  для циркония имеет линейный характер, скорость данной реакции прямо пропорционально зависит от парциального давления азота и в меньшей степени от температуры процесса (рис. 5).

Основной задачей исследования кинетики гетерогенных процессов растворения газов в металлах является определение лимитирующей стадии взаимодействия. Обычно все гетерогенные реакции растворения газа, в частности азота, описываются, по меньшей мере, тремя последовательными стадиями: диффузионным переносом азота в газовом слое к поверхности металла; химической ад-

сорбцией на поверхности металла; диффузионным переносом растворенного азота от поверхности раздела фаз в металл.

Большинство исследователей [11 – 15] сходятся во мнении, что первая стадия протекает достаточно быстро и не является лимитирующей. В связи с этим основное внимание уделяется второй и третьей стадиям процесса. Однако из всей совокупности процессов, протекающих при взаимодействии газов с жидким металлом, наибольший интерес вызывают адсорбционные явления (т.е. вторая стадия), которые включают в себя адсорбцию молекул на поверхности расплава, диссоциацию их на атомы и переход адсорбированных атомов в зону действия атомов растворителя [11, 15]. В настоящее время существуют два взгляда на механизм протекания этой стадии процесса [15]. Согласно первому варианту, с приближением молекулы газа (в нашем случае азота) к поверхности раздела фаз на расстояние, соизмеримое с размером молекулы, происходит ее осаждение на поверхности металла, а затем диссоциация на атомы. Адсорбированный атом вступает во взаимодействие со свободной вакансией на поверхности металла и занимает ее. На следующей стадии газ отводится в глубь металла, освобождая при этом вакансию на поверхности последнего. В этом случае [16, 17]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{S}{V} (k_1 \sqrt{P_{N_2}} - k_2 C_{[N]}); \quad (2)$$

$$\ln \frac{C_{[N]}^{\Pi} - C_{[N]}^0}{C_{[N]}^{\Pi} - C_{[N]}^0} = \frac{S}{V} \frac{k_1}{K_N} \tau, \quad (3)$$

где  $k_1, k_2$  – скорости прямого и обратного процессов соответственно;  $K_N$  – константа Сиверса. Таким образом, концентрация газа в металле описывается уравнением первого порядка [13].

По второму варианту с приближением молекулы азота к поверхности раздела фаз она диссоциирует на атомы, которые адсорбируются на поверхности металла на свободных вакансиях и попадают в зону действия атомов растворителя. Затем атомы азота вступают во взаимодействие с атомами растворителя и переходят в диффузионный слой жидкого металла, освобождая вакансии на поверх-

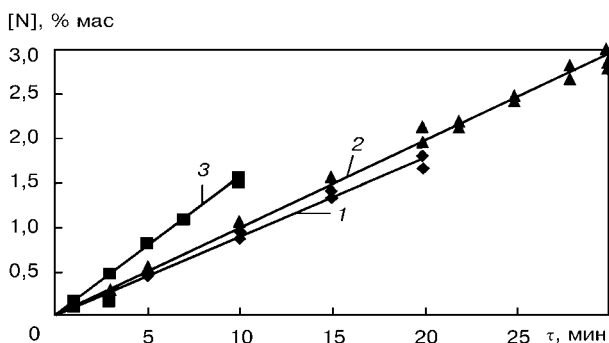


Рис. 4. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии: 1 –  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2473$  К; 2 –  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2573$  К; 3 –  $P_{N_2} = 0,25$  кПа,  $T = 2473$  К

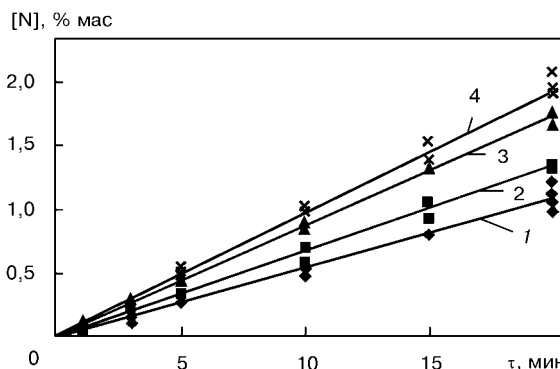


Рис. 5. Влияние температуры на кинетику растворения азота в жидком цирконии при парциальном давлении азота 0,09 кПа: 1 –  $T = 2273$  К; 2 –  $T = 2373$  К; 3 –  $T = 2473$  К; 4 –  $T = 2573$  К

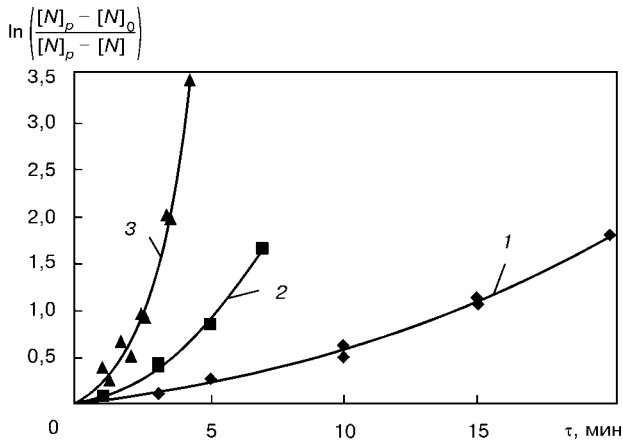


Рис. 6. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка при 2273 К: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 —  $P_{N_2} = 0,56$  кПа

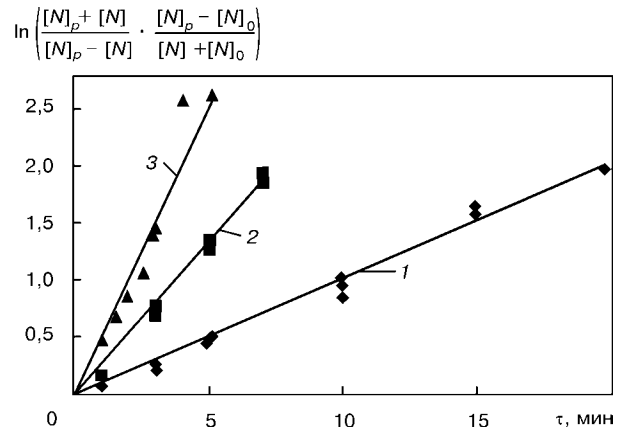


Рис. 9. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка при 2273 К: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 —  $P_{N_2} = 0,56$  кПа

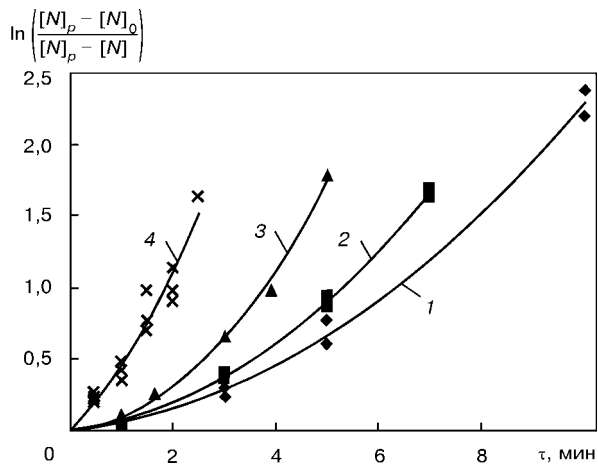


Рис. 7. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка при 2373 К: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 —  $P_{N_2} = 0,56$  кПа; 4 —  $P_{N_2} = 1$  кПа

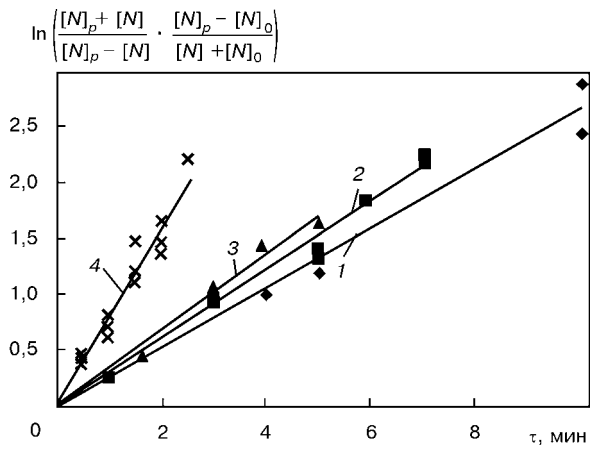


Рис. 10. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка при 2373 К: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 —  $P_{N_2} = 0,56$  кПа; 4 —  $P_{N_2} = 1$  кПа

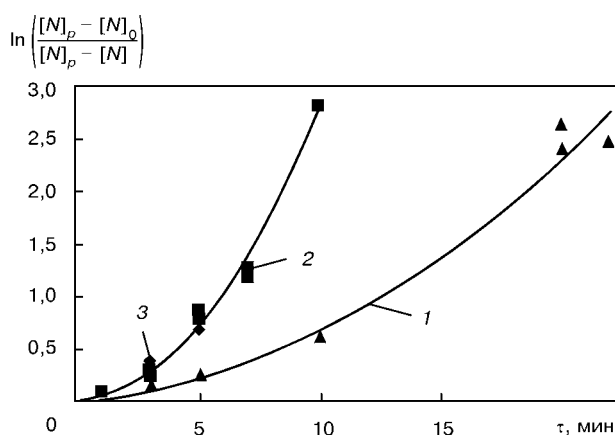


Рис. 8. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2573$  К; 2 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2473$  К; 3 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа,  $T = 2473$  К

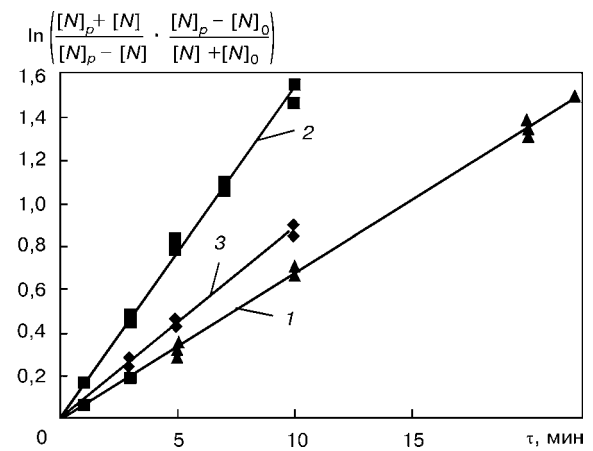


Рис. 11. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2573$  К; 2 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа,  $T = 2473$  К; 3 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа,  $T = 2473$  К

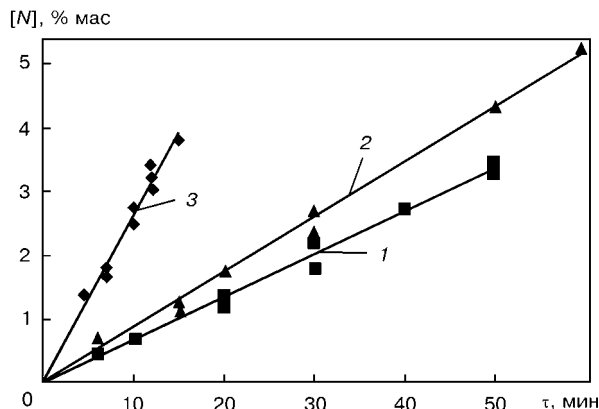


Рис. 12. Кинетические зависимости системы Ti-N: 1 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2373$  К; 2 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2473$  К; 3 –  $P_{N_2} = 25$  кПа,  $T = 2373$  К

ности металла [13, 15]. В этом случае предполагается, что молекула азота диссоциирует при наличии двух свободных вакансий. Математически это записывается следующим образом [17]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{S}{V} (k_1 P_{N_2} - k_2 C_{[N_2]}) \quad (4)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\ln \frac{[N]_p + [N]}{[N]_p - [N]} \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p + [N]_0} = 2 \frac{S}{V} C_{[N]}^{\text{II}} \frac{k_1}{K_N^2} \tau \quad (5)$$

В этом случае концентрация азота в металле описывается уравнением второго порядка, а константа равновесия реакции равна константе Сиверта в квадрате [17].

На рис. 6 – 8 приведены графические решения уравнения (3) для системы цирконий – азот. Как видно, полученные результаты ложатся на кривые второго и дробного порядков, характер кривых остается неизменным с повышением температуры плавки. Все зависимости имеют криволинейный ха-

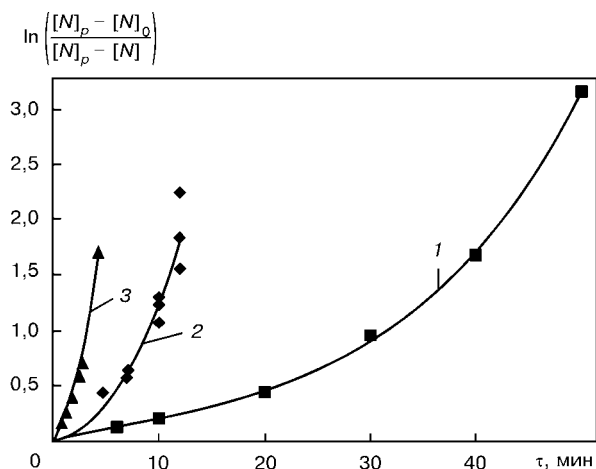


Рис. 13. Зависимости растворения азота в жидком титане от времени по уравнению первого порядка: 1 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2373$  К; 2 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2473$  К; 3 –  $P_{N_2} = 25$  кПа,  $T = 2373$  К

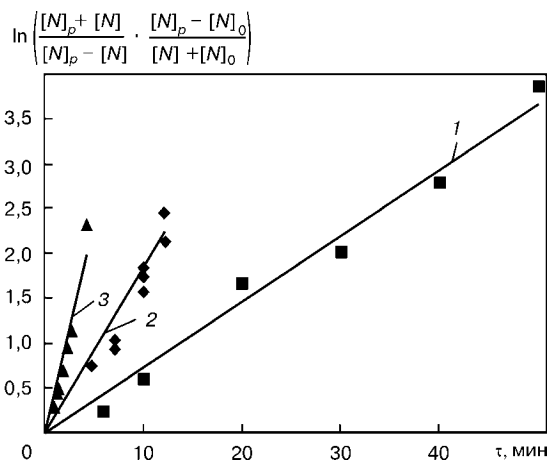


Рис. 14. Зависимости растворения азота в жидком титане от времени по уравнению второго порядка: 1 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2373$  К; 2 –  $P_{N_2} = 6,25$  кПа,  $T = 2473$  К; 3 –  $P_{N_2} = 25$  кПа,  $T = 2373$  К

актер, а из этого следует, что они не могут быть описаны уравнением первого порядка.

На рис. 9 – 11 представлено графическое решение уравнения (5). Видно, что во всем исследованном интервале температур и парциальных давлений азота опытные данные хорошо укладываются на прямые линии и описываются уравнением второго порядка. Из этого следует, что лимитирующей стадией реакции, которая протекает в системе цирконий–азот, является химико-абсорбционное звено на поверхности жидкого металла со стороны газовой фазы. При взаимодействии азота с жидким титаном реакция также идет в одном направлении до образования нитридов титана. Зависимость  $[\% N] - f(\tau)$  носит линейный характер. Скорость реакции увеличивается с повышением парциального давления азота и температуры процесса. Временные зависимости насыщения жидкого титана азотом представлены на рис. 12. Эти зависимости были апробированы при насыщении азотом жидкого титана методом плавки металла лазером [18]. Результаты показали хорошее совпадение полученных кинетических кривых с приведенными на этом рисунке. Воспользовавшись графическим методом определения лимитирующей стадии процесса поглощения азота, по уравнению (3) построили зависимости по экспериментальным значениям абсорбции азота жидким титаном. Эти зависимости интерпретируются кривыми линиями (рис. 13). Кинетические зависимости в логарифмическом виде, рассчитанные по уравнению (5) для чистого титана при различных парциальных давлениях азота, представлены на рис. 14. Эти зависимости можно интерпретировать прямыми линиями. Из представленных графиков видно, что

Металл	$P_{N_2}$ , кПа	$T$ , К	$K_B$ , см/с
Титан	6,25...25	2273	$2,0 \cdot 10^{-5}$
		2373	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	0,09...1	2273	$1,05 \cdot 10^{-5}$
		2373	$1,43 \cdot 10^{-5}$





процесс поглощения азота жидким титаном описывается уравнениями второго порядка относительно концентрации азота в металле, так как выражение логарифма в этом случае прямо пропорционально времени.

На основании полученных зависимостей были определены константы скорости  $K_\beta$  химической реакции на поверхности жидких титана и циркония  $\left( K_\beta = \frac{K_1}{(K_N)^2} \right)$  для различных парциальных давлений и температур (таблица).

## Выводы

1. Скорость реакций взаимодействия азота с жидкими титаном и цирконием увеличивается с повышением парциального давления азота и температуры расплава.

2. Лимитирующей стадией реакций, протекающих в системах жидкий цирконий–азот и жидкий титан–азот, является химико-адсорбционное звено на поверхности жидкого металла со стороны газовой фазы.

3. Процесс поглощения азота жидкими титаном и цирконием описывается уравнениями второго порядка относительно концентрации азота в металле.

1. Гуревич С. М. Справочник по сварке цветных металлов. — Киев: Наук. думка, 1981. — 607 с.
2. Miura M., Ogawa K. Gas absorption in weld metal of zirconium. — Sumitomo Metal Industries Ltd., 1986 — 12 p.
3. Розов А. Ф., Ерохин А. А. Особенности поглощения цирконием азота из дуговой плазмы // Физика и химия обработки материалов. — 1975. — № 3. — С. 48–50.
4. Evans D., Pehlke R. D. // Trans. AIME. — 1964. — V. 230. — P. 1657–1662.

5. Ерохин А. А. Закономерности плазменно-дугового легирования и рафинирования металлов. — М.: Наука, 1984. — 184 с.
6. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю. Абсорбция азота железованадиевыми расплавами и жидким ванадием // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 2. — С. 92–96.
7. Орловский В. Ю., Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Абсорбция азота жидкими сплавами системы Fe–Nb // Там же. — 1997. — № 1. — С. 61–65.
8. Абсорбция азота жидким ниобием / И. И. Статкевич, М. М. Нероденко, Г. М. Григоренко и др. // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 4. — С. 175–178.
9. Density of liguid elements: Handbook of chemistry and physics. 76th edith. 1995–1996 // CRC Press, 1995, Boca Raton, N 4, London, Tokyo. — P. 4–123 — 4–136.
10. Элиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
11. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
12. Григорян В. А., Белянчиков Л. И., Стомахин А. Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1979. — 256 с.
13. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
14. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1987. — 688 с.
15. Pehlke R. D., Elliot J. F. Solubility of nitrogen in liguid iron alloys. II Kinetics // Trans. Met. Soc. AIME. — 1963. — 227, N 4. — P. 844–855.
16. Шлык А. А., Хорошайлов В. Г., Гюлиханов Е. А. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. — М.: Металлургия, 1991. — 160 с.
17. Кинетические особенности растворения азота в высокореакционных металлах / В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — № 1–2 — С. 75–81.
18. Лазерная обработка поверхности титана и его сплавов в атмосфере азота / Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, Б. И. Медовар и др. // Там же. — 1992. — № 2 — С. 102–105.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 22.03.2001



УДК 669.187.2.002.2

## ПРОИЗВОДСТВО В УКРАИНЕ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ЛОМА ПЛАТИНЫ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ (Утилизация и рафинирование лома)

**В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, В. И. Лапшин, И. В. Шейко,  
И. П. Кобяко, В. А. Надемский, В. А. Атраментов, М. П. Зейдлиц,  
Ю. И. Клиничук, Б. П. Черный**

Описан технологический процесс извлечения, подготовки и очистки лома из промышленных отходов платины и сплавов на ее основе на государственном научно-производственном предприятии вакуумной металлургии конструкционных материалов «Рубин» (г. Харьков). Показано, что разработанный процесс обеспечивает минимальные потери драгметаллов при аффинаже лома и получение драгметалла, содержащего не более  $1 \cdot 10^{-3}$  % мас каждой примеси неблагородных металлов. Разработанные технология и оборудование отличаются экологической чистотой процессов и низкими энергозатратами.

Technological process of extraction, preparation and purification of scrap from the industrial waste of platinum and alloys on its base at the state research-production enterprise of the vacuum metallurgy of structural materials «Rubin» (Kharkov city) is described. It is shown that the developed process provides the minimum losses of noble metals in refining of scrap and producing noble metals containing not more than  $1 \cdot 10^{-3}$  mass % of each impurity of ignoble metals. The technologies and equipment are characterized by a good ecology of the processes and low expenses.

**Ключевые слова:** лом металлов; аффинаж; растворимость металла; стекло; базальт; пирометаллургическая очистка; металлическая ванна; изложница; кристаллизатор; слиток; структура металла

Более 100 предприятий промышленного комплекса Украины используют широкую номенклатуру изделий промышленного назначения из металлов и сплавов платиновой группы. Основными потребителями этих изделий являются предприятия строительной индустрии, изготавливающие тепло- и электроизоляционные материалы из минерального сырья (стекла и базальта) [1]. В химической промышленности, производящей азотную кислоту, в больших количествах применяются катализаторы в виде сеток из платиnorodий-палладиевого и платиnorodиевого сплавов, на ряде предприятий — тигли для выращивания монокристаллов. Платиновая посуда используется практически всеми металлургическими заводами, а также предприятиями по производству оптического стекла и огнеупоров [2]. В технологических процессах платиновые изделия, работающие в агрессивных средах при высоких механических нагрузках и температуре, со

временем теряют свои функциональные свойства из-за накопления на поверхности, а в некоторых случаях и в объеме, металлических и неметаллических примесей, которые снижают каталитическую активность, коррозионную стойкость и сопротивление деформации.

Ранее изделия (питатели, катализаторные сетки, тигли, лабораторная посуда и пр.), утратившие свои эксплуатационные свойства, отправлялись как лом драгметаллов в Россию на Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, где производились аффинаж и изготовление из очищенных металлов и сплавов вышеуказанных изделий. После распада единого экономического пространства бывшего СССР и обретения Украиной независимости возникла острая необходимость решать проблему создания отечественного конкурентоспособного производства изделий промышленного назначения из металлов платиновой группы и их сплавов.

В результате выполнения бюджетных и хозяйственных работ Национальным научным центром «Харьковский физико-технический институт», государственным научно-производственным предприятием вакуумной металлургии конструк-

© В. Ф. ЗЕЛЕНСКИЙ, И. М. НЕКЛЮДОВ, В. И. ЛАПШИН, И. В. ШЕЙКО, И. П. КОБЯКО, В. А. НАДЕМСКИЙ, В. А. АТРАМЕНТОВ, М. П. ЗЕЙДЛИЦ, Ю. И. КЛИНИЧУК, Б. П. ЧЕРНЫЙ, 2001



ционных материалов «Рубин» (г. Харьков) корпорации «Укрстройматериалы» и Институтом электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины в период 1994 – 1999 г. был проведен комплекс научно-исследовательских, конструкторских и технологических работ, который позволил впервые в Украине разработать специальные технологические процессы и оборудование и на промышленном уровне создать замкнутый цикл переработки лома металлов платиновой группы и их сплавов и производства изделий промышленного назначения для нужд Украины.

Схема технологического цикла переработки производственных отходов лома платины и ее сплавов, освоенная НПП «Рубин», представлена на рис. 1.

**Очистка вторичного сырья (лома драгметаллов) от стекла и базальта.** Одной из важнейших задач при создании конкурентоспособного производства изделий из платины является проблема очистки поступающего лома от неметаллических и металлических примесей на поверхности и в объеме изделий, которые привели к утрате функциональных свойств последних. Важность решения проблемы аффинажа платины и ее сплавов обуславливается не только необходимостью восстановить физико-химические свойства материала изделий (высокотемпературную коррозионную стойкость, высокую каталитическую активность и т. д.), но и значительным дефицитом и дороговизной этих материалов.

Началом технологического маршрута движения металла, поступившего на переработку, является входной контроль, в результате которого определяется химический состав металла, характер и количество примесей, а также намечаются способы их удаления.

Лом платиновых металлов, который поступает с предприятий, изготавливающих различные изделия из стекла и базальта, состоит из тиглей, фильтрных и струйных питателей, которые отработали свой ресурс либо вышли из строя по каким-либо другим причинам. Этот лом содержит в себе большое количество затвердевшего стекла и базальта в каналах и фильерах питателей. При выборе оптимальной технологии очистки важно знать условия работы и причины выхода из строя указанных изделий, химический состав металла, остатков стекла. Внешний осмотр питателей и стеклоплавильных тиглей позволяет выявить ряд характерных повреждений, возникающих во время их эксплуатации: коробление стенок, прогары вследствие коррозии и эрозии, трещины, иногда достигающие 150 мм. Наряду с внешним осмотром при входном контроле применяются методы металлографического анализа поступающего металла, результаты которого позволяют оценить изменение структуры металла изделий, а также выявить в нем продукты массообмена, образующиеся в процессе эксплуатации изделий.

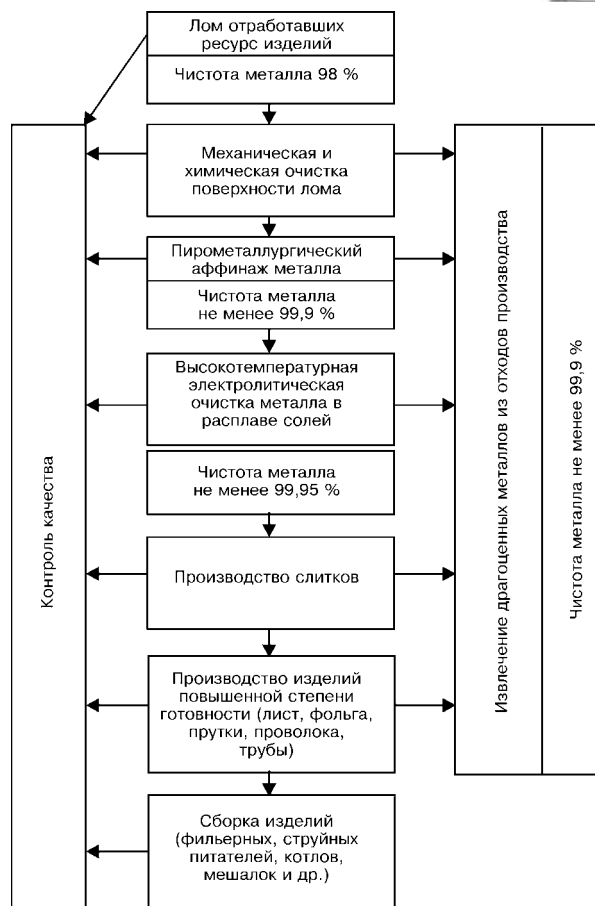


Рис. 1. Схема технологического процесса переработки лома из платины и ее сплавов на предприятии «Рубин»

В состав остатков стекла входят различные окислы (основа —  $\text{SiO}_2$ ), а также различные соединения других элементов. Одни из них попадают вместе с исходными веществами как примеси, другие добавляют в стекло в качестве технологических добавок для придания ему тех или иных свойств. В качестве технологических добавок чаще всего используют соединения церия, неодима, свинца, мышьяка, сурьмы (обесцвечивающие и окисляющие), хлориды натрия, сульфат и нитрат аммония (осветляющие).

Все предприятия, производящие стекловолокно, базальтовые нити, оптическое стекло, работают с плавильными тиглями, изготовленными из благородных металлов и сплавов на их основе. Так, выплавка оптического стекла осуществляется в тиглях из нелегированной платины, в то же время некоторые элементы этих тиглей изготовлены из платиновых сплавов. Лом металлов стеклоплавильных тиглей с остатками застывшего стекла идет на изготовление новой партии изделий. Поэтому нужна эффективная технология очистки лома платины и ее сплавов от остатков стекла.

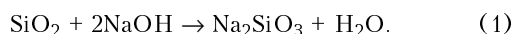
По химическим свойствам стекло — достаточно инертный материал, хорошо устойчивый к химическим воздействиям. Только фтористоводородная кислота и расплавы гидроксидов щелочных металлов могут интенсивно разрушать стекло. Поэтому удаление стекла и базальта осуществляет-



Таблица 1

Металл	Содержание, % мас								
	Pt	Pd	Ir	Rh	Au	Pb	Si	Fe	Al
ПлА-1	99,95	0,004	0,01	0,01	0,001	0,003	0,003	0,01	0,001
ПлРд-10	89,94	0,1	0,01	9,9	0,001	0,007	0,005	0,035	0,001

ся поэтапно. На первом этапе лом металлов проходит механическую и химическую очистку от поверхностных остатков стекла и базальта. Химическая очистка поверхности лома осуществляется в расплаве гидроксида натрия, имеющего сравнительно низкую температуру плавления (примерно 328 °С), не требующую значительных энергозатрат для получения расплава. Очистка происходит в результате взаимодействия диоксида кремния, являющегося основой стекла, с натриевой щелочью по реакции



Образующийся в процессе реакции силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) принадлежит к соединениям, которые растворяются в воде.

Несмотря на то, что платина считается химически нейтральным металлом, при травлении платины и ее сплавов в таких активных реактивах, как расплав щелочи можно ожидать взаимодействия платины с этим реагентом. Количественные данные о химическом взаимодействии платины и ее сплавов с расплавом щелочи в литературе отсутствуют. Приводятся только качественные оценки, при этом отмечается, что химическая стойкость компактных драгметаллов, полученных плавлением, выше, чем губчатых и порошкообразных металлов.

Поэтому были проведены исследования взаимодействия платины ПлА-1 и широко применяемого в промышленности платинородиевого сплава ПлРд-10 с расплавом гидроксида натрия в интервале температур 600...700 °С с выдержкой в течение 10...60 мин. Химический состав платины и платинородиевого сплава приведен в табл. 1.

Удельная растворимость стекла определялась из соотношения

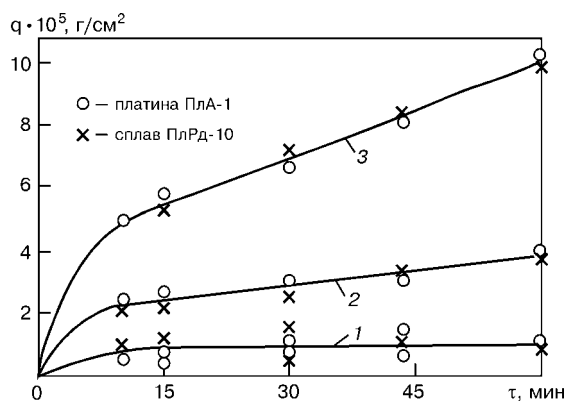


Рис. 2. Зависимость удельной растворимости драгметаллов от времени выдержки в расплаве гидроксида натрия при различной его температуре: 1 – 600 °С; 2 – 650 °С; 3 – 700 °С

$$q = \frac{\Delta m}{S}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца, г;  $S$  – площадь поверхности образца, контактирующей с расплавом щелочи, см<sup>2</sup>.

Результаты исследований показали, что взаимодействие металла с расплавом гидроксида натрия сопровождается незначительным уменьшением массы образца, при этом какого-либо различия в потере массы платины и сплава ПлРд-10 не обнаружено (рис. 2). Исходя из представленных на этом рисунке зависимостей, с точностью до ошибки эксперимента можно утверждать, что растворения платины и платинородиевого сплава в расплаве NaOH при температуре 600 °С в течение одного часа практически не происходит. При температуре 650 °С удельная растворимость при часовой выдержке в расплаве составляет  $4,0 \cdot 10^{-5} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>, а при температуре 700 °С максимальное значение удельной растворимости не превышает  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>.

Кроме того, на образцах была изучена растворимость одного из типов оптического стекла – окулярного в расплаве гидроксида натрия при его температуре 600 и 650 °С. Результаты исследований показали, что растворение стекла данного типа протекает с достаточно высокой скоростью. Так, удельная растворимость стекла при температуре 600 °С составляет  $\sim 0,5$  г/см<sup>2</sup> за 15 мин, а при температуре 650 °С достигает  $\sim 1,3$  г/см<sup>2</sup>.

Исследуя температурные и кинетические зависимости растворения драгметаллов и соответствующего ему процесса разрушения стекла и базальта, установили оптимальные параметры режимов очистки лома драгметаллов. Скорость растворения драгметаллов в диапазоне температур 600...700 °С составляет  $(1,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·мин). При этом скорость разрушения стекла на поверхности лома драгметаллов в  $10^5$  раз превышает скорость растворения драгметалла.

В действительности процесс удаления стекла происходит еще быстрее благодаря его растворению на межфазной границе стекло–металл, что приводит к диспергированию и удалению стекла с поверхности в виде отдельных частиц и фрагментов.

На втором этапе оставшиеся или вновь образовавшиеся на поверхности металла водонерастворимые соединения (например соединения железа) растворяют в горячей хлористоводородной (соляной) кислоте при температуре 98 °С. Исследование взаимодействия платины и ее сплавов показало, что за 10...15 мин в среднем уменьшение



массы образца составляет  $(1...2) \cdot 10^{-4}$  г, что в пересчете на удельную растворимость составляет  $6 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>. Это значительно меньше ошибки эксперимента.

На основании анализа полученных результатов были созданы промышленная технология и оборудование для очистки поверхности лома платиновых изделий от стекла, базальта и включений черных и цветных металлов, которые обеспечивают минимальные потери драгоценных металлов при полном удалении указанных примесей в течение 15...20 мин.

**Пирометаллургический аффинаж платины и ее сплавов.** При существующих жестких условиях конкуренции на рынке предприятий — производителей изделий из драгоценных металлов важнейшими критериями являются стоимость переработки лома и качество металла. Поэтому после механической и химической очистки поверхности ломом дополнительно подвергается более глубокой пирометаллургической очистке, которая впервые в странах СНГ разработана и осуществляется на НПП «Рубин». При этом получение рафинированного металла в форме слитка осуществляется плавлением лома в индукционной печи в атмосфере проточного хлора с последующей заливкой металла в медную охлаждаемую изложницу.

Индукционная плавка, для которой характерно интенсивное перемешивание металлического расплава, позволяет при хлорировании расплава существенно увеличить скорость обновления его поверхности в зоне контакта со струей хлора. При контакте металлического расплава с хлором возможно протекание различных реакций между хлором и примесными компонентами, а также хлором и драгметаллами. При температуре обработки расплава термодинамически наиболее вероятным является образование хлоридов с компонентами расплава, у которых сродство к хлору более высокое, чем у драгметаллов, т. е. с элементами, у которых реакция образования хлоридов сопровождается наибольшей убылью свободной энергии.

Эффективная очистка расплава от примесей черных и цветных металлов обеспечивается путем подачи большого количества хлора на поверхность расплава и направлением струи хлора в сторону, противоположную движению потоков металлического расплава на открытой поверхности ванны. Образующиеся на поверхности расплава хлориды примесных компонентов непрерывно удаляются из зоны реакции системой поглощения и нейтрализации хлоридов и поэтому реакции их образования протекают практически в отсутствие равновесной концентрации хлоридов в зоне реакции.

Дополнительные возможности рафинирования достигаются при использовании газовых смесей хлора с воздухом различного состава. В этом случае очистка платины и ее сплавов с родием от некоторых примесей (медь, никель) происходит вследствие образования и уноса оксидов или оксихлоридов.

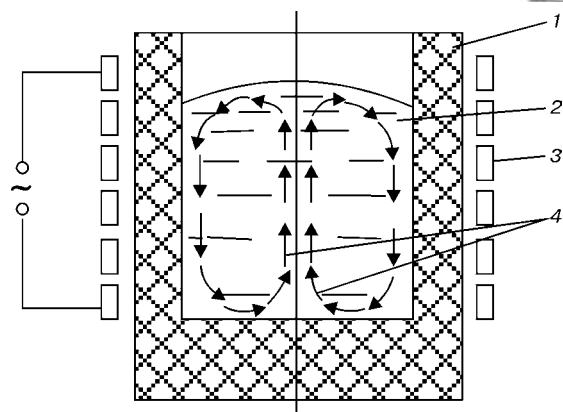


Рис. 3. Схема движения макропотоков металлического расплава в тигле индукционной печи: 1 — тигель; 2 — металлическая ванна; 3 — индуктор; 4 — направление движения макропотоков

Для эффективного удаления примесных компонентов из металлического расплава важно правильно установить скорость подачи хлора и направление его потока относительно направления движения расплавленного металла при его перемешивании в электромагнитном поле индуктора. При однофазном подключении индуктора к источнику питания поток жидкого металла вдоль оси тигля поднимается к поверхности ванны и далее растекается на периферию, т. е. к стенкам тигля (рис. 3) [3]. Поэтому поток хлора должен быть направлен от периферии зеркала ванны к ее центру, что обеспечивает встречное движение реагирующих компонентов (хлора и примесей). Расплавленные драгметаллы также взаимодействуют с хлором, но образуют нестойкие хлориды, которые диссоциируют и тем самым способствуют более полному взаимодействию хлора с примесными компонентами.

На основании результатов экспериментальных плавок были определены оптимальные параметры процесса хлорирования загрязненного лома платины и ее сплавов с родием, содержащих до 2 % примесных благородных металлов: температура металлического расплава при хлорировании  $2050 \pm 25$  °С, расход хлора 100...150 л/ч на 10 кг расплава, время хлорирования 40...60 мин. Это обеспечивает получение металла с суммарным содержанием примесей благородных металлов менее 0,1 % при потере драгметаллов 0,05...0,5 % в зависимости от степени загрязненности исходного металла. Если же исходный металл содержит более 2 % примесей благородных металлов, плавки в атмосфере хлора проводят несколько раз с промежуточным охлаждением расплава до его кристаллизации.

Типичный химический состав металла после одного цикла пирометаллургического аффинажа приведен в табл. 2.

Кроме того, авторами впервые в Украине был разработан и внедрен в производство электроаффинаж в расплаве солей, который позволяет производить более глубокую очистку металла по сравнению с гидрOMETаллургической. Широко применяемые гидрOMETаллургические методы



Таблица 2

Сплав	Содержание, % мас						
	Pt	Pd	Rh	Сумма Pt + Pd + Rh	Fe	Cu	Всего примесей
ПлРд-7							
исходный	91,77	0,070	6,1	97,94	1,10	0,40	2,06
аффинированный	93,00	0,069	6,2	99,268	0,44	0,25	0,732
ПлРд-10							
исходный	90,23	9,35	0,018	99,598	0,05	0,30	0,402
аффинированный	90,54	9,32	0,007	99,917	0,009	0,028	0,083

аффинажа металлов платиновой группы обеспечивают получение металла чистотой 99,99 %. В то же время эти процессы характеризуются многооперационностью, значительной длительностью рабочего цикла, вредностью производства, дороговизной утилизации образующихся отходов и, как следствие, приводят к значительному удорожанию продукции.

Для получения особо чистых платиновых сплавов методом электроосаждения в качестве электролита был выбран расплав-раствор эвтектической смеси хлористых солей калия, натрия, цезия с концентрацией ионов платиновых металлов 4...6 % мас, которые вводили в электролит в виде хлоридов. Хлориды платиновых металлов готовили из предварительно очищенного лома. Для этого гранулированный лом растворяли в «царской водке» и полученный раствор переводили в солянокислый, удаляя при этом фильтрацией неметаллические включения и серебро. Полученные хлоркислоты платиновых металлов нагреванием переводили в порошки хлоридов, которые смешивали с порошком солевого электролита. Обезвоженный и дегазированный концентрат электролита в рассчитанном количестве вводили в расплав-раствор.

Процесс электролиза вели в атмосфере очищенного аргона, давление которого над расплавом поддерживали таким, чтобы предотвратить проникновение в камеру электролиза кислорода и паров воды из атмосферы.

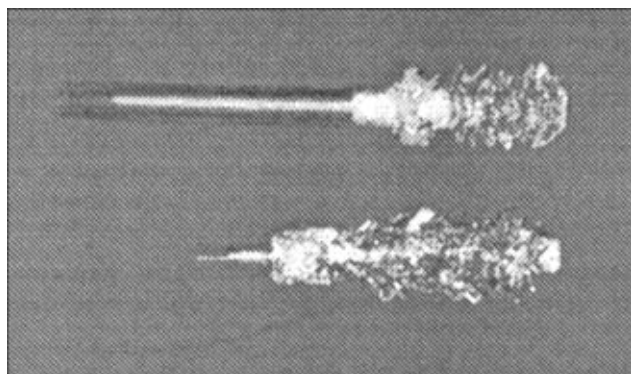


Рис. 4. Катодные осадки аффинированной платины

При разработке промышленной технологии нами были изучены различные факторы, влияющие на стабильность состава и долговечность электролита с использованием экспериментального электролизера, являющегося копией промышленного, но многократно уменьшенного. В литературе отсутствуют данные о взаимодействии хлоридов платиновых металлов с конструкционными материалами электролитической ячейки. Не исследовалось влияние продуктов этого взаимодействия на степень загрязнения аффинированного металла, на стабильность и долговечность электролита.

Как показали результаты выполненных нами исследований, применение в качестве материала для изготовления электролитической ячейки жаропрочной стали 12X18H10T недопустимо, так как в процессе электролиза происходит загрязнение электролита легирующими компонентами этой стали. На основании полученных данных окончательный выбор материала для электролитической ячейки был сделан в пользу графита, пропитанного пироуглеродом.

Разработанная конструкция электролитической камеры обеспечивает унос из электролита хлоридов примесных компонентов и их конденсацию на охлаждаемых элементах электролизера.

Поддерживая в электролизе повышенное давление инертного газа и применяя ступенчатый подъем тока в течение цикла, нам удалось, с одной стороны, существенно подавить образование хлоридов платиновых металлов, а с другой, создать условия, способствующие удалению электроотрицательных примесей из электролита.

В качестве анода применяли переплавленный лом платины и сплавов платины с родием. Использование лома сразу после щелочно-кислотной очистки приводит к быстрому загрязнению электролита и снижению долговечности его работы. Для предотвращения загрязнения катодных осадков в процессе высокотемпературного электролиза катоды изготавливали из платины, имеющей чистоту не менее 99,9 %.

Рафинированный металл осаждается на катоде в виде двумерных дендритов или игольчатых кристаллов (рис. 4). Осажденные при электролизе кристаллы сравнительно легко отделяются от като-



Таблица 3

Платино-родниковый сплав	Содержание благородных металлов, % мас						Содержание примесных металлов, % мас									
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	Ag	Cu	Ni	Zn
Исходный	93,47	0,16	5,9	0,001	0,006	<0,001	0,001	0,08	0,005	0,003	0,0015	0,006	0,02	0,3	0,04	0,002
Аффинированный	94,13	0,035	5,8	0,003	0,001	<0,001	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001	0,001	0,0045	0,001	0,001	0,001

да, что позволяет его многократно использовать в последующей работе.

Разработанные технологии и оборудование для электроаффинажа позволяют получать платиновые сплавы, содержащие не более  $1 \cdot 10^{-3}$  % мас каждой примеси неблагородных металлов (табл. 3).

При электролитическом аффинаже платиновых металлов возникает проблема регенерации электролита, утратившего свои технологические свойства из-за превышения граничной концентрации примесей неблагородных металлов и возвращение его в производственный цикл. Кроме того, в отработанном электролите имеется определенное количество металлов платиновой группы, которые необходимо извлечь.

Для этого разработан двухстадийный технологический процесс: электролиз расплавленных хлоридов с использованием инертного анода с целью максимального извлечения благородных металлов с последующим электроосаждением на первой стадии

и осаждение оставшихся в электролите примесей неблагородных металлов на второй стадии.

Разработанные технологии и оборудование отличаются экологической чистотой процессов и низкими энергозатратами. Созданные на НПП «Рубин» производственные мощности позволяют аффинировать электролизом 8...10 кг платины и ее сплавов в сутки при трехсменной работе.

1. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стеклянного волокна. — М.: Химия, 1974. — 261 с.
2. *Платина, ее сплавы и композиционные материалы* / Е. В. Васильева, Р. М. Волкова, М. И. Захарова и др. — М.: Металлургия, 1980. — 296 с.
3. *Вайнберг А. М.* Индукционные плавильные печи. — М.: Энергия, 1967. — 297 с.

Харьковский физико-технический ин-т  
Корпорация «Укростройматериалы», Киев  
НПП «Рубин», Харьков  
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 26.02.01

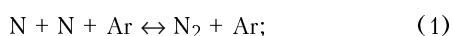


**Письмо в редакцию по поводу замечаний В. И. Лакомского  
к статье А. А. Хохлова «Исследование взаимодействия азота  
с жидкой сталью при плазменной выплавке»,  
опубликованных в журнале  
«Пробл. спец. электрометаллургии». — 2000. — № 1**

**А. А. Хохлов**

Для понимания процессов, происходящих на межфазной границе газ — металл, необходимо было определить состав плазмы на верхней границе пограничного слоя в газе, примыкающего к металлу. В этой связи был определен состав плазмы на участке от катода плазматрона до верхней границы пограничного слоя в газе. Из данных, представленных на рис. 1 работы [1], следует, что с увеличением температуры концентрация молекул азота снижается, а концентрация атомов азота достигает максимума при  $T = 8000$  К. При дальнейшем повышении температуры ( $T > 8000$  К) увеличивается доля ионов азота. Расчеты проведены для давления 1270 ГПа, так как плавки по легированию стали азотом из газовой фазы осуществлялись при этом давлении.

Читая критические замечания, создается впечатление, что В. И. Лакомский не изучил рис. 2 работы [1], на котором справа показан состав плазмообразующего газа (70 % Ar и 30 % N<sub>2</sub>), попадающего в плазменную дугу, где в основном идут реакции: диссоциации молекул азота ( $N_2 \leftrightarrow N + N$ ), ионизации атомов азота ( $N \leftrightarrow N^+ + e$ ) и молекул азота ( $N_2 \leftrightarrow N_2^+ + e$ ). На верхней границе пограничного слоя в газе при температуре 10500 К плазма имеет следующий состав: 70 % Ar; 0,5 % N<sub>2</sub>; 13,1 % N; 8,2 % N<sup>+</sup>; 8,2 % e. Частицы плазмы, проходя охлажденный пограничный газовый слой, примыкающий к металлу, претерпевают коренные изменения. Происходит молизация атомов азота в основном по реакциям:



Состав газа, контактирующего с металлом, в предположении, что идет только реакция (1), сле-  
© А. А. ХОХЛОВ, 2001

дующий: 70 % Ar; 29,95 % N<sub>2</sub>; 0,005 % N, по реакции (2) — 70 % Ar; 29,94 % N<sub>2</sub>; 0,06 % N. Здесь же показана расчетная толщина пограничного слоя в газе — 7 мм, толщина пограничного слоя в металле — 0,01 мм. Температура металла на оси плазменной дуги при силе тока 1000 А принята равной температуре кипения стали (3200 К) при давлении 1270 ГПа, но не 10500 К, как утверждается в работе [2]. При температуре кипения может находиться сталь толщиной в несколько атомных слоев.

Слева на рис. 2 работы [1] указано численное значение коэффициента массопереноса в пограничном газовом слое ( $\beta_T = 0,75$  м/с), примыкающем к металлу. Коэффициент массопереноса в пограничном слое в металле составляет  $\beta_{me} = 6 \cdot 10^{-5}$  м/с.

Переходя к обсуждению полученных результатов, следует отметить, что автор настоящей работы не абсолютизирует численных значений концентраций частиц плазмы на верхней границе пограничного слоя в газе и состав газа, контактирующего с металлом. Тем не менее, из рис. 1, 2 работы [1] следует, что в плазменной дуге даже при относительно небольшой силе тока 1000 А на расстоянии 130 мм от катода плазматрона при температуре 10500 К происходит практически полная диссоциация молекулярного азота на атомы. Очевидно, что дальнейшее увеличение силы тока не может существенно повысить концентрацию атомов азота на верхней границе пограничного слоя в газе и в газовой фазе на границе с металлом. Содержание азота в стали при увеличении силы тока и соответственно диаметра плазменной дуги повышается незначительно. В работе В. И. Лакомского [3] вообще не обнаружено влияния силы тока ни на кинетику процесса, ни на величину порогового значения концентрации азота. Если с металлом взаимодействуют колебательно возбужденные молекулы, то при увеличении силы тока





(или мощности) должен, казалось бы, повыситься уровень нерелаксированной колебательной энергии и, следовательно, содержание азота в стали должно быть высоким. Однако этого не происходит, поэтому можно поставить под сомнение решающую роль колебательно возбужденных молекул при насыщении металла азотом в процессе плазменно-дуговой выплавки.

Другой экспериментальный факт, наблюдаемый при плазменно-дуговой выплавке, заключается в увеличении содержания азота в стали при уменьшении длины плазменной дуги. Это объясняется тем, что с уменьшением длины дуги снижается толщина пограничного газового слоя (за счет увеличения скорости набегающего потока плазмы на металлическую ванну) и к поверхности металла подходит больше короткоживущих атомов азота. Время жизни колебательно возбужденной молекулы очень большое и составляет около 1 с. Если ответственным за содержание азота в стали были бы долгоживущие колебательно возбужденные молекулы азота, то в случае изменения (уменьшения или увеличения) толщины пограничного слоя в газе это обстоятельство никак бы не сказывалось на содержании азота в стали. Однако на практике длина плазменной дуги оказывает влияние на содержание азота в стали, что нашло отражение в технологических инструкциях на выплавку в промышленных плазменных печах.

Из списка рекомендованной В. И. Лакомским литературы следует отметить работу [4], авторы которой считают, что в периферийных областях

анодного пятна наиболее вероятен контакт с возбужденными молекулами, а в центральной части пятна не исключено взаимодействие с частично замороженной плазмой, содержащей атомы азота. В настоящей работе как раз и рассматриваются процессы, происходящие на оси дуги. Кроме того, авторы работы [4] справедливо замечают, что среди исследователей не установилось единого мнения о степени активации частиц, растворяющихся в металле при плазменном нагреве. Автор настоящей работы считает, что возникшая дискуссия может быть разрешена только путем экспериментальных исследований плазменных дуг, т. е. получением прямых, а не косвенных доказательств.

1. Хохлов А. А. Исследование взаимодействия азота с жидкой сталью при плазменной выплавке // Прогрессивные материалы и технологии. — 1999. — № 3. — С. 76–79.
2. Лакомский В. И. Некоторые критические замечания к статье А. А. Хохлова «Исследование взаимодействия азота с жидкой сталью при плазменной выплавке» // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 1. — С. 78–81.
3. Абсорбция азота из плазмы ванны жидкого металла / В. И. Лакомский, Г. М. Григоренко, Г. Ф. Торхов, Б. А. Дворянkin // Физика и химия обработки материалов. — 1974. — № 6. — С. 47–51.
4. Латаш Ю. В., Торхов Г. Ф., Костенко Ю. И. Абсорбция газа жидким металлом по радиусу пятна нагрева дуговой плазмы // Там же. — 1987. — № 3. — С. 61–67.

Центральный научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов, Санкт-Петербург  
Поступила 07.12.2000

## Краткий ответ А. А. Хохлову на его письмо в редакцию журнала «Проблемы специальной электрометаллургии»

**В. И. Лакомский**

Прочитав письмо А. А. Хохлова в редакцию, приходится, к сожалению, констатировать, что господин Хохлов либо не понял, либо не воспринял мои замечания к его статье [1] и поэтому я вынужден снова вкратце повторить их.

Неправильное представление А. А. Хохлова о процессах взаимодействия азота из плазмы с жидким металлом, на мой взгляд, объясняется его пренебрежением положениями плазмохимии гетерогенных реакций, а именно:

недостижимость термодинамического равновесия в любой системе металл — плазма диатомного (или полиатомного) газа;

системы металл — газовая плазма независимо от длительности процесса взаимодействия всегда

находятся в стационарном состоянии, когда действуют два диффузионных потока: один из плазмы в металл, другой навстречу ему из металла в газовую фазу;

энергия газовых частиц из плазмы в металл, которая определяется релаксационными процессами в пограничном газовом слое, намного превышает энергию частиц обратного газового потока;

концентрация газа в металлической ванне определяется кинетикой двух противоположных газовых потоков, которые в свою очередь определяются двумя кинетическими параметрами — площадью пятна на поверхности металла, через которое газ поступает в объем жидкого металла из плазмы, и площадью поверхности, через которую растворившийся и отдавший металлу свою избыточную энергию газ покидает металл [2].



Если бы А. А. Хохлов придерживался этих известных и неоднократно доказанных положений, то он не стал бы связывать поглощение азота жидкой сталью из газовой плазмы с температурой последней в самом плазменном макротокке и определять степень диссоциации и ионизации азота в столбе электрической дуги.

Концентрация азота в жидкой стали зависит от энергии молекул непосредственно у поверхности металла. Эта энергия определяется релаксационными процессами, протекающими в пограничном с металлом газовом слое, и не зависит от предыстории газовых частиц азота — были ли они в ионном или диссоциированном состоянии.

Если поверхность жидкой стали нагрета ниже точки нормального кипения железа, то какой бы ни была высокая энергия азота она будет релаксирована на пути к металлу через пограничный слой в газовой фазе и в соприкосновение с металлом молекулы азота придут с избыточной колебательной энергией, равной 1,55 эВ, как это было показано в работе [3]. В связи с этим искать связь между силой тока электрической дуги и концентрацией азота в стали, как это делает господин Хохлов, бесперспективно.

Надо думать о другом. А. А. Хохлов правильно отмечает, что с ростом силы тока дуги растет и диаметр столба дуги, но не дает этому должного развития. А следовало бы связать рост силы тока дуги с ростом диаметра, и разумеется, площади поверхности опорного пятна дуги на зеркале металла, через которое проникает в металл диффузионный поток азота из плазмы. Если при этом не вырастет пропорционально площадь поверхности металла, через которую азот покидает металлическую ванну, то это приведет к росту установившейся концентрации азота в жидкой стали [2].

Если же поверхность стальной ванны, как понимает А. А. Хохлов, нагрета до точки кипения железа, то никакой сорбции азота жидким металлом при этом не будет, ибо у поверхности металла не будет частиц азота — они будут оттеснены парами металла.

Надо сказать, что при плазменной плавке в системе всегда соблюдается механическое равновесие, т. е. во всех точках системы наблюдается

одинаковое давление, равное атмосферному. В ядре плазменного потока  $P_{пл} = 1$  атм, у поверхности кипящего металла  $P_{Me} = 1$  атм, а  $P_{пл} = 0$ . На некотором расстоянии от металла в пограничном газовом слое  $P_{Me} + P_{пл} = 1$  атм. Как может азот проникать в металл, если его нет у поверхности металла, если он не взаимодействует с металлом?

В заключение своего письма А. А. Хохлов пишет, что «возникшая дискуссия может быть разрешена только путем экспериментальных исследований плазменных дуг...», прекрасно зная, что при нынешнем состоянии экспериментальной техники изучить молекулярный состав азота на границе раздела газ — металл при плазменной плавке весьма и весьма проблематично.

Нет, господин Хохлов, в таких случаях, если нужно, и в науке пользуются феноменологическими методами, когда используются аналогичные, но хорошо изученные явления, разрабатывается рабочая гипотеза (теория) и с ее помощью пытаются объяснить все наблюдаемые в опытах явления. Удачной, принятой теорией считается та, которая объясняет большинство экспериментальных фактов. В нашем случае задача облегчается тем, что подобные явления и в теоретическом, и в практическом плане развиты при решении проблемы возвращения в атмосферу Земли космических летательных аппаратов.

Если в своей практике А. А. Хохлов будет исходить из вышеприведенных положений плазмохимии гетерогенных процессов, то он сможет объяснить все наблюдавшиеся до сих пор и не нашедшие ранее объяснений с позиций формальной термодинамики экспериментальные факты. Публикуя этот ответ, автор надеется, что на этом предмет дискуссии исчерпан.

1. Хохлов А. А. Исследование взаимодействия азота с жидкой сталью при плазменной выплавке // Прогрессивные материалы и технологии. — 1999. — № 3. — С. 76–79.
2. Лакомский В. И. О макрокинетике процесса взаимодействия азота из электродуговой плазмы с расплавленным металлом // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. — № 1. — С. 56–65.
3. Lakomsky V. I. Alloying liquid metal with nitrogen from electric arc plasma. — Cambridge, ISP, 1999. — 223 p.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 16.01.2001



## МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ, ПОСВЯЩЕННЫЙ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА Б. И. МЕДОВАРА

15 – 17 мая 2001 г. в г. Киеве состоялся Международный симпозиум по проблемам электрошлаковой технологии, посвященный памяти академика Б. И. Медовара. Симпозиум был организован Институтом электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины совместно с компаниями «ИНТЕКО» (Австрия) и «Элмет-Рол – группа Медовара» (Украина). Это первый симпозиум после смерти в марте 2000 г. выдающегося ученого Украины в области металлургии и сварки академика НАН Украины, профессора, доктора технических наук Бориса Израилевича Медовара. Имя Б. И. Медовара неразрывно связано с созданием в конце 50-х начале 60-х годов научных основ электрошлаковой металлургии, промышленной технологии и печей электрошлакового переплава и бурным ростом специальной электрометаллургии как отдельной и самостоятельной подотрасли металлургического производства. Поэтому предложение принять участие в указанном симпозиуме нашло широкий отклик среди научной и технической общественности многих стран мира. На симпозиум приехали коллеги, соратники и ученики выдающегося ученого. В работе симпозиума приняли участие около 40 организаций и фирм из США, Канады, Великобритании, Франции, Германии, Италии, Бельгии, Австрии, Ю. Кореи, Китая, Словении, Японии, Пакистана, Ирана, России, Украины – всего около 80 ученых, инженеров и промышленников.

Симпозиум проходил в Президент-отеле «Киевский», где участникам симпозиума были созданы комфортные условия для работы и отдыха. Многих западных ученых связывали с Б. И. Медоваром не только деловые, но и личные дружеские отношения и они приехали почтить память Бориса Израилевича вместе с женами, для которых была предусмотрена культурная программа.

Работа симпозиума была разбита на шесть сессий – по две сессии (утренняя и вечерняя) в день. Симпозиум открыл президент НАН Украины, директор Института электросварки им. Е. О. Патона академик Б. Е. Патон. В своем вступительном слове он приветствовал делегатов симпозиума и кратко остановился на истории создания электрошлакового переплава, его задачах и перспективах, отметил роль Б. И. Медовара в становлении и развитии этой технологии не только на территории бывшего СССР, но и во всем мире, охарактеризовал Б. И. Медовара как выдающегося ученого, организатора и своего личного друга.



Открытие Международного симпозиума, посвященного памяти академика Б. И. Медовара

Первая сессия проходила под председательством д-ра Г. К. Бата (США) и Л. Б. Медовара (Украина), заменившего проф. А. Митчелла (Канада).

Д-р Бат, всемирно известный как эксперт в области специальной электрометаллургии и человек, который еще в 1967 г. организовал и провел первый международный симпозиум по ЭШП, а затем под эгидой американского вакуумного общества проводил международные симпозиумы по ЭШП и специальной электрометаллургии вплоть до 1992 г. (всего было 12 таких международных симпозиумов), рассказал интереснейшие факты, характерные для времен холодной войны. Оказывается, что в середине 60-х годов американские ученые и специалисты почувствовали серьезное отставание США от СССР в области ЭШП. Чтобы открыть двери американской промышленности для ЭШП, группа специалистов при поддержке Госдепартамента США организовала вышеупомянутый симпозиум по ЭШП в столице американской металлургии Питтсбурге и персонально пригласила на него американского изобретателя Р. Гопкинса – создателя предшествовавшего ЭШП так называемого «Кэллог-процесса» и Б. И. Медовара, которого в те годы иногда называли «Советским Кэллогом». Именно после этого симпозиума началось победное завоевание американского континента советским изобретением. Именно тогда американский научно-производственный металлургический журнал «Iron Age», т. е. железный век, украсил свою обложку фотографией знаменитых печей Р-951 и афористичным высказыванием «ESR from USSR», т. е. ЭШП из СССР.

Открылась сессия докладом одного из учеников Б. И. Медовара – д-ра техн. наук В. Я. Саенко



(Украина) «Медовар Борис Израилевич — человек, ученый и гражданин», в котором отражены основные этапы жизни и деятельности учителя и дан достаточно подробный анализ его научных и технических достижений.

Деятельности одной из самых крупных компаний — производителей печей ЭШП — фирме «Консарк» был посвящен доклад Р. Робертса (США), в котором отмечалось, что толчком к производству печей ЭШП на переменном токе в США были именно работы Б. И. Медовара с сотрудниками. В докладе проанализированы основные достижения компании в проектировании и изготовлении печей ЭШП: коаксиальный токоподвод; система управления, позволяющая работать при низких токах; печи с высоким (до 0,8) коэффициентом заполнения кристаллизатора и др.

Новейшим разработкам в области технологии и оборудования для электрошлакового переплава посвящен доклад компании «АЛД Вакуум Технолоджис АГ» бывшей «Лейбольд Геркус», сделанный А. Чаудри (г. Ганау, Германия). Суть этих разработок в использовании камерных печей для ЭШП в защитной атмосфере и в вакууме для плавки специальных сталей и сплавов и создании специальной системы управления при отсутствии визуального контроля за процессом.

С новыми разработками австрийской компании «ИНТЕКО» в области электрошлаковой технологии ознакомил слушателей Х. Хольцгрубер в докладе «Развитие электрошлакового переплава на фирме «ИНТЕКО»». Речь шла об электрошлаковой выплавке длинных (более 6 м) слитков; о производстве крупнотоннажных заготовок ЭШП под давлением (до 42 атм); новой компьютеризированной системе управления процессом ЭШП, позволяющей автоматизировать этот процесс; разработке системы ступенчатой вытяжки слитка из кристаллизатора, позволяющей улучшить качество поверхности слитков из материалов, чувствительных к поверхностным дефектам; применении электрошлакового процесса для длительной выдержки высококачественного жидкого металла, его донного слива и распыления; конструкции электрошлаковой печи со сменой электродов по ходу плавки; скоростном ЭШП, позволяющем существенно увеличить производительность переплава, а также о совместной с компанией «Элмет-Рол — группа Медовара» разработке технологии ЭШП в токоподводящем кристаллизаторе.

Последним на первой сессии был доклад компании «Элмет-Рол — группа Медовара» «Новые электрошлаковые технологии», с которым выступил А. В. Чернец (Украина). В докладе проанализированы проблемы, которые невозможно решить стандартными методами специальной электрометаллургии, и даны рекомендации по их преодолению с помощью новых электрошлаковых технологий, например, прямым электрошлаковым рафинированием жидкого металла без расплавления расходуемых электродов.

Вторая сессия, проходившая под председательством Р. Робертса и Л. Б. Медовара, открылась выступлением Г. К. Бата. Его доклад был посвящен перспективам развития в США новых металлургических процессов, базирующихся на электрошлаковых технологиях. По мнению Г. К. Бата наиболее перспективными направлениями являются: электрошлаковое литье и наплавка; электрошлаковая утилизация высоколегированных отходов; сочетание электрошлакового переплава для получения высокочистого жидкого металла без контакта с огнеупорами с последующим распылением, например, для производства авиационных материалов.

Доклад корпорации «Дженерал электрик, Центр развития и исследований» (США) в связи с отсутствием автора д-ра В. Т. Картера был зачитан по его поручению д-ром С. Баллантайном (США) из компании «Олвак Аллегени Теледайн Технолоджи». Речь в докладе шла именно о вышеупомянутой интереснейшей разработке «Дженерал Электрик», «Олвак Аллегени» и «АЛД Вакуум Технолоджис АГ», т. е. о донной разливке жидкого металла из печи ЭШП и дальнейшем его распылении для последующего прессования (однопроходного) дисков газовых турбин.

Тенденциям развития электрошлакового переплава был посвящен доклад д-ра В. Хольцгрубера (Австрия). По его мнению в ближайшее время получат развитие ЭШП в защитных газах, процесс скоростного ЭШП, электрошлаковая непрерывная разливка металла и электрошлаковые процессы без применения расходуемых электродов.

Вопросы разработки технологий производства высококачественных слитков из высокорреакционных металлов (хром, титан, ванадий и др.) и сплавов на их основе методом электрошлакового переплава под «активными» кальцийсодержащими шлаковыми системами были затронуты в докладе канд. техн. наук А. Д. Рябцева (Украина).

Некоторые теплофизические особенности электрошлаковой наплавки валков были освещены в совместном докладе Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины и компании «Элмет-Рол — группа Медовара», с которым выступила И. В. Корниец.

Первый день симпозиума завершился прогулкой его участников на теплоходе по Днепру, на которой в неформальной обстановке продолжилось обсуждение вопросов, представляющих взаимный интерес.

Третья сессия под председательством д-ра А. Чаудри и д-ра техн. наук А. К. Цыкуленко (Украина) открылась докладом лаборатории передовых материалов Университета Британской Колумбии (Канада). Вместо А. Митчелла, который не смог приехать на симпозиум, его доклад «Электрошлаковая технология для сплавов авиакосмической промышленности» зачитал Р. Робертс (США). В докладе уделено внимание специфическим дефектам в виде пятнистой ликвации, возникающим в сплавах для авиакосмической



техники и высказывается мнение о целесообразности использования при производстве указанных сплавов тройного передела ВИП-ЭШП-ВДП. Рассмотрены перспективы использования ЭШП при производстве титана и сделано заключение о необходимости продолжения исследовательских работ в этом направлении.

Доклад Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины «Применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и отливки металлов» сделал канд. техн. наук. Ф. К. Биктагиров. Интереснейший доклад вызвал адекватную реакцию западных экспертов. Ибо сконцентрированные в нем результаты многолетней работы в данной области одного из наиболее талантливых учеников Б. И. Медовара — проф. Ю. В. Латаша (безвременно ушедшего незадолго до открытия симпозиума) хорошо известны специалистам СНГ, но практически неизвестны на Западе. А сегодня, когда ЭШП находит все новые применения для утилизации высоколегированных отходов, понятен глубокий интерес металлургов к ЭШП с нерасходуемыми электродами

Электрошлаковому скоростному переплаву (процесс «рапид римелтинг») слитков длиной 145 мм в защитной атмосфере был посвящен доклад Д. Алгизи (Италия). В нем нашел отражение опыт компании «Вальбруна» по производству слитков квадратного сечения из нержавеющей и быстрорежущих сталей, а также сплавов на никелевой основе в печи конструкции компании «ИНТЕКО». Представляют интерес конструкция кристаллизатора переменного сечения с круглой шлаковней большого сечения и формирующей частью малого квадратного сечения, а также вакуумное устройство для слива отработанного шлака.

Возможности и эффективность защиты аргоном в процессе электрошлакового переплава аустенитных сталей и сплавов рассмотрены в докладе д-ра С. Баллантайна (США). Здесь было отмечено, что процесс ЭШП в среде аргона характеризуется большей нестабильностью, чем на воздухе. Поэтому необходим тщательный контроль заглубления электрода в шлак для предотвращения возникновения дуги на шлаковую ванну.

История развития и успеха технологии ЭШП в металлургии США проанализирована в докладе Г. К. Бата. Особо отмечена роль Института электросварки им. Е. О. Патона и лично акад. Б. И. Медовара в успешном продвижении этой технологии в США.

Закончилась третья сессия докладом д-ра Ф. Г. Ходжа (США) «Историческое развитие и современное состояние ЭШП в «Хейнес Интернешнл»». Докладчик напомнил, что именно его компания установила в свое время факт большей горячей пластичности суперсплавов электрошлакового переплава по сравнению со сплавами вакуумно-дугового переплава. Большое внимание в докладе было уделено получению полых слитков из су-

персплавов электрошлаковым способом, лицензия на технологию производства которых была приобретена компанией у Института электросварки им. Е. О. Патона. Отмечено, что сотрудничество в этой области продолжается и приведены результаты испытаний и экструзии электрошлаковых полых заготовок из сплава G-50, изготовленных компанией «Элмет-Рол — группа Медовара».

Четвертая сессия проходила под председательством В. Хольцгрубера и Л. Б. Медовара, заменившего акад. М. И. Гасика (Украина). Первым был представлен доклад компании «Имфи Юджин Пресижи, Группа Юзинор». О применении полых слитков ЭШП из аустенитно-мартенситной стали типа 17-4 для раскатных колец рассказал С. Витцке (Франция).

Производству валков ЭШП на «Шеффилд Форджмастерс Ролс Лтд» посвящен доклад, представленный А. Ф. Робертсоном (Великобритания). Освещены вопросы изготовления валков холодной прокатки из слитков ЭШП.

Доклад Новокраматорского машиностроительного завода «Технология электрошлакового переплава на НКМЗ: вчера, сегодня и завтра» был представлен А. С. Волковым (Украина). Было отмечено, что НКМЗ, традиционно ориентированный на производство опорных валков и валков холодной прокатки методами электрошлаковой технологии, в настоящее время освоил по лицензии компании «Элмет-Рол — группа Медовара» производство валков горячей прокатки способом ЭШП ЖМ и уже начал поставлять свою продукцию на станы горячей прокатки.

Второй день симпозиума завершился экскурсией в Государственный музей народной архитектуры и быта Украины «Пирогово».

Пятая сессия проходила под председательством д-ра С. Баллантайна и чл.-кор. НАН Украины Г. М. Григоренко (Украина). Сессию совместным докладом Пекинского университета науки и технологии и Центрального исследовательского института черной металлургии «Последние достижения в области электрошлаковой металлургии в Китае» открыл Фу Джи (КНР). Он уделил основное внимание производству крупнотоннажных слитков ЭШП, а также реализованному в Китае процессу индукционно-электрошлаковой плавки, который в сочетании с центробежным литьем позволяет получать отливки относительно простой конфигурации в виде колец, втулок и т. п. Интереснейшие данные были представлены также о новейшем электрошлаковом агрегате для внепечной обработки с комбинированным использованием нерасходуемых электродов, работающих на постоянном и переменном токе, и комбинированном применении дугового и электрошлакового процессов в одном агрегате.

К сожалению, не был представлен доклад Дж. Сюнена («Сюнен Технолоджиз», Франция), посвященный электрошлаковой плавке как промышленному процессу утилизации, который посе-



щал г. Киев еще в 1970 г. и участвовал в работе международного симпозиума по ЭШП, организованного ИЭС им. Е. О. Патона. В нем приведены данные о работе пилотной промышленной электрошлаковой установки по переработке доменных шлаков в минеральную вату. Оказывается, что электрошлаковый процесс в этом случае в 2–3 раза менее энергоемкий, чем электродуговой и плазменно-дуговой процессы при производительности электрошлаковой печи 6...8 т в час. Полная стоимость продукта вместе с амортизационными отчислениями составляет менее \$ 120 за тонну.

Доклад Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины «Комбинация процессов ЭШП и литья по газифицированным моделям для производства высококачественных никельсодержащих заготовок» представил В. М. Соколов. Приведенные в докладе данные свидетельствуют о дальнейшем проникновении электрошлакового процесса в литейное производство, в том числе и в литье под давлением.

Современное состояние и перспективы развития дугошлакового переплава проанализированы в докладе Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, который представил д-р техн. наук Ю. М. Помарин. Авторы считают, что наиболее перспективен этот процесс для азотсодержащих сталей и сплавов.

Завершил пятую сессию доклад «Достижения и возможности электрошлакового переплава на заводе «Днепроспецсталь»», представленный В. Г. Кнохным (Украина). После периода глубокого спада производства электрошлакового металла, обусловленного известными кризисными явлениями, этот флагман отечественной качественной металлургии снова начинает набирать темпы производства металла ЭШП, уделяя основное внимание снижению энергоемкости процесса и удешевлению продукции.

Шестая сессия, проходившая под председательством проф. Фу Джи и д-ра техн. наук В. Я. Саенко открылась докладом «Применение процесса ЭШП для выплавки суперсплавов, содержащих РЗМ», который представил Т. Танигучи («Хитачи Металлз», Япония). На основе экспериментальных данных показано, что электрошлаковый процесс может успешно использоваться при производстве сталей и сплавов, содержащих активные элементы, даже такие как РЗМ (в частности лантан), не допуская угара этих элементов. Для этого в применяемом для переплава шлаке не должно быть нестойких оксидов и должен быть введен фторид лантана. При соответствующем содержании этого компонента в шлаке можно обеспечить даже легирование металла лантаном из шлака.

Проф. С. Пройдак (Украина) представил совместный доклад Национальной металлургической академии, Нижнеднепровского трубопрокатного завода, завода «Днепроспецсталь» и Новокраматорского машиностроительного завода под названием «Электрошлаковая технология колесной стали: ее влияние на характеристики цельнокатанных колес, достижения и перспективы применения». В этом емком докладе нашло отражение

принципиальное решение важнейшей народнохозяйственной проблемы, которое позволило разработать и принять соответствующие технические условия и рекомендовать колеса из электрошлакового металла для использования в критических условиях.

Применению процесса ЭШП для производства инструментальных сталей на заводе «Днепроспецсталь» был посвящен следующий доклад шестой сессии, сделанный Ю. Г. Габуевым (Украина). В докладе отмечаются положительные результаты, полученные при ЭШП штамповых сталей. Вместе с тем указано, что современная экономическая ситуация в стране требует от процесса большей конкурентоспособности, для чего необходимо работать в направлении снижения себестоимости продукции.

Металлургический завод в Равне (Словения) представил доклад о применении ЭШП на этом заводе. Основной упор сделан на производстве слитков ЭШП длиной 6 м на установке компании «ИНТЕКО». Показано, что выплавка слитков такой длины позволяет почти в 2 раза сократить технологическое время в пересчете на 1 м слитка. Доклад сделал д-р М. Швайгер, подчеркнувший в заключение, что он относится с сообществу ученых, которые с благодарностью вспоминают Б. И. Медовара и его учеников, внесших существенный вклад в развитие ЭШП на этом заводе. Приятно было наблюдать, как обнимались д-р Швайгер и канд. техн. наук В. И. Ус, который пускал на этом заводе первую печь ЭШП почти тридцать лет назад.

Последний на этой сессии доклад, посвященный численному моделированию температурных полей процессов затвердевания при центробежном индукционном электрошлаковом литье, сделал Джу Деянг (Пекинский университет науки и технологии, КНР).

Затем с заключительным словом выступил Л. Б. Медовар. Он поблагодарил присутствующих за участие в симпозиуме, а также всех, кто способствовал его организации и проведению.

Участникам симпозиума вместе с сборниками представленных докладов были вручены сувениры. Особой популярностью пользовались памятные почтовые конверты с изображением Б. И. Медовара и специальным гашением. Немаловажную роль в популярности этих сувениров сыграло и то, что Б. И. Медовар страстно коллекционировал марки и со многими коллегами, в т. ч. присутствовавшими на симпозиуме, десятилетиями обменивался всевозможными филателистическими материалами.

На этом симпозиум закончил свою работу. Необходимо отметить его дружественную и очень благожелательную атмосферу и то, что, по мнению большинства участников, выгодно отличало его от подобных мероприятий: сфера интересов всех участников встречи совпадала с тематикой симпозиума и внимание к докладам не ослабевало от первого до последнего дня работы.

*А. К. Цыкуленко*