

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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. В. Петушков

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

**Рябцев А. Д., Троянский А. А., Корзун Е. Л.,
Мастепан В. Ю., Самборский М. В.** Легирование металла
азотом из газовой фазы в процессе ЭШП 3

**Дубоделов В. И., Погорский В. К., Шнурко В. К.,
Загоровский П. И., Шабанов В. Б., Свиридов О. В.,
Панченко В. Е., Гапонов В. Г.** Применение
магнитодинамической установки в технологии
электрошлаковой наплавки жидким металлом стальных
прокатных валков 8

Биктагиров Ф. К. Применение электрошлакового процесса с
нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и
обработки металлов. Сообщение 1 11

ЭЛЕКТРОННО -ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Жук Г. В., Тригуб Н. П. Новый метод диспергирования
расплава в электронно-лучевых установках и оборудование
для его реализации 18

ПЛАЗМЕННО -ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**Шаповалов В. А., Жадкевич М. Л., Торхов Г. Ф.,
Жолудь В. В., Якуша В. В.** Выращивание тугоплавких
металлических монокристаллов (Обзор) 21

Шаповалов В. А. Тепловое поле монокристалла вольфрама
при плазменно-индукционной зоной плавке 30

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Патон Б. Е., Медовар Л. Б. Специальная
электрометаллургия в начале XXI века 33

**Григоренко Г. М., Борисова А. Л., Борисов Ю. С.,
Адева Л. И., Дорошенко Л. К., Рупчев В. Л.** Исследование
межфазного взаимодействия ферротитана с карбидом
кремния в порошковых смесях, используемых для
газотермического нанесения покрытий 37

Гасик М. М., Зубов В. Л., Гасик М. И. Исследование
фазовых превращений в промышленном ферросилиции
методом синхронного термического анализа 41

Рудой А. П., Мельник В. Х., Портнов А. П. Свойства
сплавов на основе высокочистого хрома 46

ИНФОРМАЦИЯ

Международная научно-техническая конференция
«Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» 48

Международная научная конференция «Физико-химические
основы металлургических процессов» 49

К 90-летию со дня рождения. Фердинанд Нестерович Тавадзе 50

Памяти Виктора Алексеевича Ефимова 51

Указатель статей, опубликованных в 2002 г. 52

Указатель авторов 53

Реклама 54

*Журнал «Проблемы специальной электрометаллургии»
издается на английском языке в ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ под названием
«Advances in Electrometallurgy»*

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. V. Petushkov

State Registration Certificate
KV 4789 of 09.01.2001

CONTENTS

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Ryabtsev A. D., Troyansky A. A., Korzun E. L., Mastepan V. Yu., Samborsky M. V. Metal alloying with nitrogen from the gas phase during ESR 3

Dubodelov V. I., Pogorsky V. K., Shnurko V. K., Zagorovsky P. I., Shabanov V. B., Sviridov O. V., Panchenko V. E., Gaponov V. G. Application of magnetodynamic equipment in the technology of electroslag cladding with liquid metal of steel mill rolls 8

Biktagirov F. K. Application of electroslag process with nonconsumable electrodes for melting, refining and treatment of metals. Information 1. 11

ELECTRON BEAM PROCESSES

Zhuk G. V., Trigub N. P. New method of dispersion of melts in electron beam installations and equipment for its realization 18

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

Shapovalov V. A., Zhadkevich M. L., Torkhov G. F., Zholud V. V., Yakusha V. V. Growing of refractory single crystals (Review) 21

Shapovalov V. A. Thermal field of tungsten single crystal in plasma-induction zonal melting 30

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Paton B. E., Medovar L. B. Special electrometallurgy at the beginning of the XXI century 33

Grigorenko G. M., Borisova A. L., Borisov Yu. S., Adeeva L. I., Doroshenko L. K., Rupchev V. L. Investigation of interphase interaction of ferrotitanium with silicon carbide in powder mixtures used for thermal spraying of coatings 37

Gasik M. M., Zubov V. L., Gasik M. I. Investigation of phase transformations in industrial ferrosilicium using method of synchronous thermal analysis 41

Rudoy A. P., Melnik V. Kh., Portnov A. P. Properties of high-purity chromium-based alloys 46

INFORMATION

International scientific-technical conference «Special metallurgy: yesterday, today and tomorrow» 48

International scientific conference «Physical-chemical bases of metallurgical processes» 49

90th birthday anniversary of Ferdinand Nesterovich Tavadze 50

In the memory of Efimov Viktor Alekseevich 51

Index of articles published in 2002 52

Index of authors 53

Advertising 54

*Journal «Problemy Spetsialnoi Elektrometallurgii»
is published in English under the title
«Advances in Electrometallurgy», by the E. O. Paton Electric Welding Institute.
Concerning publication of articles, subscription and advertising, please,
contact the editorial board*



УДК 669.187.56.002.2

ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА АЗОТОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЭШП

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун,
В. Ю. Мастепан, М. В. Самборский

На основе термодинамического анализа сделана попытка оценить возможность азотирования металла из газовой фазы в процессе электрошлакового переплава (ЭШП). Экспериментально показано, что в камерных агрегатах ЭШП при использовании шлаков системы Ca–CaF₂ и атмосферы азота создаются необходимые условия для перехода последнего в металл в количествах, достаточных для легирования.

Using a thermodynamic analysis an attempt was made to evaluate the feasibility of metal nitriding from a gas phase during the electroslag remelting (ESR). It was shown experimentally that in use of slags of Ca–CaF₂ system and atmosphere of nitrogen in chamber-type ESR units the necessary conditions are created for transition of nitrogen to metal in the amounts sufficient for nitriding.

Ключевые слова: азотирование; электрошлаковый переплав; камерная печь; металлический кальций

Использование азота в качестве легирующего элемента широко известно и реализуется различными производителями для получения стали, предназначенной, прежде всего, для работы в сложных условиях. Однако механизм ввода азота в сталь в сравнении с механизмом ввода других легирующих элементов имеет ряд специфических особенностей и до сих пор представляет значительный интерес с точки зрения изучения закономерностей поведения азота и разработки относительно дешевого способа производства стали с гарантированным уровнем содержания азота.

Основные методы ввода азота в металл связаны 1) с использованием материалов с высоким содержанием растворенного азота, 2) соединений азота, легко разлагающихся при температурах металлургических процессов, 3) с активацией молекулярного азота и растворением его в жидком металле.

Недостатками первых двух методов являются необходимость производства специальных ферросплавов или химических соединений, нестабильность усвоения азота из них в процессе легирования и довольно высокая неоднородность содержания азота в готовом металле.

Очевидно, экологически и экономически целесообразнее использовать газообразный азот для легирования металла. Однако сложности, возникающие

из-за затрат энергии на активацию межмолекулярных связей газообразного азота, препятствуют широкому распространению легирования азотом из газовой фазы. Работы по освоению способов легирования металла азотом из газовой фазы активно ведутся уже не одно десятилетие как у нас в стране, так и за рубежом [1–7].

Легировать металл газообразным азотом можно и в жидком, и в твердом агрегатном состояниях. Азотирование твердого металла применяется для изделий, имеющих малые сечения или получаемых методами порошковой металлургии [7–9]. Более распространены технологии легирования азотом из газовой фазы жидкого металла. Их можно классифицировать по величине давления газовой фазы в агрегатах, в которых происходят процессы легирования: при давлении ниже атмосферного — вакуумно-дуговой (ВДП) [10] и плазменно-дуговой переплавы (ПДП) [1, 2, 11, 12]; при атмосферном давлении — продувка жидкого металла в ковше [7], вакуум- и газокислородное обезуглероживание металла [7, 13], плазменно-дуговой [1, 2] и дуговой шлаковый переплавы (ДШП) [6]; при повышенном давлении (высот до 12 МПа) — разливка под давлением [3], плазменно-дуговой переплав [1, 2], электрошлаковый обогрев жидкого металла под давлением (ЭШОД) [4], дуговой шлаковый переплав под давлением (ДШПД) [5] и индукционная плавка под давлением [3, 14, 15].

© А. Д. РЯБЦЕВ, А. А. ТРОЯНСКИЙ, Е. Л. КОРЗУН, В. Ю. МАСТЕПАН, М. В. САМБОРСКИЙ, 2002



Анализ технологии способов легирования газообразным азотом показывает, что для производства сталей с уровнем содержания азота до 0,03 % вполне применимы процессы, происходящие в открытых агрегатах — продувка в ковше, вакуум- и газокислородное обезуглероживание. Для производства высокоазотистых и сверхвысокоазотистых сталей применяются технологии и агрегаты, работающие, как правило, при давлениях газа, отличающихся от атмосферного. При этом все способы получения высокоазотистых сталей характеризуются большой энергоемкостью, сложностью оборудования, особенно реализуемые при повышенных давлениях, и необходимостью предварительной выплавки исходного металла с требуемым конечным химическим составом за исключением азота.

Способ ВДП для производства высокоазотистых и сверхвысокоазотистых сталей не получил распространения из-за трудностей, связанных со стабилизацией дугового разряда при рабочих давлениях 1...90 кПа, и низкого выхода годного кондиционного металла, характерного для вакуумно-дугового передела. ПДП, несмотря на многочисленные преимущества, не находит широкого применения в производстве указанных сталей из-за сложности оборудования и высоких затрат на производство. Менее энергоемкий и ресурсоемкий процесс ДШП требует предварительной подготовки расходного электрода — технология легирования газообразным азотом в этом случае предусматривает вдувание азота в область дуги через полость в электроде, что удорожает конечную продукцию.

Настоящая работа направлена на опробование возможности получения сталей, легированных азотом из газовой фазы, при давлении в агрегате, равном атмосферному.

Закономерности поведения азота в сталеплавильных процессах с использованием шлака

Активность компонентов α_i в шлаковой оксидной фазе зависит не только от концентрации компонента c_i , но и от парциального давления кислорода P_{O_2} над расплавом шлака [16]. Концентрация и активность i -го компонента в шлаке связаны следующим выражением:

$$c_i = k' a_i \frac{v_i}{P_{O_2}}, \quad (1)$$

где v_i — валентность i -го компонента в шлаке.

Этот экспериментально подтвержденный факт [16–18] в реальных металлургических системах приводит к появлению эффекта «накачки» [19]. Рассмотрим эффект «накачки» в отношении азота на конкретном примере. Известно, что шлак, контактирующий с печной атмосферой ($P = 101325$ Па и $P_{O_2} = 21278,25$ Па), практически не растворяет азот. Находящийся в контакте с металлом слой шла-

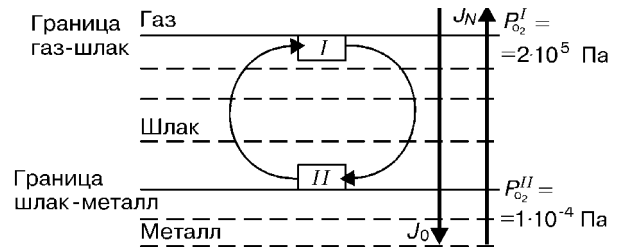


Схема возникновения эффекта «накачки» в оксидных шлаках. J_{O_2} — поток кислорода, J_N — поток азота

ка раскислен ($[O] \approx 0,1\%$; $P_{O_2} \approx 1,013 \cdot 10^{-3}$ Па) и растворяет заметное количество азота.

При конвективном движении отдельные порции шлака попеременно оказываются в областях с пониженной и повышенной окисленностью, поглощая азот вблизи металла и выбрасывая его в атмосферу (рисунок).

Перемешивание шлака играет активную роль в работе азотного «насоса», резко повышая его производительность. Однако и в отсутствие перемешивания эффект «накачки» должен существовать и подчиняться тем же закономерностям. Из сказанного следует, что фактическая концентрация азота в металле всегда ниже, а водорода выше равновесной с печной атмосферой. В пределе это отклонение может достигать значительных величин:

$$[N]_{\text{мин}} = [N]_{\text{равн}} \cdot \left(\frac{P_{O_2}^I}{P_{O_2}^{II}} \right)^{\frac{3}{4}}. \quad (2)$$

Рассмотренная закономерность поведения азота подтверждается практикой. Содержание азота более чем в 10 раз ниже равновесного во всех открытых сталеплавильных агрегатах и даже в дуговых электропечах, где происходит интенсивное насыщение металла азотом в области дуг. При выдержке под шлаком содержание водорода в металле увеличивается, а содержание азота снижается [20–23].

Следовательно, для легирования металла азотом из газовой фазы необходимо: использование жидкого и подвижного (перемешиваемого) шлака; наличие восстановительной атмосферы вблизи границы раздела газ — шлак; наличие градиента окисленности шлака, направленного от границы раздела шлак — металл к границе газ — шлак ($P_{O_2}^I < P_{O_2}^{II}$), причем, чем выше будет этот градиент, тем выше будет движущая сила процесса легирования.

Для реализации всех перечисленных условий было предложено провести электрошлаковый передел с использованием активных кальцийсодержащих шлаков в камерной печи [24] с заменой нейтральной газовой атмосферы на азотсодержащую неокислительную. Такой способ удовлетворяет вышеперечисленным требованиям легирования металла газообразным азотом с помощью эффекта «накачки», так как: используется шлак; в небольшом газовом слое над шлаком создается низкий химический потенциал кислорода из-за присутствия в шлаке кальция и его активного испарения; шлак интенсив-



№ плавки	Состав исходных флюсовых компонентов, %	Атмосфера печи	Содержание элементов в металле, % мас		
			N	O	S
	Исходный металл		0,0061	0,0186	0,0143
1	АНФ-1П — 100	Воздух	<u>0,0075</u> 0,0066	— 0,0161	<u>0,0046</u> 0,0053
2	АНФ-1П — 89,3 Ca — 6,0 ТРГМ — 4,7	Воздух	<u>0,0134</u> 0,0088	— 0,0183	<u>0,0039</u> 0,0067
3	CaF ₂ — 93,75 Ca — 6,25	Аргон	<u>0,0023</u> 0,0044	— 0,0071	<u>0,0025</u> 0,0019
4	CaF ₂ — 93,75 Ca — 6,25	Азот	<u>0,0182</u> 0,0265	— 0,0094	<u>0,0030</u> 0,0026
5	CaF ₂ — 100	Азот	<u>0,0127</u> 0,0090	— 0,0105	<u>0,0080</u> 0,0145
6	CaF ₂ — 97,4 ТРГМ — 2,6	Азот	<u>0,0080</u> 0,0071	— 0,0179	<u>0,0096</u> 0,0116

Примечание. Над чертой приведено содержание элемента в пробе, взятой на уровне 15 мм от дна слитка, под чертой — то же на уровне 90 мм от дна слитка.

но перемешивается за счет магнитогидродинамических эффектов в ванне печи. Наличие в шлаке металлического кальция позволяет резко снизить содержание серы в металле, присутствие которой негативно отражается на насыщении железных расплавов азотом [25].

Для проверки вышеприведенных рассуждений провели ряд базовых или сравнительных экспериментов по получению слитков ЭШП под шлаком АНФ-1П; под фторидными шлаками с созданием в процессе переплава потока кислорода, направленного из металла в атмосферу печи за счет окисления на поверхности раздела шлак — газ добавляемого углерода в виде терморасщепляющегося графитового материала (ТРГМ); под фторидными шлаками с созданием в процессе переплава потока кислорода, направленного из металла в атмосферу печи за счет окисления кальция на поверхности раздела шлак — газ.

Методика проведения экспериментов

Переплав электродов из ст.50 диаметром 45 мм осуществляли в камерной печи, созданной на базе агрегата А-550 [26], в кристаллизатор диаметром 90 мм. Электрический режим переплава: сила тока 1,8... 2,0 кА, напряжение 40 В. В качестве основных компонентов шлака использовали промышленный флюс АНФ-1П и фтористый кальций марки ОСЧ-5-2 (ТУ-6-09-2412—72), в качестве добавочных компонентов — металлический кальций чистотой 99,5 % и ТРГМ [27]. Добавки во флюс вводили путем замешивания добавочного компонента в исходный основной компонент перед началом плавки. Для создания печной атмосферы использовали: газообразный аргон с объемной долей аргона $\geq 99,992$ %, кислорода $\leq 0,0007$ %, азота $\leq 0,005$ %; газообразный азот с объемной долей азота $\geq 99,99$ %,

кислорода $\leq 0,0007$ %, аргона $\leq 0,005$ %. Давление газа в камере печи поддерживали на уровне 101 кПа.

Из полученных слитков на высоте 15 и 90 мм от их донной части вырезали поперечные темплеты толщиной 10 мм, из которых отбирали стружку для анализа на содержание в металле серы и азота. С целью определить содержание кислорода из осевой части темплета изготавливали стандартные образцы. Содержание газов исследовали по стандартной методике на установках фирмы «Леко» ТС-300, ЕФ-300. Погрешность определения содержания азота и кислорода составляла $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. Содержание серы оценивали методом инфракрасной спектроскопии по стандартной методике на аппарате фирмы «Леко» СS-200, погрешность определения $2 \cdot 10^{-4}$ % мас. Каждое определение проводили не менее трех раз. Результаты химического анализа металла после ЭШП приведены в таблице.

Обсуждение полученных результатов

При переплаве на воздухе (плавка №1) содержание азота в стали практически не изменяется, хотя содержание кислорода снижается, что, очевидно, в открытом процессе связано с ассимиляцией шлаком оксидных включений. При аналогичном переплаве в атмосфере азота (плавка №5) отмечено небольшое повышение его содержания в переплавленном металле.

Переплав под кальцийсодержащим шлаком в атмосфере аргона (плавка №3) приводит к резкому снижению содержания контролируемых примесных элементов в стали: кислорода, азота и серы. При добавлении в шлак металлического кальция и переплаве в атмосфере азота происходит насыщение металла азотом из газовой фазы (плавка №4). Од-



нако при добавлении ТРГМ (плавки №2, 6) эффект «накачки» азота не подтверждается.

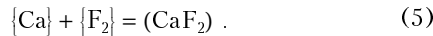
На наш взгляд, такое поведение азота объясняется составом шлаковой системы, используемой для переплава: мы применили фторидную систему, а теоретические рассуждения построили на основе анализа поведения азота в оксидных шлаках. Для фторидной системы или фторидно-оксидной с преобладанием фторидной части по аналогии с закономерностью, установленной для оксидных фаз (выражение (1)), с большой долей вероятности можно предположить, что активность компонента в шлаке зависит не только от его концентрации, но и от парциального давления фтора над шлаковым расплавом:

$$c_i = k' a_i P_{F_2}^{\frac{v_i}{2}} \quad (3)$$

Для азота выражение (3) принимает вид

$$(N) = k_N P_{N_2}^{\frac{1}{2}} P_{F_2}^{-\frac{3}{2}} \quad (4)$$

С целью определить направление потока фтора в процессе электрошлакового переплава под фторидными шлаками рассчитаем величину равновесного парциального давления фтора на границах шлак — газ и металл — шлак. В условиях открытого процесса ЭШП с применением фторидного шлака равновесное давление фтора на указанных границах определяется равновесием реакции образования фторида кальция, составляющего основу шлака

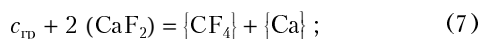


Энергия Гиббса (Дж/моль) реакции (5) имеет следующую зависимость от температуры [16]:

$$\Delta G_6 = -970000 + 84 T \quad (6)$$

Высокие значения константы равновесия реакции (5) — $K_6 = 4,6 \cdot 10^{22}$ при 1873 К и $K_6 = 9,1 \cdot 10^{21}$ при 1973 К говорят о чрезвычайно низких значениях парциального давления фтора на обеих границах раздела фаз. Отсутствие достаточно сильного восстановителя фторида кальция как в газовой, так и в металлической фазах обуславливает равенство парциальных давлений фтора на рассматриваемых фазовых границах.

При вводе ТРГМ на поверхность шлака равновесие реакции (5) за счет образования фторидов углерода не нарушается:



$$\Delta G_7 = 36800 + 67,5 T > 0. \quad (8)$$

Поэтому в металле плавки №2 и 6 содержание азота близко к его содержанию в контрольном слитке (плавка №1).

При вводе в состав шлака металлического кальция мы искусственно сдвигаем равновесие реакции (5) в сторону исходных веществ. При этом можно рассчитать парциальное давление фтора над кальцийсодержащим шлаком, приняв в первом прибли-

жении парциальное давление кальция равным 101325 Па:

$$K_6 = \frac{a(CaF_2)}{P_{Ca} P_{F_2}} \quad (9)$$

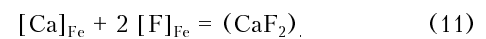
Величина парциального давления фтора на границе раздела фаз газ — шлак определяется из следующего выражения:

$$P_{F_2} = \frac{a(CaF_2)}{K_6 P_{Ca}} = \frac{a(CaF_2)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_6}{RT}\right) P_{Ca}} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta G_6}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G_6}{RT}\right) \quad (10)$$

Примем активность фторида кальция равной единице, а температуру шлака на границе с газом 1973 К. Тогда парциальное давление фтора на границе газ — шлак составит $P_{F_2}^1 = 1,1 \cdot 10^{-17}$ Па.

Для рассмотрения поведения фтора на границе раздела фаз шлак — металл примем следующие допущения: основой жидкого металла является железо, концентрациями остальных элементов пренебрегаем; раствор фтора в жидком железе является бесконечно разбавленным.

Учитывая распределение введенного в исходный флюс кальция между фазами системы, поведение фтора на границе раздела шлак — металл можно описать реакцией



Эту реакцию можно представить как сумму реакции (5) и следующих реакций:



$$\Delta G_{10} = 163200 - 58,6 T \quad [19]; \quad (13)$$



$$\Delta G_{12} = A + BT. \quad (15)$$

Учитывая приведенные выше допущения, значение параметра A в формуле (15) можно приравнять к значению начальной теплоты растворения фтора в жидком железе, которую можно оценить с помощью метода Мисдемы [28, 29] по формуле

$$\Delta H_F^\infty = \frac{2 V_F p}{n_{WS_{Fe}}^{-\frac{1}{3}} + n_{WS_F}^{-\frac{1}{3}}} \times \quad (16)$$

$$\times \left\{ - (k_{Fe} - k_F)^2 + Q \left(n_{WS_{Fe}}^{\frac{1}{3}} - n_{WS_F}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - aR \right\},$$

где $V_F = 14,61$ см³/моль — мольный объем фтора [30]; n_{WS_i} — электронная плотность на границах атомной ячейки Вигнера — Зейтца; $n_{WS_{Fe}} = 5,54$, ус-



ловные единицы плотности [31]; k_i — электроотрицательность элемента, $k_{Fe} = 4,93$ [28], $k_F = 3$ [30]; $p = 14200$ Дж/моль [28], $Q = 9400$ Дж/моль [29], $R = 0$ [29] — параметры модели Миедемы; a — коэффициент, учитывающий агрегатное состояние раствора, для жидких растворов $a = 0,73$ [29].

Величину электронной плотности на границах атомной ячейки Вигнера — Зейтца для фтора определяли по эмпирической корреляционной зависимости, найденной Миедемой [31]:

$$n_{WS_i} = 8,2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{B_i}{V_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

где B_i — объемный модуль сжатия, кг/см², который определяется из выражения [32]

$$B_i = \left(\frac{6,13}{r_s/a_0} \right)^5 \cdot 10^{10} \text{ (дин/см}^2\text{)} = \left(\frac{6,13}{r_s/a_0} \right)^5 \cdot 10197, \quad (18)$$

где a_0 — борковский радиус; r_s — радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости:

$$r_s = \left(\frac{3}{4 \pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (19)$$

где n_i — плотность электронного газа при рассмотрении растворяемого элемента в металлическом состоянии

$$n_i = \frac{N_A z_i \rho_i^m}{A_i}, \quad (20)$$

где $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; z_i — число валентных электронов, $z_F = 1$; ρ_i^m — плотность растворяемого элемента в металлическом состоянии, для фтора принята плотность в твердом состоянии $\rho_F = 1,3$ г/см³, A_i — относительная атомная масса.

В результате расчета получено, что начальная теплота растворения фтора в жидком железе составляет 314766 Дж/моль. Используя положения теории квазирегулярных растворов, получаем изобарно-изотермический потенциал выражения (15) с числовыми значениями:

$$\Delta G_{12} = 314766 - 45 T. \quad (21)$$

Тогда выражение этого потенциала для реакции (11) будет иметь вид:

$$\Delta G_9 = \Delta G_5 - \Delta G_{10} - 2\Delta G_{12} = -1762732 + 233 T. \quad (22)$$

Из выражения константы равновесия реакции (11)

$$K_9 = \frac{a_{(CaF_2)}}{a_{[C]} a_{[F]}^2} \quad (23)$$

при допущении, что температура на границе шлак — металл составляет 1873К, активность кальция в расплаве равна его растворимости в чистом жидком железе — 0,0001 % мас [33], а активность фторида

кальция в шлаке равна 1, находим, что парциальное давление фтора на границе раздела шлак — металл $P_{F_2}^H = 5,6 \cdot 10^{-11}$ Па.

Сравнивая парциальные давления фтора на различных границах раздела шлаковой фазы, констатируем наличие градиента концентраций фтора, направленного в металл, что приводит к появлению потока фтора, направленного из металла. Поток фтора в свою очередь обуславливает формирование противоположно направленного ему потока азота.

Таким образом, при электрошлаковом переплаве в камерной печи в атмосфере азота с использованием шлаков системы Ca—CaF₂ за счет эффекта «накачки» возможно осуществлять легирование переплавляемого металла азотом из газовой фазы.

1. *Лакомский В. И.* Плазменно-дуговой переплав. — Киев: Техника, 1974. — 336 с.
2. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.
3. *Рашев П.* Производство легированной стали. — М.: Металлургия, 1981. — 248 с.
4. *О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхвысокоазотистых сталей* // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, В. А. Тихонов // Пробл. спец. электроталлургии. — 1990. — № 3. — С. 4–13.
5. *Азотирование жидкого металла из газовой фазы при дуговом шлаковом переплаве под давлением* // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. К. Лебедев и др. // Там же. — С. 14–18.
6. *Свяжин А. Г.* Легирование стали азотом // Черная металлургия. Бюллетень НТИ. — 1990. — № 6. — С. 23–32.
7. *Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве* // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электроталлургии. — 1991. — № 3. — С. 14–16.
8. *Microstructure and mechanical properties of high nitrogen austenitic steels produced by nitrogen absorption at solid state* // S. Takaki, S. Tsuchijama, H. Jto et al // Zairyo to Process-Current Advances in Materials and Processes. — 2000. — 13, N 3. — P. 364–365.
9. *Kataoka K., Tsuchijama S., Takaki S.* Microstructure and mechanical properties of high nitrogen austenitic steels produced through mechanical milling process // Ibid. — P. 358–361.
10. *Готин В. Н., Шалимов Ал. Г.* Вакуумный дуговой переплав стали и сплавов с регламентированным содержанием азота // Сталь. — 1993. — № 11. — С. 32–35.
11. *Кац Я. Л., Лактионов А. В., Окорочков Г. Н.* Взаимодействие азота с металлическими расплавами при вакуумно-плазменном нагреве. Часть 1 // Пробл. спец. электроталлургии. — 1990. — № 3. — С. 82–87.
12. *Кац Я. Л., Лактионов А. В., Окорочков Г. Н.* Взаимодействие азота с металлическими расплавами при вакуумно-плазменном нагреве. Часть 2 // Там же. — 1990. — № 4. — С. 88–91, 107.
13. *Выплавка высокоазотистых хромоникелемарганцевых сталей методом газокислородного рафинирования* // В. А. Лейбензон, С. С. Казаков, Ю. В. Садовников и др. // Сталь. — 1999. — № 8. — С. 18–20.
14. *Получение высокоазотистых сталей и их свойства* // Б. Е. Патон, В. И. Лакомский, Г. Ф. Торхов, В. А. Слышанкова // Пробл. спец. электроталлургии. — 1975. — Вып. № 1. — С. 68–88.
15. *Имамудинов И.* Больше азотистой стали стране // Эксперт. — 2002. — № 5. — 24 с.
16. *Морозов А. Н., Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е.* О растворимости азота в шлаках // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — № 6. — С. 53–57.
17. *Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е., Морозов А. Н.* К вопросу о растворимости азота в шлаках // Там же. — 1974. — № 3. — С. 64–68.
18. *Влияние окислительного потенциала на растворимость азота в шлаковых расплавах* // Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, Т. Фройде, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1993. — № 3. — С. 10–15.
19. *Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
20. *Явойский В. И.* Газы в ваннах сталеплавильных печей. — М., Свердловск: Металлургиздат, 1952. — 250 с.
21. *Морозов А. Н.* Водород и азот в стали. — М.: Металлургия, 1968. — 284 с.



22. *Стомахин А. Я.* О взаимодействии металлического расплава с азотом в электрической дуге // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1970. — № 4. — С. 87–90.
23. *Поведение азота по ходу выплавки качественных сталей в различных сталеплавильных агрегатах* / С. С. Морозов, Ю. В. Кряковский, А. А. Сафронов и др. // Там же. — 1987. — № 5. — С. 28–32.
24. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Производство слитков титана, хрома и сплавов на их основе в камерных печах под «активными» металлосодержащими флюсами // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 4. — С. 6–10.
25. *Линчевский Б. В.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. — М.: Металлургия, 1986. — 222 с.
26. *Рябцев А. Д.* Установка для электрошлакового переплава высокорекреационных металлов и сплавов под активными кальцийсодержащими флюсами в контролируемой атмосфере или вакууме // Сб. науч. тр. ДонГТУ Металлургия. — Донецк: ДонГТУ, 1999. — Вып. 14. — С. 58–60.
27. *Использование термораспепленного графита в качестве тепло- и газонезолирующего покрытия при электрошлаковом переплаве сталей и сплавов* / А. А. Троянский, А. П. Ярошенко, М. В. Савоськин и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 3. — С. 9–15.
28. *Могутнов Б. М., Томили И. А., Шварцман Л. А.* Термодинамика сплавов железа. — М.: Металлургия, 1984. — 208 с.
29. *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов* / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко и др. — М.: Металлургия, 1989. — 288 с.
30. *Свойства элементов: справ. изд. в 2-х кн.* / Под ред. М. Е. Дрица. — Книга 2. — М.: Металлургия, 1997. — 448 с.
31. *Рудницкий Л. А.* Некоторые поверхностные и объемные свойства твердых тел в терминах электроотрицательности // Журн. физ. химии. — 1979. — Т. LIII, № 12. — С. 3003–3010.
32. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — 2 т.
33. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. — М.: Металлургия, 1985. — 184 с.

Донецкий национальный технический университет
Поступила 10.09.2002

УДК 669.187.526.002.5

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ НАПЛАВКИ ЖИДКИМ МЕТАЛЛОМ СТАЛЬНЫХ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ

**В. И. Дубоделов, В. К. Погорский, В. К. Шнурко,
П. И. Загоровский, В. Б. Шабанов, О. В. Свиридов,
В. Е. Панченко, В. Г. Гапонов**

Рассмотрены различные типы оборудования для разливки стали. Предложено использовать магнитодинамическую установку для перегрева и разливки железоуглеродистых сплавов в качестве звена технологической схемы электрошлаковой наплавки прокатных валков.

Different types of equipment for steel casting are considered. The use of a magnetodynamic unit for overheating and casting of iron-carbon alloys as a link in the technological diagram of the electroslag cladding of mill rolls is offered.

Ключевые слова: магнитодинамическая установка; электрошлаковая наплавка; жидкий металл; прокатный валок; сталь; нагрев металла; разливка стали

Электрошлаковая наплавка стальных деталей жидким металлом относится к одной из наиболее эффективных технологий в спецэлектрометаллургии [1]. Реализация данного способа в промышленных условиях требует применения устройств для управляемой подачи жидкого присадочного металла в кристаллизатор. Анализ процесса электрошлаковой наплавки стальных деталей показывает, что заливочное оборудование должно отвечать следующим требованиям: полезная ёмкость не менее массы металла одного слоя наплавки; возможность длитель-

ной выдержки и при необходимости подогрева расплава до температуры 1550... 1600 °С; обеспечение непрерывной или периодической порционной подачи расплава в кристаллизатор с заданным расходом.

В сталеплавильном производстве жидкую сталь разливают в основном ковшами с применением стопорных устройств или шибера для управления расходом расплава и отсечки струи. Такое оборудование для технологии с длительным циклом разливки стали небольшими порциями (1... 10 кг) и расходом (0,1... 5 кг/с) непригодно, так как обеспечить выполнение этих условий с помощью названных выше исполнительных механизмов весьма трудно.

© В. И. ДУБОДЕЛОВ, В. К. ПОГОРСКИЙ, В. К. ШНУРКО, П. И. ЗАГОРОВСКИЙ, В. Б. ШАБАНОВ, О. В. СВИРИДОВ, В. Е. ПАНЧЕНКО, В. Г. ГАПОНОВ, 2002



Наиболее полно указанным требованиям отвечают электротехнологические агрегаты, в том числе магнитодинамического типа, которые широко применяются в литейном производстве при изготовлении отливок из цветных сплавов и чугуна [2].

Известные магнитодинамические установки, используемые для подогрева и разливки жидкого чугуна, могут служить основой для создания аналогичного оборудования для разливки стали. В некоторых случаях, в частности, при разливке высокоуглеродистых легированных марок стали с температурой ликвидус 1450... 1500 °С, они могут применяться без существенных конструктивных изменений.

При отработке процесса электрошлаковой наплавки стальных прокатных валков диаметром 700... 800 мм технологическая схема предусматривала применение электрошлаковой печи, магнитодинамической установки для выдержки и подогрева расплава и промежуточного желоба для подачи жидкого металла в кристаллизатор* (рисунок).

Для практической реализации наплавки валков с учетом требований технологии, химического состава присадочного расплава и температуры его разливки использовали магнитодинамическую установку типа МДН-6ч-3,0-2.

Выбор данного оборудования был обусловлен тем, что полезная емкость тигля установки гарантировала необходимый запас жидкого металла, мощность индуктора позволяла производить его нагрев и длительную выдержку при температуре 1500... 1550 °С, а электромагнитные системы обеспечивали расход металла при разливке до 5... 7 кг/с. Кроме того, такое устройство позволяло при необходимости корректировать химический состав расплава путем ввода ферросплава и шихтовых материалов. Установка указанной модификации была оснащена индукционной частью, которая включала индуктор, электромагнит, огнеупорный блок с Ш-образным каналом и два сливных носка.

Опыт применения магнитодинамических установок для разливки низкоуглеродистой стали показал, что их работоспособность главным образом зависит от стойкости огнеупорной футеровки [3]. Поэтому при проведении экспериментов наряду с изучением особенностей работы электромагнитных систем такого оборудования, применяемого для наплавки прокатных валков, особое внимание уделяли вопросам технологии изготовления, стойкости и продолжительности работы футеровки.

При отработке технологии электрошлаковой наплавки стальных прокатных валков с рабочим слоем из быстрорежущей стали [4] футеровку рабочего слоя тигля и канала установки изготавливали из муллито-корундовой массы с высоким содержанием оксида алюминия. Перед запуском такого устройства его футеровку разогревали до

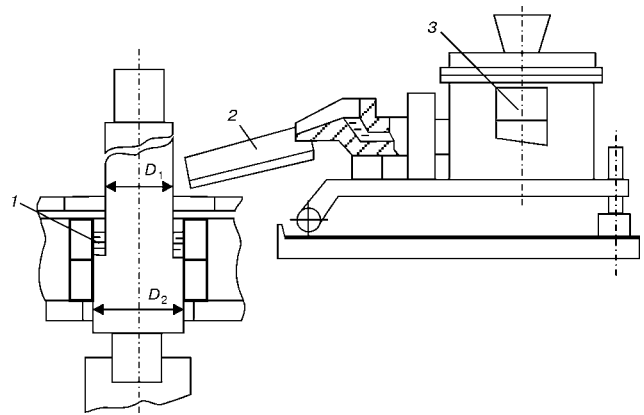


Схема размещения оборудования при электрошлаковой наплавке прокатных валков: 1 — электрошлаковая печь; 2 — желоб для подачи расплава в кристаллизатор; 3 — магнитодинамическая установка

900... 1000 °С с помощью газовых горелок, установленных в тигель. Разогрев футеровки канала происходил за счет инъекции перегретого воздуха из рабочего пространства тигля в полость канала. С целью уменьшения тепловой нагрузки, исключения термоудара на еще не спекшийся рабочий слой футеровки запуск установки производили на железоуглеродистом расплаве с высоким содержанием углерода и кремния.

Исходный металл плавил в дуговой печи. При температуре расплава в печи 1550 °С его сливали в ковш со стопором и подавали к магнитодинамической установке. В тигель установки заливали 2000 кг расплава, при этом температура его снижалась на 100... 150 °С. Включали индукторы для подогрева металла. Через 20... 30 мин температура металла в установке стабилизировалась, а затем возрастала в результате индукционного нагрева его в каналах и передачи тепла в тигель за счет магнитогидродинамических и конвективных потоков в системе канал — тигель установки.

После спекания рабочего слоя футеровки определяли особенности работы магнитодинамической установки на жидкой стали, в частности, характеристики электромагнитных систем, режимы нагрева и стабилизации температуры расплава, влияние технологических параметров на точность дозирования и стабильность химического состава.

Изучали характер изменения температуры металла в установке в зависимости от подводимой мощности. Установлено, что, изменяя суммарную мощность индукторов в пределах 110... 230 кВт, можно управлять температурой расплава в режимах выдержки и разливки, а также во время ввода в расплав легирующих элементов для корректировки его химического состава.

При наплавке опытной партии прокатных валков исходный расплав получали в дуговой печи и вводили легирующие элементы для доводки стали

* Идея применения магнитодинамической установки в технологическом процессе электрошлаковой наплавки жидким металлом прокатных валков принадлежит академику НАН Украины Б. И. Медовару.



до требуемого по технологии химического состава. При температуре в печи 1600... 1620 °С жидкую сталь сливали в стопорный ковш и заливали в магнитодинамическую установку, откуда отбирали пробы на химический анализ расплава. При необходимости в тигель установки подавали ферросплавы для корректировки химического состава стали. Главные технологические параметры, которые должна обеспечить установка при наплавке валков — это стабильность химического состава, температуры разлива и массы выдаваемой порции присаживаемого расплава.

При подаче стали в кристаллизатор на электромагнитных системах установки поддерживали в основном постоянные электрические параметры. По мере выдачи расплава из установки его масса уменьшалась. Это приводило к некоторому повышению температуры металла. В случае необходимости температуру расплава корректировали путем изменения напряжения питания индукционной части на 30... 40 В.

Перед наплавкой валка производили тарировку доз расплава, сливаемых по каждому носку установки, устанавливали такие напряжения питания электромагнитных систем, которые обеспечивали минимальное отклонение массы дозы от заданной.

Согласно разработанной технологии наплавки стальных прокатных валков, расплав стали подавали в кристаллизатор с помощью магнитодинамической установки порционно с циклом выдачи дозы по заданной программе. Команду на выдачу дозы давал оператор с пульта управления, оснащенного компьютерной системой диагностики технологических параметров процесса наплавки валка. Величину дозы корректировал оператор, изменяя время дозирования. Подачу расплава в кристаллизатор производили по промежуточному желобу. При его чистке от скрапа переходили на резервный желоб. При этом включали напряжение на дополнительный

электромагнит. На поверхность стального валка в течение 3,0... 3,5 ч наплавляли 2,0... 2,2 т износостойкого материала. В нерабочие смены установка работала в режиме выдержки стали. При этом понижали напряжение на индукционной части установки и поддерживали температуру расплава в пределах 1450... 1480 °С.

Проведенный комплекс работ позволил определить рациональные технологические параметры процесса разлива быстрорежущих сталей и подтвердил работоспособность применяемой магнитодинамической установки. Это дало возможность создать эффективный отечественный комплекс электрошлаковой наплавки рабочих прокатных валков диаметром 700... 800 мм с длиной рабочей части 2000... 2500 мм и организовать серийный выпуск валков, износостойкость которых в 4... 4,5 раза превышает износостойкость валков, изготовленных по традиционной технологии [4, 5].

1. *К вопросу об электрошлаковой выплавке крупнотоннажных заготовок из высоколегированных специальных сталей и сплавов* / Б. И. Медовар, Л. Б. Медовар, А. К. Цыкуленко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 2. — С. 26–30.
2. *Магнитодинамические насосы для жидких металлов* / В. П. Полищук, М. Р. Цин, Р. К. Горн и др. — Киев: Наук. думка, 1989. — 256 с.
3. *Полищук В. П., Погорский В. К., Горн Р. К.* Испытание магнитодинамической заливочной установки для стали в промышленных условиях // Тез. докл. Двенадцатого рижского совещания по магнитной гидродинамике. — Саласпилс: Институт физики АН ЛатвССР, 1987. — Ч. IV «Прикладные вопросы».
4. *Создание комплекса ЭШН жидким присадочным металлом рабочих валков горячей прокатки для непрерывных широкополосных станов* / В. Б. Шабанов, О. В. Свиридов, Ю. Н. Белобров и др. // Автомат. сварка. — 1999. — № 3. — С. 51–54.
5. *Опыт изготовления и применения быстрорежущих валков ЭШН ЖМ* / Л. Б. Медовар, А. В. Чернец, Ц. Ф. Грабовский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 3. — С. 3–9.

Физико-технологический ин-т металлов и сплавов
НАН Украины, Киев
Поступила 28.05.2002



УДК 669.187.56.001.3

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПРОЦЕССА С НЕРАСХОДУЕМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ДЛЯ ПЛАВКИ, РАФИНИРОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ.

Сообщение 1

Ф. К. Биктагиров

Рассмотрены технологии электрошлаковой обработки металлов, в которых электрошлаковый процесс осуществляется посредством нерасходуемых электродов. Показаны возможности электрошлакового нагрева и рафинирования жидких металлов для повышения качества металлопродукции.

Technologies of electroslag treatment of metals in which the electroslag process is realized using the nonconsumable electrodes are considered. The feasibility of electroslag heating and refining of molten metals to improve the metal production quality is shown.

Ключевые слова: электрошлаковый процесс; нерасходуемый электрод; электрошлаковая отливка; рафинирование; нагрев; качество металла.

Электрошлаковый переплав и другие разновидности плавки в шлаковом расплаве расходуемого электрода получили широкое распространение как эффективные процессы повышения качества металлопродукции, достигаемого в том числе благодаря рафинированию металла шлаком. В этих технологиях нагрев шлака происходит за счет выделяемого в нем тепла при протекании тока, подводимого посредством одного или нескольких металлических электродов, которые одновременно являются токоподводящими элементами и объектами плавки. В то же время нередко, в силу тех или иных причин, возникает необходимость осуществлять нагрев шлака без использования плавящегося электрода. Такими причинами могут быть, например: невозможность, сложность или дороговизна изготовления расходуемого электрода; отсутствие необходимости в дополнительном поступлении жидкого металла от плавящегося электрода; невозможность выполнения требований по составу и температуре шлака при использовании расходуемого электрода. Поэтому в ИЭС им. Е.О.Патона наряду с классическим электрошлаковым переплавом развивались технологии, основанные на ведении электрошлакового процесса с помощью неплавящихся, так называемых нерасходуемых электродов. В качестве последних чаще всего используются обычные графитированные электроды, но при необходимости применяются металлические водоохлаждаемые электроды с погружаемой в шлаковый расплав рабочей частью из раз-

личных токопроводящих материалов, в том числе тугоплавких металлов.

Электрошлаковые технологии с нерасходуемыми электродами, применяемые для плавки, рафинирования и отливки металлов, можно условно разбить на две большие группы. К первой группе относятся технологии, в которых электрошлаковой обработке подвергается жидкий металл, предварительно подготовленный в каком-либо плавильном агрегате. Ко второй — в которых исходный металл находится в твердом состоянии и его обработка сопровождается частичным или полным плавлением. Наиболее характерными для первой группы являются технологии, связанные с производством слитков из сталей и сплавов. Это электрошлаковый обогрев головной части слитков, электрошлаковая отливка и порционная электрошлаковая отливка.

Цель электрошлакового обогрева — уменьшение усадочной раковины и снижение головной обрезки. Сотрудниками ИЭС им. Е. О. Патона технология электрошлакового обогрева была успешно отработана на ряде металлургических и машиностроительных заводов еще в конце 50-х начале 60-х годов прошлого столетия [1, 2]. Технологическая схема электрошлакового обогрева представлена на рис. 1. На чугунную изложницу устанавливается специальная водоохлаждаемая или футерованная надставка, в которой после заполнения жидким металлом с помощью нерасходуемых электродов расплавляется шлак. По мере формирования слитка его головная часть обогревается перегретым шлаком и металл в этой области поддерживается в жидком состоянии.

© Ф. К. БИКТАГИРОВ, 2002

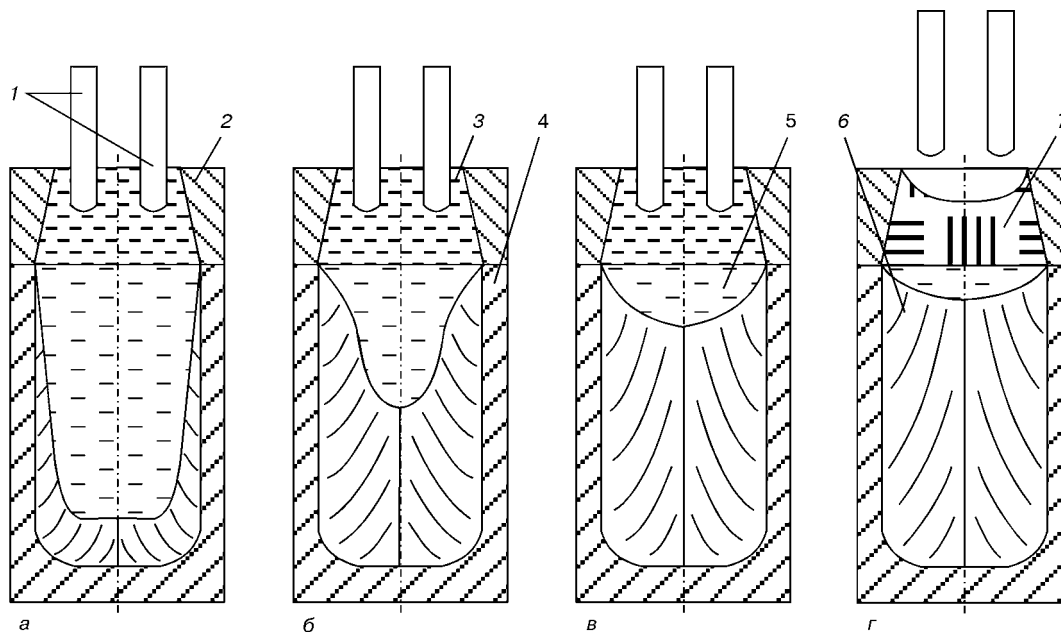


Рис. 1. Схема электрошлакового обогрева головной части слитка: 1 — электроды; 2 — прибыльная надставка; 3 — жидкий шлак; 4 — изложница; 5 — жидкий металл; 6 — твердый металл; 7 — твердый шлак

Электрошлаковый обогрев улучшает строение головной части слитка и предотвращает появление здесь грубых дефектов усадочного происхождения, что обеспечивает уменьшение головной обреза и увеличение выхода годного. В то же время электрошлаковый обогрев практически не влияет на образование других дефектов, присущих слиткам традиционных методов производства. Можно лишь отметить, что при этом происходит рафинирование близлежащих к шлаку объемов металла и наблюдается некоторое уменьшение зоны отрицательной ликвации в донной части слитка.

С целью более существенного повышения качества производимой металлопродукции был разработан способ электрошлаковой отливки (ЭШО) [3, 4]. Суть его заключается в следующем. В водоохлаждаемой форме с помощью нерасходуемых электродов наводится и разогревается до необходимой температуры шлаковая ванна (рис. 2). Затем в форму через шлак заливается жидкий металл, который впоследствии кристаллизуется при электрошлаковом обогреве в режиме выведения усадочной раковины с постепенным снижением подводимой к шлаковой ванне мощности. По завершении обогрева и полного затвердевания шлака и металла полученный слиток извлекается из формы.

При такой общей технологической схеме конкретная реализация этого способа может быть различной. Например, весь описанный процесс может осуществляться в водоохлаждаемом кристаллизаторе, установленном на плоском водоохлаждаемом поддоне. Либо на водоохлаждаемый поддон, вмещающий весь объем шлакового расплава, устанавливается обычная чугунная изложница, а на нее в свою очередь та или иная прибыльная надставка. Разливка может производиться как в подвижный кристаллизатор, когда уровень заливаемого металла поддерживается постоянным, так и в неподвиж-

ный. В последнем случае токоподводящие электроды по мере заполнения формы постепенно поднимаются вверх. Жидкий шлак можно подготовить расплавлением исходных твердых компонентов непосредственно в кристаллизаторе или в отдельной флюсоплавильной печи, а затем залить в кристаллизатор перед разливкой металла. Электрическая схема ведения электрошлакового процесса может быть однофазная или трехфазная с различными способами подключения электродов к источнику питания.

Несмотря на множество вариантов исполнения способа ЭШО общими для них являются ряд признаков, которые во многом определяют качество получаемых слитков. Во-первых, металл энергично обрабатывается шлаком, вовлекаемым в толщу металлического расплава заливаемой струей. Расчеты и модельные эксперименты показывают, что в период разливки от 2 до 5 % всего количества шлака находится в металлической ванне, а поверхность реагирования взаимодействующих фаз увеличивается в десятки и сотни раз. Во-вторых, в процессе электрошлаковой отливки шлак защищает металл от прямого контакта с окружающей атмосферой, что уменьшает его окисление и вероятность образования вторичных неметаллических включений. Кроме того, включения эндогенного и экзогенного происхождения ассимилируются шлаком как при разливке, так и в течение всего времени формирования слитка. В-третьих, при разливке металла под шлаком между боковой поверхностью слитка и кристаллизатором (формой) образуется тонкая шлаковая прослойка — гарнисаж, что способствует формированию бездефектной поверхности слитка.

Перечисленные особенности электрошлаковой отливки обеспечивают комплексное улучшение качества получаемых слитков. Многочисленные исследования слитков ЭШО массой от 2 до 75 т из валковых, штамповых, роторных, шарикоподшип-

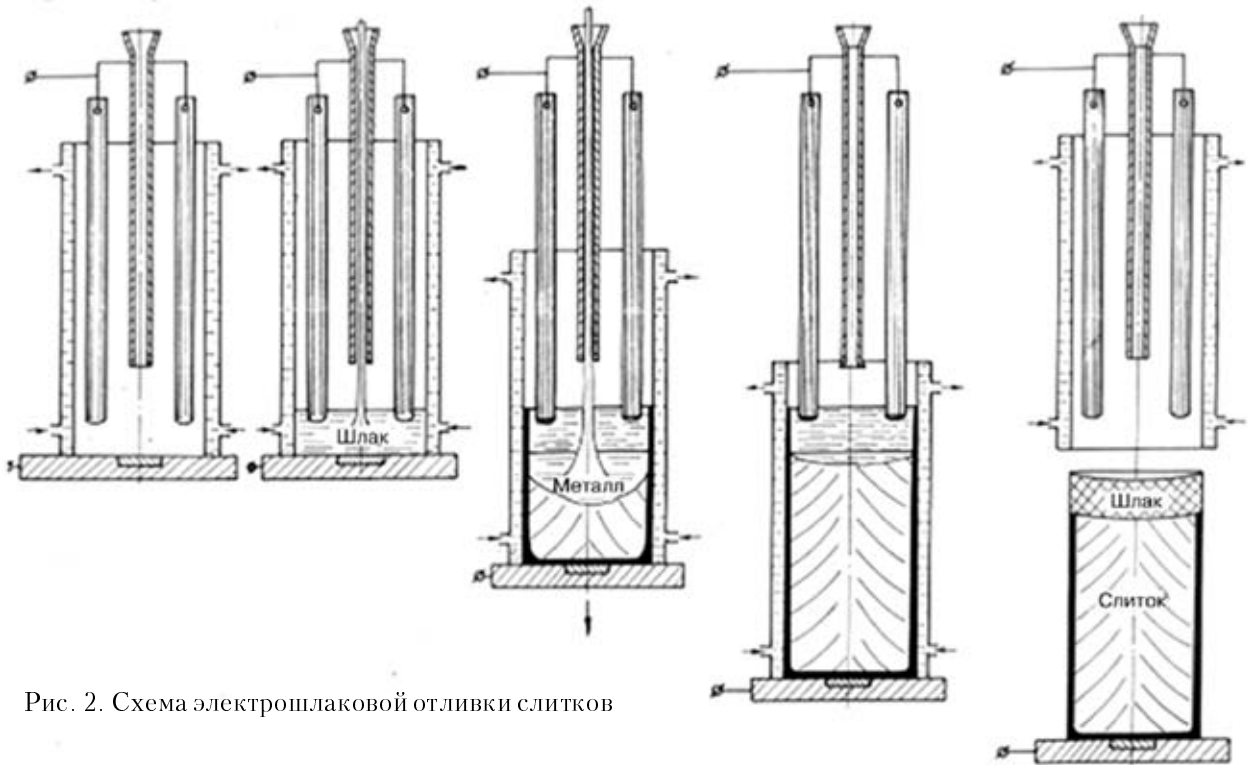


Рис. 2. Схема электрошлаковой отливки слитков

никовых и нержавеющей сталей, а также жаропрочных сплавов подтверждают это. При правильно выбранной технологии в слитках ЭШО отсутствует закрытая усадочная раковина. В головной части обычно имеется лишь незначительное чашеобразное углубление, размеры которого по оси не превышают 3...5 % общей длины слитка. Донная часть слитков во многом благодаря охлаждающему действию поддона плотная и однородная, поэтому нет необходимости в донной обрезе. Головная же часть слитков ЭШО либо не удаляется, либо удаляется очень незначительно. Поверхность получаемых слитков ровная, без трещин, гофр, плен и застывших брызг металла, что практически исключает необходимость ее обдирки или зачистки перед последующим переделом. Распределение элементов по высоте и сечению таких слитков более равномерное, а зональная и различные виды локальной химической неоднородности, в частности V- и Λ-образная ликвация, выражены намного слабее, чем в аналогичных слитках обычного производства. Содержание серы и неметаллических включений в металле слитков ЭШО в 1,5-2 раза ниже, чем в ковшовой пробе [5]. Улучшение качества слитков ЭШО положительно сказывается на служебных свойствах изготавливаемых из них изделий. Так, механические свойства, главным образом показатели пластичности и ударной вязкости, конструкционных и нержавеющей сталей повышаются на 15...25 %, а стойкость штампов и валков холодной прокатки увеличивается на 20...40 %. Особенно эффективен способ ЭШО при производстве слитков из сложнолегированных сталей и сплавов, так как дополнительные затраты с избытком компенсируются экономией металла за

счет увеличения выхода годного и исключения зачистки поверхности.

Электрошлаковая отливка обеспечивает хорошие условия формирования корковой зоны и рафинирование металла от неметаллических включений и вредных примесей, улучшает строение головной и донной частей слитка. Однако она не позволяет активно влиять на условия кристаллизации центральных областей слитка. Появление ряда дефектов строения стальных слитков связывают с происходящими именно в этих областях процессами, в частности, с развитием протяженной двухфазной зоны. При затвердевании залитого в изложницу металла после снятия внутреннего тепла перегрева граница начала его кристаллизации (линия ликвидус) быстро продвигается вверх, что обуславливает образование обширной области твердожидкого состояния. При ЭШО сдерживающее влияние обогрева на перемещение фронта кристаллизации сказывается лишь на глубину $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ диаметра слитка, поэтому нижележащие объемы металла кристаллизуются примерно в тех же условиях, что и в обычном слитке.

Известно, что одним из основных средств повышения физической и химической однородности слитка является организация последовательного затвердевания металла в вертикальном направлении при неглубокой металлической ванне и высоком температурном градиенте в ней. Для достижения подобных условий в ИЭС им. Е. О. Патона был разработан способ порционной электрошлаковой отливки (ПЭШО) [6, 7]. Его отличие от электрошлаковой отливки заключается в том, что металл в кристаллизатор заливается не сразу, а в несколько приемов. Сначала через жидкий шлак заливается

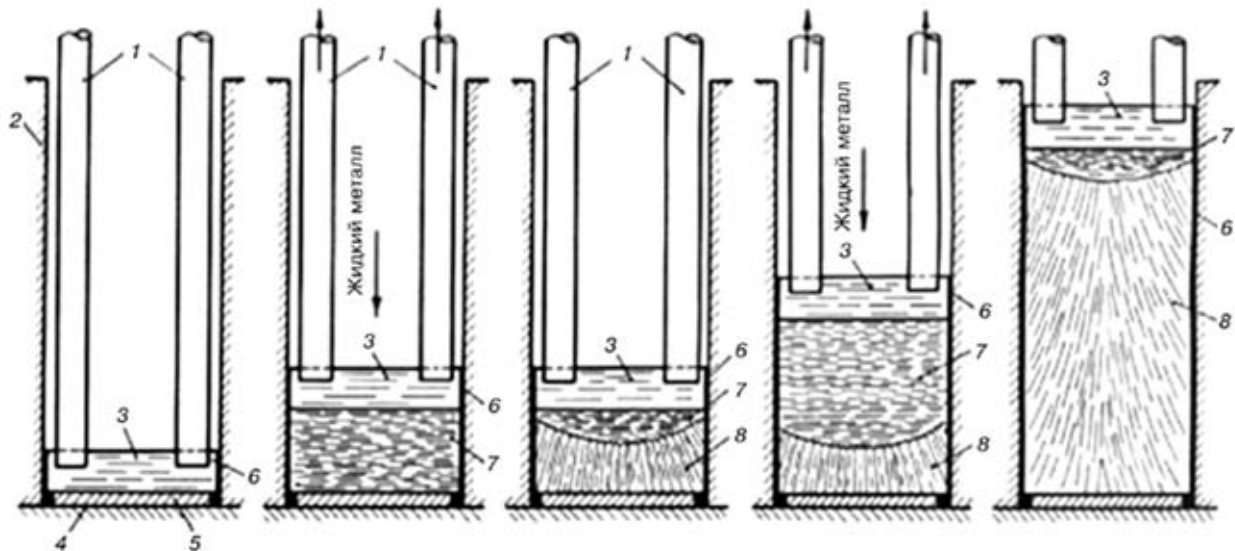


Рис. 3. Схема порционной электрошлаковой отливки: 1 — нерасходуемые электроды; 2 — кристаллизатор; 3 — шлаковая ванна; 4 — поддон; 5 — затравка; 6 — гарнисаж; 7 — металлическая ванна; 8 — твердый металл

первая порция, которая заполняет лишь часть объема кристаллизатора (рис. 3). После такой заливки осуществляется электрошлаковый обогрев зеркала металла по режиму, обеспечивающему жидкое состояние верха порции. При этом залитый металл постепенно затвердевает снизу вверх. Спустя определенное время, когда под слоем шлака остается небольшое количество жидкого металла, в кристаллизатор заливается вторая порция, которая также выдерживается при электрошлаковом обогреве и затвердевает в осевом направлении. Подобная заливка металла небольшими порциями повторяется до заполнения всей формы. На заключительном этапе формирования слитка ПЭШО производится постепенное снижение подводимой к шлаковой ванне мощности с целью выведения усадочной раковины.

При таком методе отливки слитков имеется возможность организации направленного снизу вверх последовательного затвердевания металла с наличием в каждый момент времени сравнительно небольшой металлической ванны. А варьирование таких параметров ПЭШО, как объем и высота порций, время их выдержки, температура шлаковой ванны позволяет активно вмешиваться в процесс кристаллизации и создавать благоприятные условия формирования слитка.

Способ ПЭШО прошел широкую опытно-промышленную проверку при производстве слитков массой от 5 до 200 т из различных марок сталей. При оптимальных режимах электрошлакового обогрева, особенно в период перед заливкой очередной порции, полученные слитки имели хорошую поверхность, на которой граница между порциями выделялась в виде неглубоких, до 2...3 мм, плавных пережимов. Они не препятствовали дальнейшему переделу слитков и не требовали какой-либо предварительной зачистки. Исследования макроструктуры и серных отпечатков продольных осевых теплов показали, что в слитках ПЭШО даже из сталей, имеющих широкий интервал кристалли-

зации, таких как ШХ15, 9Х и 9ХМ, в отличие от аналогичных обычных слитков отсутствуют V-образная ликвация и другие грубые осевые дефекты в виде рыхлости, пористости, скопления ликватов и включений. Внеосевая Δ -образная ликвация выражена незначительно, проявляясь на серных отпечатках в виде отдельных коротких штрихов. Усадочная раковина в головной части отсутствует, а

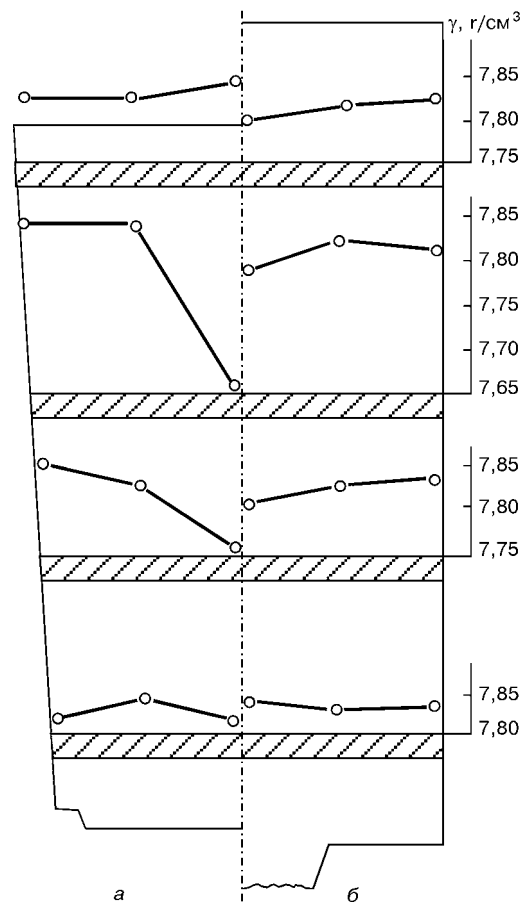


Рис. 4. Плотность литого металла обычного слитка (а) и слитка ПЭШО (б)

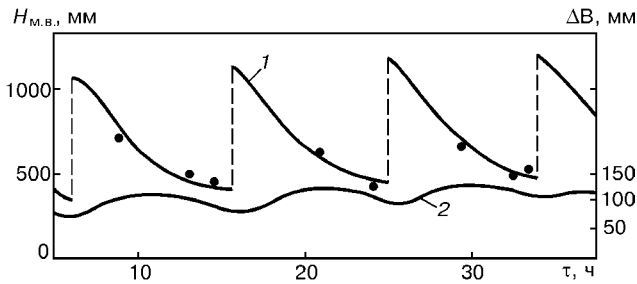


Рис. 5. Изменение глубины металлической ванны (1) и ширины двухфазной зоны (2) в процессе ПЭШО 75-тонного слитка из роторной стали

плотность литых слитков ПЭШО значительно выше, чем слитков обычной разливки. При этом она не снижается резко от поверхности к центру, а зачастую имеет тенденцию к возрастанию в этом направлении (рис. 4). Рафинирование металла шлаком в условиях ПЭШО более эффективно, чем при ЭШО. Это объясняется меньшими объемами заливаемого через шлак металла и более длительной выдержкой металла под шлаком. Обычно содержание серы и сульфидных включений снижается в 2–3 раза, оксидных в 1,5–2 раза, а распределение их по высоте и сечению слитков ПЭШО сравнительно равномерное.

Учитывая, что слиток ПЭШО состоит как бы из отдельных, сплавленных в жидком состоянии частей, особое внимание уделялось исследованию качества переходной зоны между порциями. Было выявлено, что в зависимости от физико-химических свойств отливаемого металла макрокристаллическое строение слитков может быть различным. В одном случае по контуру металлической ванны, которая существовала к моменту заливки очередной порции, образуется узкая зона мелкозернистых кристаллов, а за ней растут столбчатые кристаллы. В другом случае строение слитков примерно такое же, только на границе между порциями не получают развития мелкие кристаллы. В третьем случае кристаллы лишь меняют свою ориентацию. Однако при исследовании микроструктуры зона сплавления порций не выявлялась. Также не выявлялась эта зона на макротемплетах после обработки слитков давлением (ковки, прокатки) и термообработки. Было установлено, что видимая при макротравлении исходного металла граница между порциями не является каким-либо дефектом строения, а лишь отражает изменение тепловых условий формирования первичной кристаллической структуры. Более того, исследования химического состава, плотности, твердости и механических свойств показали, что металл в переходной области имеет лучшие показатели, чем вне нее.

Высокое качество слитков ПЭШО достигается благодаря благоприятным условиям перехода металла из жидкого состояния в твердое. На рис. 5 в качестве примера представлены результаты математического моделирования изменения глубины металлической ванны и протяженности двухфазной зоны в осевой зоне 75-тонного слитка ПЭШО диа-

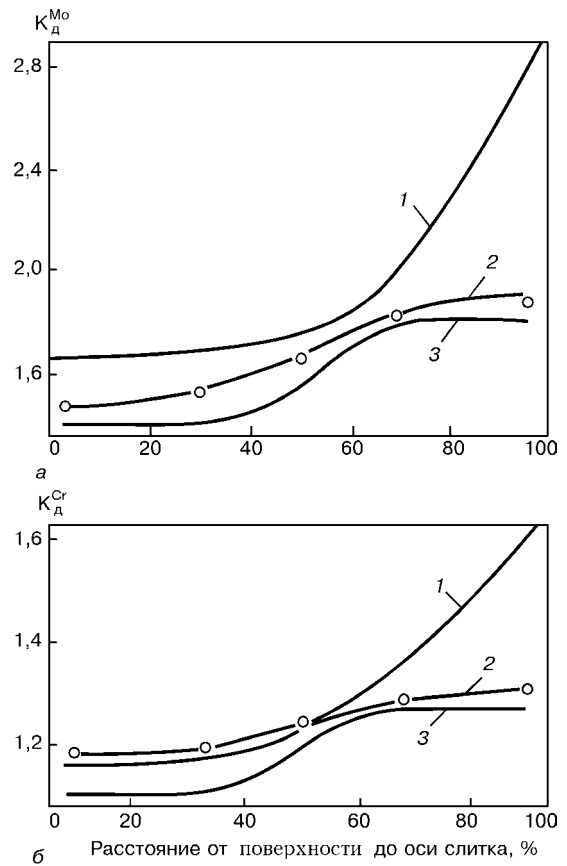


Рис. 6. Изменение коэффициента дендритной ликвации молибдена (а) и хрома (б) по сечению слитков массой 75... 100 т из роторной стали: 1 – обычный слиток; 2 – слиток ПЭШО; 3 – слиток ЭШП

метром 1800 мм из роторной стали. При общей длине слитка более 3500 мм глубина ванны по линии ликвидус не превышает 1300 мм, а максимальный размер двухфазной зоны составляет всего около 150 мм. Для сравнения по данным работы [8] при ЭШП 50-тонного слитка из металла подобного класса грубые ликвационные дефекты наблюдаются в том случае, когда расстояние между изотермами ликвидус и солидус превышает 200... 300 мм. Исследования дисперсности дендритной структуры упоминаемого слитка ПЭШО показали, что расстояние между вторичными осями дендритов, а этот параметр тесно связан с размерами двухфазной зоны, изменяется от 0,18... 0,25 мм у поверхности до 0,35... 0,45 мм в осевых зонах. Причем в местах слияния порций плотность дендритной структуры возрастает. Кристаллическое строение слитков обычного производства значительно хуже, о чем свидетельствует и сравнение показателей дендритной ликвации, отражающих условия формирования первичной структуры (рис. 6). Как видно, по этому параметру металл ПЭШО близок к металлу ЭШП и существенно превосходит обычный металл.

Чистота, плотность и однородность металла ПЭШО, естественно, отражается и на механических свойствах изготавливаемых из него изделий, уровень которых обычно значительно превосходит требования технических условий. При этом характерно сочетание высокой прочности и пластичности, что особенно важ-



но для ряда ответственных изделий, таких как валки холодной прокатки или роторы турбин. Высокое качество металла ПЭШО позволяет в ряде случаев использовать его даже без обработки давлением. Например, стойкость штампов (сталь марки 5ХНМ), изготовленных из слитка ПЭШО массой 5 т, не уступает работоспособности штампов, изготовленных из ковального металла обычного производства.

Порционная электрошлаковая отливка применяется главным образом для производства крупных кузнечных слитков как способ борьбы с дефектами ликвационного и усадочного происхождения, развитие которых при обычной отливке увеличивается с возрастанием массы слитка. Однако не менее эффективна такая отливка и при получении сравнительно небольших слитков массой несколько тонн, особенно из металлов, склонных в процессе кристаллизации к ликвации и формированию грубой литой структуры. Заливка металла порциями и их сплавление в жидком состоянии также может быть приемом укрупнения, позволяющим при наличии плавильного агрегата сравнительно небольшой емкости получать заготовку значительно большей массы, как это, в частности, было показано на примере получения слитков ПЭШО из никеля [9, 10].

Помимо рассмотренных способов отливки слитков, электрошлаковый процесс с нерасходуемыми электродами успешно применяется и для других видов обработки жидких металлов, например, для рафинирования и перегрева меди, медных и алюминиевых сплавов, чугуна [11]. В этом случае в специальной футерованной емкости наводится шлаковая ванна, затем в эту емкость заливается жидкий металл, выплавленный в индукционной печи или другом плавильном агрегате. В процессе заливки происходит интенсивное перемешивание шлака и металла и рафинирование последнего. В дальнейшем металлический расплав выдерживается под подогреваемым с помощью нерасходуемых электродов шлаком, что позволяет осуществлять контролируемый нагрев металла и его дополнительную обработку, в том числе специально вводимыми в шлак или металл ингредиентами. Подготовленный таким образом жидкий металл периодически или непрерывно сливается из плавильной емкости.

По данным работы [11] при электрошлаковой обработке жидкой меди в ней на порядок снижается концентрация кислорода, в несколько раз серы и неметаллических включений. При подобной обработке алюминиевых сплавов уменьшается газонасыщенность и загрязненность металла. Например, в сплаве АМг6 загрязненность оксидными пленками снизилась с 0,294 до 0,003 мм²/см² [12]. Считается, что электрошлаковое рафинирование является наиболее эффективным среди известных способов очищения алюминиевых сплавов. При электрошлаковой обработке чугуна помимо снижения концентрации газов, неметаллических включений и серы достигается эффект модифицирования металла магний- и кальцийсодержащими компонентами шлака

[13]. Выражается он в измельчении выделений графита и изменении его формы из пластинчатой в более благоприятную вермикулярную (вихреобразную). Вследствие этого при необходимости получения в чугуне графита шаровидной формы расход модификаторов (церий, магний, РЗМ и др.) можно снизить примерно вдвое. В итоге модифицирование металла, повышение его чистоты и температуры способствует увеличению прочностных и пластических свойств чугуна и качества получаемых изделий.

Очень близким к способам электрошлаковой обработки цветных металлов и чугуна по конструктивному исполнению и технологическим приемам является метод электрошлакового нагрева стали в промежуточном ковше (тандыше) при непрерывной разливке [14]. Цель такого нагрева — компенсация тепловых потерь из промежуточного ковша и поддержание в течение длительного времени температуры металла в узких пределах. Это очень важно с точки зрения стабилизации процесса разливки, особенно при температурах металла, близких к температуре ликвидус. При использовании типичных для электрошлакового процесса шлаков системы CaF₂-CaO-Al₂O₃-SiO₂ одновременно с нагревом металла происходит его рафинирование от серы. По данным авторов указанной работы концентрация серы уменьшается от исходной 0,015...0,025 до 0,005...0,010 %. Кроме того, такие шлаки ассимилируют неметаллические включения, в частности оксиды алюминия, что резко снижает опасность зарастания носка разливочного стакана.

Рассмотренные выше примеры электрошлаковой обработки жидких металлов свидетельствуют о широких возможностях использования подобных технологий для повышения качества металлопродукции. Не менее эффективно применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки и рафинирования твердых металлов. Об этом в следующем сообщении на данную тему.

1. Тягу-Белоус Г. С., Дудко Д. А. Электрошлаковый обогрев неплавящимися электродами головной части слитков и фасонных отливок // Автомат. сварка. — 1958. — № 10. — С. 36–43.
2. Бакуменко С. П., Гуляев Б. Б., Верховцев Э. В. Снижение отходов стального слитка. — М.: Металлургия, 1967. — 220 с.
3. Электрошлаковая отливка слитков высоколегированных сталей и сплавов / Ю. В. Латаш, Б. А. Пшеничный, А. Е. Воронин и др. // Сталь. — 1984. — № 9. — С. 35–37.
4. Электрошлаковая разливка стали / Н. Ф. Бастратов, Н. А. Тулин, В. П. Немченко и др. — М.: Металлургия, 1978. — 84 с.
5. Электрошлаковая отливка слитков на установке УО-106 / Ф. К. Биктагиров, Ю. В. Латаш, Б. А. Пшеничный, Р. Г. Крутиков // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 2. — С. 7–11.
6. Новый способ производства крупных кузнечных слитков высокого качества / Ю. В. Латаш, А. Е. Воронин, В. А. Николаев и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1975. — Вып. 2. — С. 31–42.
7. Латаш Ю. В., Воронин А. Е., Николаев В. А. Производство высококачественных крупных слитков способом порционной электрошлаковой отливки // Сталь. — 1975. — № 11. — С. 999–1002.



8. *Оценка* крупного слитка, выплавленного методом ЭШП // Г. Ниими, М. Миура, С. Матумото, А. Сузуки // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 308–322.
9. *Получение* листовых слитков никеля способом порционной электрошлаковой отливки // В. Б. Тынянкин, Ю. В. Латаш, Р. Г. Крутиков и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1990. — № 3. — С. 24–29.
10. *Порционная* электрошлаковая отливка слитков никеля НП-2 // Ю. В. Латаш, Р. Г. Крутиков, В. Б. Тынянкин и др. // Прогрессивные процессы плавки и литья цветных металлов. Сб. науч. тр. — М.: ЦНИИТМаш, 1990. — С. 4–8.
11. *Лютый И. Ю., Латаш Ю. В.* Электрошлаковая выплавка и рафинирование металлов. — Киев: Наук. думка, 1983. — 188 с.
12. *Рабкин Д. М., Ищенко А. Я.* О результатах опытно-промышленной проверки электрошлакового рафинирования алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. — 1970. — № 6. — С. 14–16.
13. *Лютый И. Ю., Латаш Ю. В., Крестьянов В. И. и др.* Электрошлаковое рафинирование и модифицирование чугуна // Прогрессивные технологические процессы плавки и обработки чугуна. — Пенза: ЦНТИ, 1974. — С. 159–167.
14. *Wolfgang H., Harald H., Bertram O.* Elektroschlack heating in tundish or ladle // Steel times, March, 1993. — P. 150–155.

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

Поступила 31.10.2002

СЕДЬМАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ (ЕВТ-2003)

1 - 6 июня 2003 г.
Варна, Болгария

Организаторы:

- Институт электроники Болгарской академии наук
- Технологический центр по электронно-лучевым и плазменным технологиям (София)
- Союз специалистов Болгарии по электронике, электротехнике и телекоммуникациям
- Союз физиков Болгарии

Научные направления конференции:

- Физика мощных электронных пучков, электронно-оптические системы и устройства для измерения и контроля электронных пучков
- Приборы на свободных электронах, электронно-лучевая сварка
- Электронно-лучевая плавка и рафинирование, высокоскоростные процессы нанесения металлургических покрытий, поверхностная обработка, термические процессы и получение тонкопленочных и конструкционных покрытий
- Электронная литография
- Отверждение полимеров и композитов электронным лучом
- Ионная литография и имплантация
- Моделирование физических процессов взаимодействия заряженных частиц пучков с материалами, применение пучков заряженных частиц в медицине и промышленности, конструирование и автоматизация электронно-лучевого оборудования

КОНТАКТЫ

Председатель оргкомитета профессор Г. Младенов
Институт электроники БАН
Болгария, 1784, г. София
Царьградское шоссе, 72
Тел.: (003592) 750757; 7144377; 390751
Факс: (003592) 9753201; 393053
E-mail: mladenov@ie.bas.bg



УДК 669.187.526:51.001.57

НОВЫЙ МЕТОД ДИСПЕРГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ УСТАНОВКАХ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Г. В. Жук, Н. П. Тригуб

Разработан новый метод диспергирования расплава из промежуточной емкости в процессе электронно-лучевого переплава. Создана технологическая оснастка для его реализации в электронно-лучевой печи. Описан процесс получения новым методом слитка алюминиевого сплава АМг1. Исследованы макро- и микроструктура полученного образца.

New method of melt dispersion from the intermediate crucible during electron beam remelting has been developed. Technological outfit for its realization in the electron beam furnace has been manufactured. Process of producing ingot of aluminium alloy АМg1 using the new method is described. Macro- and microstructures of the sample produced are examined.

Ключевые слова: электронно-лучевая установка; диспергирование расплава; быстрая кристаллизация; технологическая оснастка

Современные металлургические технологии предполагают формирование структуры и свойств металла на стадии его выплавки, что позволяет минимизировать последующие технологические затраты на термомеханическую обработку слитка или отливки. Это особенно актуально для легированных сплавов (жаропрочных, жаростойких, коррозионно-стойких и т.п.), при выплавке которых ставится задача получения измельченной структуры, преодо-

ления структурной и химической макро- и микро-неоднородности. Одним из путей ее решения является увеличение количества центров кристаллизации при затвердевании расплава металла путем повышения начальных скоростей охлаждения [1]. В условиях электронно-лучевого переплава значительно повысить скорость охлаждения металла при кристаллизации позволяет метод диспергирования расплава с поверхности расходуемой заготовки [2]. Основным недостатком метода является необходимость предварительного изготовления цилиндрической заготовки, к которой предъявляются высо-

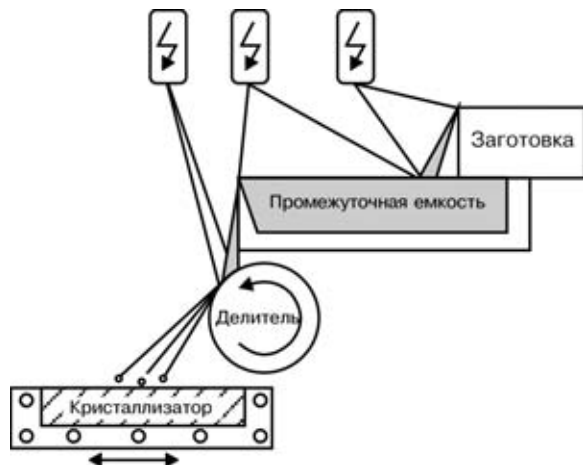


Рис. 1. Схема диспергирования расплава из промежуточной емкости

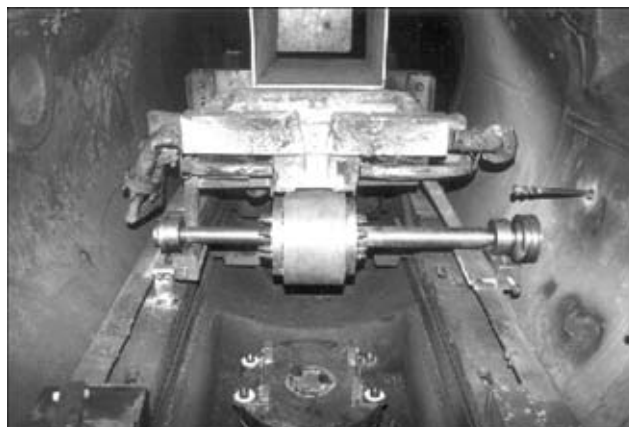


Рис. 2. Технологическая оснастка внутри рабочей камеры

© Г. В. ЖУК, Н. П. ТРИГУБ, 2002



Рис. 3. Модернизированная электронно-лучевая установка УЭ-208

кие требования по соосности и чистоте обработки поверхности.

В Институте электросварки им. Е. О. Патона разработан новый способ диспергирования расплава металла непосредственно из промежуточной емкости с помощью вращающегося барабана-кристаллизатора (делителя) (рис. 1). Сущность способа состоит в следующем. В электронно-лучевой установке происходит плавление расходуемой заготовки или шихты как при электронно-лучевом переплаве. В качестве переплавляемого сырья могут быть использованы как насыпные шихтовые материалы (лом, губчатые полуфабрикаты), так и цельная сварная заготовка (в случае легирования основного металла сплава). Расходуемая заготовка подается механизмом подачи в зону плавки и сплавляется электронными лучами в промежуточную емкость. После наращения гарнисажа в промежуточной емкости образуется металлическая ванна, которая поддерживается путем обогрева сканирующими электронными лучами. Накопленный в промежуточной емкости жидкий металл сливается на вращающийся барабан-кристаллизатор, где он намораживается в виде гарнисажа до необходимой толщины. Затем барабану-кристаллизатору сообщается высокая скорость вращения (порядка 2000 об/мин) и поверхность гарнисажа плавится концентрированным электронным лучом. Под воздействием центробежных сил жидкий металл срывается с поверхности гарнисажа по касательной к фокальному пятну концентрированного электронного луча в виде потока жидких дисперсных капель. Поток жидких капель расплава, имеющих малый диаметр (порядка 1 мм) и высокую скорость (порядка 10 м/с) направляют на формообразующую поверхность (кристаллизатор). В кристаллизаторе под воздействием напорного давления капли растекаются в тонкий слой (порядка 0,1 мм) и затвердевают без образования жидкой ванны. В качестве кристаллизатора могут быть использованы водоохлаждаемый поддон (для получения слитков), металлическая пластина (для получения биметаллических композиций), разделка свариваемых деталей (для сварки), каркас из упрочняющих элементов (для получения композиционных материалов).



Рис. 4. Технологическая оснастка, смонтированная на подвижной раме: 1 — нерасходуемый короб; 2 — промежуточная емкость; 3 — барабан-кристаллизатор

С целью реализации нового метода диспергирования из промежуточной емкости была переоборудована установка УЭ-208 [3]. На установке смонтирован механизм диспергирования, который конструктивно состоит из диспергирующего барабана-кристаллизатора со сменными рабочими поверхностями (титан, медь), системы передачи вращения с вакуумно-плотным переходником, электродвигателя и системы управления.

Барабан-кристаллизатор смонтирован на валу с помощью специальной системы крепления, минимизирующей теплопередачу от рабочей поверхности барабана-кристаллизатора на вал. Вал, в свою очередь, закреплен в подшипниках на опорах, которые фиксируются на раме установки (рис. 2). Снаружи установки расположен трехфазный асинхронный двигатель мощностью 2,2 кВт (рис. 3). Вращение передается с двигателя на барабан-кристаллизатор с помощью гибкой передачи через вакуумно-плотную муфту, которая вмонтирована в рубашку охлаждения рабочей камеры установки УЭ-208. Управление механизмом вращения осуществляется с помощью электронной системы «РАЗМЕР», при

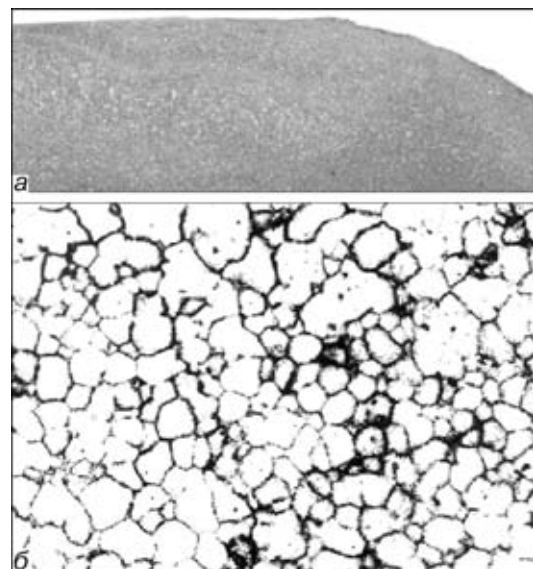


Рис. 5. Макроструктура (а) и микроструктура (б, $\times 50$) образца сплава АМg1, полученного из диспергированного расплава



этом скорость вращения делителя плавно регулируется в диапазоне 0... 2500 об/мин. На камере слитка установки смонтированы разъемы для введения в камеру плавки термопар (3 шт.). Использовали вольфрамрениевые и хромель-алюмелевые термопары, которые подключали к самописцу КСП-4. Кристаллизатор (подложка), имеющий горизонтальные отверстия для крепления термопар, установлен на поддоне штока вытягивания слитка, что позволяет за счет вертикального перемещения штока регулировать положение кристаллизатора относительно диспергированного потока.

Плавку проводили в соответствии с методикой, описанной выше. Остаточное давление во время плавки составляло: в камере плавки 0,05 Па, в камере электронно-лучевого нагревателя 0,005 Па. В качестве шихты использовали лом алюминиевого сплава АМг1. Шихта подавалась из нерасходуемого короба в промежуточную емкость, из которой расплав сливался на барабан-кристаллизатор (рис. 4). Опытным путем подбирали расстояние от сливного носка промежуточной емкости до поверхности барабана-кристаллизатора в вертикальном и горизонтальном направлениях, скорость вращения барабана-кристаллизатора. В результате была сформиро-

вана струя капель диспергированного расплава, направленная на подложку. Процесс диспергирования проводили до наращивания слитка толщиной 40 мм. Затем электронно-лучевой нагрев прекращали, охлаждение слитка проводили в условиях вакуума.

Методом спектрального анализа определяли химический состав полученного образца, %: Al-основа, Cu 0,17, Fe 0,14, Mg 0,52, Mn 0,02, Si 0,1. Исследовали макро- и микроструктуру поперечного сечения образца (рис. 5). Макроструктура образца мелкозернистая, без пор и несплошностей. Наблюдаются участки с различной величиной зерна — 100... 400 мкм. Микроструктура образца гетерогенная, состоящая из зерен α -твердого раствора и выделений Mg_2Al_3 по их границам.

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.
2. Способ электронно-лучевого литья из диспергированного расплава / А. Л. Тихоновский, П. А. Пал, Д. А. Козлитин и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 3. — С. 35–39.
3. Электронно-лучевая установка УЭ-208 / А. Л. Тихоновский, А. А. Тур, А. Н. Кравец и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 1. — С. 71–74.

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

Поступила 17.10.2002

Министерство образования и науки Украины
Национальная академия наук Украины
Академия инженерных наук Украины
Запорожский национальный технический университет

X Международная научно-техническая конференция “Неметаллические включения и газы в литейных сплавах”

*(посвящена 70-летию основания кафедры
“Машины и технология литейного производства”)
12 – 16 мая 2003 года
Украина, г. Запорожье, ЗНТУ*

Тематика конференции

- Разработка новых методов исследований и контроля неметаллических включений и газов в сплавах
- Морфология неметаллических включений в процессе производства, термической обработки и эксплуатации отливок
- Модифицирование и легирование литейных сплавов
- Повышение степени чистоты литейных сплавов
- Вакуумная металлургия, специальные методы металлургии для получения особо чистых высококачественных сталей и сплавов

Адрес оргкомитета

Украина, 69063, г. Запорожье, ул. Жуковского, 64
Запорожский национальный технический университет, кафедра МиТЛП
Тел.: (0612) 69-84-42
E-mail: yana_vas@zstu.edu.ua



УДК 669.178.58.001.5

ВЫРАЩИВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ (Обзор)*

**В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов,
В. В. Жолудь, В. В. Якуша**

Рассмотрены основные способы производства монокристаллов тугоплавких металлов из паровой, жидкой и твердой фаз. Ключевое внимание уделено способам получения кристаллов из жидкой фазы: электронно-лучевая зонная плавка, плазменно-дуговая капельная плавка, плазменно-индукционная зонная плавка. Показано, что наиболее рациональным способом получения плоских монокристаллических заготовок для дальнейшего производства монокристаллического проката (листа, прутков, проволоки) является технология плазменно-индукционной зонной плавки ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

Basic methods of production of single crystals from refractory metals from vapour, liquid and solid phases are considered. Key attention was paid to the methods of producing crystals from the liquid phase: electron beam zonal melting, plasma-arc droplet melting, plasma-induction zonal melting. It is shown that the technology of plasma-induction zonal melting developed at the E.O.Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine is the most rational method of producing flat single-crystal billets for further manufacture of single-crystal rolled metal (sheet, rods, wire).

Ключевые слова: монокристаллы тугоплавких металлов; способы выращивания кристаллов; структура; профилированный монокристаллический прокат

Основные современные и будущие научно-технические программы развития высоких технологий (космическая ядерная энергия, аэрокосмическая авиация, химическая промышленность и т. п.) критически зависят от прорыва науки и техники тугоплавких материалов [1–3]. Решение задач получения функциональных материалов, обладающих особыми свойствами (способность продолжительной работы в условиях высоких температур и агрессивных сред, циклических нагрузок и т. д.), в этой связи становится актуальным. Благодаря комплексу уникальных физико-технологических свойств [4], присущих тугоплавким монокристаллам, они в значительной степени удовлетворяют предъявляемым требованиям, вследствие чего являются перспективными материалами, получившими в научнотехнической литературе название функциональных материалов. Круг данных задач неразрывно связан с достижениями материаловедения, специальной металлургии и прокатного производства в технологии выращивания тугоплавких металлических

монокристаллов, дальнейшей их обработки, а также в изучении их свойств.

В естественном виде металлические кристаллы в природе встречаются очень редко, в основном это кристаллы благородных металлов (платина, золото) [5]. Существующие металлы в монокристаллическом состоянии получены искусственным путем. Краткая история возникновения основных методов их выращивания приведена в работе [6].

На этапах разработки и развития технологии выращивания кристаллов, когда процесс не автоматизирован или автоматизирован частично, получение монокристаллов со стабильными геометрическими размерами, заданной кристаллографией, высокой степенью структурного совершенства и чистоты (при прочих равных условиях) критически зависит от мастерства (искусства) оператора технологического процесса.

Множество существующих способов выращивания кристаллов, а по данным авторов работы [4] их насчитывается более 124, можно классифицировать по нескольким признакам. По агрегатному состоянию фаз, принимающих участие в процессе роста, выделяют способы выращивания монокристаллов из паровой, жидкой и твердой фаз. Каждую из

* Работа выполнена при поддержке Научно-технологического центра в Украине.



этой группы способов можно разбить на подгруппы. По природе источников тепловой энергии выделяют способы с радиационным, индукционным, электронно-лучевым, плазменно-дуговым, лазерным, солнечным и комбинированным источниками нагрева, а также электролиз расплава солей.

Выбор того или иного способа выращивания зависит от предъявляемых к монокристаллу характеристик. Анализ способов производства монокристаллов тугоплавких металлов выполнен с позиции возможности получения определенной геометрии кристаллов, набора кристаллографических ориентаций, степени структурного совершенства и достигаемого уровня чистоты выращиваемых кристаллов.

Выращивание кристаллов из газовой фазы

Материалы, получаемые осаждением из газовой фазы, играют существенную роль в современной промышленности и можно ожидать, что в будущем их применение значительно расширится. Это объясняется тем, что осаждение из газовой фазы — универсальный и относительно экономичный метод молекулярного формирования (получение покрытий, порошков, изделий, приборов) путем контролируемого осаждения вещества в виде отдельных атомов или молекул [7].

Процесс выращивания монокристаллов из газовой фазы получил свое развитие еще в конце XIX века. Механизмы роста кристаллов из пересыщенного пара описаны во многих работах, посвященных теории и практике процессов выращивания монокристаллов [7–11]. Осаждение из газовой фазы можно определить как конденсацию газообразных (парообразных) элементов или соединений с образованием твердых осадков. Газовая фаза может иметь тот же состав, что и осадок. Это обычный случай физического осаждения из газовой фазы, при котором кристаллы получаются только за счет конденсации вещества. При химическом осаждении из газовой фазы ее состав и состав осадка существенно отличаются друг от друга. В этом случае осадки образуются в результате химических реакций, которые протекают вблизи от поверхности, на поверхности или в приповерхностном слое подложки.

В зависимости от способа доставки парообразного вещества от источника в зону кристаллизации различают четыре основных метода [12]: молекулярных пучков; катодного распыления; кристаллизации из паровой фазы в замкнутом объеме; кристаллизации в потоке инертного газа. Конденсация металла может происходить как в жидкую, так и в твердую фазы. Оптимальный температурный режим должен обеспечивать существование одновременно жидкой и твердой фаз на горячем и холодном концах конденсатора. Существенный недостаток кристаллов, выращиваемых конденсацией из собственного пара, — ограниченные геометрические размеры.

Применительно к получению монокристаллов тугоплавких металлов из газовой фазы наибольшее

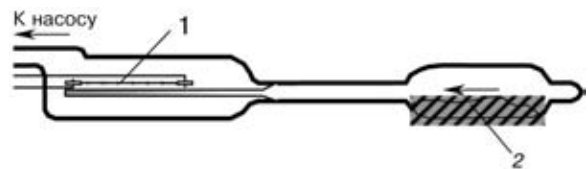


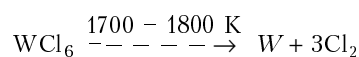
Рис. 1. Схема выращивания кристаллов вольфрама методом ХТР по Ван Аркелю [8]: 1 — нагретая проволока с вольфрамовыми затравочными «усиками»; 2 — возгоняемая соль WBr₅

развитие получил метод химических транспортных реакций (ХТР) [8, 13–17]. Принципиальная схема способа показана на рис. 1. Монокристаллы, полученные при осаждении пара в результате восстановления галогидных солей (йодидов, фторидов, хлоридов и т. п.), имеют относительно большие размеры и необходимый профиль, задаваемый геометрией поверхности подложки. Основными факторами, которые влияют на характер роста кристаллов (морфология поверхности, гомогенность структуры, скорость роста и т. п.) являются: тип ХТР, кристаллография подложки, величина давления в системе, наличие в системе адсорбционно-активных газовых компонентов (кислород, фтор, хлор) [18, 19].

Монокристаллы ниобия, выращенные в процессе восстановления NbCl₅ водородом на нагретой ниобиевой подложке (проволока, лента) [14], имели разориентировку блоков менее 0,5°. При определенных условиях проведения опытов на отдельных участках подложки росли монокристаллы длиной до 12 мм и толщиной 2...4 мм. Рост кристаллов наблюдался преимущественно в направлении $[111]$. Существенным недостатком кристаллов, полученных водородным восстановлением, является значительная газонасыщенность. Содержание газовых примесей в ниобиевых монокристаллах составляло, % мас: Н 0,05, N 0,06, О 0,06.

В качестве предмета исследования в работах [15–19] были выбраны процессы получения и свойства газофазного монокристаллического вольфрама и молибдена. При достаточно высоких степенях пересыщения осаждаемые на молибденовых подложках монокристаллы вольфрама [18] имели гомогенную структуру с макроскопически гладкими ограниченными боковыми поверхностями. В зависимости от структуры подложки, наличия на ней инородных примесей, флуктуаций давления в системе образовывались субструктуры различного совершенства.

Способом ХТР в хлоридной системе [19] с реакцией на подложке



были выращены сверхтолстые (несколько миллиметров) шестигранные монокристаллы вольфрама на молибденовых монокристаллических трубчатых подложках диаметром 10...20 мм, со скоростями роста до 0,25 мг/(см²·с).

Способ ХТР широко применяется для получения усов тугоплавких металлов, так как сравнительно длинные нити можно вырастить при наличии очень



простого оборудования. Усы отличаются высоким внутренним совершенством, имеют более четко выраженную ориентировку, чем кристаллы, выращенные иными методами, и зачастую очень гладкие грани малых индексов [8].

При росте кристаллов из пара существует возможность селективного перевода исходного материала в газовую фазу, последующего переноса его к подложке и получения осадка заданной структуры. Химический перенос позволяет осуществить дополнительную очистку путем разделительной дистилляции летучих промежуточных продуктов, а также с помощью селективной реакции в источнике материала или на нагреваемой подложке. Поверхности осаждаемых монокристаллов, как правило, совершенно плоские, что не удается получить иными способами. Методом ХТР могут быть выращены исключительно чистые кристаллы, однако использовать его можно только для металлов, которые образуют летучие и легковосстанавливающиеся соединения. Этот метод позволяет достичь относительно высоких скоростей роста кристалла при температурах, значительно ниже точки плавления металла.

Однако скорость выращивания монокристаллов из газовой фазы на несколько порядков ниже скорости роста кристаллов из расплава вследствие низкой концентрации кристаллизующегося вещества в паре. Монокристаллы, получаемые из газовой фазы, имеют незначительные размеры, повышенное содержание газовых примесей. Не всегда удается вырастить кристаллы заданной формы и кристаллографии. Перечисленные обстоятельства пока сдерживают широкое применение газофазных методов для выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов. Как правило, эти технологии находят применение для получения усов, тонких эпитаксиальных пленок.

Получение монокристаллов в твердой фазе

Применение способов, основанных на процессах рекристаллизации, в практике выращивания монокристаллов известно давно. Первые упоминания о получении монокристаллов способом «деформация — отжиг» относятся к 1921 г., когда Карпентер и Илам впервые предложили этот способ для получения монокристаллов и крупнокристаллического алюминия [20]. Несмотря на свой возраст, твердофазные способы выращивания кристаллов широко используются в промышленности. На сегодняшний день это один из оптимально возможных способов получения монокристаллов в виде пластин, ленты и проволоки с жесткими допусками по геометрии, а также монокристаллов с широким интервалом кристаллизации.

Условия, при которых происходит рост монокристаллов в твердой фазе, принципиально отличаются от условий, действующих в процессе роста кристаллов из расплава или пара. В данном случае поверхность растущего кристалла не сталкивается со свободными атомами и молекулами и должна зах-

ватывать частички из прилежащих слоев окружающей матрицы, имеющей кристаллическое строение. В результате рост кристалла происходит путем постепенного перемещения границы зерна между двумя различно ориентированными областями кристаллической решетки [21].

Формирование монокристаллической структуры в твердой фазе связано с преимущественным ростом одного зерна за счет окружающей поликристаллической матрицы. Энергетически такой процесс выгоднее, его движущей силой является уменьшение поверхностной энергии границ зерен вследствие уменьшения их общей протяженности и действия сил поверхностного натяжения [22]. При некоторой определенной температуре амплитуды колебаний атомов увеличиваются настолько, что становится возможным их переход от одного кристалла к другому, то есть происходит перемещение границ зерен.

Процесс формирования монокристаллической структуры при нагревании деформированного до критической степени поликристаллического образца начинается из возникновения зародышей, склонных к дальнейшему росту. Рост зародышей происходит вследствие перехода атомов от деформированных кристаллов к термодинамически более стойким, менее деформированным. Первая стадия рекристаллизации (первичная или рекристаллизация обработки) состоит в замене деформированных зерен новыми недеформированными. В результате второй стадии (собирательная рекристаллизация) растут новые малодеформированные зерна, вступающие в контакт с деформированными. В идеале собирательная рекристаллизация приводит к возникновению стойкой монокристаллической структуры металла. Однако на практике это трудно достижимо. Одной из главных причин торможения роста зерен являются примеси, которые располагаются по их границам [5]. Это требует применения в качестве исходных материалов высокой степени чистоты. Другое направление, обеспечивающее благоприятный рост кристаллов, основано на использовании легирующих микроприсадок [23–29], стимулирующих рост зерен в твердой фазе. Присутствие дозированного количества окиси кальция и марганца тормозит нормальный рост зерна в низкотемпературной области отжига и способствует аномальному его росту в высокотемпературной области [25].

Согласно этим разработкам, из металла матрицы (вольфрам, молибден) с микродобавками CaO и MgO способом порошковой металлургии изготавливаются спеченные заготовки, которые в последующем подвергаются высокотемпературной пластической деформации (прокатке с высокой степенью обжатия) для получения первичной текстуры. Формирование монокристаллической структуры происходит при отжиге образцов в вакууме или водороде в течение нескольких десятков часов при температурах, ниже температуры плавления матричного металла. Имеются информационные сообщения о получении монокристаллических пластин вольфрама

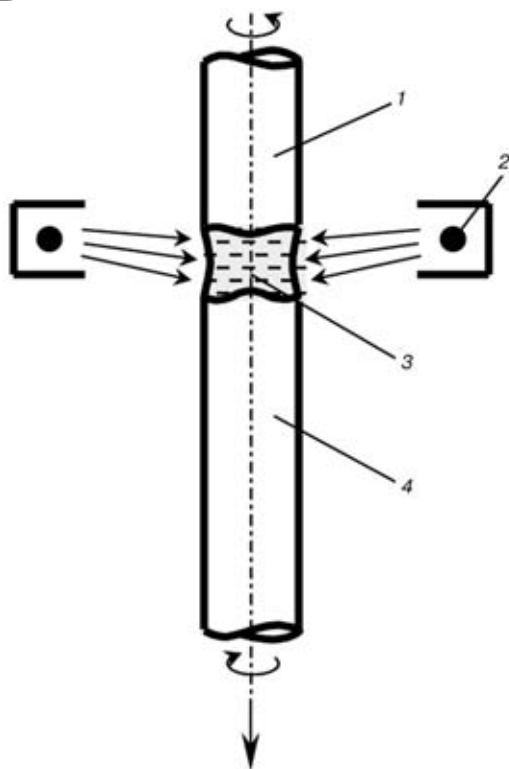


Рис. 2. Схема бестигельной электронно-лучевой зонной плавки: 1 — поликристаллический пруток; 2 — кольцевой катод; 3 — «плавающая» зона; 4 — монокристалл

по данной технологии размером 140×100×60 мм. Монокристаллы, содержащие легирующие микродобавки [24, 27], характеризуются наличием больших внутренних напряжений, в них обычно остаются микрообласти иной ориентации — «паразитные» островковые зерна.

В большинстве способов выращивания кристаллов при нагреве создают температурный градиент [21], наличие которого в процессе роста необходимо для того, чтобы исключить произвольное возникновение зародышей в разных областях образца. Наиболее благоприятные условия для роста обеспечиваются в том случае, когда в горячую зону печи вводят зародыш, который развивается и растет настолько быстро, что поглощает мелкозернистую матрицу до того, как в ней возникнет второй зародыш. Оптимальный градиент и скорость перемещения образца определяются температурной зависимостью скоростей зарождения и роста. Этот вывод основан на том, что количество зерен, которые возникают в образце, часто увеличивается с повышением скорости нагрева.

Как и все существующие методы получения монокристаллов, данный метод имеет свои преимущества и недостатки. К недостаткам можно отнести сложность контроля ориентаций выращиваемого кристалла, ограничение толщины образца, возможность появления в структуре монокристалла «паразитных» островковых зерен размерами от 0,05 до 0,1 мм [28], которые нарушают монокристалличность и ухудшают свойства, усложняют дальнейшую обработку деформацией, являясь центрами зарождения трещин, приводящих к разрушению

кристалла. Основной недостаток — невозможность получения монокристаллов определенной кристаллографической ориентации, поскольку процессы деформации в кристаллах проходят вдоль определенных для каждого типа решетки кристаллографических плоскостей и направлений [30].

Однако способы производства кристаллов в твердом состоянии зачастую являются предпочтительнее других по следующим причинам: они позволяют получать монокристаллы, в которых фазовые превращения происходят между точкой плавления и комнатной температурой; в сочетании с предварительной химической очисткой рекристаллизационный отжиг может обеспечить получение монокристаллов с достаточно совершенной структурой, характеризующейся отсутствием субгранц и относительно равномерной плотностью дислокаций; форма образца может быть более точной, чем при выращивании из расплава, в результате чего в некоторых случаях довольно легко могут быть получены кристаллы в виде тонких листов или проволоки небольшого диаметра (метод Гугера [31]).

Получение монокристаллов тугоплавких металлов способом электронно-лучевой зонной плавки (ЭЛЗП)

Среди жидкофазных способов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, использующих высококонцентрированные источники нагрева, ЭЛЗП по промышленному применению, количеству публикуемых научных работ, степени изученности занимает одно из первых мест в этой области.

Способ зонной плавки с электронным нагревом имеет ряд преимуществ [32]: высокая удельная концентрация мощности; высокий КПД установок (более 70 %); возможность создания очень узкой зоны нагрева путем фокусирования пучка электронов; возможность перемещения зоны не только в результате механического перемещения образца или излучателя, но также вследствие отклонения потока электронов.

Рост кристаллов в условиях ЭЛЗП происходит в результате процесса направленной кристаллизации медленно перемещаемой узкой зоны расплавленного металла. Чтобы исключить контакт переплавляемого тугоплавкого металла с материалом тигля и оградить его от неизбежного загрязнения, процесс выращивания монокристаллов ведут вертикально расположенном образце узкая расплавленная зона металла, сформированная пучком электронов, удерживается от растекания силами поверхностного натяжения. При этом отношение поверхностного натяжения (в Н/м) к плотности расплава (в кг/м³) должно быть не менее чем 100:1 [12]. Способ позволяет выращивать монокристаллы молибдена и вольфрама цилиндрической формы (при сквозном проплавлении заготовки) диаметром до 25 и 20 мм соответственно.



Установки для зонной плавки с электронным нагревом по типу излучателей электронов разделяют на два основных класса: с кольцевыми излучателями и аксиальными. В установках для вертикальной бестигельной зонной плавки чаще применяют кольцевые излучатели как более экономичные и простые в конструктивном исполнении.

В процессе бестигельной ЭЛЗП возможно интенсивное (взрывное) испарение примесей, которое сопровождается брызгами расплавленного металла. Наряду с этим наблюдается значительное испарение и основного металла [33]. При этом возможно одновременное загрязнение как катода испаряющимися примесями и каплями металла, так и переплавляемого металла материалом катода, в результате чего может возникать нестабильность анодного тока, отрицательно сказывающаяся на качестве выращиваемого кристалла. Чтобы избежать указанного, выполняют специальные конструкции катодного узла с применением экранов и отклоняющих систем. Основными механизмами рафинирования при ЭЛЗП тугоплавких металлов являются испарение примесей и зонная перекристаллизация [34, 35]. Высокая степень очистки достигается многократным перемещением расплавленной зоны вдоль слитка.

Электронная плавка неразрывно связана с наличием вакуума. Опыт показывает, что при работе установок зонной плавки с электронным нагревом остаточное давление в камере должно быть не более $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Как правило, использование масляных вакуумных насосов не обеспечивает получения тугоплавких монокристаллов с низким содержанием углерода. Однако монокристаллы вольфрама [36], выращенные из технического пруткового вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума при малом ($6,66 \cdot 10^{-9}$ Па) парциальном давлении углеводородов (применение криогенных конденсационных и сорбционных вакуумных насосов), имели высокую степень чистоты и малую плотность дислокаций порядка $9 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. При зонной плавке практически не удаляются металлические примеси, близкие по упругости пара к основному компоненту, в особенности таких тугоплавких металлов, как ванадий, ниобий, цирконий, малоэффективна очистка от примесей внедрения [34].

Применение комплексных технологий, включающих предварительную глубокую очистку исходных веществ [37, 38] и последующую многократную ЭЛЗП, дает возможность выращивать монокристаллы вольфрама с содержанием молибдена и монокристаллы молибдена с содержанием вольфрама на уровне 1 ppm. Полученные кристаллы характеризуются отношением электросопротивлений $R_{300 \text{ К}}/R_{4,2}$, равным 70000 для вольфрама и 100000 для молибдена. Столь высокие значения относительного остаточного электросопротивления дают основание говорить [39] о структурном совершен-

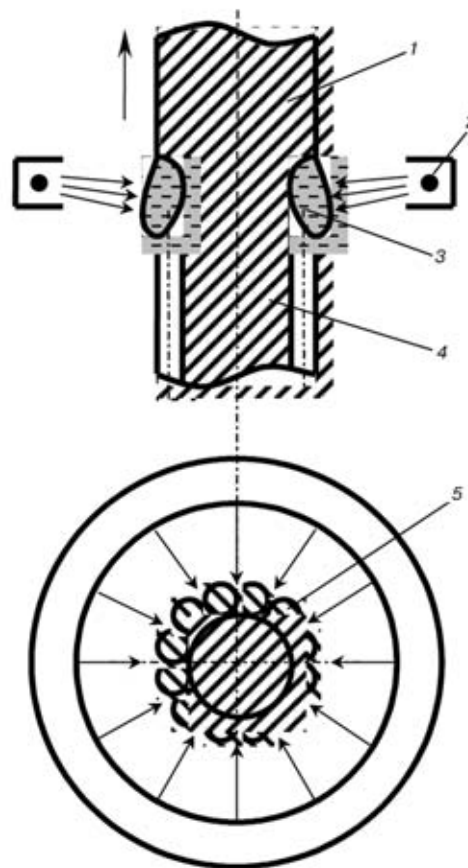


Рис. 3. Схема выращивания монокристаллов способом периферийной электронно-лучевой зонной плавки [32]: 1 — монокристалл; 2 — кольцевой катод; 3 — «плавающая» зона; 4 — монокристаллический стержень-затравка; 5 — пучок переплавляемых прутков

стве полученных монокристаллов. Такое структурное совершенство и высокую чистоту имеют кристаллы небольшого диаметра (5... 10 мм). Обычно выращиваемые ЭЛЗП кристаллы вольфрама характеризуются плотностью дислокаций порядка $10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$ и субструктурой трех масштабных уровней. Основными источниками дислокаций являются высокие термические напряжения, имеющие место как при росте, так и охлаждении монокристаллов.

Кристаллы большего диаметра (до 55 мм) могут быть получены способом периферийной электронно-лучевой зонной плавки [32, 40, 41]. Периферийная зонная плавка дает возможность наращивать дополнительные монокристаллические слои на монокристаллическую затравку слой за слоем без сквозного проплавления затравки (рис. 3). В данном процессе существует высокая доля вероятности появления пор на границе кристалл — наплавленный слой. В приповерхностной области, полученной наращиванием слоев, наблюдается ветвистая субструктура, направленная под углом к поверхности. Кристаллы склонны к растрескиванию при обработке давлением, поскольку имеют большие внутренние напряжения, которые вызваны высокими температурными градиентами в сечении слитка.

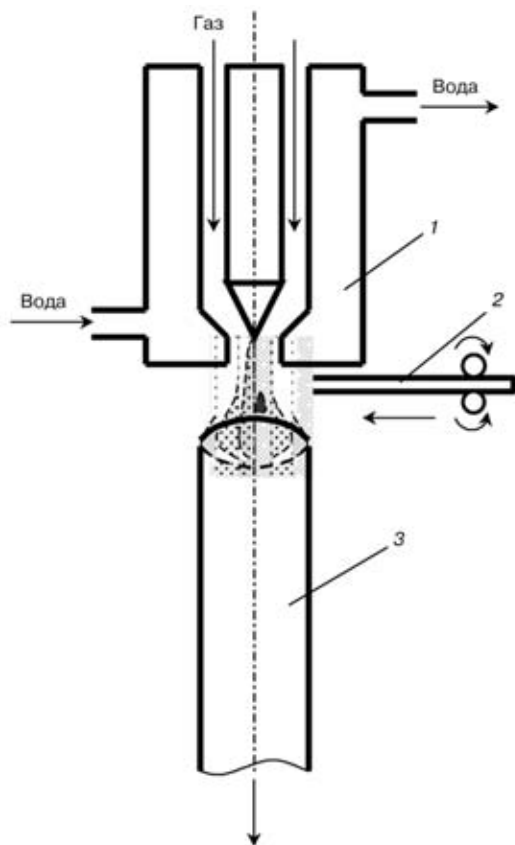


Рис. 4. Схема выращивания монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменно-дугового нагрева [4]: 1 — плазмоторн; 2 — пруток; 3 — кристалл

Получение монокристаллов тугоплавких металлов плазменно-дуговым способом

Выращивание монокристаллов таких тугоплавких металлов, как вольфрам, молибден, тантал и т. п. по классической схеме способа Вернейля [42] было практически нереализуемо. Температуры, достигаемые с помощью газовых горелок и высокочастотных плазмоторнов (максимальная ~ 2800 °С) не обеспечивали расплавления и поддержания указанных металлов в жидком состоянии. Общие тенденции развития плазменной металлургии в середине прошлого века и связанные с ними разработки источников низкотемпературной плазмы большой единичной мощности дали импульс дальнейшему развитию способа Вернейля для получения высокотемпературных металлических кристаллов.

Технология бестигельной плазменно-дуговой капельной плавки (прогресс способа Вернейля) явилась развивающейся альтернативой процессу ЭЛЗП и дала возможность существенно увеличить как геометрические размеры, так и количество геометрических форм выплавляемых кристаллов. Почти одновременно в научно-технической литературе появляются данные о получении тугоплавких металлических кристаллов как отечественными, так и зарубежными учеными [43, 44].

Плазменно-дуговой нагрев применительно к выращиванию монокристаллов тугоплавких металлов позволяет расплавлять и удерживать в жидком сос-

тоянии сравнительно большой объем металла, создать в плавильной камере газовую атмосферу заданного состава и давления, что выгодно отличает его от электронно-лучевой зонной плавки [45].

Мощное развитие плазменно-дуговая технология производства тугоплавких монокристаллов, разработанная учеными ИМЕТ РАН в 1968 г. под руководством Е. М. Савицкого и Г. С. Бурханова, получила в последующие годы. На базе проведенных исследований были созданы лабораторные и промышленные установки плазменно-дугового нагрева, позволяющие выращивать кристаллы как в форме цилиндра, так и в форме труб переменного сечения, небольших пластин. Размеры производимых монокристаллов более чем в два раза превышали размеры кристаллов, полученных обычной ЭЛЗП. Данным способом были выплавлены кристаллы вольфрама и молибдена диаметром 50 и 65 мм соответственно.

В рассматриваемом способе выращивание кристалла начинается с оплавления торцевой поверхности заготовки плазменной струей (рис. 4) [46]. В дальнейшем осуществляется непрерывная подпитка ванны путем боковой подачи прутка и его оплавления в плазменной струе. Одновременно заготовку, расположенную на штоке, перемещают вниз, поддерживая границу жидкой и твердой фаз на постоянном уровне.

В последующем были опробованы технологические схемы, в которых использованы вместо расходуемых прутков тугоплавкие порошкообразные частицы, непосредственно подаваемые в плазменную струю. Вследствие высокой площади реагирования порошкового материала с плазменной дугой более интенсивно протекают процессы рафинирования выращиваемых кристаллов. Также отпадает необходимость в трудоемкой предварительной стадии получения переплавляемых прутков путем спекания штабиков с последующей операцией ротационнойковки [31].

По сравнению с электронно-лучевым плазменно-дуговым способом с использованием в качестве плазмообразующего газа аргона с добавлением гелия обеспечивает более эффективное удаление из вольфрама углерода, кислорода, кремния, фосфора, серы, хрома, марганца, железа, никеля, алюминия и других примесей. Удаление примесей происходит при оплавлении исходной заготовки, из капли расплава и непосредственно из расплава [47]. Содержание углерода в монокристаллах вольфрама не превышает 0,002... 0,005 %.

При выплавке монокристаллов больших размеров необходимо удерживать в жидком состоянии значительные массы металла для непрерывной подпитки кристалла в процессе роста. В данном способе это достигается путем использования плазмоторнов специальной конструкции, которые формируют плазменный поток с температурой в периферийной области, равной температуре кристаллизации металла. Вследствие перегрева центральных областей металлической ванны по отношению к ее краям об-



разуется вогнутый фронт кристаллизации [48], позволяющий удерживать от растекания значительный объем жидкого металла на торце выращиваемого монокристалла. Однако увеличение кривизны формы фронта кристаллизации, с другой стороны, приводит к росту количества образующихся дефектов в твердой фазе вблизи фронта кристаллизации. Кристаллы, выращенные плазменно-дуговым методом, имеют более крупные размеры, характеризуются развитой субструктурой, формирующейся под воздействием неоднородных температурных полей и высоких радиальных и осевых градиентов температур. Средняя плотность дислокаций монокристаллов вольфрама и молибдена находится на уровне $10^6 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Качество боковой поверхности кристаллов существенно зависит от стабилизации электрических параметров плазменного источника нагрева и в ряде случаев является неудовлетворительным, что усложняет последующую обработку кристаллов при пластической деформации (прокатка, волочение и т. п.).

Получение тугоплавких монокристаллов способом плазменно-индукционной зонной плавки

Исходя из приведенного выше можно утверждать, что профилированные монокристаллические заготовки для широкоформатного проката могут быть получены с помощью способов вторичной рекристаллизации либо по технологии плазменно-дуговой капельной плавки. В силу особенностей выращивания тугоплавких монокристаллов указанными способами исходные заготовки не всегда отвечают требованиям по кристаллографической ориентации, степени структурного совершенства и чистоте, предъявляемым условиями процесса прокатки. Наиболее оптимальной формой заготовки для дальнейшей ее прокатки на широкоформатный лист либо фольгу является прямоугольная пластина.

Изготовление изделий из кристаллов с гарантированным сохранением монокристалльности после значительной пластической деформации и влияния высоких температур есть одна из наиболее важных задач высоких технологий тугоплавких металлов для специальных применений [44]. Авторами этой работы были изготовлены с использованием плазменно-дуговой технологии пригодные для деформации слябы вольфрама размером $9,5 \times 38 \times 305 \text{ мм}$. Существуют также сообщения о получении монокристаллических пластин из молибдена размером $8 \times 75 \times 160 \text{ мм}$ по способу ИМЕТ РАН [4].

В начале 80-х годов прошлого века учеными Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины под руководством Ю. В. Латаша, Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарина была разработана технология получения монокристаллов способом плазменно-индукционной зонной плавки (ПИЗП) [49]. Это был существенный прогресс в области технологий выращивания крупных монокристаллов ту-

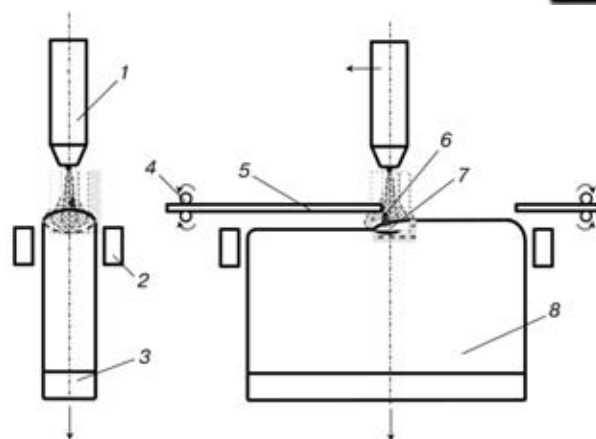


Рис. 5. Схема плазменно-индукционного способа выращивания профилированных монокристаллов тугоплавких металлов ИЭС им. Е. О. Патона [49]: 1 — плазмотрон; 2 — индуктор; 3 — затравочный кристалл; 4 — механизм подачи прутка; 5 — пруток; 6 — капля жидкого металла; 7 — ванна жидкого металла; 8 — кристалл

гоплавких металлов. По разработанной технологии были получены ориентированные монокристаллические цилиндрические образцы диаметром более 20 мм, а также пластины размером $20 \times 140 \times 170 \text{ мм}$ из молибдена и вольфрама.

Принципиальное отличие данной технологии от плазменно-дуговой состояло в применении независимого источника индукционного нагрева, выполняющего функции дополнительного обогрева растущего кристалла. Это дало возможность существенно уменьшить температурные градиенты в его сечении и получить монокристаллический слиток, пригодный для дальнейшей деформации без опасения его разрушения.

Процесс выращивания монокристалла состоит в послойном наращивании металла на ориентированную монокристаллическую затравку в условиях обогрева формирующейся части кристалла высокочастотным электромагнитным полем (рис. 5). В качестве плазмообразующего газа используется гелий-аргоновая смесь с содержанием гелия до 70 %. В отличие от плазменно-дуговой технологии при ПИЗП металлическая ванна удерживается от растекания помимо сил поверхностного натяжения также электромагнитным полем ВЧ-индуктора. Регулируемым изменением мощности плазменно-дугового и индукционного источников нагрева в процессе плавки достигается жесткая стабилизация геометрических параметров кристалла, исключая образование грубых поверхностных дефектов (наплывы, проливы), что является важным при последующей его обработке давлением. В данных тепловых условиях ПИЗП формируется близкий к плоскому с незначительно вогнутой центральной частью и выпуклыми краями профиль фронта кристаллизации [50]. При возникновении паразитного кристалла, в результате случайных тепловых флуктуаций в процессе роста монокристалла, данная форма фронта кристаллизации будет не только препятствовать прорастанию дефекта в глубь тела, но



и способствовать выведению его на поверхность слитка. Как и в случае плазменно-дуговой технологии, вследствие наличия контролируемой газовой атмосферы достигается значительное снижение концентрации углерода в монокристаллическом вольфраме (до 0,0005 %). Содержание кислорода находится на уровне 0,0008 %, азота 0,002% [51].

Рентгеновские исследования субструктуры ПИЗП-кристаллов показали, что они являются сплошными монокристаллическими телами с ориентацией граней, которая соответствует заданной затравочными кристаллами с возможным отклонением от оси роста до 3°. Плотность дислокаций составляет $1...5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Предварительные исследования деформированных монокристаллических заготовок показали, что они могут быть использованы для получения профилированного монокристаллического проката тугоплавких металлов [52].

Автоматизация технологического процесса ПИЗП, находящаяся на стадии практической реализации, дает основание рассчитывать на реальное повышение качества готовой монокристаллической продукции и роста производительности процесса.

Из приведенного обзора основных способов производства монокристаллов тугоплавких металлов можно сделать вывод, что наиболее широкое практическое применение имеют способы выращивания кристаллов из твердой и жидкой фаз. Технически сложные и актуальные задачи получения профилированных монокристаллических заготовок и изделий находят наиболее полное и эффективное решение при использовании плазменно-индукционной технологии выращивания тугоплавких монокристаллов Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

1. *Dr. Siegfried Schider*. Hochschmelzede Metalle für High Tech-Anwendungen // Metall: Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft, Metall-Verlag GmbH. — Berlin/Heidenberg, 1988. — Heft 8. — S. 806–808.
2. *Wittenauer J.* Refractory metals 1990: Old challenges, new opportunities // JOM. — 1990. — 42, N 8. — P. 7.
3. *Briant C. L.* Processing refractory metals: The traditional and the novel // JOM. — 1999. — 51, N 4. — P. 28.
4. Плазменное выращивание тугоплавких монокристаллов / Г. С. Бурханов, В. М. Шнищин, В. А. Кузьминцев и др. — М.: Металлургия, 1981. — 200 с.
5. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. — М.: Наука, 1972. — 260 с.
6. *Cahn R. W.* The use of metallic single crystals in metals research: A concise history // Z. Metallkde. — 1999. — 90, N 11. — P. 860.
7. *Осаждение* из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочер. — М.: Атомиздат, 1970. — 471 с.
8. *Бреннер С. С.* Металлы // Теория и практика выращивания монокристаллов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 471–485.
9. *Процессы* роста и выращивания монокристаллов / Под ред. Н. Н. Шефталя. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. — 530 с.
10. *Рост* кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов / Под ред. К. Гудмана. — М.: Мир, 1977. — 368 с.
11. *Кристаллизация* тугоплавких металлов из газовой фазы / В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович. — М.: Атомиздат, 1974. — 264 с.
12. *Лякинцев А. П., Бурханов Г. С.* Монокристаллы веществ с металлическим типом связи // Высокочистые вещества. — 1995. — № 1. — С. 5–17.
13. *Евстюхин А. И., Абашии Д. Д., Маслов В. П.* Получение и свойства монокристаллов хрома // Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 25–29.
14. *О получении* монокристаллов ниобия при восстановлении NbCl_5 водородом из паровой фазы / И. В. Петрусевич, В. В. Абрамов, В. И. Фирсов и др. // Там же. — С. 29–33.
15. *Получение* вольфрамовых монокристаллических пластин кристаллизацией из газовой фазы / Ю. И. Сидоров, Г. А. Рымашевский, В. П. Смирнов, В. П. Янчур // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 79–83.
16. *Морфология* и структура газофазного монокристаллического вольфрама / В. П. Смирнов, В. П. Янчур, Ю. И. Сидоров, Е. К. Лепешенков // Там же. — С. 109–114.
17. *Каретников Д. В., Корюкин В. А., Обрезумов В. П.* Эмиссионные свойства газофазного хлорного вольфрама цилиндрической геометрии // Там же. — С. 154–158.
18. *Reitzenstein W., Weise G.* Die Realstruktur von aus der Gasphase Gewachsen Molybden- und Wolframeinristallen // Journal of Crystal Growth. — 1971. — 9, N 5. — P. 228–237.
19. *Кобяков В. П.* Ограничение осадков вольфрама при газофазной эпитаксии на цилиндрической поверхности подложки $\text{Mo} \langle 111 \rangle$ // Кристаллография. — 1996. — 41, № 3. — С. 552–556.
20. *Горелик С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 568 с.
21. *Бюрерс В. Г.* Основные представления о рекристаллизации // Теория и практика выращивания монокристаллов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 495–543.
22. *Тугоплавкие* металлы и сплавы / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. Б. Поварова и др. — М.: Металлургия, 1986. — 352 с.
23. *Fujii T., Okamoto K.* Effect of dopants on the secondary grain growth in the hot-rolled tungsten sheet // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. — 1989. — 36, N 7. — P. 819–823.
24. *X-ray* characterization of tungsten single crystals growth by secondary recrystallization method / M. Kato, S. Iida, X. Sugita, K. Okamoto // J. Cryst. Growth. — 1991. — 112, N 2/3. — P. 368–372.
25. *Preparation* of large-scale molybdenum single crystals sheet by means of secondary recrystallization / T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka, M. Okada // J. Less-Common Metals. — 1984. — 96, N 1. — P. 297–304.
26. *Takebe K., Fujii T.* Preparation of large-scale molybdenum bicrystals sheet from sheet Mo by means of secondary recrystallization // J. Japan Soc. Powder and Powder Met. — 1989. — 36, N 3. — P. 284–291.
27. *Hiraoka Y., Kuo C. L., Billelo J. C.* Perfection of molybdenum single crystal produced by means secondary recrystallization // J. JIM. — 1989. — 53, N 10. — P. 1077–1078.
28. *Hiraoka Y., Ei-ichi Sukedai.* Room temperature slip in molybdenum bicrystal prepared by means of secondary recrystallization // Z. Metallkde. — 1994. — 85, N 4. — P. 232.
29. *Pat. 4491560 USA.* Int.Cl.³ C22C 27/04; C22F 1/18. Large crystals grains or single crystals of molybdenum and process for production thereof / T. Fujii, Y. Hiraoka, R. Watanabe. — Publ. 07.01.85.
30. *Золотаревский В. С.* Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1983. — 352 с.
31. *Смителлс К.* Вольфрам. — М.: Металлургия, 1958. — 414 с.
32. *Ратников Д. Г.* Бестигельная зонная плавка. — М.: Металлургия, 1976. — 224 с.
33. *Монокристаллы* молибдена и вольфрама / И. А. Бродский, В. А. Крохмалев, Е. Е. Петушков и др. — Ташкент: Изд-во «Фан» УзССР, 1973. — 148 с.
34. *Ажава В. М., Ковтул Г. П., Тихинский Г. Ф.* Получение и металлофизика особо чистых металлов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2000. — 22, № 2. — С. 21–35.
35. *Пфани В.* Зонная плавка. — М.: Мир, 1970. — 368 с.
36. *Катрич Н. П., Пугач Г. М., Розенберг Т. Б.* Исследование спектрального состава остаточных газов при выращивании монокристаллов вольфрама в сверхвысоком вакууме // Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1976. — С. 34–39.



37. *Получение* вольфрама особой чистоты / Ч. В. Копецкий, С. В. Плюшева, Л. Ф. Сатункина и др. // *Металлы*. — 1981. — № 2. — С. 59–61.
38. *Применение* метода ионного обмена в технологии получения вольфрама и молибдена высокой чистоты / Г. Л. Клименко, А. А. Блохин, В. Г. Глебовский и др. // Там же. — 2001. — № 3. — С. 49–51.
39. *Структурное* совершенство и остаточное электросопротивление монокристаллов вольфрама / Д. М. Тагирова, В. П. Дякина, В. Е. Старцев, В. О. Есин // *Физика металлов и металловедение*. — 1997. — 83, № 6. — С. 37–47.
40. *Михайлов С. М., Чеченцев В. Н., Шмаков А. М.* Опыт получения беспористых монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // *Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов* / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 65–68.
41. *Чернышов А. И., Шишков В. В., Доломанов Л. А.* Изучение субструктуры монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы* / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 103–105.
42. *Бауэр В. Х., Филд В. Г.* Метод Вернейля // *Теория и практика выращивания монокристаллов*. — М.: Металлургия, 1968. — С. 471–485.
43. *А. с. 232214 СССР.* Способ получения монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Л. Г. Баранов, Н. Н. Раскатов. — Бюл. изобрет. — 1971. — № 12. — С. 237.
44. *Реймонд Л., Карват Ф.* Листы из монокристаллического вольфрама // *Ракетная техника и космонавтика*. — 1966. — 4, № 5. — С. 161–166.
45. *Исследование* технологических параметров плазменно-индукционной выплавки монокристаллов тугоплавких металлов / М. Л. Жадкевич, В. А. Шаповалов, И. В. Шейко и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 2001. — № 4. — С. 27–31.
46. *Развитие* плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. П. Бондаренко и др. // *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений* / Под ред. Н. В. Тинанаева. — М.: Наука, 1977. — С. 5–10.
47. *Десятых Г. Г., Бурханов Г. С.* Высокочистые металлические материалы // *Сб. докл. 7-го Междунар. симп. «Чистые металлы»*. — Харьков, 2001. — С. 6–11.
48. *Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А., Сдобырев В. В.* Влияние некоторых кристаллизационных параметров на совершенство структуры монокристаллов вольфрама, полученных плазменно-дуговым методом // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы* / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 14–18.
49. *Исследование* процесса выращивания плоских монокристаллов вольфрама и молибдена / В. А. Шаповалов, А. А. Коваленко, Ю. В. Латаш и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1993. — № 1. — С. 79–82.
50. *Рафинирование* вольфрама при плазменно-индукционной выплавке монокристаллов / В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов, В. В. Якуша // *Сб. докл. 8-го Междунар. симп. «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы»*. — Харьков, 2002. — С. 42–44.
51. *Влияние* способов нагрева на форму межфазной границы при выращивании крупных монокристаллов тугоплавких металлов / В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов и др. // Там же. — С. 48–51.
52. *Шаповалов В. О.* Застосування обробки тиском монокристалів вольфраму для отримання дроту // *Сб. наукових праць «Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні»*. — Краматорськ, 2000. — С. 199–201.

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

Поступила 14.10.2002



УДК 669.187.58.51.001.57

ТЕПЛОВОЕ ПОЛЕ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ

В. А. Шаповалов

Выбрана математическая модель для исследования тепловых полей монокристаллов вольфрама при нагреве различными источниками: плазменно-дуговым, высокочастотным и комбинированным — плазменным+высокочастотным. Показано, что комбинированный нагрев позволяет управлять формой поверхности раздела фаз. В определенных условиях поверхность может стать практически плоской. Наибольшая эффективность управления тепловым полем достигается, когда весь кристалл обогревается индуктором.

Mathematical model has been selected for study the thermal fields of single crystals during heating with different sources: plasma-arc, high-frequency and combined plasma + high-frequency. It is shown that the combined heating makes it possible to control the curvature of interface surface. Under certain conditions the surface can become almost plane. The highest efficiency of the thermal field control is attained when all the crystal is heated by an inductor.

Ключевые слова: вольфрам; монокристалл; плазменно-индукционный нагрев; тепловое поле; моделирование

Способ плазменно-индукционной зонной плавки (ПИЗП) выращивания крупных ориентированных

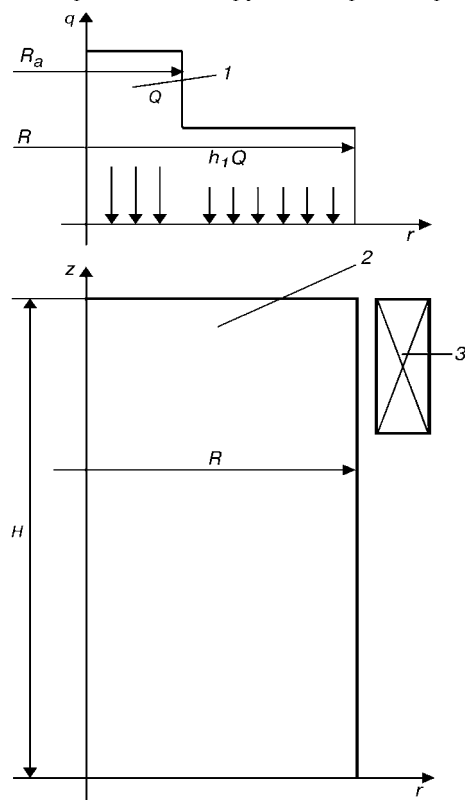


Рис. 1. Схема комбинированного нагрева монокристалла: 1 — тепловой поток от плазматрона; 2 — монокристалл; 3 — катушка индуктора; R_a — радиус пятна дуги; R — радиус монокристалла; h_1 — нормирующий множитель; H — высота монокристалла; Q — удельный тепловой поток в пятне дуги

© В. А. ШАПОВАЛОВ, 2002

монокристаллов вольфрама и молибдена, описанный в работах [1–3], имеет неоспоримые преимущества перед другими известными способами. С одной стороны, это использование электромагнитного поля для удержания металлической ванны от проливов, а с другой, создание требуемого теплового поля в растущем кристалле. В период разработки способа вопрос о подогреве монокристалла рассматривался, но реально определить удельную и общую мощность подогрева было сложно, поскольку опыта реализации подобных гибридных процессов не было. Поэтому для создания реального процесса необходимо оценить влияние каждого источника нагрева на тепловое состояние монокристалла. Для решения этой задачи с помощью математической модели рассмотрим конкретную схему плазменно-индукционного способа зонной плавки, применяемого для выращивания монокристаллов. Характерной особенностью способа является то, что плазматрон, индуктор и монокристалл соосны и ось располагается вертикально. Индуктор может содержать любое количество витков, но зона его воздействия на монокристалл ограничена высотой, не превышающей диаметр последнего. На рис. 1 представлена схема процесса ПИЗП.

Моделирование будет основываться на решении нестационарного двумерного уравнения теплопроводности в координатах (r, z) [4]:

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где τ — текущее время; T — текущая температура; $\rho = \rho(T)$ — плотность металла; $c_V = c_V(T)$ — изохорная теплоемкость; $\lambda = \lambda(T)$ — коэффициент

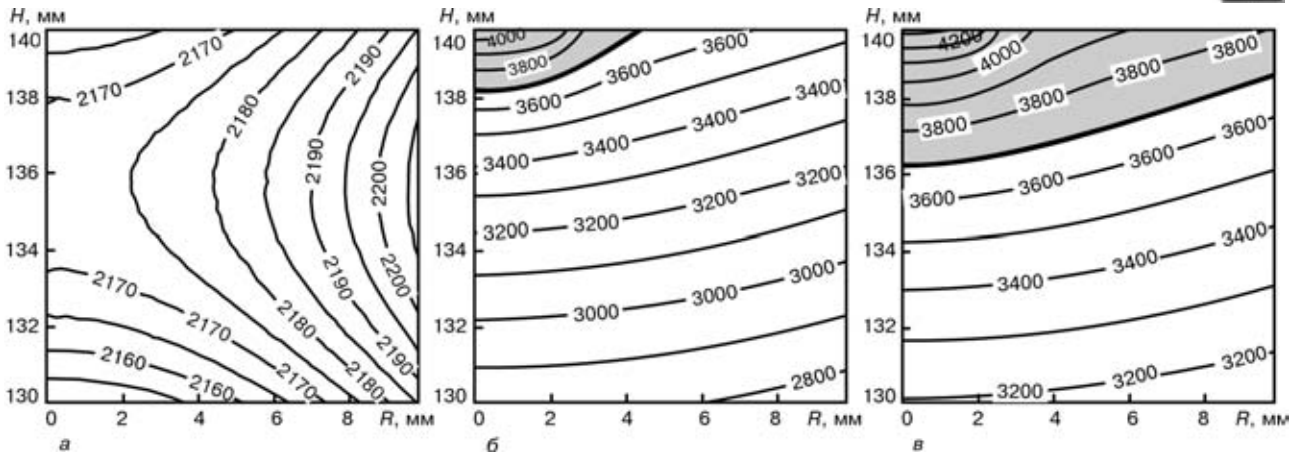


Рис. 2. Картина теплового поля в верхней части монокристалла при нагреве различными источниками: а — индуктором; б — плазмотроном; в — индуктором + плазмотроном

теплопроводности металла. Решение уравнения теплопроводности невозможно без определенности в описании граничных и начальных условий [5].

Начальное условие:

$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad (2)$$

где T_0 — температура окружающей среды, с которой тело находится в контакте.

Граничные условия:

на оси кристалла всегда выполняется условие

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (3)$$

которое следует из симметрии задачи;

на всей поверхности S (кроме той, которая покрыта плазмой) потери тепла излучением Q_l и конвекцией Q_c связаны следующей зависимостью:

$$-\lambda_a \nabla T \Big|_S = Q_l + Q_c, \quad (4)$$

где $a = m, h$ — состояние металла (m — расплав, h — твердое тело); $T|_S$ — температура в любой точке на поверхности цилиндра. Градиент температур у поверхности (внутри) металла определяется вдоль \vec{n} единичного вектора, направленного нормально (наружу) к поверхности; $Q_l = \sigma (\eta_s T^4|_S - T^4)$, здесь σ — постоянная Стефана — Больцмана; η_s — коэффициент серости поверхности; $Q_c = k_n (T_S - T_0)$, где k_n — коэффициент внешней теплопроводности, который в соответствии с законом Ньютона является сугубо эмпирическим;

на поверхности S_i энергия, поступающая от индуктора, превращается в тепловой поток Q_i в единицу времени:

$$-\lambda_a \nabla T \Big|_S = Q_l + Q_c - Q_i. \quad (5)$$

Знак минус перед Q_i означает, что поток направлен внутрь тела (в обратном направлении по отношению к \vec{n}).

При плазменно-дуговом нагреве для определения теплообмена в зоне действия дуги будем исходить из следующего:

тепловой поток от плазменно-дугового источника поступает в монокристалл через его верхний торец. Этот тепловой поток является результирующим и учитывает теплопередачу от дуги за счет конвекции и излучения, теплоту в анодном пятне дуги, теплоту, идущую на парообразование, теплоту, выделившуюся при конденсации металлического пара на поверхности ванны, и потери теплоты металлической ванной в рабочее пространство печи;

распределение плотности теплового потока на торце монокристалла, обогреваемого плазмотроном, задается уравнением

$$\begin{cases} q = Q; & r = 0, R_a; \\ q = h_1 Q; & r = R_a, R_l' \end{cases} \quad (6)$$

где q — удельный тепловой поток, поступающий в металл в зоне нагрева дугой; Q — удельный тепловой поток, поступающий в металл в зоне пятна дуги; h_1 — нормирующий множитель; R_a — радиус пятна дуги, R_l — радиус металлической ванны;

на поверхности, на которую опирается пятно дуги в области S_a $T|_{S_a} = T_b$, где T_b — температура кипения;

на поверхности фазового перехода G_m выполняется равенство

$$-\lambda_h \nabla T \Big|_{G_{m+h}} + \lambda_l \nabla T \Big|_{G_{m+l}} = -E_m v_m, \quad (7)$$

где λ_l, λ_h — коэффициенты теплопроводности жидкой и твердой фаз соответственно; E_m — энергия плавления; v_m — скорость перемещения границы.

Сочетание двух источников нагрева изменяет картину теплопередачи в монокристалле в целом. Учитывая, что каждый из источников формирует в монокристалле свои тепловые поля с максимальным выделением энергии на разных участках, можно предположить, что такая комбинация источников позволит гибко управлять формой границы между твердой и жидкой фазами. Форма границы — поверхность фронта кристаллизации — будет изменяться от выпуклой до вогнутой. Форма поверхности будет зависеть, с одной стороны, от соотношения

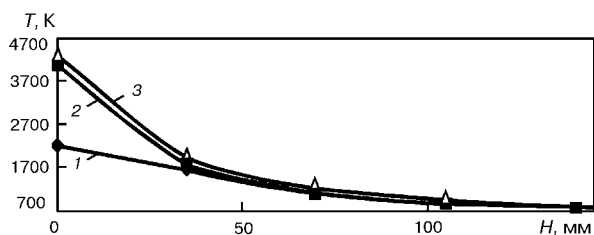


Рис. 3. Распределение температуры вдоль оси монокристалла при нагреве различными источниками: 1 — индуктором; 2 — плазмотроном; 3 — индуктором+плазмотроном

мощностей источников, а с другой, от условий теплообмена монокристалла с окружающей средой.

Тепловые процессы будем исследовать на модели, соответствующей реальному монокристаллу вольфрама диаметром 20 мм и длиной более 100 мм. В силу ряда ограничений модель даст только приблизительную оценку реального процесса. В первую очередь эти ограничения связаны с соответствием формы модели форме реального кристалла. У реального кристалла края металлической ванны закруглены силами поверхностного натяжения, а у модели края ванны имеют угол. Радиус и угол поразному влияют на теплообменные процессы в этой области. Микрообласть, заключенная в углу, более интенсивно отдает тепло в окружающую среду. Это сказывается на глубине ванны и форме границы раздела фаз. Все же использование даже несовершенной модели позволяет изучить влияние каждого источника нагрева на формирование межфазной границы (субструктуры кристалла).

Для изучения влияния каждого источника нагрева на распределение температур в монокристалле рассмотрим картину тепловых полей. На рис. 2, а, б показаны тепловые поля при нагреве кристалла одним из источников соответственно индуктором и плазмотроном. Мощность каждого из источников такая же, как и при комбинированном нагреве. Поэтому сформировать ванну одним плазмотроном или расплавить вольфрам только индуктором проблематично, но создать определенное температурное поле возможно. Наиболее сильно нагревается боковая поверхность монокристалла в зоне действия индуктора. Температуру нагрева можно регулировать. Плазмотрон более интенсивно греет торцевую поверхность кристалла, расплавляет металл, но ванна образуется небольших размеров, а форма межфазной поверхности искривлена. Создаются неблагоприятные условия для формирования субструктуры монокристалла. На рис. 2, в показана тепловая картина верхней части монокристалла при комбиниро-

ванном нагреве. Поверхность границы раздела фаз все более приближается к плоской. Наложение тепловых полей двух источников нагрева создает идеальные условия для формирования структуры. Однако это один аспект проблемы формирования теплового поля растущего кристалла. Второй — распределение температуры вдоль оси роста монокристалла, о чем дает наглядное представление рис. 3. Кривые соответствуют различным условиям нагрева: индуктор нагревает верхнюю часть монокристалла, плазмотрон нагревает кристалл с торца, а при использовании комбинированного источника — плазмотрон нагревает монокристалл с торца, а индуктор его боковую поверхность.

Из рисунка следует, что влияние комбинированного нагрева на ту часть кристалла, которая находится ближе к его нижнему торцу, незначительно отличается от варианта нагрева, который осуществляется одним источником — индуктором или плазмотроном. Распределение температуры в монокристалле не зависит от вида нагрева при расстоянии от верхнего торца больше 2,5...3,0 диаметров монокристалла. Из полученных результатов следует, что для эффективного управления температурным полем монокристалла необходимо использовать индуктор, зона нагрева которого охватывает всю боковую поверхность монокристалла.

Таким образом, комбинированный нагрев с помощью плазмотрона и индуктора позволяет изменять форму поверхности раздела жидкой и твердой фаз. Управление температурным полем монокристалла может быть эффективным, если использовать индуктор, обогревающий всю боковую поверхность кристалла.

1. *Исследование* процесса выращивания плоских монокристаллов вольфрама и молибдена / В. А. Шаповалов, А. А. Коваленко, Ю. В. Латаш и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 1. — С. 79–82.
2. *Крутые* плоские монокристаллы вольфрама и молибдена и способы их получения / В. А. Шаповалов, Ю. В. Латаш, В. В. Жолудь, С. Т. Боримская // Сб. докл. 7-го Международного симпозиума «Чистые металлы». — Харьков. — 2001. — С. 39–42.
3. *Ориентированные* монокристаллы вольфрама: получение, исследование и применение / В. А. Шаповалов, Ю. В. Латаш, С. Т. Боримская, В. В. Жолудь // Металлы. — 2001. — № 1. — С. 60–64.
4. *Теплопередача*: Учебник для вузов / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоиздат, 1981. — 416 с.
5. *Самарский А. А.* Введение в численные методы. — М.: Наука, 1987. — 288 с.

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

Поступила 25.10.2002



УДК 669.187.58.001.1

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ В НАЧАЛЕ XXI ВЕКА*

Б. Е. Патон, Л. Б. Медовар

Сделана попытка оценить современное состояние и перспективы черной металлургии, включая специальную электрометаллургию. Показан ступенчатый, скачкообразный характер развития металлургических технологий за последние десятилетия. Сделан вывод о приближении очередного периода бурного совершенствования основных металлургических технологий.

An attempt was made to estimate the state-of-the-art and prospects of ferrous metallurgy, including the special electro-metallurgy. The step, jumpy nature of the development of metallurgical technologies over the recent decades is shown. A conclusion predicts the approaching next rapid updating of major metallurgical technologies.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; вакуумно-дуговой переплав; суперсплавы; титан; интерметаллиды

Термин «специальная электрометаллургия» был предложен в Институте электросварки им. Е. О. Патона в середине 60-х годов прошлого века. Появление такого термина связано с рождением новой подотрасли черной металлургии, специализирующейся на производстве в значительных масштабах, измеряемых сотнями тысяч тонн, сталей и сплавов особо высокого качества на основе переплавных процессов, прежде всего электрошлакового и вакуумно-дугового. Отметим тут одну лингвистическую деталь. В русском и украинском языках слово «специальный» имеет оттенок, прямо указывающий на отношение чего-то или кого-то к военной тематике. В то же время английское эквивалентное «special» имеет прямую связь с высоким качеством или особым положением, в частности в нашем случае, металла. Например, всемирно известный производитель суперсплавов фирма «ИНКО» входит сегодня в консорциум «Special Metals». Таким образом, в русском, украинском и английском языках термин «специальная электрометаллургия» точно описывает производство и области применения металла высшего качества.

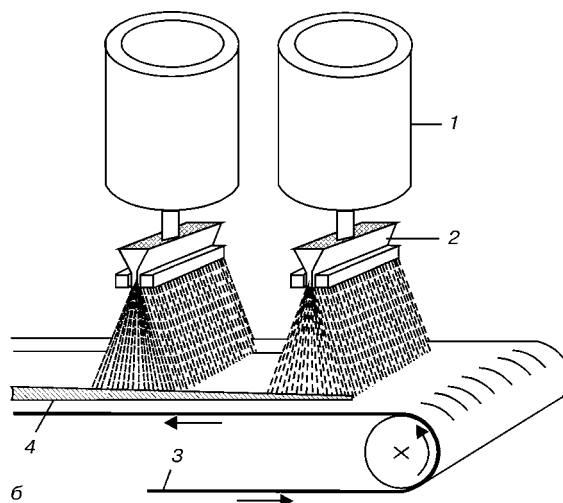
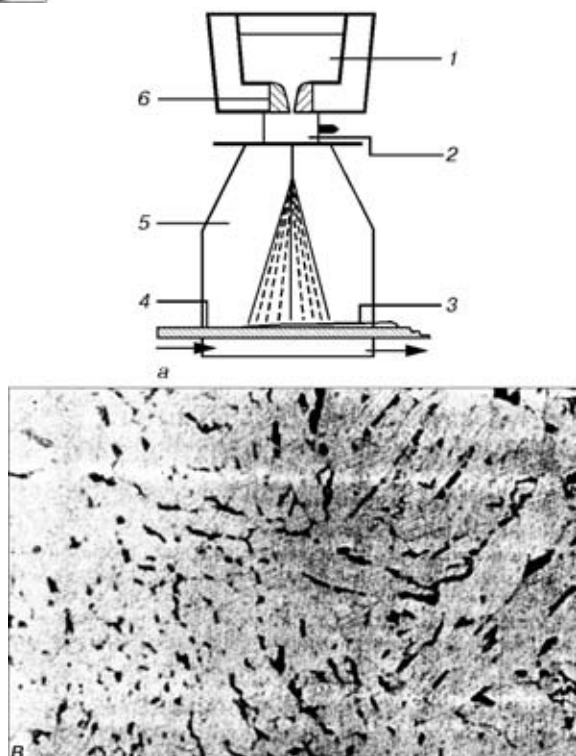
К способам специальной электрометаллургии и у нас в стране, и за рубежом, кроме упомянутых

выше ЭШП и ВДП, причисляют вакуумно-индукционную плавку, а также все разновидности плазменных и электронно-лучевых металлургических технологий и, следовательно, производство не только стали и суперсплавов, но и других конструкционных материалов, в том числе титановых сплавов, интерметаллидов и др. Тем не менее, и сегодня специальная электрометаллургия тесно связана с черной металлургией. Бурное развитие как вакуумных, так и иных средств внепечной обработки и их применение в производстве сталей и суперсплавов наивысшего качества привело к изменению понятия специальная электрометаллургия. Например, сегодня нет нужды подвергать ЭШП высокопрочные и шарикоподшипниковые стали, а никелевые суперсплавы зачастую прямо проходят через АОД/ГКР без вакуумно-индукционной плавки. В связи с этим в последнее время иногда термин «специальная металлургия» применяют вместо «специальная электрометаллургия». Естественно, что терминология устоится только в течение некоторого времени. В любом случае, без оценки тенденций развития черной металлургии анализ состояния и перспектив специальной электрометаллургии будет неполным.

Попытаемся проследить некоторые тенденции и перспективы развития большой металлургии, а лишь затем и ее важнейшей подотрасли — специальной электрометаллургии. Это тем более важно,

* Данная статья является изложением доклада, представленного на Международной научно-технической конференции «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» (8—9 октября 2002 г., Киев, Украина)

© Б. Е. ПАТОН, Л. Б. МЕДОВАР, 2002



Схемы процессов распыления: *a* — O'Sprey: 1 — жидкий металл; 2 — переходник; 3 — полоса; 4 — подложка; 5 — камера с инертным газом; 6 — круглое сопло; *б* — LDC (Liquid Dynamic Compaction): 1 — жидкий металл; 2 — продольное сопло; 3 — «непрерывная» подложка; 4 — полоса; *в* — микроструктура полосы стали 08кп, полученной распылением (X100)

что сталь остается основным конструкционным материалом в современном мире, а для Украины и России черная металлургия (и специальная электрометаллургия) есть и на ближайшие годы будет ключевой отраслью экономики.

За последние 40–50 лет в черной металлургии произошли разительные изменения как в создании принципиально новых технологий и материалов, так и в совершенствовании традиционных. Представляется, что действительно эпохальными для черной металлургии за этот период явились кислородно-конвертерное производство стали, ее внепечная обработка и непрерывная разливка. Именно три этих ключевых технологических процесса определили техническое и экономическое лицо современного металлургического производства (даже прямое восстановление железа сегодня имеет меньшее значение).

К концу 80-х — началу 90-х годов прошлого столетия казалось, что эпоха стремительных изменений закончилась, а в металлургии наступил период накопления, постепенного совершенствования. Однако именно в этот период начался новый этап качественных изменений. К сожалению, нашим металлургам относительно мало знакомо имя человека, олицетворяющего это время. Звали его Кен Айверсон. Именно он, будучи во главе американской компании «Ньюкор Стил», осуществляющей выпуск стали на обычном мини-заводе, первым в мире решился построить все производство компании на основе непрерывной разливки тонких слябов и последующей их прямой прокатки на лист. Вполне очевидная идея приблизить сечение непрерывно-литой заготовки к сечению прокатываемой продукции и, более того, соединить разливку и про-

катку в единую и непрерывную линию, единый агрегат, иногда называемый сегодня литейно-прокатным [1], давно привлекала металлургов. Естественно и то, что к моменту начала взлета «Ньюкор Стил», т. е. около 15 лет назад, в мире существовало достаточно много различных, как теперь говорят «пилотных» проектов непрерывного литья тонких слябов. Проблема была в том, чтобы принять решение и Кен Айверсон не побоялся сделать это. А сегодня в мире уже более 30 млн. т стали производят таким образом. Сама фирма «Ньюкор Стил» из мини-завода превратилась в крупнейшего производителя стали в США. О своем пути руководителя современного и успешнейшего металлургического предприятия К. Айверсон рассказал в книге «Прямой разговор» [2]. Революционные решения этого человека, умершего в апреле нынешнего года, сродни тем, что хорошо известны в нашей стране. Речь идет, конечно же, о такой неординарной личности как Н. С. Хрущев и его решению приобрести лицензию на кислородно-конвертерную плавку для Новалинецкого металлургического комбината.

Именно смелые решения того времени привели к появлению первого в мире завода со 100 %-ной непрерывной разливкой стали, прежде всего кислородно-конвертерной выплавки. Нет нужды доказывать, что в полном соответствии с законами диалектики сейчас черная металлургия находится в стадии количественных изменений, а это значит, что впереди нас ждет очередной этап скачкообразного перехода количества в качество. Пожалуй, единственный шанс металлургов нашей страны состоит в том, чтобы совершить качественный скачок сейчас, а не только повторять уже пройденный путь и пытаться



догнать передовые металлургические компании за счет дешевой рабочей силы и покупки пусть самых современных на сегодня, но уже используемых кем-то и где-то технологий и оборудования. Только сочетание разумного риска с применением новейших научных и технологических разработок позволит и России, и Украине вернуться в ряд ведущих металлургических стран.

Пример с кислородно-конвертерным переделом и непрерывной разливкой уже стал классическим для металлургов бывшего СССР. Однако все это в прошлом. Что же можно порекомендовать действительно нового сейчас? Есть ли у нас пионерские разработки, подобные испарительному охлаждению доменных печей или ЭШП, лицензии на которые покупали практически все промышленно-развитые страны? Думается, что есть. Каждому лидеру нашей металлургической промышленности следует, опираясь на мировую научную мысль, вести свой собственный поиск и принимать свои решения и тогда на металлургических заводах нашей страны снова появятся *действительно* оригинальные и новые технологии и оборудование. Нужно только помнить, что ученые-материаловеды всегда были сильны в бывшем СССР и остались таковыми и сегодня.

Здесь нам хотелось бы остановиться на двух потенциальных возможностях, которые, на наш взгляд, еще не нашли достойного понимания. Речь идет о таких традиционных для металлургов материалах, как кипящая сталь и биметалл.

Более 10 лет назад было показано [3], что на основе таких процессов распыления жидкого металла, как O'Sprey и/или LDC (Liquid Dynamic Coarction), можно сформировать непрерывную полосу из кипящей стали толщиной 10... 20 мм и направить ее в прокатный стан (рисунок). При этом есть все основания полагать, что качество стали благодаря высочайшей скорости кристаллизации будет приемлемым для использования ее наравне со спокойной сталью.

Преимущества биметаллической продукции известны давно. Немало в этой области было сделано и в нашем институте. Да и сегодня биметаллический лист наивысшего качества получают с помощью электрошлакового переплава и наплавки. Сейчас появились первые признаки того, что в ближайшее время биметаллический прокат в виде всевозможных профилей преимущественно строительного сортамента, в том числе арматурная сталь, будет все шире применяться в промышленности. В таблице приведены данные компании «Stelax» о коррозионной стойкости традиционной арматуры, арматуры из нержавеющей стали и биметаллической, названной Nuovinox, а также дано сравнение стоимости арматуры различных типов. Данные эти весьма красноречивы и не требуют дополнительных комментариев. Кроме того, в последнее время биметаллическая продукция (и не только арматура) этой

Материал арматурного профиля	Средний срок службы до первого ремонта	Относительная стоимость арматурного профиля
Углеродистая сталь	8–20 лет	1
Углеродистая сталь, покрытая эпоксидной смолой	13–25 лет	1,5
Биметалл: углеродистая сталь+ нержавеющая сталь	75 лет	3
Нержавеющая сталь	75 лет	6,5

фирмы стала все шире применяться при ремонте и строительстве новых мостов и введена в соответствующие нормативные документы в США. Получение такого рода продукции возможно на основе созданной в нашем институте в последние годы разновидности ЭШП — с жидким металлом, без расходуемых электродов [4].

Сегодня большинство новых конструкционных металлических материалов появляется для удовлетворения нужд авиации, космоса и других, как принято говорить теперь, «критических» применений. Однако пример Nuovinox свидетельствует о том, что и строительные стали в ближайшем будущем станут иными и металлургам нужно готовиться сегодня к ускоренным изменениям рынка даже традиционных видов проката.

Вызов времени весьма существенно влияет и на специальную электрометаллургию. Мы полагаем, что перспективы специальной электрометаллургии прослеживаются сегодня в производстве суперсплавов, титана и его сплавов, а также интерметаллидов для газотурбостроения как энергетического, так и авиационного. Ожидается, что именно в области специальной электрометаллургии начнется очередной качественный скачок и в технологиях, и в материалах.

Общим для всех этих разнообразных технологических процессов сегодня стало то, что они должны вестись, и в ряде случаев уже ведутся, только на основании тщательного математического моделирования требуемой потребителями структуры металла, а не просто расчета профиля и глубины двухфазной зоны при затвердевании заготовок. Опыт применения такого рода моделей при выплавке суперсплавов положителен. И сегодня при разработке технологии ВДП и ЭШП сплавов типа Инконель опираются на математическое моделирование без натуральных дорогостоящих плавов. Очевидно, что для получения таких результатов нужна совершенная система управления технологическим процессом, гарантирующая постоянство условий кристаллизации металла на всем протяжении плавки. Можно с уверенностью сказать, что в ближайшие годы в специальной электрометаллургии магистральным направлением будет именно разработка систем контроля и управления плавкой сплавов различных типов на основе изучения особенностей их кристал-



лизации и структурообразования. Иными словами, потребуется исследовать особенности структурообразования каждого типа сплавов, построить соответствующую математическую модель и вести плавку целенаправленно, задавая как получение матрицы, так и ту или иную форму и распределение вторых фаз данного сплава.

Будущее специальной электрометаллургии мы видим именно в реализации уникальных потенциальных возможностей целенаправленно воздействовать на структуру металла. Особенно важно это в связи с бурным ростом производства и применения нанокристаллических материалов. При этом важно учитывать, что любой сплав в принципе можно рассматривать как композитный материал и металлургам классического толка нужно готовить себя именно к такому восприятию конструкционных металлических материалов будущего. Сегодня же лишь для весьма ограниченного ряда сталей и сплавов мы можем гарантировать оптимальное сочетание служебных свойств именно из-за отсутствия технологических возможностей целенаправленного управления структурой. В ряду этих редких исключений, например, находятся металлы, проходящие термомеханическую обработку, включая контролируруемую прокатку, и многослойные металлы, в том числе и биметаллы. В свое время именно при работе с многослойными сталями сотрудники Института электросварки предложили рассматривать их как стали с заданной анизотропией структуры [5]. Сегодня нужно расширить этот подход и рас-

сматривать сплавы как материалы с заданной анизотропией свойств.

В заключение отметим, что и самые осторожные, и самые оптимистические прогнозы зачастую опровергаются действительностью. Тем не менее, мы рискуем предположить, что у специальной электрометаллургии — хорошее будущее. Основные же задачи, которые необходимо решать в этой подотрасли металлургии, будут связаны с материалами для энергетики и авиакосмической техники. А решение этих проблем будет лежать на пути комплексного применения различных технологий, как это делается сегодня при производстве суперсплавов последовательной вакуумно-индукционной плавкой, ЭШП и заключительным ВДП.

1. *Технология и оборудование, проблемы и перспективы бесконечной горячей прокатки на широкополосных станах* // О. В. Дубина, А. Л. Остапенко, Л. А. Никитина и др. // Бюллетень Черметинформации. — 2002. — № 5. — С. 10–31.
2. *Iverson K., Talk Plain. Lessons from business maverick.* — AISE, 1997. — 224 p.
3. *О жидкодиффузионном компактировании стали* / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Л. Б. Медовар и др. // Докл. АН СССР. Техническая физика. — 1991. — 321, № 4. — С. 730–732.
4. *Цыкуленко К. А. Электрошлаковая наплавка жидким металлом* // Тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра». — Киев: ИВЦ «Вид-во "Політехніка"», 2002. — С. 118–122.
5. *Многослойная сталь в сварных конструкциях* / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, А. К. Цыкуленко и др. — Киев: Наук. думка, 1984. — 288 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 14.10.2002



УДК 669.187.2.001.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРРОТИТАНА С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Г. М. Григоренко, А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов,
Л. И. Адеева, Л. К. Дорошенко, В. Л. Рупчев

Исследовано экзотермическое взаимодействие в системе FeTi-SiC. Максимальный экзотермический эффект был достигнут при использовании смеси 79% мас FeTi+21% мас SiC с образованием в качестве продуктов взаимодействия TiC, Ti₃Si_{3-x}C_x, Fe₃Si, Fe₃Si₃. Порошковая смесь такого состава наиболее перспективна для получения композиционных порошков и напыления газотермических покрытий с высокой стойкостью к износу и коррозии.

Exothermal interaction in FeTiDSiC system was investigated. Maximum exothermal effect was achieved in use of 79 mass % FeTi + 21 mass % SiC mixture with the formation of TiC, Ti₃Si_{3-x}C_x, Fe₃Si, Fe₃Si₃ us products of interaction. The powder mixture of this composition is most challenging for producing composite powders and spraying of thermal coatings with a high wear- and corrosion resistance.

Ключевые слова: термодинамические расчеты равновесий; экзотермический эффект; дифференциальный термический анализ; микроструктура; фазы системы Fe-Ti-Si-C.

В настоящей работе с целью выбора состава композиционного порошка системы Fe-Ti-Si-C, оптимального для получения износостойких покрытий газотермическим напылением, изучали взаимодействие ферротитана с карбидом кремния с привлечением метода дифференциального термического анализа (ДТА). В ранее выполненных работах [1-3] были исследованы взаимодействие в композиционных порошках Ti-SiC и свойства покрытий, полученных из них методом плазменного напыления. При этом показана перспективность использования разработанных покрытий для защиты узлов трения топливной аппаратуры, деталей машин и оборудования от износа. С целью снижения стоимости исходных материалов для нанесения покрытий, а также уровня внутренних напряжений на границе покрытия с металлической основой (сталью) титан был заменен ферротитаном.

Исследование взаимодействия ферротитана с карбидом кремния выполнено с привлечением методов термодинамического, дифференциального термического, металлографического, микродюретрического и рентгеноструктурного фазового анализа.

На основании термодинамических расчетов изменения величины изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔZ проведена оценка

возможности прохождения простейших реакций титана и железа с карбидом кремния. Расчеты выполнены с использованием известных методик [4, 5] и наиболее достоверных исходных термодинамических данных [6-9], при этом предполагалось, что реакции идут с участием нерастворимых фаз.

Адиабатическое возрастание температуры в результате протекания реакции можно представить в виде

$$\Delta t_{\text{ад}} = \frac{Q_{\text{экз}}}{C_p},$$

где $Q_{\text{экз}}$ — тепловой эффект взаимодействия; C_p — теплоемкость продуктов реакции.

При отсутствии значений C_p в ряде конкретных случаев пользовались усредненным ее значением для простых веществ и соединений, которое по данным Келли [4] равно 33,5 кДж/(кг-атом-град). Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

При взаимодействии карбида кремния с титаном термодинамически наиболее вероятны реакции образования смеси фаз: карбида титана с силицидами титана (кривые 5-7, рис. 1), причем при переходе от Ti₅Si₃ к TiSi и затем к TiSi₂ вероятность реакции убывает. Термодинамически невозможна реакция образования нижшего силицида титана Ti₅Si₃ с выделением свободного углерода (кривая 4), остальные реакции занимают промежуточное положение. Экзотермичность рассмотренных реакций достаточ-

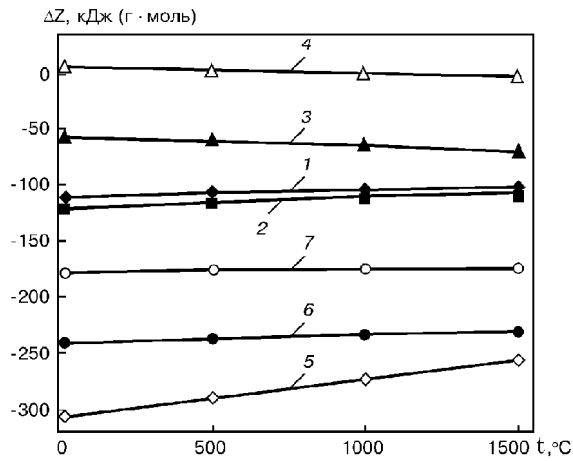


Рис. 1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции карбида кремния с титаном (цифры на кривых соответствуют номерам реакций в табл. 1)

но высока, наибольший адиабатический подъем температуры достигает почти 2000 °С (табл. 1).

При взаимодействии карбида кремния с железом наиболее вероятны реакции образования силицидов с выделением свободного углерода (кривые 1–3, рис. 2), причем степень их вероятности возрастает в ряду $FeSi \rightarrow Fe_5Si_3 \rightarrow Fe_3Si$. Реакции образования этих же силицидов в смеси с Fe_3C возможны при температурах выше 200, 400 и 700 °С для силицидов Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$ соответственно (кривые 6–8). Реакции образования $FeSi_2$ с выделением свободного углерода, Fe_3C с выделением свободного кремния и смесей $FeSi_2$ и Fe_3C (кривые 4, 5, 9) невозможны во всем температурном интервале (до 1500 °С). Адиабатический подъем температуры не превышает 130 °С (табл. 2).

Таким образом, при взаимодействии ферротитана с карбидом кремния следует ожидать образования смеси фаз: карбида титана, силицидов титана (в первую очередь Ti_5Si_3) и силицидов железа (вероятность образования Fe_3Si , Fe_5Si_3 и $FeSi$ отличается незначительно).

В связи с отсутствием исходных термодинамических данных при проведении расчетов не рассматривалась возможность образования тройных или более сложных соединений, а также твердых растворов. Между тем в системе $Ti-Si-C$ известно существование двух тройных соединений [10]:

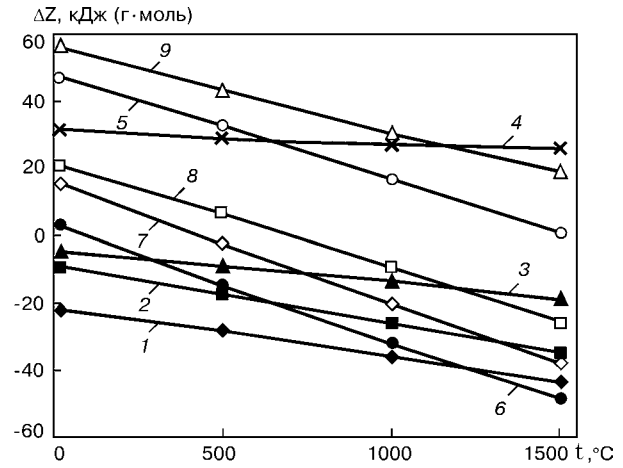


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции карбида кремния с железом (цифры на кривых соответствуют номерам реакций в табл. 2)

Fe_3SiC_2 и $Ti_5Si_{3-x}C_x$, которые были нами ранее обнаружены в продуктах взаимодействия порошковых смесей титана с карбидом кремния [1].

Для экспериментального исследования взаимодействия ферротитана с карбидом кремния были выбраны составы смесей, отличающиеся наиболее высокой степенью экзотермической активности, а именно: $Ti+24\%$ мас SiC (реакция № 5, табл. 1), $Fe+19\%$ мас SiC (реакция № 1, табл. 2). Состав смесей с ферротитаном, который содержит 50 % ат. Fe (54 % мас.) и 50 % ат. Ti (46 % мас.), должен быть таким: 79 % мас $FeTi+21\%$ мас SiC .

В качестве исходного материала для исследования использовали порошки ферротитана с размером частиц 40... 100 мкм, карбида кремния двух фракций (80... 160 мкм и < 3 мкм), полученные методом размола. Порошки чистого железа и титана имели размер частиц < 5 мкм. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что лишь порошок ферротитана помимо фазы $FeTi$ содержит в небольшом количестве Fe_2Ti , $\gamma-FeTiO$ и TiC_{1-x} . Остальные порошки примесей не содержат, причем карбид кремния имеет структуру с гексагональной решеткой.

Образцы для проведения ДТА готовили из исходных порошков путем тщательного перемешивания на смесителе HSM фирмы «Herzog» и последующего прессования при давлении 3 т/см². Дифференциальный термический анализ проводили на установке ВДТА-8М в статической среде гелия при скорости нагрева и охлаждения 80 К/мин.

Таблица 1. Термическая активность реакций карбида кремния с титаном

№ п/п	Реакции	Содержание SiC		Величина теплового эффекта			$\Delta t_{ад}, ^\circ C$
		% мас	% об	кДж/г·моль SiC	кДж/кг смеси	кДж/см ³ смеси	
1	$SiC + Ti = TiC + Si$	46	54	111,70	1269	4,84	1110
2	$SiC + \frac{5}{3}Ti = \frac{1}{3}Ti_5Si_3 + C$	33	41	121,96	1016	4,04	992
3	$SiC + Ti = TiSi + C$	46	54	57,80	65	2,51	575
4	$SiC + \frac{1}{2}Ti = \frac{1}{2}TiSi_2 + C$	62,5	70	- 4,75	- 74	- 0,27	- 56
5	$SiC + \frac{8}{3}Ti = TiC + \frac{1}{3}Ti_5Si_3$	24	30	305,64	1821	7,49	1954
6	$SiC + 2Ti = TiC + TiSi$	30	37	241,48	1795	7,22	1802
7	$SiC + \frac{3}{2}Ti = TiC + \frac{1}{2}TiSi_2$	36	44	178,94	1598	6,30	1526



Таблица 2. Термическая активность реакций карбида кремния с железом

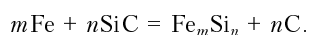
№ п/п	Реакции	Содержание SiC		Величина теплового эффекта			$\Delta t_{ад}, ^\circ\text{C}$
		% мас	% об	кДж/г-моль SiC	кДж/кг смеси	кДж/см ³ смеси	
1	$\text{SiC} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{C}$	19	37	21,96	106	0,65	131
2	$\text{SiC} + \frac{5}{3}\text{Fe} = \frac{1}{3}\text{Fe}_5\text{Si}_3 + \text{C}$	30	51	9,67	73	0,40	79
3	$\text{SiC} + \text{Fe} = \text{FeSi} + \text{C}$	42	64	4,67	49	0,24	47
4	$\text{SiC} + \frac{1}{2}\text{Fe} = \frac{1}{2}\text{FeSi}_2 + \text{C}$	59	78	-31,25	-459	-1,95	-37
5	$\text{SiC} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{Si}$	19	37	-46,8	-225	-1,39	-279
6	$\text{SiC} + 6\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{Si}$	11	23	-3,14	-84	-0,06	-12
7	$\text{SiC} + \frac{14}{3}\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \frac{1}{3}\text{Fe}_5\text{Si}_3$	13	27	-15,43	-51	-0,34	-69
8	$\text{SiC} + 4\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{FeSi}$	15	30	-20,43	-77	-0,5	-102
9	$\text{SiC} + 3,5\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \frac{1}{2}\text{FeSi}_2$	17	33	-56,35	-239	-1,51	-31

Анализ дифференциальных термических кривых нагрева порошковых смесей (рис. 3) показал, что кривая 3 ДТА для FeTi-SiC имеет ряд общих признаков с кривыми 1 и 2 Ti-SiC и Fe-SiC соответственно. Так, на кривых 2 и 3 при температуре выше 1100 °C наблюдается эндотермический эффект, а на кривых 1 и 3 — острый пик экзотермического эффекта при температурах 1245 и 1480 °C соответственно.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов (табл. 3) показал, что взаимодействие в смеси порошков Fe+SiC протекает преимущественно с образованием силицидных фаз железа (Fe₅Si₃, Fe₃Si и FeSi). Эндотермический пик при температурах 1150...1220 °C связан с появлением жидкой фазы — эвтектики Fe₃Si-Fe₅Si₃ ($T_{пл} = 1250\text{ }^\circ\text{C}$ [11]).

В системе FeTi-SiC взаимодействие начинается, по всей вероятности, с образования силицидов железа. Появление жидкой фазы (эвтектики), способствующей ускорению переноса реагентов в зону реакции, приводит к переходу первой (медленной) стадии в стадию активного взаимодействия с резким подъемом температуры в результате реакции карбида кремния с титаном, входящим в состав ферротитана.

Наличие железа в смеси FeTi-SiC и образование силицидов железа на первой стадии в отличие от Ti-SiC приводит к смещению температурного интервала активного взаимодействия в область более высоких температур. Сравнение фазового состава слитков, полученных при ДТА, и фаз, ожидаемых на основании термодинамических оценок, показало, что продукты реакций содержат (хотя и в небольшом количестве) дополнительно тройные соединения и твердые растворы (табл. 3). В остальном результаты экспериментального исследования подтверждают данные термодинамического анализа. Основными продуктами взаимодействия FeTi с SiC являются силициды железа и титана, а также карбид титана. Последний, имеющий широкую область гомогенности, связывает углерод, выделяющийся по реакции



При сравнении микроструктуры и фазового состава слитков, полученных из смесей ферротитана с

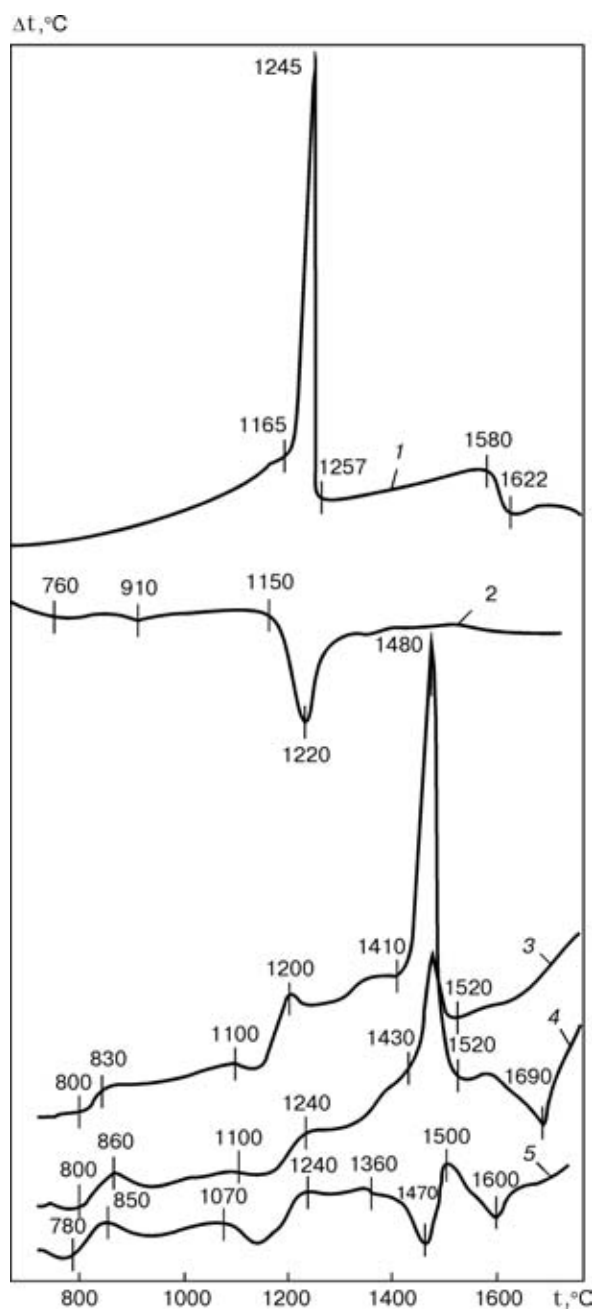


Рис. 3. Дифференциальные термические кривые нагрева порошковых смесей состава, % мас: 1 — 76Ti+24SiC; 2 — 81Fe+19SiC; 3 — 79FeTi+21SiC; 4 — 86FeTi+14SiC; 5 — 91FeTi+9SiC

Таблица 3. Характеристика наиболее экзотермичных смесей продуктов реакций

Состав смеси, % мас	Фазовый состав		Микротвердость, ГПа
	расчетный	экспериментальный	
79FeTi + 21SiC	TiC, Ti ₅ Si ₃ , Fe ₃ Si, FeSi, Fe ₅ Si ₃ ,	TiC _{1-x} , Ti ₃ Si _{3-x} C _x , Fe ₃ Si, FeSi, Fe ₅ Si ₃ ,	15,3...20,6 (карбидные включения), 9,46...11,59 (силицидная матрица)
81Fe + 19SiC	Fe ₃ Si, FeSi, Fe ₅ Si ₃ , C	Fe ₃ Si, FeSi, Fe ₅ Si ₃ , Fe ₈ Si ₂ C, тв. р-р Fe-C	4,0...8,0
76Ti + 24SiC	TiC, Ti ₅ Si ₃ ,	TiC _{1-x} , Ti ₃ Si _{3-x} C _x	18,1...23,3 (карбидные включения), 12,5...12,7 (силицидная матрица)

карбидом кремния разной дисперсности (80... 160 мкм и < 3 мкм), было отмечено, что в первом случае реакция не проходит до конца (на рентгенограммах обнаружены линии SiC, FeTi и Fe₂Ti) и в структуре слитка имеются поры (рис. 4, а). Во втором случае структура более однородная, мелкодисперсная, поры на шлифе не просматриваются даже при гораздо большем увеличении (рис. 4, б). Структура аналогичного типа является наиболее предпочтительной для коррозионно-стойких покрытий, работающих на износ.

Для проверки влияния содержания карбида кремния в смеси с ферротитаном на ее экзотермичность были проведены эксперименты с 14 и 9 % мас SiC (кривые 4 и 5, рис. 3). Результаты свидетельствуют о снижении термической активности смеси с уменьшением количества в ней карбида кремния. При этом структура слитка становится менее однородной (рис. 4, в, г), микротвердость матрицы снижается (для FeTi + 9 % мас SiC до 7,2 ГПа), что связано с

наличием в ней непрореагировавшего ферротитана. С повышением содержания SiC в смеси по сравнению с оптимальным (более 21 % мас) в слитке сохраняется большое количество остаточного SiC, то есть реакция проходит до конца, в результате чего понижается прочность слитка.

Таким образом, взаимодействие в порошковых смесях FeTi с SiC имеет экзотермический характер. Замена титана ферротитаном приводит к некоторому снижению экзотермичности процесса взаимодействия с SiC и повышению температуры начала активного взаимодействия приблизительно на 250 °С, что обусловлено образованием силицидов железа и их легкоплавких эвтектик. На основании экспериментальных данных, совпадающих с теоретическими расчетами, максимальный экзотермический эффект достигается при использовании смесей 79 % мас FeTi+21 % мас SiC с образованием в качестве продуктов взаимодействия TiC, Ti₅Si_{3-x}C_x, Fe₃Si, Fe₅Si₃, микротвердость которых составляет

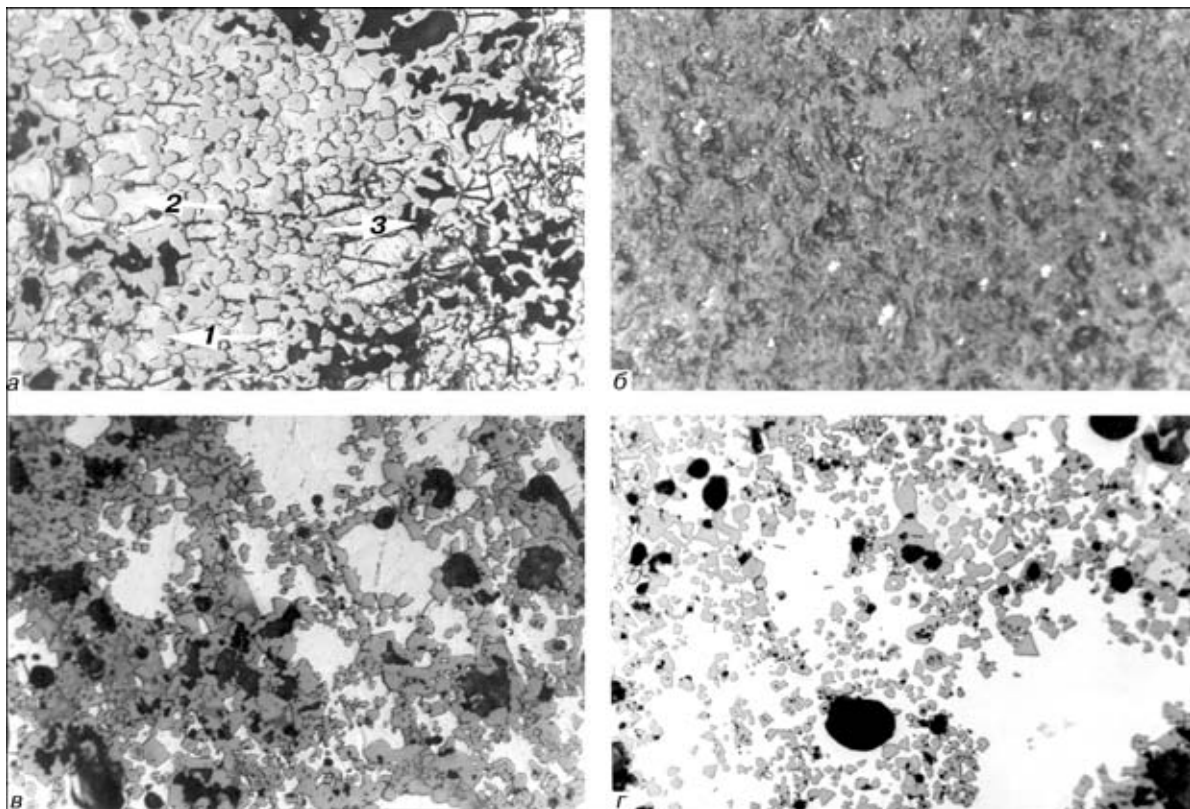


Рис. 4. Микроструктура продуктов взаимодействия ферротитана с карбидом кремния (не травлено): а, б — 21 % мас SiC (1 — карбиды титана; 2 — силициды титана и железа; 3 — карбиды кремния); в — 14 % мас SiC; г — 9 % мас SiC, X400, (б, X650)



15,3... 20,6 и 9,46... 11,59 ГПа для карбида и силицидной матрицы соответственно. Данное сочетание компонентов структуры — твердые карбидные включения в более мягкой и пластичной силицидной матрице — является наиболее оптимальным для газотермических покрытий с высокой стойкостью к износу и коррозии.

1. *Взаимодействие* в композиционных порошках Ti-SiC и свойства напыленных покрытий // А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Б. А. Полянин и др. // Порошковая металлургия. — 1985. — № 10. — С. 92–96.
2. *Борисова А. Л., Шведова Л. К., Марченко И. С.* Межфазное взаимодействие в композиционных порошках металл-неметаллическое тугоплавкое соединение // Адгезия расплавов и пайка металлов. — 1985. — Вып. 15. — С. 59–64.
3. *Композиционные плазменные покрытия системы Ti-Si-C* // Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. И. Адеева и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1995. — № 3. — С. 62–71.
4. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1961. — 280 с.

5. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии // Пер. с англ. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. — 421 с.
6. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник* // Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
7. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенов // Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1965. — 236 с.
8. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1971. — 235 с.
9. *Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник* // У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др. — М.: Атомиздат, 1965. — 457 с.
10. *Nickl J., Schweitzer K., Luxenberg P.* Gasphasenabscheidung in system Ti-Si-C // J. Less Common Metals. — 1972. — 26, N 3. — P. 335–353.
11. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. В 2 т. — М.: Металлургия, 1962. Т. 2. — С. 757–772.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 16.07.2002

УДК 669.187.2.001.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ ФЕРРОСИЛИЦИИ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. М. Гасик, В. Л. Зубов, М. И. Гасик

Изложены результаты экспериментального исследования фазовых превращений в ферросилиции марок ФС45, ФС65 и ФС70 методом синхронного термического анализа — дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии. Количественно оценены возникающие при нагреве и охлаждении термические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, определены изменение массы образцов в процессе нагрева и охлаждения, а также теплоемкость ферросилиция в температурном интервале 20... 1350 °С. Проведен сравнительный анализ температур превращений в ферросилиции различных марок по положению пиков кривых ДСК.

Results of experimental study of phase transformations in ferrosilicium of FS45, FS65 and FS70 grades by a synchronous thermal analysis using a differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry are described. Thermal effects occurring in heating and cooling as a result of phase transformations are estimated quantitatively. The change in mass of samples in the process of heating and cooling, and also the heat capacity of ferrosilicium within the temperature 20... 1350 °C interval are determined. Comparative analysis of temperature transformations by position of peaks at the DSC lines for ferrosilicium of different grades was made.

Ключевые слова: высококремнистый ферросилиций; диаграмма состояния кремний—железо; фазовые превращения; синхронный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия); термические эффекты превращений.

Электротермический ферросилиций по своему химическому составу охватывает широкую концентрационную область диаграммы состояния системы Fe-Si — от 19 до ≥ 92 % Si (ГОСТ 1415-93) [1, 2]. В связи с этим выбор состава ферросилиция, технологии разлива, равно как и использование его в сталеплавильном производстве при раскислении

и легировании сталей и сплавов различного функционального назначения, во многом определяются уровнем знаний и наличием надежных термодинамических данных о свойствах ферросилиция каждой марки.

Анализ литературных данных свидетельствует, что диаграмма равновесного состояния системы Fe-Si благодаря фундаментальным исследованиям, выполненным в последние десятилетия конца прошлого века, достаточно полно изучена, хотя ряд вопросов, как-то: составы и типы кристаллических структур соединений, температуры фазовых прев-



Таблица 1. Химический состав образцов коммерческого ферросилиция (ГОСТ 1415–93)

Марка ферросилиция	Содержание, % мас							
	Si	Al	Mn	Cr	Ti	Cu	P	S
ФС45	45,5	0,4	0,3	0,4	0,1	0,09	0,03	0,01
ФС65	64,0	0,6	0,2	0,2	0,2	0,09	0,03	0,01
ФС70	72,2	2,3	0,2	0,2	0,2	0,05	0,02	0,01

ращений (прежде всего лебоита) продолжают оставаться дискуссионными [3, 4].

Электротермический ферросилиций промышленной выплавки содержит ряд примесных элементов, среди которых регламентируемыми ГОСТ 1415–93 являются алюминий, кальций, марганец, хром, титан, фосфор, сера и углерод. Наличие этих элементов оказывает определенное влияние на фазовые превращения в ферросилициях в ходе формирования структуры, развитие ликвационных явлений, выделение избыточных фаз в слитках, а также усиление склонности их к явлению саморассыпания во влажной атмосфере с образованием ядовитых газов фосфина и арсина [5, 6].

Производство ферросилиция имеет экспортно-ориентированный характер, что определяет его марочный состав — преимущественно ФС45, ФС65 и ФС70 (реже ФС75). В этой связи в настоящей работе исследовали фазовые превращения в ферросилициях «элитных» марок, конкурентоспособных на внутреннем и международных рынках ферросплавной продукции. Использовали образцы коммерческого ферросилиция трех марок текущего производства (табл. 1).

Фазовые превращения при нагреве (охлаждении) образцов ферросилиция исследовали методом синхронного термического анализа, представляющего собой сочетание методов гравиметрии и

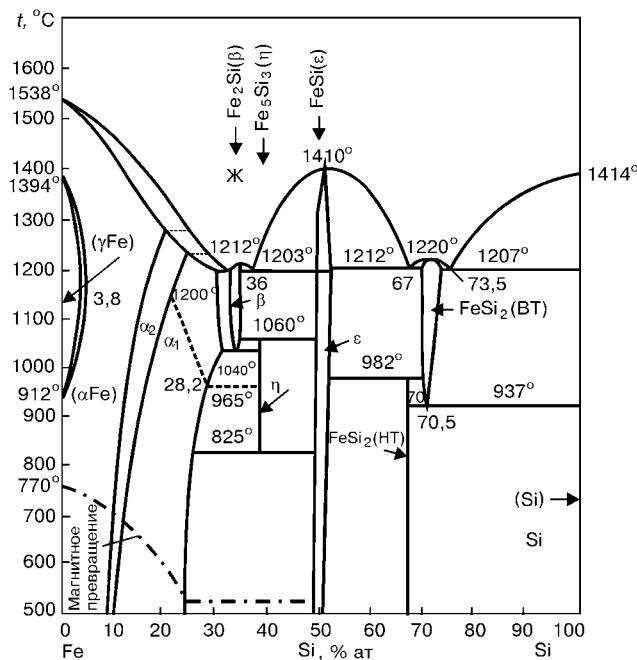


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы железо-кремний.

Таблица 2. Теоретические значения удельной теплоемкости (Дж/(г·К)) кремния и силицидных фаз в частной системе FeSi–Si

Фаза	$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-9} T^2$				
	A	B	C	D	T, K
Si	0,81264	0,13736	-12600	-	298... 1685
FeSi _{2,43}	0,60689	-	-	-	298... 398
FeSi _{2,33}	0,58282	0,2783	-6799,63	-	298... 900
β-FeSi ₂	0,4946	0,2606	44,635	-	298... 900
FeSi	0,4553	0,26714	319,3	-2,44	298... 1683

Примечание. База данных HSC 4.01, Outokumpu Research, Finland, TAPP 3.0, ESM Inc., USA.

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Принцип ДСК заключается в динамическом изменении теплового потока, направленного на исследуемый образец ферросилиция, необходимого для компенсации разницы температур между образцом и эталоном (сапфиром). В сравнении с аппаратурным оформлением традиционно применяемого дифференциального термического анализа (ДТА) аппарата для измерения температуры при ДСК имеет специальную конструкцию измерительной части и отличается повышенной чувствительностью.

Цель данной работы — установление температур и энтальпий фазовых превращений (реакций) при нагревании (охлаждении) образцов ферросилиция, по химическому составу относящегося к концентрационной области FeSi–Si диаграммы состояния системы Fe–Si (рис. 1).

Исследования выполняли на установке STA 449C «Jupiter» (Netzsch Geratedau GmbH, Германия), позволяющей производить синхронный термический анализ с чувствительностью по массе до 0,1 мкг и по энтальпии до 2 %. Образцы массой 0,3... 0,4 г нагревали в атмосфере чистого аргона в алуновых калиброванных тиглях со скоростью 20 град/мин до температуры 1350 °С, выдерживали 30 мин и охлаждали со скоростью 5 град/мин, регистрируя изменение массы и температуры. В качестве эталона использовали сапфирный диск с известной теплоемкостью. Экспериментальные данные и корреляционная кривая удельной теплоемкости сапфира в зависимости от температуры, полученные при калибровке прибора, приведены на рис. 2. Теоретические значения теплоемкости фаз частной системы FeSi–Si представлены в табл. 2.

Теплоемкость образцов ферросилиция определяется по формуле

$$C_p = \frac{dH}{dT} / m (T(\tau)) ,$$

где dH — изменение энтальпии; T — температура; m — масса образца, которая может зависеть от времени τ и температуры. Поэтому в соответствии с методом ДСК удельную теплоемкость можно представить выражением

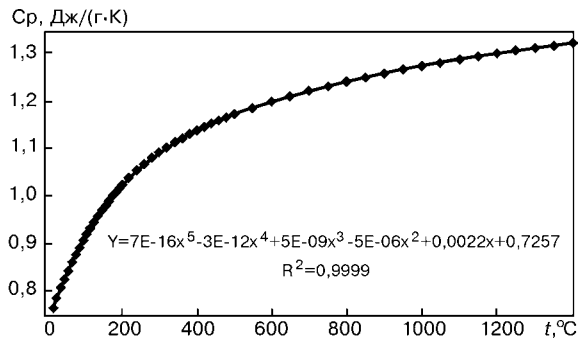


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) от температуры (значки на корреляционной кривой — экспериментальные данные)

$$C_p = \frac{m_{std} DСК_s - DСК_{dase}}{m_s DСК_{std} - DСК_{dase}} C_{p_{std}}$$

где индексы «s», «std», «dase» — соответственно образец, стандарт и базовая линия; *DСК* — сигнал.

Ниже представлены результаты проведенных нами экспериментов и их анализ. Типичные кривые ДСК и термогравиметрии термического анализа ферросилиция марки ФС45 показаны на рис. 3. Штриховая линия характеризует подъем температуры образца сплава в алундовом тигле во времени с заданной постоянной скоростью (20 град/мин), изотермическую выдержку в течение 30 мин и охлаждение образца с тиглем со скоростью 5 град/мин. Масса образца ферросилиция увеличивается только на участке нагрева и выдержки, вероятно, за счет окисления сплава, а при охлаждении остается практически постоянной во всем интервале температур от 1200 °C и ниже, о чем свидетельствует горизонтальный участок на кривой *m*.

На рис. 4, а, б представлены сравнительные кривые ДСК всех сплавов при нагревании и охлаждении соответственно. Изменение массы образцов ферросилиция в опытах было незначительным — до 0,5 %. Сравнивая наиболее четкие пики на кривых ДСК (рис. 4, а) термического анализа ферросилиция трех марок с диаграммой равновесного состояния системы Fe–Si, следует отметить, что положение этих пиков, несмотря на большую скорость нагревания образцов (20 град/мин), хорошо согласуется с температурами фазовых превращений в частной системе FeSi–Si.

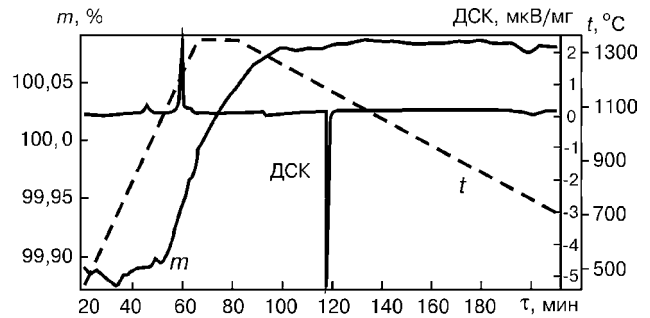


Рис. 3. Типичные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии

Вместе с тем, при охлаждении образцов сплавов с меньшей скоростью (5 град/мин) по сравнению с нагревом проявляется эффект переохлаждения (на 10... 40 град.), что может быть обусловлено влиянием примесных элементов в ферросилиции на температуры эвтектик, так как температура ликвидуса практически совпадает с соответствующими температурами плавления сплавов по данным равновесной диаграммы состояния системы Fe–Si (рис. 4, б).

Идентификация пиков на кривой ДСК ферросилиция марки ФС45 позволяет заключить, что сплав претерпевает эвтектическое превращение при нагревании до 1223 °C (охлаждении 1166 °C) и ликвидусное превращение при 1289... 1304 °C (охлаждении 1288 °C). Ферросилиций ФС65 испытывает эвтектическое превращение при нагревании до 1213 °C (охлаждении 1176 °C). При дальнейшем повышении температуры этот сплав испытывает ликвидусное превращение при 1283 °C (охлаждении 1284 °C). Практически полное совпадение ликвидуса при нагревании и охлаждении образцов ферросилиция марок ФС45 и ФС65 обусловлено очень малым температурным интервалом превращения солидус-ликвидус, хотя ликвидус промышленного ферросилиция марки ФС65 примерно на 50 град. выше температуры плавления силицида FeSi_{2,3}. Температуры фазовых превращений по данным идентифицированных пиков ДСК для ферросилиция марок ФС45, ФС65 и ФС70 приведены в табл. 3.

В соответствии с частной диаграммой состояния системы FeSi–Si эвтектика-1 представляет собой FeSi_{2,3} (лебоит) + FeSi, эвтектика-2 — Si + FeSi_{2,3}, а ликвидусы 1 и 2 — температуры перехода из двухфазных областей (твердая–жидкая) в жидкое состояние.

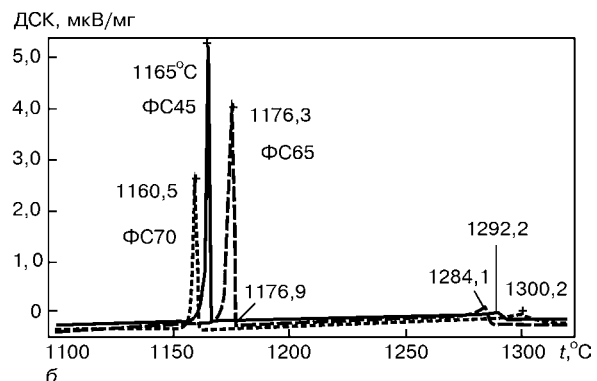
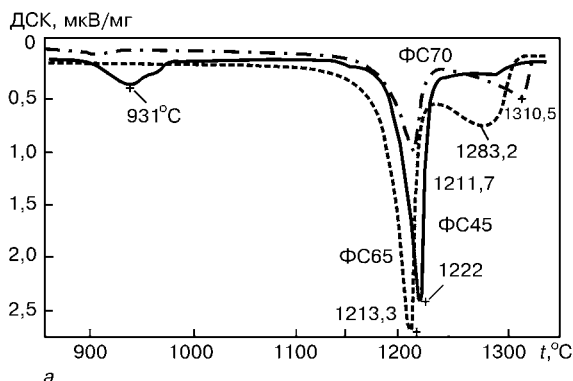


Рис. 4. Сравнительные кривые ДСК сплавов ФС45, ФС65, ФС70 при нагревании (а) и охлаждении (б)



Таблица 3. Сравнение температур пиков ДСК различных сплавов при нагревании (над чертой) и охлаждении (под чертой)

Возможное превращение	Температура фазового превращения, °С			
	ФС45	ФС65	ФС70	По диаграмме состояния (рис. 1)
Эвтектическое-1	1223	—	—	1212
	1166			
Эвтектическое-2	—	1213	1212	1207
		1176	1160	
Ликвидусное-1	1289... 1304	—	—	1300
	1288			
Ликвидусное-2	—	1283	1310	1285 (65 %), 1310 (70 %)
		1284	1300	

На кривых ДСК сплавов ФС45 и ФС70 выявлен ряд пиков, которые не удалось идентифицировать, несмотря на их повторяемость при последующих нагревах (охлаждениях) образцов. Эти пики связаны с превращениями в сплавах в твердом состоянии, хотя один пик 1255 °С обнаруживается при нагревании образца сплава ФС45 в двухфазной температурной области.

Предположительные реакции для интерпретации неидентифицированных пиков на кривых ДСК для сплавов ФС45 и ФС70 приведены в табл. 4.

Термокинетический анализ плавления (затвердевания) ферросилиция

Термокинетический анализ плавления ферросилиция имеет важное теоретическое и практическое значение и, прежде всего, как отмечалось выше, при раскислении и легировании стали. В литературе не удалось обнаружить результатов подобного термического анализа эвтектических реакций, имеющих место при плавлении (затвердевании) ферросилиция марок ФС45, ФС65 и ФС70. Для восполнения этих данных в настоящей работе экспериментальные кривые ДСК после необходимой коррекции (нулевой линии прибора и термического сопротивления образца сплава) обработаны методом нелинейной регрессии с анализом возможных типов реакций (первого, второго и высших порядков, про-

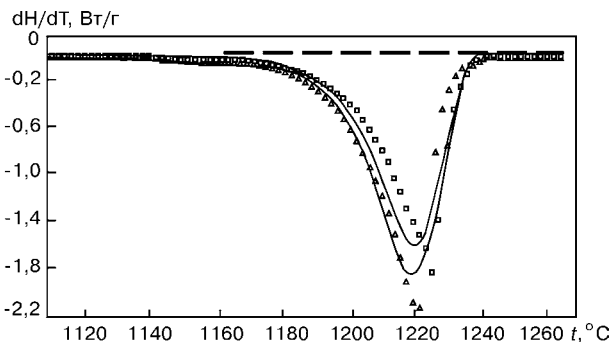


Рис. 5. Кинетические кривые плавления двух образцов ферросилиция ФС45: значки — экспериментальные данные, линии — данные оптимизированной модели по уравнению Авраами–Ерофеева

Таблица 4. Неидентифицированные пики ДСК различных сплавов при нагревании (над чертой) и охлаждении (под чертой)

Возможное превращение	Температура фазового превращения, °С	
	ФС45	ФС70
Перитектоидное лебоит+FeSi → β-FeSi ₂	—	—
	753	
Перитектоидное β-FeSi ₂ → лебоит+Si	—	909
		—
Перитектоидное β-FeSi ₂ → лебоит+FeSi	938	—
	—	
Обусловлено примесными фазами	1151	—
	—	
То же	1255	—
	—	

цессов, контролируемых диффузией и т. д.) (рис. 5). Наибольшая корреляция получена двумя уравнениями Авраами–Ерофеева [7], отражающими в формальной теории химической кинетики процессы объемной нуклеации:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = F e^{-E/RT} n [A] \{ -\ln [A] \frac{n-1}{n} \},$$

где [A] = A/A₀ — относительная концентрация исходной фазы; n — порядок реакции; F — предэкспоненциальный фактор; E — кажущаяся энергия активации эвтектической реакции. Для данных рис. 5 приведенное выше выражение можно записать в виде

$$\frac{d[A]}{d\tau} = 355 e^{-13830} [A] \{ -\ln A \}$$

с кажущейся энергией активации процесса плавления 115 кДж/моль.

По приведенной методике рассчитана удельная теплоемкость сплава ФС70 (рис. 6). Знание теплоемкости как функции температуры позволяет вычислить энтальпию сплава интегрированием (рис. 7). При анализе определено изменение энтальпии сплава ФС70 для частных реакций «ликвидусная-2», «эвтектическая-2» и «перитектоидная β-FeSi₂ → лебоит+Si». Для этого пики кривой теп-

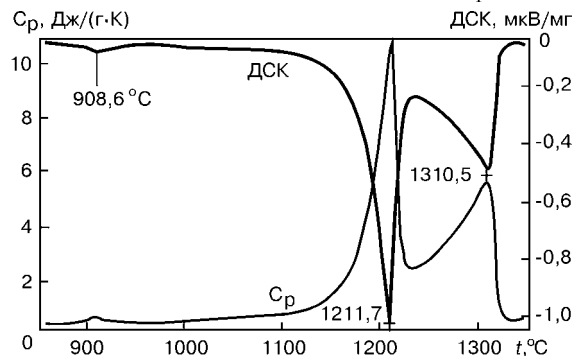


Рис. 6. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и удельной теплоемкости при нагреве ферросилиция марки ФС70

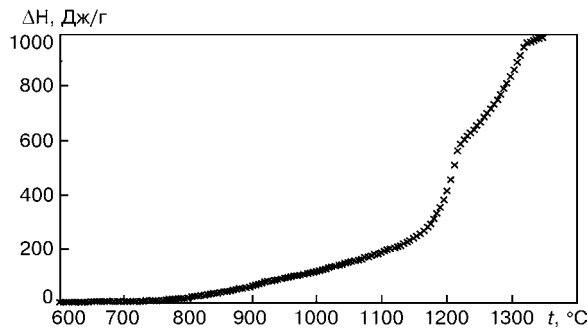


Рис. 7. Изменение энтальпии ферросилиция марки FC70 в зависимости от температуры

лоемкости были разделены по методу Фразера–Сузуки [8] с помощью процедуры нелинейной регрессии. В этом методе сигнал аппроксимируется асимметричным пиком по уравнениям:

$$y = A \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\ln \left\{ 1 + 2a \left(x - x_{\text{реакт}} \right) / W \right\}}{a} \right)^2 \right];$$

$$S = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\ln 2}} A \cdot W \exp \left[\frac{a^2}{4 \ln 2} \right],$$

где y — сигнал; A — амплитуда; W — полуширина пика; S — площадь пика; α — асимметрия пика; x — текущая координата; $x_{\text{реакт}}$ — положение пика. Из результатов разделения (рис. 8) следует, что пик ликвидуса должен простираться в область достаточно низких температур (менее 800 °C), что, по-видимому, требует дополнительного объяснения. В сплаве FC70 присутствует значительное количество (порядка 30 % при 1210 °C) первичного кремния, постоянное увеличение теплоемкости и уменьшение доли которого в широком интервале температур смещает базовую линию теплоемкости в сторону более высоких значений. Поэтому численные значения оценки энтальпии реакций относятся к 1 грамму сплава, а не к 1 моль:

Пик 1	Перитектоид $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \text{лебоит} + \text{Si}$	$\Delta H_1 = -30,6 \pm 13,5$ Дж/г
Пик-2	«Эвтектика-2»	$\Delta H_2 = -247,0 \pm 8,4$ Дж/г
Пик-3	«Ликвидус-2»	$\Delta H_3 = -504,5 \pm 19,1$ Дж/г

Приведенные значения изменения энтальпии являются оценочными, так как априори неизвестно количество первичного кремния и примесей, «инертных» по отношению к исследуемым реакциям. Вместе с тем, установлено, что «эвтектическое-2» и «ликвидусное-2» превращения сопровождаются существенно большими изменениями энтальпии, чем перитектоидное превращение лебоита. Трудности однозначного определения перитектоидного превращения связаны, по-видимому, как с малым тепловым эффектом этой реакции, так и с невысокой скоростью ее протекания. Косвенная оценка показывает, что, приняв изменение энтальпии при плав-

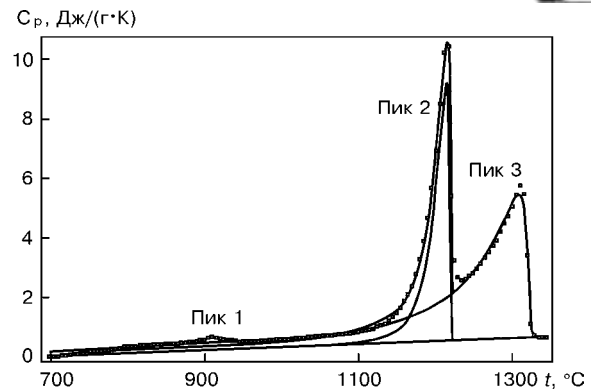


Рис. 8. Разделение и интегрирование пиков кривой удельной теплоемкости ферросилиция марки FC70

лении кремния 50206 Дж/моль и $\text{FeSi} \sim 75540$ Дж/моль, изменение энтальпии эвтектической реакции составит 44000...47000 Дж/моль. Если учитывать, что эвтектика «лебоит–кремний» расположена очень близко к фазовой области лебоита (рис. 1), то практически энтальпия плавления последнего в промышленном ферросилиции составит 41440...42560 Дж/моль.

Полученные в работе данные имеют важное значение для проектирования технологии разлива ферросилиция, обеспечивающей большой выход коммерческих классов крупности при фракционировании слитков дроблением и рассевом, а также для теплофизических расчетов процессов растворения ферросилиция различных марок при раскислении и легировании стали или модифицировании чугунов кремнием.

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. — 764 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
3. Magnusson Th., Sigfusson Th., Helgason O. Phase stability in silicon rich ferrosilicon // 8 th International Ferroalloys Congress Proceedings, June 7–10, 1998, Beijing, China. — China Science, Technology Press, 1998. — P. 110–115.
4. Sigfusson Th. Ferrosilicon research in Iceland // INFACON 7, Trondheim, Norway, June 1995. — FFF, Trondheim, Norway. — P. 453–462.
5. Зубов В. Л., Овчарук А. Н., Гасик М. И. Рентгеноспектральные исследования микроструктуры 45%-ного ферросилиция машинной разлива // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2000. — № 4. — С. 33–34.
6. Гасик М. И. Проблемы рассыпания высокопроцентного ферросилиция с образованием токсичных газов // Сталь. — 1996. — № 8. — С. 26–30.
7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
8. Селиванова Е. В., Стромберг А. Г., Романенко С. В. Моделирование несимметричных пиков в аналитической химии — каркасная модель несимметричного базового пика Коши–Фразера–Сузуки // Тр. 2-ой Всерос. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». — Томск: Изд-во ТГУ. — 2002. Т. 2. — С.160–168.

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск
Поступила 16.09.2002



УДК 669.187.2.002.2

СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ХРОМА

А. П. Рудой, В. Х. Мельник, А. П. Портнов

Индукционно-дуговым способом выплавлены слитки высокочистого хрома, на основе которого получены сплавы хрома, легированные лантаном, железом, никелем и кобальтом. Исследованы твердость и температура хрупкого перехода этих сплавов. Показано, что твердость снизилась с 1350 до 1000 МПа, а температура хрупкого перехода от 20 до -40 °С. Показано, что сплав Cr-La-Fe относительно легко деформируется прокаткой и ротационной ковкой. Технологическая пластичность этого сплава позволяет изготавливать из него защитные покрытия. Испытания артиллерийских стволов с таким защитным покрытием от пороховой эрозии показали увеличение ресурса стволов в три раза.

Chromium alloys, alloyed with lanthanum, iron, nickel and cobalt were produced from high-purity chromium ingots melted by induction-arc method. Hardness and transition temperature of these alloys were examined. It is shown that hardness decreased from 1350 to 1000 MPa, and temperature of brittleness decreased from 20 to -40 °C. It is also shown that alloy Cr-La-Fe is easily deformed by rolling and rotational forging. Ductility of this alloy makes it possible to produce the protective coatings from it. Tests of artillery barrels with this protective coating for a gunpowder erosion showed the 3 times increase in service life of the barrels.

Ключевые слова: хром; сплав; твердость; температура хрупкого перехода; технологическая пластичность; защитное покрытие

Хром, относящийся к металлам VI группы периодической таблицы элементов, очень чувствителен к наличию примесей внедрения (углерода, азота, кислорода, водорода), которые имеют низкую растворимость, % мас: Н 0,00001... 0,0001, С 0,00001... 0,0001, N 0,00001, О 0,00001. Они образуют с хромом пересыщенные твердые растворы и двухфазные сплавы, что приводит к сегрегации примесей на дислокациях, следствием чего является склонность хрома к интеркристаллитному разрушению и, соответственно, к снижению низкотемпературной и технологической пластичности [1–3].

Поскольку хром имеет ряд полезных свойств и, в частности, высокую коррозионную и эрозионную стойкость в агрессивных средах, целесообразно применять его в качестве катодного материала при нанесении покрытий на поверхность изделий, испытывающих в процессе их эксплуатации агрессивные воздействия [4].

Используя в качестве исходного материала хром марки ЭРХ (ТУ 14-5-3 – 65), производимый предприятиями России, по разработанной нами технологии получения компактного хрома [5] выплавили слитки хрома чистотой 99,95% мас, массой до 10 кг. Более чистый хром можно получать в малых образцах путем йодидного рафинирования или другими методами очистки, однако во время переплава на большие слитки хром может загрязняться.

Защитные покрытия толщиной 50... 60 мкм, полученные в вакууме методом ионно-плазменного распыления сплавов высокочистого хрома с лантаном (до 0,3 % мас), обеспечивали надежную защиту изделий от эрозионного разрушения в агрессивных средах при высоких температурах. Так, например,

© А. П. РУДОЙ, В. Х. МЕЛЬНИК, А. П. ПОРТНОВ, 2002

нанесение дополнительного хромового покрытия на камеры сгорания жидкостных ракетных двигателей, изготовленных из медных сплавов с покрытиями из нержавеющей стали и кобальтовых сплавов, позволило повысить рабочие температуры камер сгорания реактивных двигателей и, соответственно, мощность последних.

Попытки защитить артиллерийские стволы с помощью покрытий из высокочистого хрома и его сплавов с лантаном не дали положительных результатов из-за растрескивания покрытий при ударных нагрузках и выстрелах, что, по-видимому, было вызвано образованием дефектов на дислокациях.

Легирование высокочистого хрома, содержащего до 0,3 % мас лантана металлами VIII группы системы элементов, имеющими близкие к хрому значения атомных номеров и растворяющимися в нем в жидком и твердом состояниях до 0,6 % мас, дало возможность понизить твердость HV и температуру хрупкого перехода T_x полученных трехкомпонентных сплавов.

На рис. 1, а приведены зависимости твердости сплавов Cr-La-Fe, Cr-La-Ni и Cr-La-Co от содержания легирующих элементов железа, никеля, кобальта. Видно, что при малых концентрациях последних (до 0,15... 0,2 % мас) твердость сплавов существенно снижается. С увеличением их концентрации HV значительно возрастает, особенно это касается сплавов Cr-La-Ni и Cr-La-Co.

Исследование влияния легирования на температуру хрупкого перехода проводили на тех же сплавах. T_x исходных сплавов была близка к нулю. Из (рис. 1, б) видно, что при малых концентрациях железа и никеля (до 0,3 % мас) температура хрупкого перехода сплавов снижается до -30 и -40 °С соответственно, а с увеличением их содержания наблюдается рост T_x , что свидетельствует об ухуд-

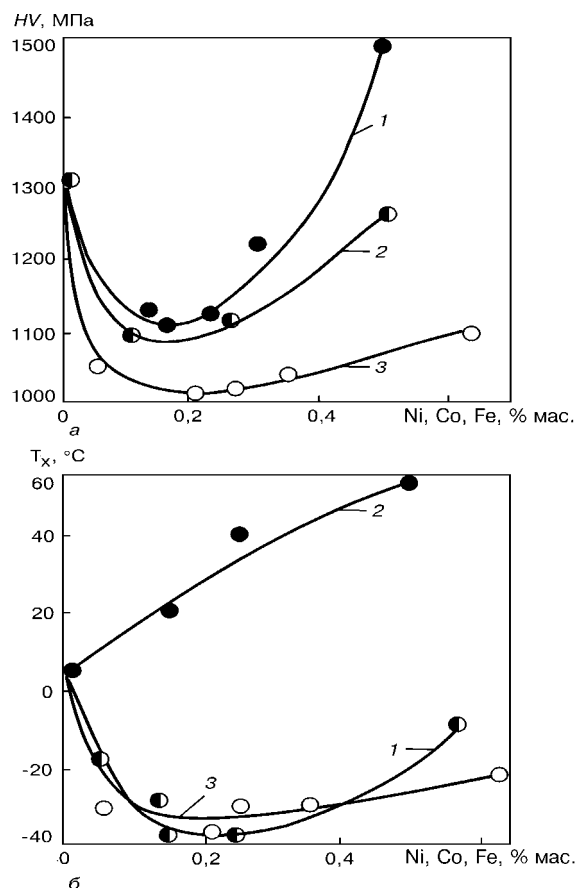


Рис. 1. Влияние никеля (1), кобальта (2) и железа (3) на твердость (а) и температуру хрупкого перехода сплавов Cr-La

шении пластичности. Кобальт однозначно ухудшает пластичность базового сплава Cr-La во всем исследованном нами интервале концентраций и поэтому не представляет интереса как легирующая добавка при создании катодного сплава.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что никель и железо оказывают благоприятное влияние на свойства сплавов системы Cr-La, причем добавки никеля в большей степени повышают пластичность, а добавки железа, наоборот, заметнее понижают твердость исследованных сплавов в литом состоянии.

Изучали также влияние температуры отжига $t_{отж}$ литых сплавов Cr-La-Fe и Cr-La-Ni, полученных в наших условиях, на их свойства (HV и T_x). Использовали сплавы следующих составов, % мас: Cr — основа, La 0,11, Ni 0,12 и Cr — основа, La 0,22, Fe 0,23. Одночасовые отжижки проводили в среде аргона в интервале температур от 500 до 1000 °C. Образцы сплавов до комнатной температуры охлаждали вместе с печью.

Как видно из рис. 2, а, твердость сплава Cr-La-Fe плавно снижается до температуры отжига 900 °C, а затем, при дальнейшем росте температуры, заметно возрастает, что следует связывать с перераспределением примесей между хромом и лантаном. Характер изменения твердости с ростом температуры отжига сплава Cr-La-Ni имеет ту же закономерность, но выражен не столь явно.

На рис. 2, б показано изменение температуры хрупкого перехода с ростом температуры отжига сплавов Cr-La-Fe и Cr-La-Ni. Если в случае со

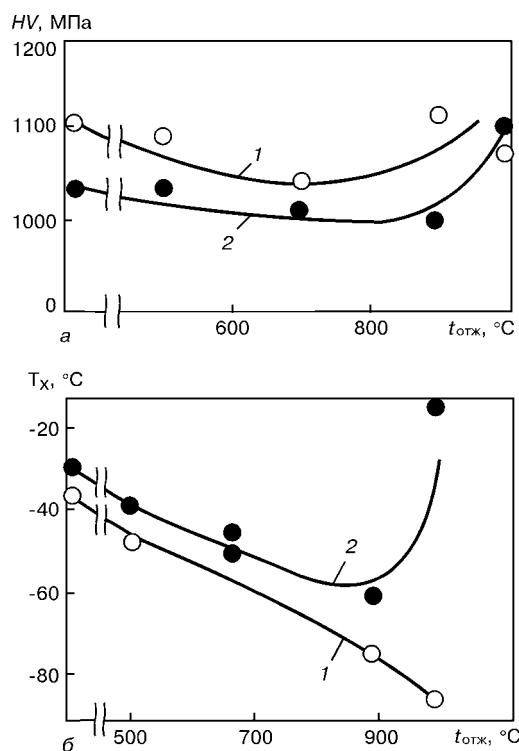


Рис. 2. Влияние температуры отжига на твердость (а) и температуру хрупкого перехода (б) сплавов Cr-La, легированных никелем (1) и железом (2)

сплавом Cr-La-Fe сохраняется характер зависимости T_x от температуры отжига, подобный зависимости HV от температуры отжига, то в сплаве Cr-La-Ni с ростом последней в исследуемом интервале температур наблюдается монотонное снижение T_x . Полученные данные позволяют рекомендовать одночасовой отжиг литых сплавов Cr-La-Fe и Cr-La-Ni для улучшения их пластичности.

Результаты проведенной нами работы показали перспективность использования в качестве катодного материала малолегированных сплавов хрома систем Cr-La-Fe и Cr-La-Ni. При высокой технологической пластичности, позволяющей изготавливать из этих сплавов катоды радиального типа, они имеют ряд достоинств: хорошая адгезия к материалу изделий, жаростойкость, стойкость к образованию трещин. Это подтвердили проведенные в России испытания артиллерийских стволов, на внутреннюю поверхность которых был нанесен защитный слой покрытия из Cr-La-Fe, показавшие увеличение живучести стволов примерно в три раза.

1. Трефилов В. И., Фирстов С. А., Мильман Ю. В. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наук. думка, 1975. — 315 с.
2. Гриднев В. Н., Трефилов В. И. Исследования по проблеме хрома // Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. — М.: Наука, 1968. — С. 160–167.
3. Трефилов В. И. Физическая природа хрупкого разрушения металлов. — Киев: Наук. думка, 1965. — 144 с.
4. Рудой А. П., Фиалковский Р. В. Индукционно-дуговой способ плавления металлов // Металлофизика. — 1976. — Вып. 65. — С. 104–106.
5. А. с. 751144 СССР. С22с 27/06. Сплав на основе хрома — ХР-3 // В. Н. Гриднев, А. М. Розворский, А. П. Рудой, В. И. Трефилов. — Приоритет от 15.06.78.

Ин-т проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Поступила 25.06.2002



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СПЕЦИАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА»

Конференция состоялась 8–9 октября 2002 г. в г. Киеве в Национальном техническом университете Украины «Киевский политехнический институт». Конференция была организована Министерством образования и науки Украины, НТУУ «КПИ», Национальной академией наук Украины, Министерством промышленной политики Украины и производственно-хозяйственным объединением «Металлургпром».

Цель конференции — анализ состояния теоретических и экспериментальных исследований в области специальной электрометаллургии, опытно-промышленного и промышленного освоения новых технологий, определения фактического состояния производства металла методами специальной металлургии, перспектив совершенствования плавильных агрегатов, развития металлургических технологий, которые базируются на процессах специальной электрометаллургии в Украине, странах СНГ и дальнего зарубежья.

В работе конференции приняли участие около 100 специалистов из 40 академических, учебных, научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий Украины, России, Польши, Австрии и Германии.

Конференцию с приветствием в адрес ее участников открыл Президент НАН Украины, директор ИЭС им. Е. О. Патона академик Б. Е. Патон. Далее выступили первый проректор НТУУ «КПИ» чл.-кор. НАН Украины Ю. И. Якименко, заместитель государственного секретаря Министерства промышленной политики Украины профессор С. Г. Грищенко и от Российской академии наук академик РАН Н. А. Ватолин.

После этого конференция продолжила свою работу в пленарном режиме. Было заслушано десять докладов:

1. «Специальная электрометаллургия в начале XXI века» (Б. Е. Патон, Л. Б. Медовар).

2. «Горно-металлургический комплекс Украины: состояние, проблемы и перспективы развития» (С. Г. Грищенко).

3. «Тенденции развития электрошлакового переплава» (В. Хольцгрубер, Н. Хольцгрубер).

4. «Плазменная металлургия: вчера, сегодня, завтра» (В. И. Лакомский, В. А. Шаповалов).

5. «Идентификация типов оксидных включений в стали 110Г13Л по эволюграммам фракционного газового анализа» (М. И. Гасик, К. В. Григорович).

6. «Новые технологии и оборудование для электронно-лучевой гарнисажной плавки и получение литых изделий ответственного назначения» (С. В. Ладохин).

7. «Основные направления развития работ в области металлургической магнитной гидродинамики» (В. И. Дубоделов).

8. «Подготовка специалистов по специальной металлургии» (Д. Ф. Чернега).

9. «Современные информационные технологии в подготовке металлургов, материаловедов» (С. И. Сидоренко).

10. «Бескоксая металлургия железа. Новые технологии и тенденции» (Б. И. Бондаренко).

Затем конференция работала в рамках 6 секций: «Вакуумная металлургия» (8 докладов); «Электрошлаковая технология» (12 докладов); «Плазменная металлургия, лазерная технология, зонная плавка» (10 докладов); «Электронно-лучевая технология, электромагнитная обработка металлов» (15 докладов); «Внепечная обработка металлов» (10 докладов); «Отдельные вопросы металлургии» (21 доклад). Из представленных докладов более 60 были заслушаны и обсуждены на этих секциях.

Большой интерес участников конференции вызвали доклады В. М. Ажажы (ХФТИ), касающиеся проблем получения целой гаммы высокочистых металлов, в частности ванадия, ниобия и тантала с использованием электронно-лучевой зонной плавки, доклад А. Д. Рябцева (ДонНТУ) об использовании электрошлаковой технологии в камерных печах под «активными» кальцийсодержащими флюсами для получения высококачественных слитков титана, хрома, а также интерметаллидов титан-алюминий. На секции «Плазменная металлургия» необходимо выделить доклады В. Н. Костякова (ФТИМС) о результатах многолетних исследований особенностей металлургических процессов в плазменных печах (плазменно-индукционной, порционно-плазменной, плазменно-вакуумной, а также плазменных шахтных) и Г. М. Григоренко о выплавке гомогенных слитков нового перспективного материала алюминид титана с использованием плазменно-дуговых и индукционных источников плавления.

Большое количество докладов было посвящено электронно-лучевой технологии. В докладах, представленных ИЭС им. Е. О. Патона, проанализировано современное состояние ЭЛП титана и сплавов на его основе. Показаны возможности рафинирования их от тугоплавких азотных включений, получения слитков со строго заданным химическим составом, а также предложен новый метод производства жаропрочных никелевых сплавов из диспергированного расплава. Представлен ряд математических моделей, позволивших оптимизировать технологические режимы выплавки высокорекреакционных металлов и сплавов на их основе. Кроме того, были заслушаны доклады о внепечной обработке жидкого металла с целью более глубокого его рафинирования и удаления неметаллических включений и газов.

В целом конференция показала неослабевающий интерес научных кругов и производителей к вопросам специальной электрометаллургии различных металлов и сплавов, что позволяет с уверенностью говорить о перспективности развития этого направления металлургии в будущем.

В. С. Богушевский, Ю. М. Помарин