

**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, Л. Б. Медовар,
Б. А. Мовчан, А. Н. Петрунько,
А. С. Письменный, Н. П. Тригуб,
А. А. Троянский, А. И. Устинов,
В. А. Шаповалов

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:**

Д. Аблизер (Франция)
Г. М. Григоренко (Украина)
А. А. Ильин (Россия)
Б. Короушич (Словения)
С. Ф. Медина (Испания)
А. Митчелл (Канада)
Б. Е. Патон (Украина)
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./факс: (38044) 200 82 77;
200 54 84
Тел.: (38044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
URL: www.rucont.ru

Редактор:

В. И. Котляр
Электронная верстка:
Д. М. Дяченко,
Л. Н. Герасименко

Свидетельство
о государственной регистрации
КВ 6185 от 31.05.2002

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

При перепечатке материалов
ссылка на журнал обязательна.
За содержание рекламных
материалов редакция журнала
ответственности не несет.

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ Стовпченко А. П., Медовар Л. Б., Лисова Л. А., Грищенко Ю. Н., Камкина Л. В. Особенности физико-химических взаимодействий в системе металл-шлак-газ при электрошлаковом переплаве	3
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ Тригуб Н. П., Березос В. А., Крыжановский В. А., Корнийчук В. Д. Производство крупногабаритных дисков газотурбинных установок из жаропрочного сплава титана ВТЗ-1, полученного способом электронно-лучевой плавки	8
Яковчук К. Ю., Рудой Ю. Э., Микитчик А. В., Оноприенко Е. В., Ахтырский А. О., Романенко С. М. Влияние условий конденсации на структуру и свойства твердых покрытий на основе В ₄ С, полученных электронно-лучевым испарением в вакууме.....	15
Собко-Нестерук О. Е., Третяк Н. Г., Чайка Н. В., Непорожний Ю. В., Васюра В. Н. Новая печь ВТ02 для электронно-лучевой плавки титановых сплавов, разработанная в МК «Антарес»	20
ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ Шаповалов В. А., Якуша В. В., Гниздыло А. Н., Никитенко Ю. А. Технологические особенности плазменно-индукционного выращивания крупных монокристаллов вольфрама	26
ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА Шаповалов Е. В. Автоматизация технологического процесса переплава кусковой шихты в секционном кристаллизаторе.....	31
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ Лакомский В. В., Григоренко Г. М. Кинетика взаимодействия азота газовой фазы с металлом, покрытым жидким шлаком	35
Запорожец Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах. 2. Сравнительный анализ одно- и двухстадийной реакций.....	38
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ Шаповалов В. А., Шейко И. В., Никитенко Ю. А., Якуша В. В., Степаненко В. В. Проблемы получения чистого кремния для солнечной энергетики.....	48
Маринский Г. С., Чернец А. В., Чвертко Н. А., Дубко А. Г. Применение сплавов с памятью формы в медицине	54
ИНФОРМАЦИЯ Рябцев И. А. Сессия научного совета по новым материалам.....	60
Шестая международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах»	62
Ныркова Л. И., Осадчук С. А. XI международная конференция-выставка «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов»-«Коррозия-2012»	63
Ю. С. Борисову — 80.....	65
М. Л. Жадкевичу — 75	66
Памяти Г. Г. Ефименко	67
Памяти Н. П. Тригуба	67

ИЗДАНИЕ ЖУРНАЛА ПОДДЕРЖИВАЮТ
ООО «Международная компания «АНТАРЕС»
Институт титана

Founders: *The National Academy of Sciences of Ukraine
The E. O. Paton Electric Welding Institute
International Association «Welding»*

Publisher: *International Association «Welding»*

Is published 4 times a year

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. Lakomsky,
L. B. Medovar, B. A. Movchan,
A. N. Petrunko, A. S. Pismenny,
N. P. Trigub, A. A. Troyansky,
A. I. Ustinov, V. A. Shapovalov

**THE INTERNATIONAL
EDITORIAL COUNCIL:**

D. Ablitzer (France)
G. M. Grigorenko (Ukraine)
A. A. Iljin (Russia)
B. Koroushich (Slovenia)
S. F. Medina (Spain)
A. Mitchell (Canada)
B. E. Paton (Ukraine)
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./fax: (38044) 200 82 77;
200 54 84
Tel.: (38044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
URL: www.rucont.ru

Editor:

V. I. Kotlyar
Electron galley:
D. M. Dyachenko,
L. N. Gerasimenko

State Registration Certificate
KV 6185 of 31.05.2002

All rights reserved.

This publication and each of the
articles contained here in are
protected by copyright

Permission to reproduce material
contained in this journal must be
obtained in writing from the
Publisher

CONTENTS

ELECTROSLAG TECHNOLOGY	
Stovpchenko A. P., Medovar L. B., Lisova L. A., Grishchenko Yu. N., Kamkina L. V. Peculiarities of physical-chemical interactions in metal-slag-gas system in electroslag remelting.....	3
ELECTRON BEAM PROCESSES	
Trigub N. P., Berezov V. A., Kryzhanovsky V. A., Kornijchuk V. D. Manufacture of gas turbine unit large-sized discs of high-temperature titanium alloy VT3-1, produced by electron beam melting method.....	8
Yakovchuk K. Yu., Rudoy Yu. E., Mikitchik A. V., Onoprienko E. V., Akhtyrsky A. O., Romanenko S. M. Effect of condensation conditions on structure and properties of hard coatings on B4S base, produced by electron beam evaporation in vacuum	15
Sobko-Nesteruk O. E., Tretyak N. G., Chaika N. V., Neporozhnyi Yu. V., Vasyura V. N. New furnace VT02, designed at IC «Antares», for electron beam melting of titanium alloys	20
PLASMA-ARC TECHNOLOGY	
Shapovalov V. A., Yakusha V. V., Gnizdylo A. N., Nikitenko Yu. A. Technological features of plasma-induction growing of large single crystals of tungsten.....	26
VACUUM-INDUCTION MELTING	
Shapovalov E. V. Automation of technological process of lumpy charge remelting in sectional mould	31
GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY	
Lakomsky V. V., Grigorenko G. M. , Kinetics of gas phase nitrogen interaction with metal, covered with molten slag.....	35
Zaporozhets T. V., Gusak A. M., Ustinov A. I. Modeling of stationary condition of SHS reaction in nano-layered materials. 2. Comparative analysis of single- and two-stage reactions	38
NEW MATERIALS	
Shapovalov V. A., Sheiko I. V., Nikitenko Yu. A., Yakusha V. V., Stepanenko V. V. Problems of producing pure silicon for solar power engineering	48
Marinsky G. S., Chernets A. V., Chvertko N.A., Dubko A. G. Application of shape memory alloys in medicine.....	54
INFORMATION	
Ryabtsev I. A. Session of Scientific Council on new materials.....	60
VI International Conference «Mathematical modeling and information technologies in welding and related processes».....	62
Nyrkova L. I., Osadchuk S. A. XI International Conference- Exhibition «Problems of corrosion and anticorrosion protection of structural materials»- «Corrosion-2012»	63
Yu. S. Borisov is 80	65
M. L. Zhadkevich is 75.....	66
In memory of G.G. Efimenko	67
In memory of N.P.Trigub	67

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal
is published in English under the title of «Advances in Electrometallurgy»
by Cambridge International Science Publishing



УДК 669.187:541.11

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ШЛАК-ГАЗ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

А. П. Стовпченко, Л. Б. Медовар, Л. А. Лисова,
Ю. Н. Грищенко, Л. В. Камкина

Рассмотрены физико-химические особенности взаимодействий в системе металл-шлак-газ при электрошлаковом переплаве в защитном газе и на воздухе. Показано, что шлаки могут оказывать на сталь некоторое окисляющее действие даже в аргоне. Наличие в шлаке оксида железа FeO способствует повышению содержания кислорода в металле. Знание механизма и термодинамики процессов в системе металл-шлак-газ позволяет сравнивать рафинирующую и окислительную способности шлаков, а также прогнозировать их поведение при длительных плавках для определения оптимальных вариантов организации ЭШП плавки крупных стальных слитков.

Physical-chemical peculiarities of interactions in metal-slag-gas system in electroslag remelting in shielding gas and in air are considered. It is shown that slags can exert some oxidizing effect on steel even in argon. The presence of iron oxide FeO in slag contributes to the increase in oxygen content in metal. Knowledge of mechanism and thermodynamics of processes in metal-slag-gas system allows comparing the refining and oxidizing abilities of slags and predicting their behavior at long-time melting for determination of optimum variants in organization of ESR melting of large steel ingots.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; соотношение шлак-металл; равновесный состав системы; взаимодействие шлак-металл-газ; крупный слиток

Процесс электрошлакового переплава (ЭШП) активно развивается — за последние пять лет в эксплуатацию введено большое количество новых печей, предназначенных в основном для производства крупных слитков, масса которых составляет 50... 450 т.

Появление новых материалов и требований к повышению энергетической эффективности и качества металла ЭШП привело к необходимости уточнения существующих представлений о характере взаимодействий в сложной системе металл-шлак-газ с учетом традиционных и новых разновидностей ЭШП (плавка в защитной атмосфере, под давлением, в токоведущем кристаллизаторе, с жидким металлом и т. д.).

Основные физико-химические закономерности и технологические особенности процесса ЭШП. Процесс ЭШП в его классическом виде хорошо изучен, и большинство известных закономерностей вза-

имодействий в системе металл-шлак-газ основываются на результатах прямых определений химического состава фаз.

Принято, что снижение концентрации кислорода и серы при электрошлаковом процессе происходит главным образом за счет удаления неметаллических включений. Многочисленные данные о влиянии ЭШП на состав и свойства переплавленного металла собраны в фундаментальных трудах Б. И. Медовара [1–3] и его последователей [4–6]. Однако работ, в которых выполнено подробное и систематическое изучение изменения состава шлака, металла и газа в ходе переплава, немного. При ЭШП крупных слитков эти сведения имеют принципиальное значение. ЭШП слитка массой около 200 т продолжается примерно 70 ч и именно изменение состава шлака может привести к химической неоднородности по высоте.

В настоящей работе сделана попытка создания физико-химической модели процесса ЭШП крупного слитка в защитной атмосфере нейтрального газа, а также выполнены расчеты применительно к ЭШП на открытом воздухе для обоснования пре-

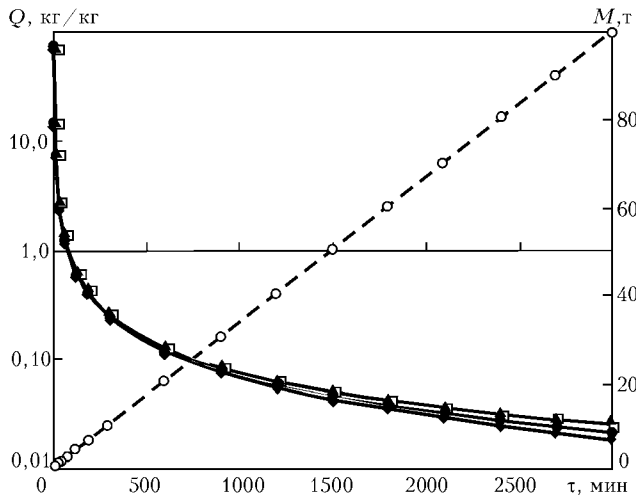


Рис. 1. Динамика изменения массы M переплавленного металла и мгновенный расход шлака Q по ходу электрошлакового переплава слитка диаметром 2000 мм, массой 100 т. Здесь и на рис. 3, 4: сплошные линии — ряды, построенные по основной вертикальной оси, штриховые — по вспомогательной оси; τ — условное время плавки; \blacktriangle — без гарнисажа; \blacksquare — гарнисаж 1 мм; \bullet — гарнисаж 5 мм; \blacklozenge — гарнисаж 10 мм; \circ — количество переплавленного металла

делов содержания кислорода в атмосфере кристаллизатора с целью предотвращения его увеличения в металле.

В качестве объекта моделирования выбран крупный кузнечный слиток стали марки 316LN массой 100 т, диаметром 2000 мм, длиной 4057 мм. Скорость плавки выбрана равной 2000 кг/ч (по опыту производства слитков такого диаметра). Продолжительность выплавки слитка при этом составляет 50 ч, удельный расход шлака — 25 кг/т металла (исходная масса шлака 2500 кг, толщина его слоя — 306 мм). Температура процесса принята равной 1700 °С.

Физико-химическая модель процесса ЭШП в защитной атмосфере. Процесс ЭШП в нейтральной атмосфере (аргон) может быть представлен несколько иным образом, нежели традиционный с реагирующим газом. Поскольку газовая фаза не содержит взаимодействующих с металлом или шлаком компонентов, она, по сути, является накопителем «испарений» взаимодействующих фаз (шлак-металл). При определении состава системы приняли допущение о том, что в ходе процесса происходит равномерное увеличение объема аргона, равное среднему значению его расхода в процессах внепечной металлургии (1... 10 м³/ч). В этом случае две взаимодействующие фазы системы могут быть рассмотрены «в динамике процесса»: весь металл расходуемого электрода проходит через слой шлака, реагируя с ним. Условное время плавки вычислено исходя из заданной массовой скорости. Масса системы в такой постановке задачи постоянно увеличивается за счет возрастания объема обработанного шлаком металла. Ввиду развитой поверхности взаимодействия равновесие можно считать достигнутым еще до попадания капель в металлическую ван-

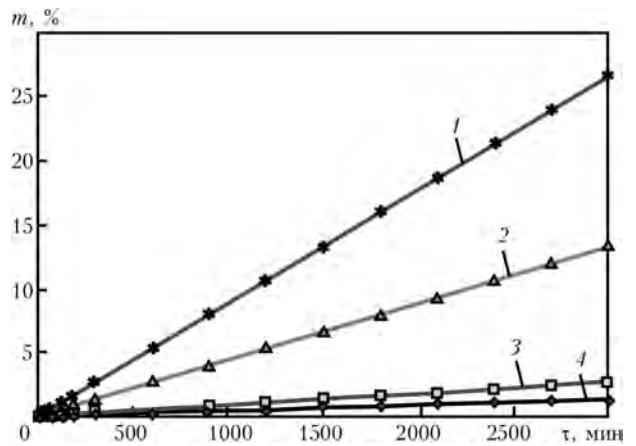


Рис. 2. Потери массы m (высоты слоя) шлака на гарнисаж разной толщины по ходу электрошлаковой плавки кузнечного слитка диаметром 2000 мм, длиной 4057 мм; 1 — 10; 2 — 5,0; 3 — 1,0; 4 — 0,5 мм

ну, а потоки вещества из газовой фазы (аргона) отсутствуют.

Следовательно, в каждый момент времени реагирующая система состоит из полного объема шлака и массы металла расходуемого электрода, переплавленного к этому моменту. На рис. 1 показаны расчетные данные по изменению удельного расхода шлака в процессе ЭШП такого слитка.

Отношение массы шлака к массе металла переплавленного электрода представляет собой мгновенный расход шлака в данный момент времени плавки слитка, который рассчитан с учетом различной толщины образующегося на слитке гарнисажа. Отношение массы шлака к массе металла в первые минуты плавки составляет до 75 кг/кг, затем резко уменьшается в течение 2 ч и весьма заметно — в течение последующих 15 ч процесса.

Отмечаемая разница в ходе кривых при увеличении толщины гарнисажа становится ощутимой только в последней трети процесса (рис. 1). Доля потерь шлака на образование гарнисажа, естественно, зависит от его толщины (рис. 1) и при всех рассмотренных значениях не превышает 10 % в первую треть плавки, а для толщины гарнисажа менее 1 мм — 3 % в течение всей плавки.

Уменьшение высоты слоя шлака в кристаллизаторе при образовании гарнисажа по ходу плавки происходит аналогичным образом, его максимальное значение составляет 4,06; 8,12; 40,67 и 81,54 мм для толщины гарнисажа соответственно 0,5; 1; 5 и 10 мм. Очевидно, что при толщине гарнисажа до 5 мм необходимости ввода свежего шлака для компенсации высоты его слоя нет. При правильном ведении процесса толщина гарнисажа не превышает 3 мм и, следовательно, присадки шлака по ходу плавки обязательны.

Однако состав шлака может изменяться по ходу плавки. В этом случае нужно корректировать его присадками отдельных компонентов для сохранения свойств. Чтобы обосновать или отвергнуть необходимость корректировки состава шлака, следует выполнить анализ его состава по ходу плавки.



Таблица 1. Химический состав стали 316LN

Марка стали	Массовая доля элементов, %										
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Al
Сталь 316LN	60,97...69,02	≤0,03	≤0,75	≤2,00	0,01	0,01	10,0...15,0	16,0...18,0	2,0...3,0	0,1...0,16	≤0,08

Таблица 2. Химический состав шлаков, %

№ шлака	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
1	30,0 ± 3,0	32,0 ± 3,0	33,0 ± 3,0	≤0,6	3,5 ± 1,5
2	58,5...62,5	22,5...31,5	10,0...15,0	-	-
3	Не менее 97	≤1,5	≤2	≤0,5	-

В этой связи для характерных стадий ЭШП рассматриваемого слитка произвели физико-химические расчеты равновесия в системе шлак-металл-газ для стали 316LN и трех составов шлака (фторидного и двух оксидно-фторидных). Составы стали и шлаков приведены в табл. 1, 2.

С помощью расчетов равновесного состава показано, что шлаки оказывают окисляющее действие на металл даже в случае применения защитной атмосферы аргона (рис. 3).

Во всех шлаках уже на первых минутах процесса появляются оксиды железа и марганца (изначально отсутствовавшие в шлаке). По ходу плавки в системе с фторидным шлаком содержание оксидов марганца и железа в шлак уменьшается, в то время как в системах с оксидно-фторидными шлаками — постоянно растет, что свидетельствует об окисляющем действии шлака в защитной атмосфере. На рис. 4 приведено изменение содержания компонентов в исследуемых шлаках по ходу плавки.

В составе стали присутствуют и более активные, чем марганец и железо, элементы — кремний, алюминий и кальций (в порядке возрастания сродства к кислороду), которые тоже окисляются. Несмотря на нейтральную атмосферу происходит заметное увеличение содержания оксида алюминия в шлаке, что связано с окислением алюминия металла и переходом образующегося оксида в шлак. Следует отметить, что увеличивается и переход алюминия в газовую фазу в виде летучего фторида AlF₃.

Поведение кремния и алюминия в оксидных шлаках сходно, а в чисто фторидном шлаке, содержащем намного меньше кислорода (оксидов), образование оксида кремния за счет окисления кремния металла ограничено, содержание его в шлаке (при малой исходной концентрации) уменьшается ввиду образования фторида кремния SiF₄.

Расчетное содержание летучих фторидов в газовой фазе увеличивается по ходу плавки тем больше, чем выше исходное содержание плавикового шпата в

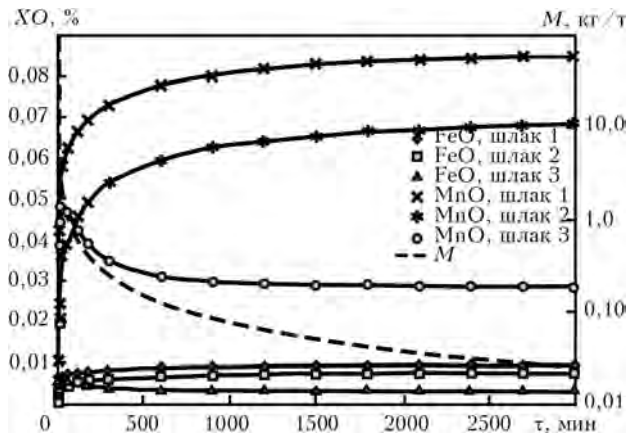


Рис. 3. Расчетное содержание оксидов XO железа и марганца в шлаках и соотношение шлак-металл в ходе ЭШП 100 т слитка стали 316LN

шлаке, однако для всех трех шлаков оно остается незначительным. Суммарные расчетные потери плавикового шпата в виде испарений фтора и образующихся фторидов не превышают 0,5 % за всю плавку.

Все рассмотренные шлаки способны удалять серу из металла. Ход кривой изменения содержания CaS идентичен для всех шлаков, а масса образующегося CaS к концу процесса составляет 0,6...0,8 % массы шлака и прямо зависит от содержания в шлаке CaO.

Поведение элементов в составе металлической фазы укладывается в общепринятые представления, а разница в изменении их содержания невелика и коррелирует с таковым в шлаковой фазе.

Таким образом, на основании физико-химического моделирования процесса ЭШП крупного слитка в нейтральной атмосфере показано, что все шлаки оказывают окисляющее воздействие на металл и тем сильнее, чем выше содержание оксидов в их составе; десульфурация металла происходит в тем большей степени, чем выше основность шлака.

Физико-химическая модель процесса ЭШП на воздухе. К сожалению, упростить систему при плавке на воздухе до двух реагирующих фаз не представляется возможным. Воздух содержит в своем составе кислород, азот и водород, которые растворяются в шлаке и металле и взаимодействуют с их компонентами, образуя оксиды, а также нитриды и гидриды (в твердом металле). В условиях, когда пренебречь действием газовой фазы невозможно, предложенная формулировка модели некорректна, и мы не можем рассматривать процесс в динамике, несмотря на то, что соотношение шлак-металл из-

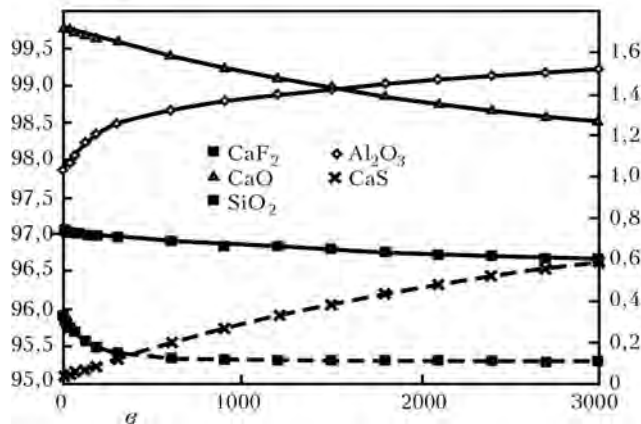
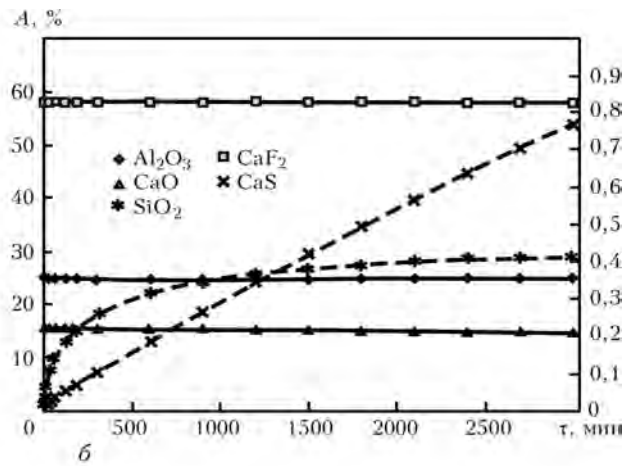
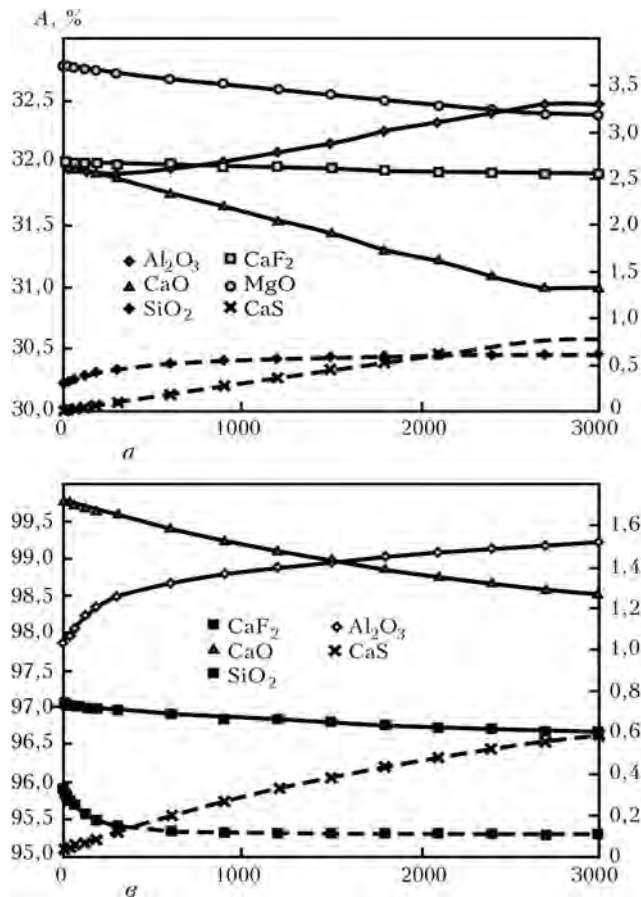


Рис. 4. Изменение содержания компонентов А в шлаковой фазе в ходе плавки (при разных соотношениях шлак-металл в системе); а-в — шлаки соответственно № 1-3

меняется так же, как и в предыдущем случае. Дело в том, что растворимость газов в твердом металле значительно меньше, чем в жидком, и, следовательно, только жидкометаллическая ванна должна быть учтена при составлении системы. Кроме того, чтобы правильно задать количество воздуха в системе, необходимо знать коэффициенты диффузии, потоки кислорода и других компонентов из газовой фазы в шлак и металл, равно как и продуктов взаимодействия обратно по ходу плавки. Следовательно, если в предыдущем случае можно было в целом оценить динамику процесса, то для ЭШП на воздухе можем моделировать только стационарную стадию процесса в статичной постановке.

При постановке задачи моделирования приняли, что в состав реагирующей системы входят шлаковая фаза — массой 2500 кг (в полном ее объеме), металлическая — массой 14 т, что соответствует максимальной массе жидкой ванны (полусфера с диаметром, равным диаметру слитка) и газовая фаза — воздух (21 % кислорода).

Поскольку газовая фаза не имеет непосредственного контакта с жидким металлом, то окислительное воздействие ее на металл представляет сложный процесс и включает следующие стадии: окисление FeO до Fe₂O₃ на поверхности раздела газовой фаза-шлак, перенос образовавшегося Fe₂O₃ в слое шлака до границы шлак-металл и взаимодействие Fe₂O₃ с жидким металлом на этой границе. Каждая из этих стадий содержит диффузионное и кинети-

ческие звенья, причем лимитирующим звеном является диффузия, т. е. перенос вещества.

Расчет равновесного содержания кислорода в системе при температуре 1700 °С с использованием термодинамических данных [7, 8] показал, что парциальное давление кислорода в газовой фазе, равновесное с активностью кислорода в металле 10 ppm (для стали, раскисленной алюминием) и составляет $3,12 \cdot 10^{-8}$ Па ($3,12 \cdot 10^{-13}$ атм). Следовательно, минимальное количество воздуха, при котором не происходит дополнительного окисления активных элементов из состава металла, составляет 10^{-8} Па. При этом содержание кислорода в стали составит 0,0114 %, коэффициент активности кислорода в стали — 0,0878, а активность закиси железа в шлаке — 0,0029. С технологической точки зрения этот вывод важен, поскольку парциальное давление кислорода в промышленном аргоне обычно составляет $5 \dots 7 \cdot 10^{-6}$ Па (т. е. объем кислорода не более 0,0007 %). Следовательно, это необходимо учитывать при выплавке сталей с активными элементами (титаном, алюминием), применяя, например, дополнительную очистку аргона.

Если привлечь полученные в предыдущем расчете данные по равновесному содержанию оксида железа в шлаке 0,05... 0,08 % (1,25... 2,00 кг), то можно оценить, каким будет повышение содержания кислорода в металле. Расчет показывает, что уже такая масса оксида железа может перенести и передать металлу 0,139... 0,222 кг кислорода, что приведет к росту его содержания в стали на 10... 16 ppm.



Полученные данные подтверждаются практикой ведения плавки, предусматривающей раскисление шлака добавками активных элементов (обычно алюминия), чтобы получить плотный слиток и исключить угар легирующих из стали. Определение реальных значений активности и коэффициентов распределения элементов в металле, шлаке и газовой фазе при различных вариантах организации процесса ЭШП будет выполнено в ходе запланированной программы экспериментальных исследований.

Выводы

1. Сформулированы основные принципы физическо-химической модели процесса ЭШП в защитной атмосфере (аргон) и на воздухе. Объем нейтральной атмосферы может быть задан, что позволяет прогнозировать равновесный состав системы в динамике по ходу плавки. Показано, что даже в защитной атмосфере шлаки могут оказывать некоторое окисляющее действие на металл, которое зависит от их состава. Степень удаления серы из металла зависит от содержания СаО. Увеличение содержания фторидов в газовой фазе не превышает 0,5 мас. %.

2. Реагирующую систему при ЭШП на воздухе нельзя свести к двум реагирующим фазам, поэтому расчеты равновесного состояния сделаны для стационарного периода плавки. Следует учитывать, что минимальное парциальное давление кислорода в газовой фазе, не вызывающее окисление активных

элементов из состава стали, меньше, чем в индустриальном аргоне, а наличие в шлаке FeO способствует увеличению содержания кислорода в металле.

3. Изучение механизма и термодинамики процессов в системе металл–шлак–газ позволяет сравнивать рафинирующую и окислительную способности шлаков, прогнозировать их поведение при длительных плавках для определения оптимальных вариантов организации ЭШП плавки крупных стальных слитков.

1. *Электрошлаковый металл* / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Л. И. Ступак и др. — Киев: Наук. думка, 1981. — 679 с.
2. Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Дяченко Д. М. *Качество электрошлакового металла: Монография* / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1990. — 312 с.
3. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. *Электрошлаковое литье*. — Киев: Наук. думка, 1981. — 192 с.
4. Hoyle G. *Electroslag processes: principles and practice*. — Essex (UK): Applied Science Publishers, 1983. — 215 p.
5. Duckworth W. E., Hoyle G. *Electro-Slag Refining*. — London: Chapman & Hall, 1969. — 102 p.
6. Fu J. *Electroslag Metallurgy Theory and Practice*. — Beijing: Metallurgy Industry Press, 2010. — 355 p.
7. Эллиот Д., Глейзер М., Рамакришна В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
8. Кудиков И. С. *Раскисление металлов*. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев
 Нац. металлург. акад. Украины, г. Днепропетровск
 Поступила 26.07.2012

Источник: stalintex
<http://www.ugmk.info>

На Новолипецком металлургическом комбинате в конвертерном цехе №1 завершены гарантийные испытания на установке обработки стали печь-ковш №1. Мощность агрегата составляет 2 млн т в год, емкость — 160 т. Поставщиком оборудования является концерн Siemens VAI (Австрия).

В марте в КЦ №1 был запущен агрегат печь-ковш №2 аналогичной производительности.

Запуск АПК №1 и АПК №2 в первую очередь позволит расширить марочный сортамент и повысить качество стали по содержанию неметаллических включений (обработке подвергаются углеродистая, низколегированная, электротехническая сталь, а также IF-сталь).

Строительство агрегатов осуществляется в ходе реализации второго этапа программы технического перевооружения и развития производственных мощностей.

По оперативным данным, за январь-июль на комбинате выплавлено более 7 млн т стали, что на 30 % превысило показатель аналогичного периода прошлого года.



УДК 621.791.72

ПРОИЗВОДСТВО КРУПНОГАБАРИТНЫХ ДИСКОВ ГАЗОТУРБИНЫХ УСТАНОВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT3-1, ПОЛУЧЕННОГО СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

**Н. П. Тригуб, В. А. Березос,
В. А. Крыжановский, В. Д. Корнийчук**

Показаны возможности получения высококачественных слитков жаропрочных титановых сплавов способом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. Исследовано качество полуфабриката в виде крупногабаритного диска, изготовленного из слитка жаропрочного титанового сплава VT3-1.

The possibilities are shown at the E.O.Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine for producing high-quality ingots of high-temperature titanium alloys using the method of electron beam cold hearth melting. Quality of semi-product in the form of a large-sized disc, manufactured of high-temperature titanium alloy VT3-1 ingot, was investigated.

Ключевые слова: электронно-лучевая плавка; слитки жаропрочных титановых сплавов; крупногабаритные диски; качество

В энергетическом машиностроении к современным газотурбинным установкам предъявляются высокие требования относительно уровня прочностных характеристик в широком диапазоне условий эксплуатации, общей массы и пр. Одним из основных средств повышения КПД стационарных турбоагрегатов является создание паровых и газовых турбин большой мощности. Однако для повышения мощности необходимо увеличение некоторых параметров турбин и в первую очередь прочности и габаритов основных деталей. Это касается роторов и дисков турбин. Для увеличения габаритов при одновременном повышении прочности материала заготовок этих деталей необходимо решить ряд металлургических задач по удовлетворению конструкторским требованиям, предъявляемых к материалу.

Производство дисков для газотурбинных установок по традиционным технологиям отличается значительной трудо- и металлоемкостью. Применение новых конструкционных материалов связано не только с физико-механическими свойствами, но и такими характеристиками, как технологичность,

дефицитность и стоимость. Таким образом, создание современных конкурентоспособных газотурбинных установок невозможно без совершенствования конструкционных материалов и технологии их производства.

По комплексу физико-механических свойств титановые сплавы являются универсальными конструкционными материалами. В настоящее время мировые тенденции развития технологий изготовления слитков жаропрочных титановых сплавов и производства из них полуфабрикатов для получения деталей являются практически общими для всех предприятий, что имеет решающее значение при обеспечении стабильности и необходимого уровня эксплуатационных свойств.

Одним из прогрессивных направлений металлургического производства жаропрочных титановых сплавов является электронно-лучевая плавка (ЭЛП), позволяющая не только глубоко очищать эти материалы от газовых и летучих металлических примесей, но и существенно упрощать процесс металлургического передела, обеспечивать получение изделий с качественно новыми физико-химическими и механическими свойствами.



Рис. 1. Процесс плавки слитка титанового сплава ВТЗ-1 диаметром 840 мм

Электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) дает возможность снизить себестоимость титановых изделий за счет использования дешевых исходных шихтовых материалов в виде титановой губки [1], а также увеличения массы получаемых слитков до нескольких десятков тонн [2].

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины проведены комплексные исследовательские плавки слитков жаропрочных сплавов способом ЭЛП [3]. С целью оптимизации процесса плавки и получения слитков с гарантированным химическим составом, а также минимизации потерь легирующих элементов при ЭЛП крупногабаритных слитков жаропрочных сплавов титана выполнены математические расчеты технологических параметров нагрева поверхности слитка в кристаллизаторе [3], произведены эксперименты по получению слитков жаропрочных титановых сплавов ВТЗ-1 диаметрами 840 и 1100 мм.

С использованием рассчитанных режимов электронно-лучевого нагрева слитка в кристаллизаторе на электронно-лучевой установке УЭ 5812 [4] выполнены экспериментальные плавки по получению слитков из титанового сплава ВТЗ-1 (рис. 1).

Боковая поверхность выплавленного слитка после охлаждения в вакууме была чистой, повышенная концентрация примесных элементов на поверхности в виде окисленного или альфированного слоя отсутствовала. Глубина поверхностных дефектов типа гофр составляла не более 1...3 мм. Дефекты в виде разрывов, трещин или несплавлений не обнаружены.

С целью сокращения потерь металла вместо механической обработки применяли оплавление поверхности слитков электронным лучом, что позволяет увеличить выход годного металла на 10...15% [5, 6]. Этот способ использовали для оплавления внешней поверхности слитка диаметром 840 мм (рис. 2). Оплавление осуществляли на специализированной электронно-лучевой установке УЭ5810, оснащенной четырьмя электронно-лучевыми пушками [7].

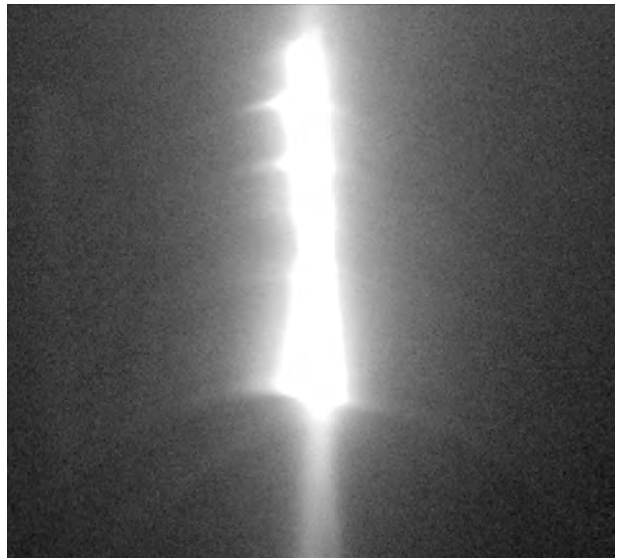


Рис. 2. Процесс оплавления слитка титана диаметром 840 мм

Шероховатость поверхности слитка после оплавления соответствовала 3–4 классу при волнистости поверхности 1...3 мм.

Полученный в печи ЭЛПЕ слиток из жаропрочного титанового сплава ВТЗ-1 (рис. 3) подвергали всесторонним исследованиям для оценки его свойств.

Исследование химического состава слитка показало (табл. 1), что он по всему сечению соответствует марочному составу титанового сплава ВТЗ-1, а распределение легирующих элементов как по длине, так и по поперечному сечению слитка равномерное, содержание примесных элементов отвечает требованиям ГОСТ 19807–91 (табл. 1), причем концентрация водорода в титане не превышает 0,001%, что в 15 раз меньше максимально допускаемого стандартами значения. Повышенное содержание газов как в донной, так и в головной частях слитков не обнаружено.

Важнейшим критерием качества титановых слитков является отсутствие в металле неметаллических включений, особенно в виде азотсодержа-



Рис. 3. Внешний вид оплавленного слитка титанового сплава ВТЗ-1 диаметром 840 мм



Таблица 1. Распределение легирующих элементов и примесей по длине в слитка диаметром 840 мм из жаропрочного титанового сплава ВТЗ-1, полученного способом ЭЛПЕ

Часть слитка	Место отбора пробы*	Массовая доля элементов, %							
		Al	Mo	Cr	Fe	Si	H	O	N
Верхняя	О	6,25	2,28	1,72	0,29	0,32	0,001	0,09	0,011
	С	6,30	2,40	1,83	0,30	0,33			
	П	6,15	2,35	1,63	0,30	0,33			
Средняя	О	6,20	2,27	1,73	0,29	0,33	0,001	0,11	0,009
	С	6,27	2,38	1,70	0,29	0,35			
	П	6,18	2,36	0,70	0,30	0,30			
Нижняя	О	6,35	2,43	1,88	0,28	0,36	0,001	0,09	0,011
	С	6,26	2,50	1,95	0,28	0,35			
	П	6,14	2,44	1,90	0,26	0,30			
ГОСТ 19807-91		5,5...7,0	2,0...3,0	0,8...2,0	0,2...0,7	0,15...0,40	<0,015	<0,015	<0,05

*Здесь О обозначает зону вблизи оси слитка; С — вблизи середины радиуса; П — в периферийной части (10 мм от поверхности слитка).

щих альфированных частиц или нитридов титана. При переплаве титана по технологии ЭЛПЕ создаются термические и физико-химические условия, обеспечивающие удаление указанных включений.

Для определения в титановых слитках внутренних дефектов в виде неметаллических включений, пор и несплошностей использовали метод ультразвуковой дефектоскопии. Исследовали слитки путем последовательного ручного сканирования боковой поверхности по радиусу вдоль продольной оси слитков. Для обеспечения охвата всего объема полого слитка сканированию подвергали всю его боковую поверхность.

При контроле слитка диаметром 840 мм использовали преобразователь ультразвуковой П121-1.25-40-М-003 частотой 1,25 МГц, поскольку он обеспечивает меньший коэффициент затухания и лучшее соотношение сигнал/шум.

При исследовании слитка зафиксированы множественные отражения малой амплитуды, типичные для литого металла, что является следствием

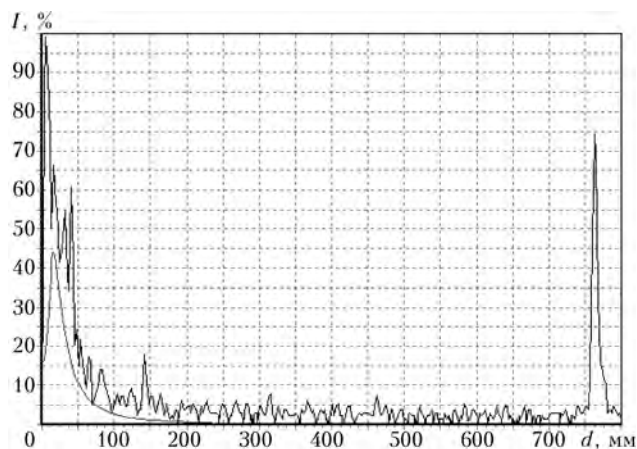


Рис. 4. Типичный УЗК скан средней части слитка диаметром 840 мм; I — интенсивность отраженного сигнала

отражения сигнала от границ зерен (рис. 4). В результате анализа не выявлены отражения, которые можно было бы интерпретировать, как крупные неметаллические включения, поры усадочные раковины. На скане четко определено отражение донного импульса. В районе ввода зондирующих сигналов присутствуют шумы, обусловленные неплотным прилеганием датчика к поверхности слитка, которое не удается компенсировать применением «уплотняющей» смазки.

Макроструктуру слитка изучали на поперечных темплетах, вырезанных на расстоянии 150 мм от верха и низа слитков, а также из их середины. Выявление структуры проводили травлением темплетов в 15%-м растворе фтористой кислоты с добавлением 3%-й азотной кислоты при комнатной температуре.

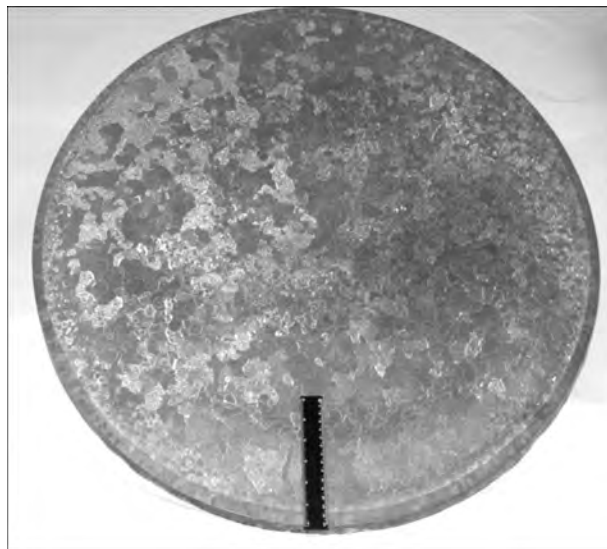


Рис. 5. Макроструктура слитка (поперечное сечение) диаметром 840 мм сплава ВТЗ-1, выплавленного при периферийном обогреве поверхности слитка в кристаллизаторе

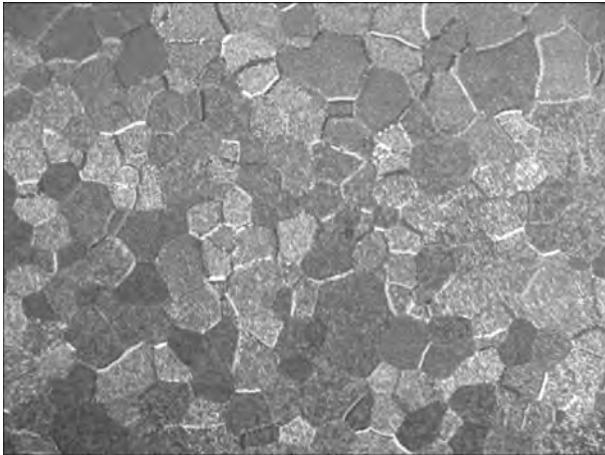


Рис. 6. Макроструктура слитка титанового сплава BT3-1

Макроструктура слитка диаметром 840 мм жаропрочного титанового сплава BT3-1 на поперечном темплете головной части слитка, выплавленного с применением периферийного обогрева, — плотная, однородная, с отсутствием различно травящихся зон по сечению слитка (рис. 5). Существенной разницы в структурах центральной зоны слитка и периферийной не обнаружено. Также отсутствует сегрегация легирующих элементов.

Макроструктура не имеет дефектов в виде пор, раковин, трещин, рыхлот, металлических и неметаллических включений и других дефектов, видимых невооруженным глазом. Размер зерна, определяемый по 10-балльной шкале макроструктур согласно «Инструкции № 1054-76 ВИАМ», соответствует баллу 9-10 (рис. 6).

Оплавленный слой по окружности слитка имеет глубину 15... 20 мм и образован мелкими кристаллами (рис. 7), вытянутыми в направлении кристаллизации, т. е. к центру слитка. Зона термического влияния, обусловленная температурным воздействием электронного луча, составляет 100... 120 мм и имеет повышенную травимость. Балл зерна у основного металла и металла ЗТВ одинаков.

Микроструктура слитка титанового сплава BT3-1 характеризуется пластинчатой ($\alpha+\beta$)-структурой, образующейся в результате фазовой перекристаллизации при охлаждении с температур β -области. Исходные β -зерна окаймлены по границам тонкой оторочкой α -фазы (рис. 8).

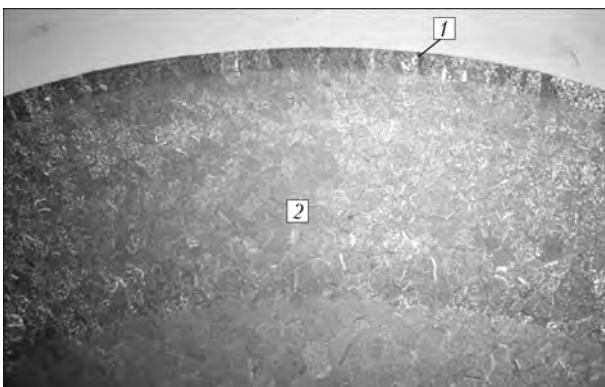


Рис. 7. Оплавленный слой (1) и зона термического влияния (2)



Рис. 8. Микроструктура титанового сплава BT3-1, X200

Микроструктура металла ЗТВ аналогична таковой основного металла, но имеет более тонкое внутриверетенное строение. Оплавленный слой характеризуется мелкими вытянутыми к центру зернами с корзинчатой мелкодисперсной структурой литого металла.

Кристаллическое строение металла одинаковое по всей длине слитка и характеризуется кристаллами, близкими по форме к равноосным. Участки столбчатой структуры отсутствуют.

При производстве полуфабрикатов из титановых сплавов и соблюдении определенных предосторожностей горячую деформацию титановых слитков можно осуществлять на том же печном, кузнечно-прессовом и прокатном оборудовании, используемом для обработки стали [8].

Прочность жаропрочных титановых сплавов определяется не только степенью легирования, но и параметрами обработки давлением, последующей термической или термомеханической обработкой. Однако повышение прочности сплава, как правило, приводит к снижению его пластичности, что является существенным недостатком материала при изготовлении из него конструкций, работающих на вибрацию, повторную статику, изгиб, ударные нагрузки. Поэтому в последнее время все большее внимание уделяют совершенствованию ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, оптимизации параметров деформиро-



Рис. 9. Поковка диаметром 1950×160 мм из жаропрочного титанового сплава BT3-1



Рис. 10. Диск диаметром 1900×150 мм из жаропрочного титанового сплава ВТЗ-1

вания слитков при изготовлении из них полуфабрикатов и режимов упрочняющей термической обработки.

Структура и механические свойства поковок, как и других полуфабрикатов из титановых сплавов, зависят от параметров деформации и могут изменяться в широких пределах. Вместе с тем особенностью полуфабрикатов, полученных способомковки, являются более значительные неоднородность и нестабильность структуры и механических свойств, объясняющиеся широким диапазоном параметров деформации в пределах каждой поковки. Поэтому обеспечение требуемого качества кованных полуфабрикатов, как правило, является более сложной задачей, чем полуфабрикатов, изготавливаемых другими способами пластической деформации.

Физико-химические и теплофизические особенности титана и сплавов на его основе требуют тщательного подхода к процессам их деформирования. Это обусловлено следующими факторами. Пониженная теплопроводность титановых сплавов приводит к температурным перепадам по сечению слитков и заготовок при их нагреве, возникновению значительных внутренних напряжений, а в отдельных случаях — к образованию трещин. Это обуславливает необходимость ограничения скорости нагрева, особенно слитков и заготовок больших размеров. При охлаждении заготовок также могут возникать значительные температурные перепады. Например, быстрое захлаживание острых углов, тонких элементов сечений заготовок чрезвычайно затрудняет обеспечение равномерной деформации, способствует образованию трещин и ряда других дефектов.

Не менее важное значение в технологическом процессековки титановых сплавов имеет степень деформации, выбор которой осуществляется во взаимосвязи с температурой.

Заметное измельчение структуры титановых сплавов начинается при значениях степени деформации, превышающих 30...40 %. Для полного измельчения крупнозернистой пластинчатой структуры и ее превращения в структуру глобулярного типа необходимо, чтобы деформация при температурах $\alpha+\beta$ -области составляла не менее 60...70 %. Особенно важными являются правильный выбор и ре-

ализация необходимой степени деформации на завершающих операцияхковки. Для обеспечения устойчиво высоких прочности и пластичности степень деформации при окончательнойковке должна составлять не менее 40...50 % при условии достаточно равномерного ее распределения по объему деформируемой заготовки. Таким образом, качество поковок из титановых сплавов в значительной мере зависит от исходных заготовок. Чем больше диаметр слитка и чем крупнее исходная структура, тем большая деформация должна быть обеспечена в процессе его переработки.

С целью изучения качества титановых слитков проведены комплексные исследования по изготовлению полуфабрикатов в виде поковок из слитков жаропрочных сплавов титана ВТЗ-1, полученных способом ЭЛП.

Впервые в мировой практике из слитка титанового сплава ВТЗ-1, выплавленного способом ЭЛПЕ, получена поковка диаметром 1950×160 мм (рис. 9) для крупногабаритного диска газотурбинной установки (рис. 10) Для этой цели использовали универсальный гидравлический пресс.

Поскольку по энергосиловым параметрам деформирования титановые сплавы наиболее близки к нержавеющей и жаропрочным сталям, то ковку слитка осуществляли под прессом усилием 25 МН. Во избежание резкого захлаживания поверхности деформируемого металла ковочный боек нагревали до температуры не ниже 250...300 °С. Защитно-смазочные покрытия не применяли с целью предотвращения вырыва заготовки. Объем заготовки определяли по сумме объемов поковки и отходов. При этом объем отходов составлял до 10 % объема поковки.

Термомеханические режимы пластической деформации установлены исходя из технологических характеристик деформируемого сплава с учетом температуры фазового превращения, необходимых механических свойств и др.

Температурный интервал пластической деформации титанового сплава ВТЗ-1, °С

Сплав.....	ВТЗ-1
Температура превращения	970
Температураковки слитка начала (не выше)/конца (не ниже)	1050 / 850
Температураковки деформированной заготовки начала (не выше)/конца (не ниже)	1000 / 850

Таблица 2. Химический состав поковки титанового сплава ВТЗ-1, мас. %

Объект анализа	Al	Mo	Cr	Fe	Si
Поковка ВТЗ-1	6,26	2,29	1,74	0,30	0,33
ОСТ 90013-81	5,5...7,0	2,0...3,0	0,8...2,0	0,2...0,7	0,15...0,40

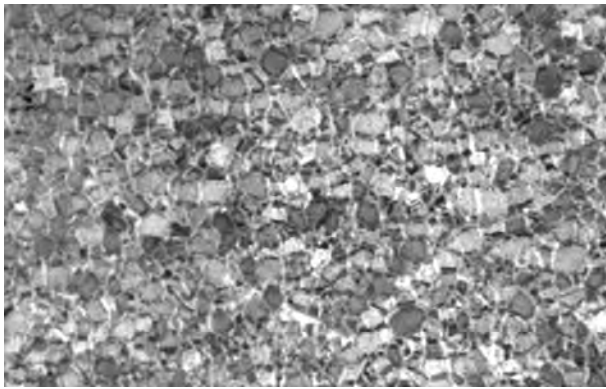


Рис. 11. Макроструктура поковки титанового сплава BTZ-1

На поверхности поковки из сплава BTZ-1 при визуальном осмотре трещин, расслоений, включений, а также участков ликвационного происхождения не обнаружено.

Химический состав определяли химическим анализом (табл. 2). Содержание элементов соответствует ГОСТ19807–91.

Макроструктуру поковки из слитка диаметром 840 мм титанового сплава BTZ-1 определяли на образцах, вырезанных в хордовом направлении. Она соответствует 5-6 баллу по 10-бальной шкале ВИ-АМ 1054–76 (рис. 10) в соответствии с требованиями стандарта.

В макроструктуре поковки отсутствуют трещины, расслоения, пустоты, плены, металлические и неметаллические включения, видимые невооруженным глазом.

Микроструктура поковки соответствует 5-6 типу 9-типной шкалы микроструктур ОСТ1 90197–89 для сплава BTZ-1 (рис. 12), что удовлетворяет требованиям стандартов.

Режимы термической обработки поковки из сплава BTZ-1 выбраны согласно работам [9, 10]. Поковку подвергали термической обработке (двойному отжигу) по следующей схеме: нагрев при 950 °С, выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе, затем нагрев при 550 °С, выдержка 3 ч, охлаждение на воздухе.

В табл. 3 приведены механические свойства поковки диаметром 1950×160 мм из жаропрочного титанового сплава BTZ-1 после термической обработки.

Таблица 3. Механические свойства поковки титанового сплава BTZ-1					
№ образца	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	$KCU_{1,2}$ Дж/см ²	НВ, МПа
1	1120	10	26	35	321
2	990	10	26	40	320
3	990	10	24	38	326
4	970	10	27	35	318
ОСТ 1.90197–89	940... 1140	≥ 8	≥ 20	≥ 30	269... 363

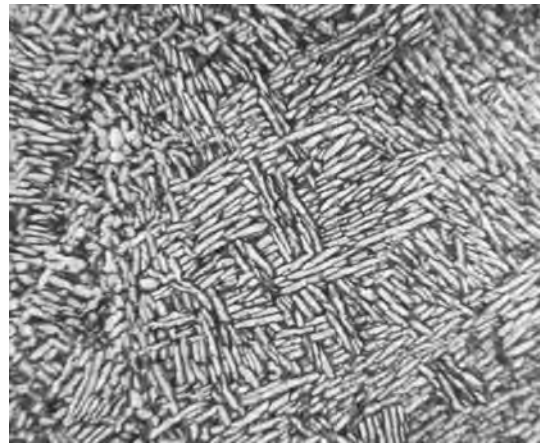


Рис. 12. Микроструктура поковки титанового сплава BTZ-1, ×500

Испытание на растяжение производили на образцах диаметром 5 мм с пятикратной расчетной длиной. Форма и размеры образцов, а также методика испытаний на растяжение соответствовали требованиям ГОСТ 1497–61. Скорость перемещения захватов при испытании на растяжение (при холостом ходе машины) составляла 15 мм/мин.

Форма и размеры образцов, а также методика определения ударной вязкости соответствовали требованиям ГОСТ 9454–60.

Контроль твердости производили на прессе Бриггса по методике испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 9012–58.

Как видно из табл. 3, крупногабаритная поковка диаметром 1950×160 мм титанового сплава BTZ-1 по механическим свойствам удовлетворяет требованиям стандарта. Исследования показали, что свойства диска диаметром 1900×150 мм из жаропрочного титанового сплава BTZ-1, изготовленного из слитка, выплавленного по разработанной технологии ЭЛПЕ, отвечают всем требованиям, предъявляемым промышленностью к качеству жаропрочных титановых сплавов. При этом диск изотропен по механическим свойствам.

Таким образом, технологические процессы ЭЛП, разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона, позволяют получать высококачественные слитки титана и его сплавов с однородной бездефектной структурой за счет использования более дешевого исходного сырья и увеличения сквозного выхода годного металла снизить себестоимость титановых полуфабрикатов, повысить конкурентоспособность и расширить области применения титана для нужд энергетической промышленности.

Выводы

1. Впервые в мире способом ЭЛПЕ получены слитки жаропрочного титанового сплава BTZ-1 диаметром 840 мм.

2. Комплексные исследовательские работы показали, что свойства полуфабрикатов, изготовленных из слитков ЭЛПЕ, отвечают всем требованиям, предъявляемым промышленностью к качеству жаропрочных титановых сплавов.



3. Показано, что технологический процесс изготовления крупногабаритных дисков из металла, полученного способом ЭЛП, обеспечивает достижение значительного уровня прочностных характеристик в сочетании с высокими значениями пластичности и ударной вязкости, а распределение характеристик механических свойств по объему исследованных дисков свидетельствует об однородности механических свойств и реализации преимуществ технологического процесса не только для поверхностных зон дисков, но и по всему сечению поковок.

4. Исследования структуры и свойств, выполненные по объему крупногабаритного диска из жаропрочного титанового сплава ВТЗ-1, позволяют расширить область надежного применения.

1. Тригуб Н. П., Жук Г. В. Разработка прогрессивных технологических схем производства титановой продукции в ИЭС им. Е. О. Патона // Современ. электротехнология. — 2008. — № 4. — С. 7–9.
2. Развитие электронно-лучевой плавки титана в ИЭС им. Е. О. Патона / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, В. А. Березос // Там же. — 2008. — № 3. — С. 22–24.

3. Производство крупногабаритных слитков жаропрочных сплавов на основе титана способом электронно-лучевой плавки / Н. П. Тригуб, В. А. Березос, В. А. Крыжановский, А. Ю. Северин // Там же. — 2010. — № 3. — С. 11–14.
4. Промышленная электронно-лучевая установка УЭ-5812 / Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, В. Д. Корнейчук и др. // Там же. — 2007. — № 1. — С. 11–14.
5. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук — Киев: Наук. думка, 2006. — 250 с.
6. Электронно-лучевая установка УЭ-185 для оплавления поверхностного слоя слитков / Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, А. Н. Пикулин и др. // Там же. — 2003. — № 3. — С. 12–14.
7. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреационных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 311 с.
8. Титановые сплавы в машиностроении / Б. Б. Чечулин, С. С. Ушков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн. — Л.: Машиностроение, 1977. — 248 с.
9. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 416 с.
10. Вульф Б. К. Термическая обработка титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1969. — 375 с.

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

Поступила 15.05.2012

<http://www.vsmmpo.ru>



Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» и компания Shanghai Aircraft Manufacturing Co. Ltd. (SAMC) подписали долгосрочный контракт о закупке титановых штампованных изделий для самолета COMAC C919

Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», российский производитель титановых, алюминиевых и стальных полуфабрикатов, поковок, штамповок и деталей с черновой механической обработкой, и компания Shanghai Aircraft Manufacturing Co. Ltd. (SAMC), центр COMAC по окончательной сборке и производству, являющийся одним из трех ключевых центров COMAC, подписали долгосрочный контракт на закупку штампованных изделий из титана для авиационной программы COMAC C919.

Сотрудничество Корпорации «ВСМПО-АВИСМА» и предприятий COMAC началось на начальной стадии программы C919. При этом значительная часть работы по дизайну и разработке была осуществлена совместно с шанхайским институтом Shanghai Aircraft Design and Research Institute (SADRI), который является главным конструкторским институтом для программы COMAC C919.

Согласно долгосрочному контракту основная часть из большого количества деталей ответственного назначения в виде штамповок из титанового сплава будет изготовлена Корпорацией «ВСМПО-АВИСМА». Стороны также обсуждают возможность получистовой механообработки данного пакета штамповок. Срок действия этого контракта рассчитан на 10 лет — до декабря 2021 года.

SAMC (бывший Shanghai Aircraft manufacturing Factory) был основан в 1950 году. SAMC/SAMF успешно разработали первый китайский среднемагистральный лайнер (Y-10), произвели совместно с McDonnell Douglas 35 самолетов MD-82/83 и произвели окончательную сборку как основное производственное предприятие двух среднемагистральных лайнеров MD-90, 70 % конструкций которых изготовлены в Китае.

Институт Shanghai Aircraft Design and Research Institute — конструкторский и исследовательский центр COMAC, являющийся одним из трех ключевых центров COMAC. Данный институт главным образом отвечает за разработку, испытания, передовые исследования и ключевые технологии региональных и среднемагистральных самолетов.



УДК 669.187.526.001.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНДЕНСАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ В₄С, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, А. В. Микитчик,
Е. В. Оноприенко, А. О. Ахтырский, С. М. Романенко

Приведены результаты исследований состава, структуры, адгезии, микротвердости и влагостойкости твердых покрытий на основе карбида бора, полученных путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме на поверхности образцов из сплава Ti-6 % Al-4 % V в зависимости от технологических условий осаждения (скорости вращения образцов, ионной обработки и температуры подложки).

Given are the results of investigations of composition, structure, adhesion, microhardness and moisture resistance of hard coatings on boron carbide base, produced by electron beam evaporation and condensation in vacuum on the surface of specimens of Ti-6 % Al-4 % V alloy depending on technological conditions of deposition (speed of specimens rotation, ion treatment and substrate temperature).

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация в вакууме; вакуумная камера; подложка; ионная обработка; температура

Твердые материалы на основе карбида бора, получаемые способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме, могут быть использованы как эрозионно- и износостойкие покрытия [1–3]. Перспективность применения карбида бора в качестве, например эрозионностойкого покрытия на компрессорных лопатках газотурбинных двигателей, обусловлена высокой твердостью (до 25 ГПа), низкими значениями удельного веса и жаростойкости, а также химической инертностью этого материала. С целью оптимизации основных технологических параметров процесса осаждения исследовано влияние условий конденсации покрытий на основе В₄С на их структуру и свойства.

Материалы и методика эксперимента. Покрытия на основе карбида бора толщиной 25...30 мкм на образцах из сплава Ti-6 % Al-4 % V получали прямым электронно-лучевым испарением в вакууме таблеток из прессованного карбида бора диаметром 48 мм и массой 70...90 г. Непосредственно перед началом осаждения слоя на основе карбида бора на поверхность образцов наносили адгезионный связующий слой меди или титана толщиной 5...8 мкм путем испарения соответствующего слитка из медного водоохлаждаемого тигля диаметром 50 мм.

В процессе нагрева образцов в вакуумной камере до температуры осаждения (≤ 500 °С) их поверхность очищали путем обработки ионами аргона с энергией примерно 2...3 кэВ. Плотность ионного потока, генерируемая в установленном внутри вакуумной камеры на расстоянии 200 мм от подложки газомagnetронным ионным источником, достигала приблизительно 1 мА/см², при этом скорость травления поверхности образцов составляла примерно 10 нм/мин.

Покрытия наносили на образцы, закрепленные в оснастке в стационарном положении (неподвижно расположенной над испаряемой таблеткой карбида бора), или на образцы в оснастке, которая вращалась в процессе осаждения покрытия.

Адгезию покрытия с подложкой оценивали при испытаниях образцов с покрытиями на изгиб с использованием трехточечной схемы нагружения. Образец размером 22,0×6,0×2,4 мм с нанесенным на одну из его поверхностей покрытием на основе карбида бора устанавливали на стальные опоры изгибной машины. Расстояние между осями опор (база) составляло 12 мм. Сверху к непокрытой поверхности образца подводили нож, посредством которого к образцу прикладывали нарастающее усилие. Скорость перемещения ножа изгибной машины составляла 1 мм/мин. Специальная оптическая система позволяет непрерывно в течение всего цикла нагружения образца наблюдать за состоянием покрытия,

© К. Ю. ЯКОВЧУК, Ю. Э. РУДОЙ, А. В. МИКИТЧИК, Е. В. ОНОПРИЕНКО, А. О. АХТЫРСКИЙ,
С. М. РОМАНЕНКО, 2012



Влияние технологических параметров при нанесении покрытия на скорость конденсации, микротвердость, адгезию и химический состав слоя на основе карбида бора

Скорость вращения оснастки с образцами, об/мин	Скорость конденсации слоя В ₄ С, мкм/мин	Массовая доля кислорода в слое В ₄ С, %	Микротвердость слоя В ₄ С, ГПа	Угол загиба образца до начала скола покрытия на подслое, град	
				из титана	из меди
0	1,80	2,0	22,1	9	22
5	1,00	10,0	15,2	11	28
15	0,90	9,0	14,5	15	33
25	0,85	6,0	14,3	28	37
30	0,90	6,0	14,1	30	38
30 (при 500 °С с ионной обработкой)	0,85	5,0	17,3	–	38
30 (при 800 °С)	0,90	4,6	19,3	–	40

нанесенного на противоположную сторону образца. Качественным критерием уровня адгезии принят минимальный угол загиба, при котором на поверхности появляются первые признаки разрушения и отслоения покрытия.

Структуру покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе SamScan 4D. Состав осажденных слоев определяли с помощью энергодисперсионного анализатора INCA 200. Микротвердость внешнего керамического слоя измеряли на оптическом микроскопе Polyvar Met с приставкой-микротвердомером Duomat 4000E с фиксированными скоростью нагружения и временем выдержки при нагрузке.

Тонкую структуру поперечного сечения исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ «Hitachi H-800» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовку образцов осуществляли по стандартной методике с использованием приборов «Polyfinn» (Англия), «Gatan-656 PIPS» (США), «Microslice-4» Англия, «Ion Tech» (Англия). Кинетику окисления материалов исследовали в воздушной атмосфере на термогравиметрическом анализаторе «Perkin Elmer» TGA-7 с высокой чувствительностью (до 0,1 мкг) и скоростью нагрева/охлаждения 10 °С/мин.

Результаты экспериментов. В таблице, а также на рис. 1, приведены результаты исследований микротвердости, адгезии и химического состава покрытия на основе карбида бора в зависимости от скорости вращения образцов в паровом потоке при температуре подложки $T_s = 500$ °С.

Как показали результаты дюрометрических исследований, наивысшее значение микротвердости имеет покрытие на основе карбида бора, полученное осаждением в стационарных условиях. При вращении образцов в паровом потоке микротвердость осажденного слоя снижалась примерно на 40 %, при этом увеличение количества оборотов оснастки с образцами от 5 до 30 об/мин практически не оказывало влияния на микротвердость конденсируемого слоя.

С точки зрения адгезии покрытия более предпочтительным является осаждение слоя на основе карбида бора на связующий подслое из меди, при этом наиболее низкий уровень адгезии отмечен в покрытиях, осажденных в стационарных условиях, а максимальный — достигнут при скорости вращения оснастки 25...30 об/мин.

На рис. 2 дан пример распределения основных химических элементов в покрытии на сплаве Ti-6 % Al-4 % V. Наряду с относительно равномерным распределением таких элементов, как бор и углерод, обнаружено присутствие кислорода в слое

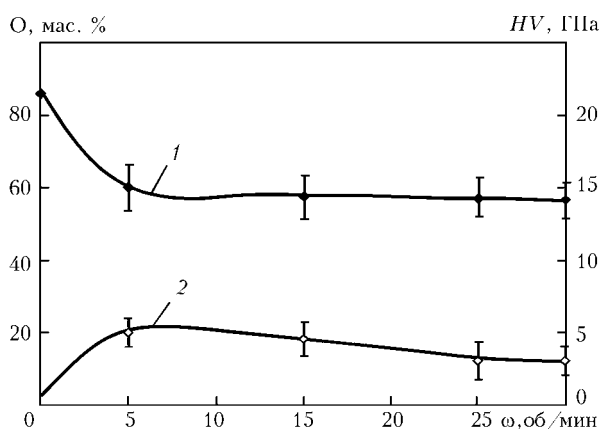


Рис. 1. Зависимость микротвердости слоя (1) на основе В₄С и содержания в нем кислорода (2) от количества оборотов подложки ω в процессе конденсации при температуре подложки 500 °С

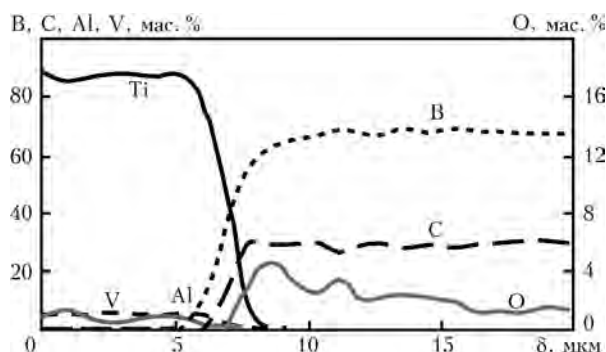


Рис. 2. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия δ на основе В₄С со связующим слоем титана на сплаве Ti-6 % Al-4 % V (осаждение в стационарных условиях)



на основе карбида бора (постоянное по всей толщине слоя), при этом на границе контакта с подложкой содержание кислорода было в 2... 3 раза выше, чем в твердом слое. Наиболее низкий уровень концентрации кислорода (не более 2 %) отмечен в покрытиях, полученных в стационарных условиях. При осаждении покрытия на образцы во вращающейся оснастке уровень кислорода в покрытии увеличивался до 10 % (при 5 об/мин), а затем снижался до 6 % (при 25... 30 об/мин). Вероятной причиной присутствия кислорода в слое конденсированного в вакууме карбида бора является наличие в нем микро- и нанопористости, в результате чего он интенсивно поглощает влагу из окружающей атмосферы. На рис. 3 приведены микроструктуры покрытий на основе карбида бора, осажденного в различных условиях.

На образцах, полученных в стационарных условиях (без вращения), слой на основе карбида бора имеет довольно плотную структуру. Характер тонкой микроструктуры стационарно осажденных покрытий, которая выглядит как высокодисперсные столбчато-ориентированные кристаллы, и размытость дифракционных колец (вследствие малых размеров участков когерентного рассеивания на уровне нескольких нанометров) на электронограммах при исследовании в режиме дифракции свидетельствуют о наличии аморфной наноразмерной структуры слоя на основе карбида бора. Отсутствие четких колец на электронной микродифракции (рис. 4), делает невозможным идентификацию фаз в этом слое, а существенный фон свидетельствует о присутствии аморфных фаз карбида бора и углерода.

Характерной особенностью микроструктур слоя на основе карбида бора, полученного на вращающихся образцах, является наличие чередующихся слоев, расположенных параллельно подложке. Расстояние между ними пропорционально скорости вращения образцов, т. е. причиной появления этих высокопористых слоев являлось периодическое изменение угла падения парового потока испаряемого карбида бора на поверхность образца. Очевидно, что изменение условий конденсации карбида бора при вращении образцов сопровождается формированием прослоек с более рыхлой и пористой микроструктурой, по сравнению со стационарно осажденными слоями. Кроме того, отмечено появление пограничной пористости между отдельными фрагментами столбчатых кристаллитов, при этом характер тонкой структуры конденсируемо-

го карбида бора практически не изменился с увеличением скорости вращения образцов.

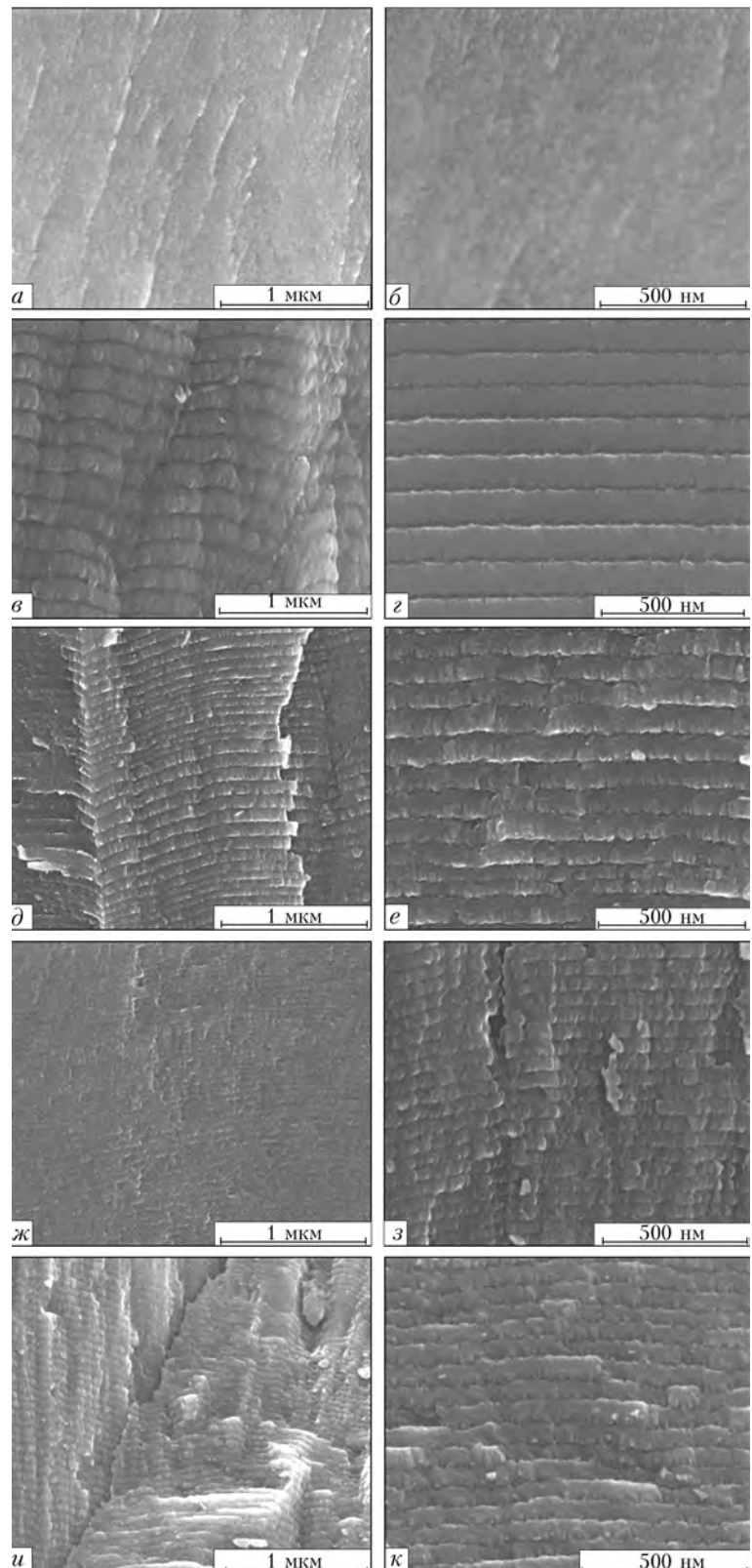


Рис. 3. Микроструктура изломов слоя на основе B_4C , осажденных при $T_s = 500$ °C в стационарных условиях (а, б); при скорости вращения 15 об/мин (в, з); при скорости вращения 30 об/мин (д, е); с ионной обработкой при скорости вращения 30 об/мин (ж, з) и скорости вращения 30 об/мин (и, к)

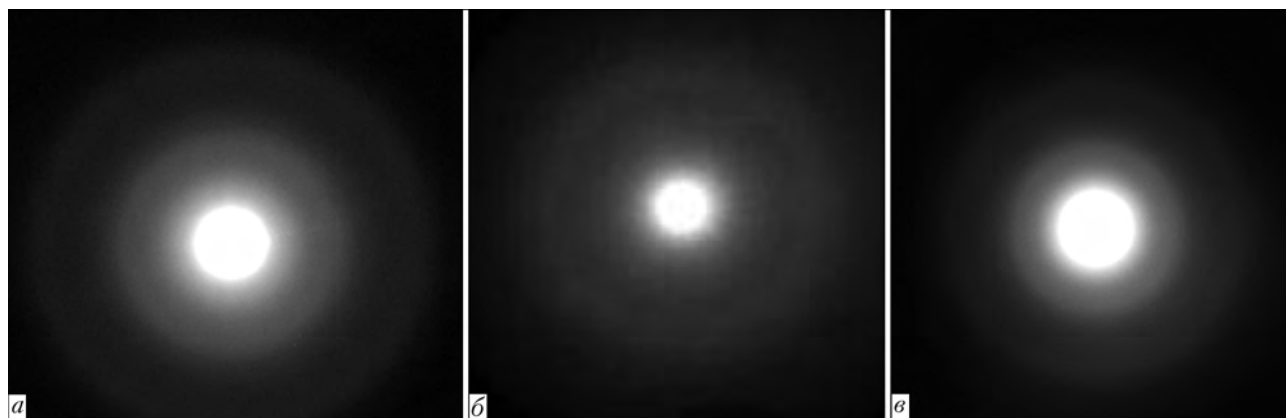


Рис. 4. Электронная микродифракция конденсированного слоя на основе B_4C в плоскости, параллельной подложке, при осаждении в стационарных условиях $T_s = 500$ °C (а); при скорости вращения 30 об/мин (б) и 30 об/мин, $T_s = 800$ °C (в)

Установлено, что конденсированный слой на основе карбида бора подвержен изменениям при длительном хранении на открытом воздухе (на различных образцах и деталях). Через несколько месяцев хранения во внешнем слое B_4C зафиксированы фрагментация и растрескивание (рис. 5). При этом у покрытий, осажденных в стационарных условиях, было наименьшее количество подобных дефектов.

Предполагается, что причиной появления подобных дефектов может быть адсорбция влаги/кислорода нанопористыми прослойками в слое на основе карбида бора, что приводит к последующему расслоению и фрагментации [4, 5]. Наиболее вероятным механизмом разрушения может быть окисление свободного бора с образованием борного ангидрида B_2O_3 , сопровождающееся увеличением объема нанопористой прослойки, вдоль которой происходило растрескивание и расслоение слоя на основе карбида бора.

Результаты термогравиметрического анализа отделенного от подложки слоя на основе карбида бора показали, что у слоя, осажденного на вращающуюся подложку, десорбция влаги/воды при нагреве от 20 до 650 °C происходила при температуре кипения воды, а окисление начиналось приблизительно при 550 °C. Образцы с покрытиями, нанесенными в стационарных условиях (без вращения), увеличивали массу и окислялись тоже при 550 °C без испарения влаги. Это подтверждает гипотезу о поглощении влаги высокопористыми прослойками, образующимися при осаждении покрытия на вращающуюся

подложку. При этом слой на основе карбида бора, который хранился на открытом воздухе в течение 1 года, имел примерно в 2 раза более высокую относительную потерю массы при нагреве до 100 °C, чем слой аналогичной толщины в случае хранения после осаждения на протяжении нескольких дней.

Для установления с помощью экспресс-метода начала фрагментации в результате взаимодействия покрытия с влагой использовался качественный метод оценки, состоящий в погружении тестовых образцов с покрытиями в воду на сутки и последующем исследовании под микроскопом начала поверхностной фрагментации и/или потери массы.

Использованная методика сравнительных испытаний включала исходную очистку поверхности образцов спиртом и последующее погружение образцов в дистиллированную воду на 12 ч. Образцы контролировали визуально дважды в день на предмет появления поверхностной фрагментации или изменения массы после сушки. Испытания проводили до появления первых микротрещин в слое B_4C , их результаты для покрытий одинаковой толщины на связующем слое из меди приведены на рис. 6.

У покрытий, осажденных на вращающуюся подложку, нагретую до 500 °C, была самая низкая влажостойкость. В случае осаждения на стационарную подложку последняя возрастала более, чем в 9 раз.

С целью выяснения возможности уплотнения слоя на основе карбида бора в процессе конденсации выполнены эксперименты по осаждению покрытий

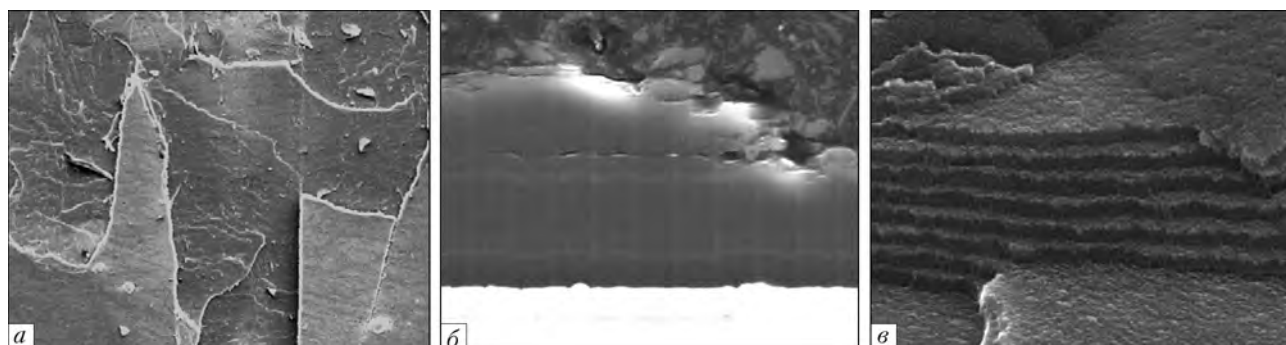


Рис. 5. Микроструктура конденсированного слоя B_4C , осажденного на вращающуюся подложку, после хранения на воздухе в течение 12 мес.: а – поверхность, $\times 100$; б – поперечное сечение, $\times 1300$; в – излом, $\times 150000$



с одновременной обработкой ионами Ag^+ (при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе 125 мА) поверхности вращающейся подложки. Микроструктура таких покрытий приведена на рис. 3, ж, з.

Ионная обработка вызвала уплотнение конденсируемого слоя, о чем свидетельствует увеличение микротвердости и снижение содержания кислорода в слое на основе карбида бора (таблица). При испытаниях на влагостойкость образцы, поверхность которых во время осаждения обрабатывали ионами, не имели признаков отслоения на протяжении приблизительно двух недель, т. е. достигнуто увеличение влагостойкости в 7 раз.

С целью уточнения технологических параметров, гарантирующих надежную длительную влагостойкость слоя на основе карбида бора, осаждаемого на вращающуюся подложку, выполнены эксперименты при температуре подложки 800 °С. Микроструктура такого покрытия приведена на рис. 3, и, к, характер распределения основных химических элементов по толщине покрытия такой же, как и у покрытия, осажденного при 500 °С.

Следует отметить, что микроструктура слоя на основе карбида бора также имеет чередующиеся прослойки, однако они значительно менее выражены и с более высокой плотностью, при этом уровень микротвердости достигает 19,3 ГПа. Массовая доля кислорода в покрытии снижается до 4,6 % (таблица). При испытании на влагостойкость установлено, что покрытие, осажденное при температуре 800 °С, не претерпело никаких изменений после 90 дней испытаний.

Выводы

1. Показано, что покрытия на основе карбида бора, полученные способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме при температуре подложки 500 °С и стационарном закреплении подложки (без вращения), а также ее вращении, являются наноструктурными. Адгезия покрытия с подложкой зависит от состава связующего слоя и достигает максимума при скорости вращения подложки 25... 30 об/мин.

2. Установлено, что наиболее высокая микротвердость конденсированного слоя B_4C (на уровне 22 ГПа) достигается при осаждении покрытия на стационарно установленную подложку. При вращении подложки со скоростью в интервале 5... 30 об/мин микротвердость слоя на основе карбида бора снижается до 15... 14 ГПа за счет образования чередующихся слоев с нанопористой структурой. Массовая доля кислорода в слое на основе карбида бора увеличивается от 2

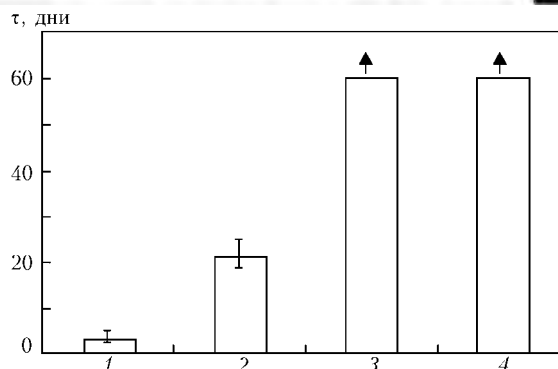


Рис. 6. Результаты испытаний слоя на основе карбида бора на влагостойкость при $T_s = 500$ °С: 1 — вращение; 2 — вращение и ионная обработка; 3 — стационар; 4 — стационар и ионная обработка; τ — время нахождения образцов в воде

(стационар) до 10 % (при 5 об/мин) за счет адсорбции атмосферной влаги нанопористой структурой.

3. Отмечено, что покрытия на основе карбида бора, осажденные на вращающуюся подложку при температуре 500 °С, склонны к фрагментации и растрескиванию за счет адсорбции влаги/кислорода нанопорами покрытия и окислением свободного бора до B_2O_3 , который в свою очередь является гидросорбционным веществом.

4. Установлено, что повышение влагостойкости осаждаемого слоя на основе карбида бора при температуре подложки 500 °С может быть достигнуто путем нанесения покрытия на стационарную подложку, а также ионной обработки поверхности конденсации при вращении подложки.

5. Увеличение температуры подложки до 800 °С обеспечивает надежную влагостойкость конденсированного слоя карбида бора на вращающейся подложке.

1. *Твердые эрозионно-стойкие градиентные покрытия, осаждаемые в вакууме* / К. Ю. Яковчук, В. В. Скрябинский, А. Г. Маринский, Г. Г. Дидикин // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 2. — С. 17–22.
2. *Конденсационные эрозионно-стойкие покрытия на основе карбида бора* / К. Ю. Яковчук, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко и др. // Там же. — 2008. — № 3. — С. 33–37.
3. *Твердые эрозионностойкие покрытия системы Ti–B–C, осаждаемые в вакууме* / К. Ю. Яковчук, Г. Г. Дидикин, С. Е. Литвин, В. В. Грабин // Там же. — 2009. — № 1. — С. 28–33.
4. *Kinetics of oxidation of boron powder* / A. Jain, K. Joseph, S. Anthonyamy, G. S. Gupta // Thermochimica Acta. — 1998. — 17, iss. 1-2. — P. 67–73.
5. *Qiu T., Li Y. Q. Oxidation behavior of boron carbide powder* // Mat. Sci. and Eng. — 2007. — 444, № 1-2. — P. 67–73.

ГП «Международный центр электронно-лучевых технологий», Киев
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 26.06.2012



НОВАЯ ПЕЧЬ VT02 ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, РАЗРАБОТАННАЯ В МК «АНТАРЕС»

О. Е. Собко-Нестерук, Н. Г. Третьяк, Н. В. Чайка,
Ю. В. Непорожний, В. Н. Васюра

Обобщен опыт МК «АНТАРЕС» в создании и развитии электронно-лучевых печей для металлургического производства титана. Рассмотрены некоторые технические и технологические аспекты организации производства слитков и слябов (слитки прямоугольной формы) на основании технологии электронно-лучевой плавки. Представлены технические характеристики новой печи VT02. Изложены новые принципы проектирования вакуумных камер, реализованные при разработке печи VT02, которые обеспечивают более рациональное использование их объема, сокращение массы камер, увеличение жесткости и безопасности при эксплуатации. Проведено сравнение технических и экономических параметров существующей печи VT01 и новой VT02.

Experience of IC «Antares» in the design and updating of electron beam furnaces for metallurgical production of titanium is generalized. Some technical and technological aspects of management of production of ingots and slabs (rectangular ingots) on the basis of electron beam melting technology are considered. Technical characteristics of the new furnace VT02 are presented. New principles of designing the vacuum chambers, realized in the design of furnace VT02, are given, thus providing the more rational use of their volume, reduction in mass of chambers, increase in their rigidity and safety in service. Comparison of technical and economical parameters of existing VT01 and new furnace VT02 was made.

Ключевые слова: электронно-лучевая плавка; вакуум; печь для плавки; вакуумная камера; электронные пушки; слитки; слябы; титан

Интерес многих отраслей промышленности к электронно-лучевой плавке (ЭЛП) титана и его сплавов объясняется главным образом высоким качеством литого металла, которое может быть получено за один переplав, по сравнению с широко распространенным способом вакуумно-дуговой плавки. Среди основных преимуществ ЭЛП можно выделить следующие [1–4]:

отсутствие операции прессования расходуемого электрода, возможность использования лома, стружки, губки;

производство слитков не только круглого сечения, но и слябов-слитков прямоугольного сечения, используемых непосредственно для производства листового проката;

экономия меди при изготовлении проходных кристаллизаторов, по сравнению с глухонными на всю длину слитка;

повышение структурной и химической однородности слитков за счет применения промежуточной емкости (холодного пода), что позволило пол-

ностью разделить процессы плавления и кристаллизации и обеспечить удаление в процессе плавки включений высокой и низкой плотности;

высокая концентрация энергии и управляемость электронного луча, что дает возможность регулировать в широких пределах температурные условия в зоне плавления и кристаллизации, влиять на кинетику реакций рафинирования и процессов диффузии и дегазации в процессе плавки.

Расширению объемов выплавки титана и его сплавов способом ЭЛП способствовало создание новых универсальных установок, способных производить товарные слитки из первичного сырья. Основной тенденцией в создании современного оборудования для ЭЛП является разработка мощных установок, позволяющих выплавлять слитки до 10 т и более, что способствует повышению экономических показателей процесса [4].

С учетом накопленного опыта в области электронно-лучевой металлургии и запросов потребителей в МК «АНТАРЕС» разработана новая печь VT02 с улучшенными технико-экономическими показателями.



Сравнительные технические характеристики электронно-лучевых печей ВТ01 и ВТ02

Параметр	Печь ВТ01					Печь ВТ02					
Размеры получаемых слитков и слэбов:											
длина, мм	4100	4100	3900	4100	4100	5100	5100	5100	5100	5100	5100
ширина, мм	1325	1325	1325	—	—	1325	1325	1325	—	—	—
толщина, мм	190	260	420	—	—	190	260	420	—	—	—
диаметр, мм	—	—	—	640	820	—	—	—	640	820	950
масса, кг	4640	6350	9720	5930	9720	5770	7900	12770	7370	12100	15270
Максимальная масса заготовки (по брикетированной титановой губке), кг	10 000					16 800					
Производительность по титану при максимальной массе слитка, т/год	2 500					3 000					
Скорость подачи шихты, мм/мин	3...30					3...30					
Скорость вытягивания слитков, мм/мин	3...30					3...30					
Остаточное давление в рабочем пространстве, Па	1,33...0,133					1,33...0,133					
Электронные пушки:											
количество, шт.	7					7					
ускоряющее напряжение, кВ	30					30					
Установленная мощность, кВт:											
вакуумного оборудования	340					340					
приводов	60					60					
системы анодного питания пушек	2800					2800					
Давление охлаждающей воды, МПа	3...4					3...4					
Расход охлаждающей оборотной воды, м ³ /ч, не более	120					250					
Номинальное напряжение питающей сети трехфазного переменного тока частотой 50 Гц с заземленной нейтралью, В	380					380					

Технические и технологические характеристики печи ВТ01. Основу промышленного производства компании в настоящее время составляют две вакуумные электронно-лучевые печи ВТ01 с установленной мощностью 2,5 МВт и проектной производительностью 2,5 тыс. т в год каждая.

Технология переплава в электронно-лучевых печах типа ВТ01 позволяет следующее:

реализовывать плавильный процесс с холодным подом и максимальным эффектом рафинирования;

осуществлять экономичный процесс плавки за счет встречной горизонтальной подачи при одновременном плавлении расходоуемых заготовок;

переплавлять некомпактную, брикетированную или прутковую шихту при минимальных затратах на ее предварительную подготовку;

вести высокопроизводительный процесс плавки за счет использования электронных пушек высоковольтного тлеющего разряда (ВТР) мощностью 400 кВт;

управлять процессом кристаллизации с целью получения заданной структуры слитков.

Конструктивно электронно-лучевая печь ВТ01 состоит из вакуумной плавильной камеры диамет-

ром 3 м, высотой 1,8 м, к верхней части которой пристыковывается плита электронных пушек ВТР, к нижней части — модуль технологической оснастки, а также камера слитка с механизмом вытягивания на подвижной платформе, с двух сторон на уровне плавильной камеры расположены две загрузочные камеры с механизмами подачи шихтовых материалов в зону плавки.

Технические характеристики печи ВТ02 в сравнении с печью ВТ01 приведены в таблице.

Для проведения регламентных работ в промежутках между плавками блок электронно-лучевого нагревателя и камера слитка разъезжаются относительно плавильной камеры для обслуживания и подготовки печи к следующей плавке.

Важнейшей конструктивной и технологической особенностью печи ВТ01 является организация плавильного процесса, запатентованного компанией, со встречной подачей расходоуемых заготовок (шихты). Следует отметить, что встречная подача в зону плавки шихты для увеличения ее массы известна и была использована еще на электронно-лучевых печах ЭМО-200 и ЭМО-250 [5, 6]. Однако плавление

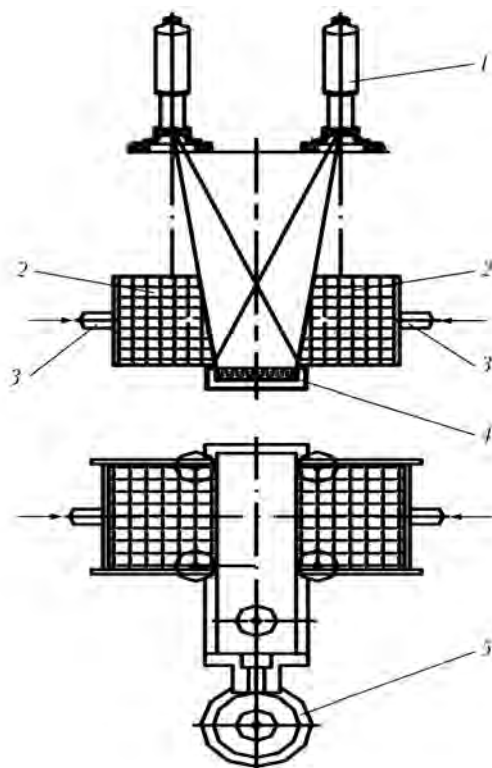


Рис. 1. Схема встречной подачи шихты с ее одновременным плавлением: 1 – электронная пушка; 2 – шихта; 3 – направление подачи; 4 – промежуточная емкость; 5 – кристаллизатор

шихты в кристаллизатор в этом случае осуществлялось последовательно.

В печи ВТ01 реализовано одновременное плавление шихты, подаваемой с двух сторон (рис. 1). Эта схема обеспечивает высокую производительность плавки, сокращение энергозатрат до 30 %, снижает до минимума разбрызгивание и безвозвратные потери, исключает возможность попадания брызг и шлаковых включений в кристаллизатор, уменьшает потери металла на испарение.

Использование электронных пушек ВТР обеспечивает высокую надежность и стабильность процесса плавки. Особенность пушек состоит в том, что для их работы не требуется высокий вакуум (0,133...1,33 кПа). Электронные пушки ВТР мощностью 400...600 кВт (рис. 2) созданы и запатентованы в 2001 г. МК «АНТАРЕС» совместно со специалистами Киевского национального технического университета Украины «КПИ» [7]. Электрическая схема питания электронных пушек организована по блочному типу: каждая пушка имеет отдельный источник высоковольтного питания, собранный на тиристорных преобразователях, что обеспечивает стабильную работу системы нагрева в целом. Управление движением электронных лучей по нагреваемой поверхности осуществляется от микропроцессоров с программным распределением мощности для создания требуемой формы зон нагрева. Установка ВТ01 оснащена системой контроля и записи основных параметров процесса плавки, которые регистрируются компьютером с выводом на печать в виде протокола плавки.

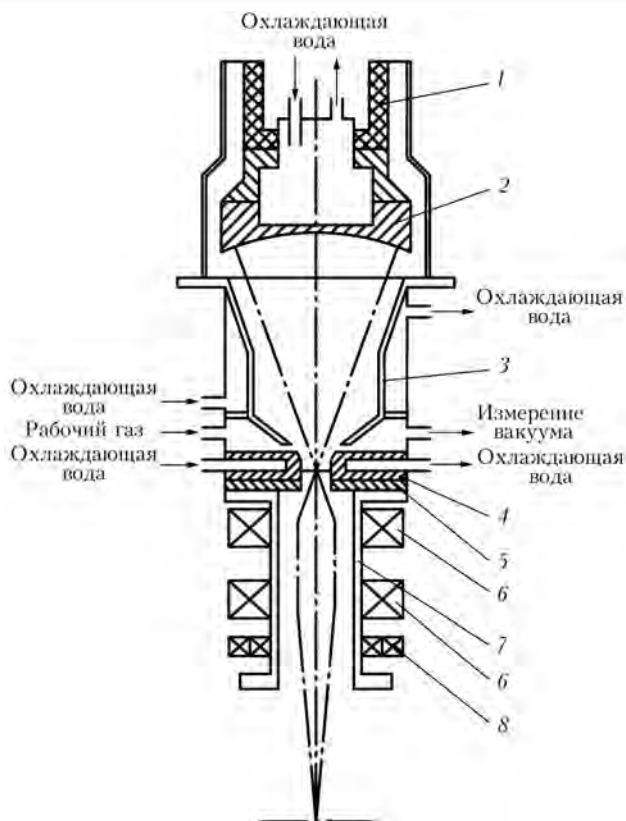


Рис. 2. Электронная пушка ВТР: 1 – изолятор; 2 – катод; 3 – анод; 4 – анодный фланец; 5 – экран; 6 – линза фокусирующая; 7 – лучепровод; 8 – катушка отклоняющая

Следует отметить, что работы по созданию производства, включая проектирование, изготовление, монтаж оборудования, запуск в эксплуатацию, были выполнены в течение 2,5 лет.

Химический состав слитков, полученных из губки марок ТГ-100–ТГ-130, соответствует маркам Grade 1, Grade 2 ASTM B348. Поставка слитков идет с обработкой поверхности. Толщина удаляемого слоя не превышает 5...6 мм. Большое внимание уделяется качеству слитков. В компании внедрена система менеджмента в соответствии с требованиями стандарта ISO 9001:2000. Контроль химического состава слитков с выдачей сертификата качества производится в заводской лаборатории. Лаборатория оснащена новейшими приборами для спектрального анализа «Spektromax» (Германия), аппаратурой контроля содержания газов (кислорода, азота, водорода и углерода) фирмы «Leco»



Рис. 3. Титановые слитки круглого и прямоугольного сечения (слябы)



(США). На двух печах ВТ01 в МК «АНТАРЕС» уже выплавлено более 5 тыс. т титановых слитков без рекламаций по качеству в соответствии с рыночными запросами заказчиков из многих стран мира. Внешний вид слитков приведен на рис. 3.

Коллективом МК «АНТАРЕС» разработана электронно-лучевая печь нового поколения ВТ02 установленной мощностью 3,2 МВт, годовой производительностью по титану до 3000 т. Схема печи ВТ02 представлена на рис. 4.

Конструктивные особенности вакуумных камер печи ВТ02. Входящие в состав электронно-лучевой печи вакуумные камеры плавки, слитка, загрузки и подачи шихты являются наиболее важными и трудоемкими узлами как в период разработки конструкторской документации, так и в процессе изготовления, испытаний, наладки и монтажа.

Конструкторские решения каждой из упомянутых вакуумных камер должны учитывать ряд специфических требований, от которых зависит обеспечение необходимых параметров печи и функционирование всех узлов, механизмов, энергетического комплекса, систем управления печи в процессе эксплуатации. При этом также необходимо обеспечить безопасную работу обслуживающего персонала в период изготовления, испытаний, наладки, монтажа и эксплуатации.

Применительно к разработке печи ВТ02 реализованы все упомянутые современные требования, предъявляемые к конструкциям вакуумных камер электронно-лучевых печей. Форма сечений вакуумных камер подачи шихты выбрана прямоугольной формы с размерами $H = 1000$ мм, $B = 1560$ мм. Это позволило вписать в это сечение фронты плавления с $H = 700$ мм и $B = 1020$ мм, которые превышают площади фронтов плавления предшествующих печей примерно в 1,5 раза.

Следует также отметить, что такая форма сечения и его размеры позволили максимально рационально скомпоновать механизм подачи шихты с ходом до 5700 мм и вместимостью шихты до 8,4 т в каждой вакуумной камере. Показатель вместимости шихты превышает показатели вакуумных камер подачи шихты существующих электронно-лучевых печей до 1,6 раза. Все вакуумные камеры электронно-лучевой печи характеризуются необходимой механической прочностью стенок с минимальными затратами металла для их изготовления. Это достигнуто в результате использования опыта проектирования вакуумных камер установок для электронно-лучевой сварки [8] с обоснованием выбора расчетных параметров сечений стенки и коробчатого сечения силового набора.

Повышенная жесткость стенок камер необходима в случае монтажа на них прецизионных механизмов (механизмов подачи шихты, вытягивания

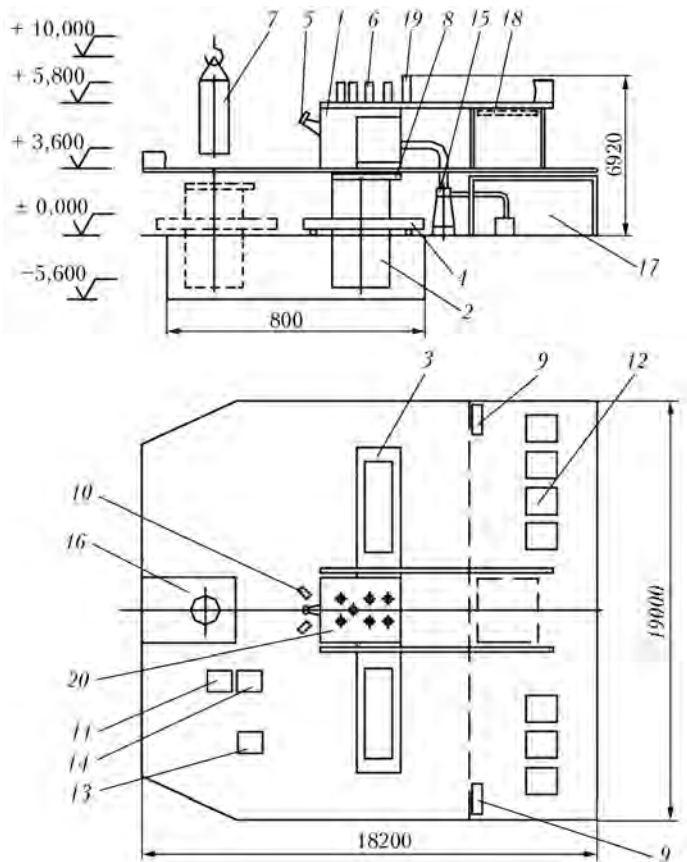


Рис. 4. Схема электронно-лучевой печи ВТ02: 1 – камера плавки; 2 – камера слитка; 3 – устройство подачи шихты (левое, правое); 4 – устройство передвижения камеры слитка; 5 – смотровая система; 6 – пушка электронная; 7 – выплавленный слиток; 8 – затвор; 9 – гидроблоки системы охлаждения; 10 – главный пульт управления; 11 – система управления вакуумом; 12 – высоковольтные источники питания; 13 – система управления приводами; 14 – система управления лучами и контроля параметров; 15 – система вакуумная; 16 – место выгрузки слитка; 17 – помещение механических вакуумных насосов; 18 – место отката плиты пушек для обслуживания; 19 – автономная система охлаждения пушек; 20 – плита пушек

слитка). Так, механизмы подачи и вытягивания слитков электронно-лучевой печи ВТ02 могут стабильно работать при максимальных деформациях до 0,8 мм на длине ходов толкателей шихты и траверсы поддона, равных 6550 мм.

Выбор толщины стенок вакуумных камер должен соответствовать требованиям биологической защиты персонала согласно нормам НРБ от воздействия рентгеновского излучения, возникающего при торможении ускоренных электронов на поверхности обогрева. В вакуумных камерах электронно-лучевой печи ВТ02 выбрана суммарная толщина стенок от 22 до 24 мм, что соответствует нормам НРБ при ускоряющем напряжении на катоде электронно-лучевых пушек до 50 кВ.

В случае отключения электропитания и выхода из строя системы охлаждения и остановки электронно-лучевой печи представляет опасность разгерметизация вакуумных разъемов вследствие последующего теплового разрушения резиновых и синтетических уплотнений. Для предотвращения развития таких нежелательных явлений все стенки



Рис. 5. Инверторные источники питания мощностью 500 кВт для питания электронных пушек установки ВТ02

вакуумных камер печи ВТ02 имеют большое расстояние между внутренней и внешней оболочками, что позволяет обеспечить большие объемы, заполненные водой. Объем воды печи ВТ02 составляет примерно 14 м^3 , масса камер — около 52 т.

Проведенная оценка изменения температуры охлаждающей воды в случае отказа системы охлаждения при массе слитка 10 т показала, что значения температуры воды не превышают $100 \text{ }^\circ\text{C}$, что не вызовет аварийной ситуации в работе печи [9].

Для повышения надежности эксплуатации все вакуумные камеры электронно-лучевой печи ВТ02 снабжены устройствами для быстрой и надежной герметизации всех вакуумных разъемов (крышки, плита пушек, двери), связанных с загрузкой ее или обслуживанием механизмов в процессе эксплуатации.

Разработка новых источников питания электронных пушек ВТР. Важной особенностью печи ВТ02 является использование новых высокочастотных инверторных высоковольтных источников питания электронных пушек мощностью 500 кВт (рис.5) [10].

Источник питания должен обеспечивать эффективную работу газоразрядных пушек в режимах от холостого хода до короткого замыкания и при этом отличаться хорошими динамическими характеристиками.

Указанным требованиям удовлетворяет специализированный высоковольтный источник питания «ДЖЕН 30-15» [11], разработанный в Институте электродинамики Национальной академии наук Украины по техническому заданию специалистов международной компании «АНТАРЕС».

Основными узлами высоковольтного источника питания являются модульный инвертор и трансформаторно-выпрямительный модуль (ТВМ). Структурная схема высоковольтного источника питания представляет собой последовательное соединение силового выпрямителя с емкостным фильтром модульного инвертора и ТВМ.

В высоковольтных источниках питания этого типа преобразование электроэнергии происходит на частоте 20 кГц. В качестве переключающих элементов использованы транзисторы IGBT [12]. Применение модульного принципа позволило равномерно



Рис. 6. Сварка камеры плавки печи ВТ02

распределять электрические и тепловые нагрузки между узлами конструкции и тем самым снижать плотность энергии тепловыделения, упростить конструкцию преобразователя. Благодаря синхронному несинфазному управлению токи отдельных модулей смещены во времени, что обеспечивает улучшение параметров электроэнергии как на входе, так и на выходе источника питания.

Другие особенности конструкции печи ВТ02. В конструкции печи ВТ02 реализованы также и другие технические решения:

разработана современная компьютеризированная система управления электронными лучами с контролем и регистрацией технологических параметров;

предложена новая конструкция плиты электронных пушек с увеличенными безопасными углами отклонения электронных пучков и повышенной надежностью за счет высокой аккумулирующей способности тепла из зоны плавки;

механизм перемещения плиты электронно-лучевого нагревателя выполнен с использованием линейных модулей;

гидросистема подъема, опускания и перемещения камеры слитка спроектирована с программным управлением по контролю давления;

разработана конструкция быстродействующих вакуумных затворов Ду500 для паромасляных насосов с пневмоприводом, обеспечивающим время закрывания 2...6 с;

внутренние поверхности технологических вакуумных камер для повышения коррозионной стойкости и сокращения времени вакууммирования выполнены из нержавеющей стали;

новые конструкции технологических вакуумных камер позволили снизить их массу и трудоемкость изготовления в результате широкого использования сварки (рис.6);

повышена надежность и безопасность технологических вакуумных камер за счет улучшения охлаждения их стенок и возможности выдерживать в 5-6 раз более высокие тепловые нагрузки;

механизм вытягивания слитка выполнен в бесштоковом варианте, что позволяет выплавлять слитки дли-



ной до 5,5 м при уменьшенном габарите печи по высоте до 12,5 м, по сравнению с существующим 17,5 м;

разработан шлюзовой затвор, позволяющий герметично отделять камеру слитка от камеры плавки и сократить время регламентных работ между плавками в режиме остывания слитка;

разработана конструкция автономной системы охлаждения электронных пушек с использованием воды более высокого качества, по сравнению с водой, используемой для стальной системы охлаждения;

печь снабжена более производительной откачной вакуумной системой, что позволяет уменьшить время откачки в два раза;

проведена модернизация существующих газоразрядных электронных пушек ВТР в части повышения надежности;

разработана новая, более надежная, конструкция механизма подачи расходомерной шихты с учетом накопленного многолетнего опыта и особенностей эксплуатации такого рода механизмов;

использована усовершенствованная технологическая схема [13] встречной подачи расходомерных заготовок с одновременной плавкой последних, которая уже дала положительные результаты в производственных условиях.

В настоящее время в МК «АНТАРЕС» проводятся технологические испытания установки ВТ02 (см. обложку журнала).

Выводы

1. Разработана и изготовлена новая печь ВТ02 для электронно-лучевой плавки титановых сплавов с производительностью до 3000 т/год.

2. Повышение технико-экономических показателей печи ВТ02, по сравнению с ВТ01, достигается за счет снижения металлоемкости вакуумных камер от 90 до 65 т; уменьшения откачиваемого объема вакуумных камер и времени достижения рабочего вакуума в 1,5 раза; уменьшения габаритов печи по высоте от 17,5 до 12,5 м; увеличения длины слитков от 4 до 5 м и их массы от 10 до 15 т.

1. Добаткин В. И., Аношкин Н. Ф., Андреев А. Л. Слитки титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1966. — 286 с.
2. Тригуб Н. П., Ахонин С. В., Жук Г. В. Получение плоских слитков-слябов в электронно-лучевых установках с промежуточной емкостью // Пробл. спец.электрометаллургии. — 2001. — № 4. — С. 22–26.
3. Жук Г. В., Калинин А. Н., Тригуб Н. П. Производство титановых слитков-слябов способом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 3. — С. 22–24.
4. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекрационных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 312 с.
5. Электронные плавильные печи / Смелянский М. Я., Елютин А. Б., Кручинин А. М. и др. — М.: Энергия, 1971. — 167 с.
6. Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме / В. А. Бояршинов, Ал. Г. Шалымов, А. И. Щербаков и др. — М.: Металлургия, 1979. — 304 с.
7. Пат. № 38451 Украина, МПК H01J3 7/06. Газоразрядная электронная гармата / В. Г. Мельник, Б. А. Тугай, А. Г. Тагиль, Г. В. Мельник, Г. Е. Смітюх, М. В. Чайка, А. М. Иванов, О. Я. Дереча. — Оpubл. 15.11.2000; Бюл. № 6.
8. Назаренко О. К., Нестеренков В. М., Непорожний Ю. В. Конструирование и электронно-лучевая сварка вакуумных камер // Автомат. сварка. — 2001. — № 6. — С. 50–52.
9. Новые конструкции вакуумных камер печей для электронно-лучевой плавки / Ю. В. Непорожний, О. Е. Собко-Нестерук, Н. В. Чайка и др. // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 1. — Р. 54–57.
10. Высоковольтный источник питания для электронно-лучевого нагрева / В. В. Мартынов, Ю. П. Монжеран, А. Г. Можаровский и др. // Там же. — 2010. — № 2. — С. 57–60.
11. Пат. № 29547 Украина, МПК В 23 К 15/00, H 02M 7/515. Устройство электропитания электронно-лучевой установки / В. В. Мартынов, Н. С. Комаров. — Оpubл. 15.11.2000; Бюл. № 6.
12. Дослідження та розробка напівпровідниково-трансформаторних перетворювачів для живлення електротехнологічного обладнання / К. О. Ліпківський, В. В. Мартинюк, Ю. В. Руденко та інш. // Ін-т електродинаміки НАН України. — Київ: ІЕДНАУ. — 2009. — Вип. 23. — С. 72–82.
13. Пат. № 58956 Украина, МПК С 22 В 9/22, С 21 С 5/56. Спосіб електронно-променевого плавлення металів та сплавів на їх основі. / О. Е. Собко-Нестерук, Г. Е. Смітюх, М. Г. Третяк, М. В. Чайка, Ю. В. Непорожній, В. М. Васора, І. Е. Горчинський, Т. І. Дубова. — Оpubл. 26.04.2011; Бюл. № 8.

Международная компания «АНТАРЕС», г. Киев, Украина

Поступила 06.07.2012

<http://metallua.ru>

«Донецксталь» остановила мартеновские печи

На «Донецксталь-металлургический завод» (ДМЗ) состоялось закрытие мартеновского производства. Теперь здесь вместо мартеновских печей будет работать дуговая электросталеплавильная печь (ДСП-150) конструкции фирмы «Siemens VAI» (Германия). С закрытием мартеновского производства потребление электроэнергии на предприятии уменьшится в десять раз, выбросы в атмосферу шесть раз. Это весомый показатель улучшения экологической обстановки региона.



УДК 669.187.826

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА

**В. А. Шаповалов, В. В. Якуша,
А. Н. Гниздыло, Ю. А. Никитенко**

Рассмотрено влияние технологических параметров на условия формирования монокристаллов. Предложено использование крупных профилированных монокристаллов вольфрама в качестве исходных заготовок для широкоформатного проката. Показано преимущество технологической цепочки получения листового проката из монокристаллов вольфрама перед традиционной.

The effect of technological parameters on conditions of formation of single crystals is considered. The use of large profiled tungsten single crystals as initial billets for wide-plate rolled metal is offered. The advantage of technological operation of producing plate rolled metal of tungsten single crystals as compared with traditional operation is shown.

Ключевые слова: вольфрам; монокристалл; плазменно-индукционная зонная плавка; широкоформатный прокат

Монокристаллы тугоплавких металлов, особенно вольфрам и молибден, находят широкое применение в приборах электронной и других областей техники (электровакuumных, газоразрядных приборах, термометрах сопротивления и пр.) [1]. Иногда это детали из монокристаллов, непосредственно выращенных из расплава, но зачастую — продукты их пластической деформации.

Наибольший прогресс в области пластической деформации тугоплавких металлов и производстве фасонных изделий из них достигнут в ламповой промышленности при производстве вакуумных газоразрядных изделий. Весомую долю изделий из вольфрама при этом составляют всевозможные элементы из фольг и лент.

Фольги и ленты — продукты широкоформатного проката тугоплавких металлов. Традиционно в промышленности под деформацию используют либо заготовки вольфрама, полученного способом либо порошковым, либо плавления в вакууме. Для операций широкоформатного плоского проката производят сутунки размером 20×(60...70)×(100...120) мм [2].

Порошковый способ получения исходных заготовок (сутунок) — очень энергоемкий процесс, состоящий из стадий прессования порошка вольфрама, предварительного спекания, сварки и ковки. На

каждой стадии происходит изменение удельного веса заготовок вольфрама (рис. 1) [3]. Как правило, после операции ковки заготовки по удельному весу уже пригодны для последующей прокатки.

Многостадийностью процесса характеризуется и способ получения исходных сутунок из слитков электронно-лучевой плавки. Согласно этой схеме, сначала получают цилиндрические слитки воль-

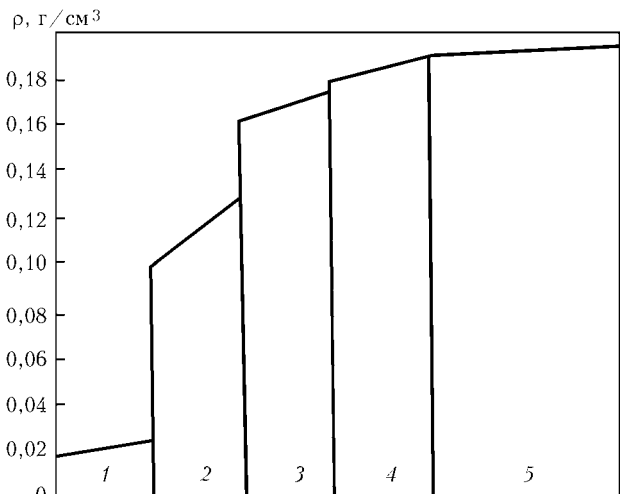


Рис. 1. Изменение плотности ρ вольфрама в процессе обработки [3]: 1 — порошок; 2 — предварительное спекание; 3 — сварка; 4 — ковка; 5 — волочение



фрама диаметром 70... 80 мм, которые в дальнейшем подвергают прессованию в прямоугольные заготовки шириной 50... 60 мм и толщиной 20... 25 мм [4]. В последующем прокатку поковок ведут на двухвалковых или более мощных станах. При этом на первой стадии выполняют горячую прокатку при температуре 1400... 1000 °С, затем холодную прокатку с промежуточными отжигами заготовок при значениях температуры 900... 950 °С.

Сократить стадийность процесса получения широкоформатного проката и тем самым повысить эффективность производственного цикла можно, используя исходную литую плавленную заготовку, максимально приближенную по геометрии к требуемой. В этой связи рациональным технологическим решением при получении полуфабрикатов из вольфрама с улучшенными физико-химическими свойствами может стать применение в качестве исходных заготовок под прокатку крупных профилированных монокристаллических слитков вольфрама, выращиваемых по способу плазменно-индукционной зонной плавки [5]. Они являются идеальной заготовкой под широкоформатный прокат, характеризуются плотностью металла, приближенной к теоретической, а также геометрической формой, не требующей механической обработки.

Высокая технологическая пластичность вольфрама в монокристаллическом состоянии, в сравнении с поликристаллическим, позволяет гарантированно получать качественные полуфабрикаты и конечные продукты.

Исследования, выполненные на образцах монокристаллов вольфрама и молибдена, показывают, что они выдерживают без разрушения большие степени деформации в широком температурном ди-

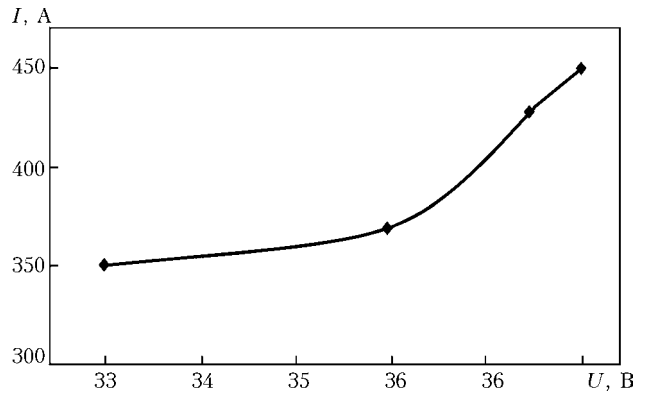


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика плазменной дуги

апазоне, по сравнению с поликристаллическими образцами технической и даже высокой чистоты [6].

Монокристаллы при термоциклировании проявляют более высокую стабильность структуры и испытывают меньшее необратимое формоизменение, чем соответствующие поликристаллы [7]. Стойкость геометрических форм монокристаллических деталей связана с более совершенной структурой и высокой чистотой.

В соответствии с разработанной схемой процесса плазменно-индукционного выращивания тугоплавких монокристаллов [5] при помощи дуговой плазмы, генерируемой плазмотроном постоянного тока, производится расплавление мерных расходомерных прутков и наведение локальной металлической ванны. Индукционный источник нагрева способствует более равномерному распределению температур в верхней области монокристалла, уменьшению градиента температур на границе жидкой и твердой фаз, а также удержанию жидкого металла на торце монокристалла. Применение комбинированного

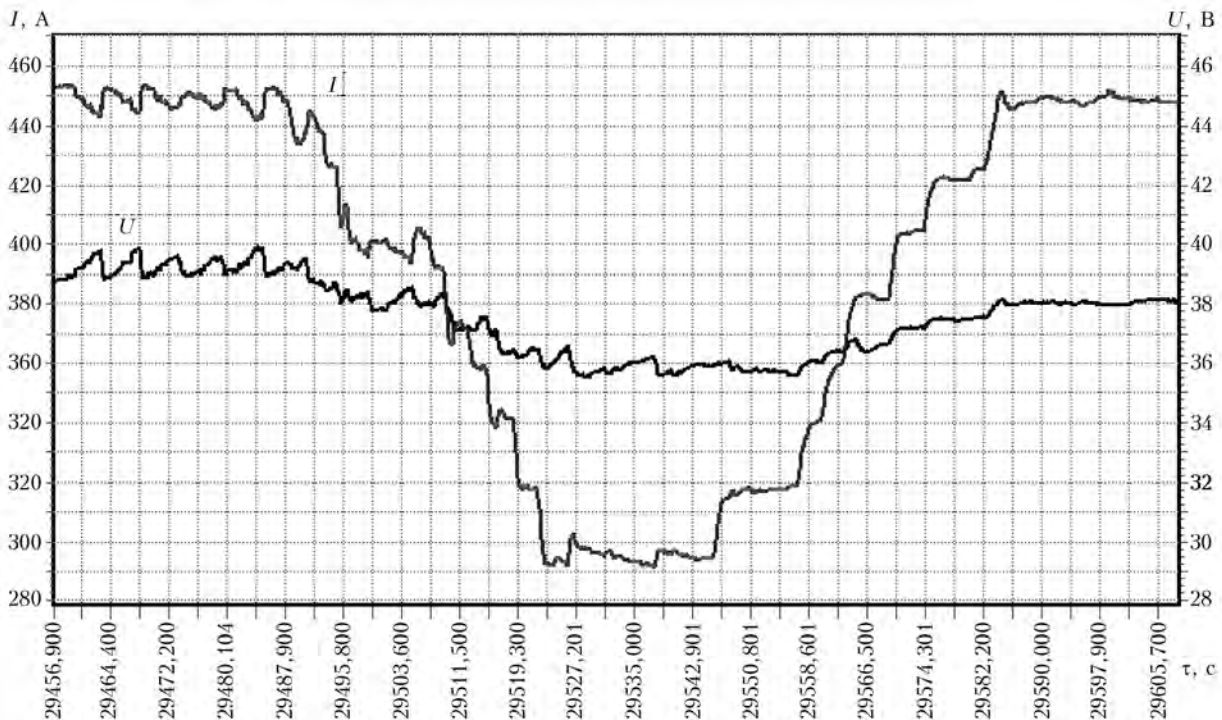


Рис. 3. Временное изменение тока и напряжения на дуге в краевой зоне монокристалла

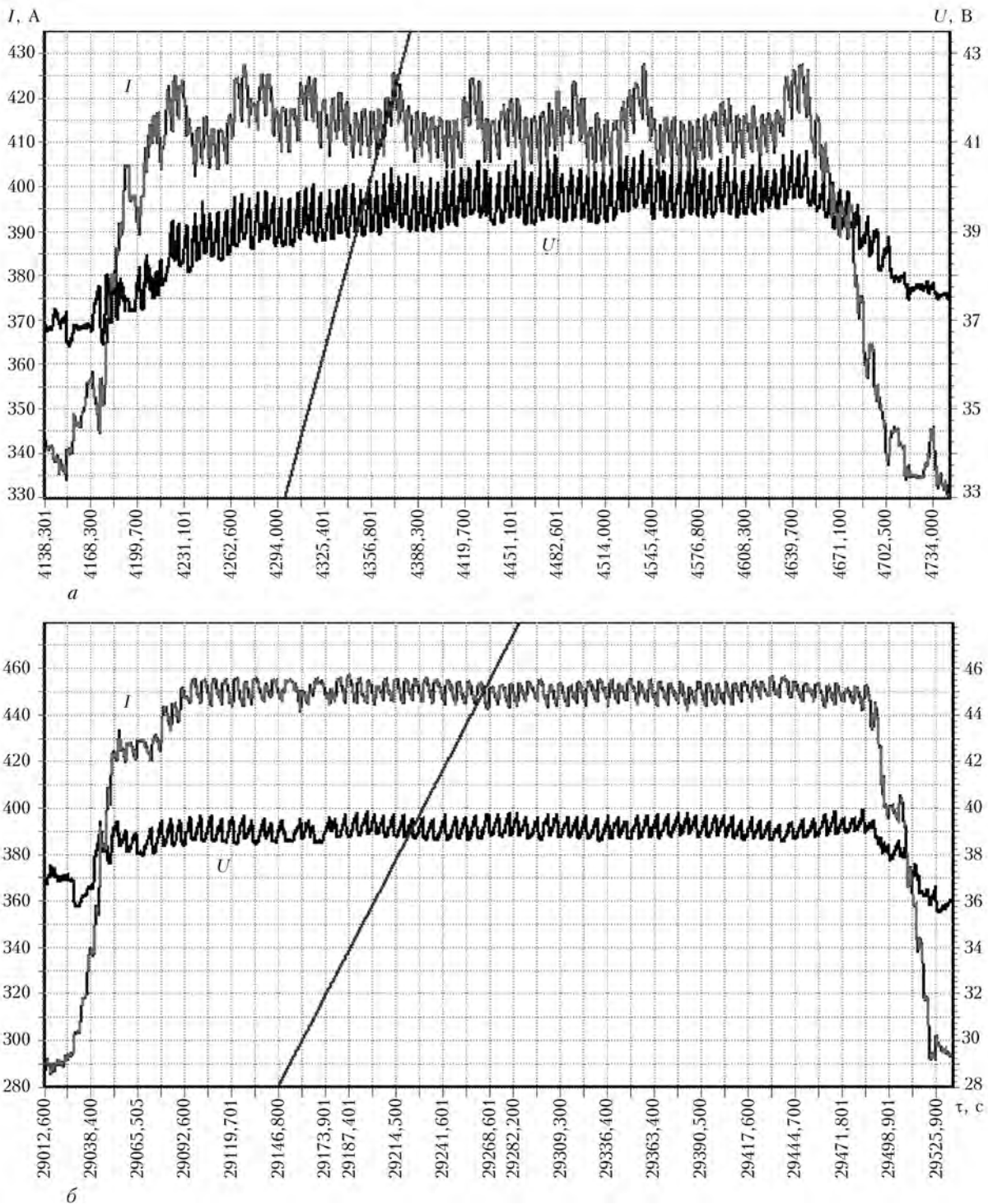


Рис. 4. Характер изменения тока и напряжения на дуге при разной высоте монокристалла, мм: a – 25; b – 90

(плазменно-дугового и индукционного) источника нагрева существенно расширяет технологические возможности данного процесса, однако в то же время требует более глубоких знаний о взаимосвязи технологических параметров процесса и их влиянии на качество получаемых монокристаллов.

Цель данной работы заключается в определении влияния основных технологических параметров процесса на формирование и свойства монокристаллов как исходных заготовок для широкоформатного проката. Экспериментальные исследования прове-

дены на установке УП-122М Института электросварки им. Е. О. Патона при выращивании ориентированных плоских монокристаллов вольфрама размерами $20 \times 175 \times 150$ мм. Анализ изменений параметров процесса выполнен на основе мониторинговой базы данных аналогово-цифровой системы записи параметров процесса выращивания монокристаллов в реальном масштабе времени [8].

На основании экспериментальных данных определена вольт-амперная характеристика плазменной дуги при переплаве прутков технической чистого

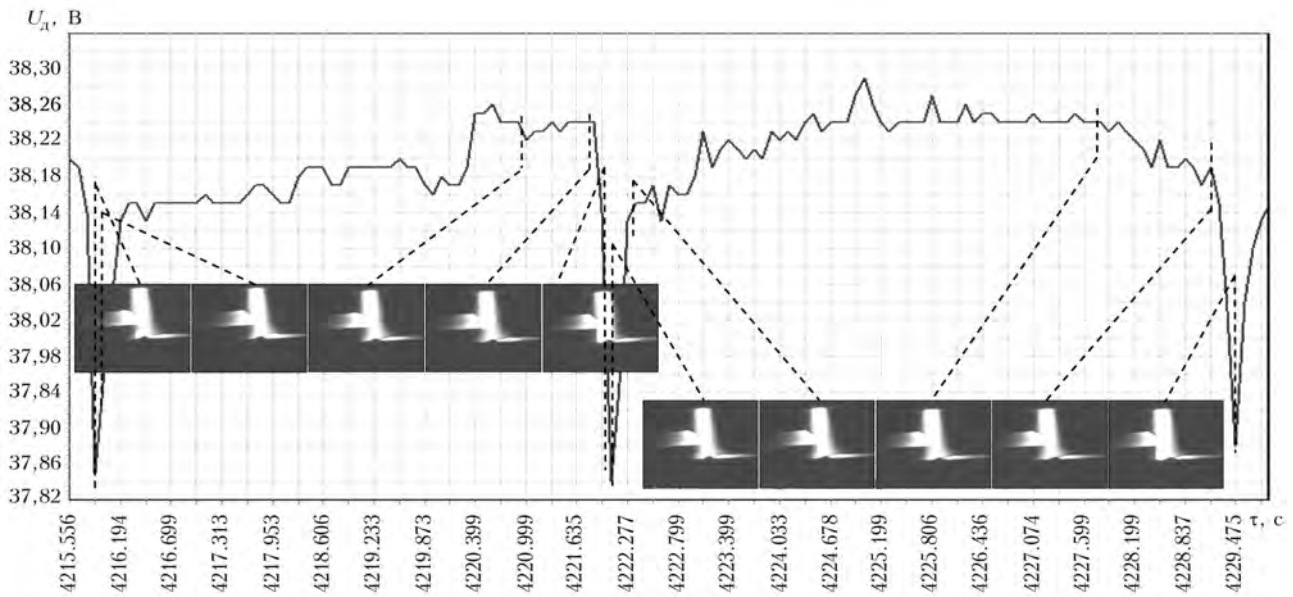


Рис. 5. Осциллограмма напряжения на дуге с последовательными этапами процесса плавления прутка

вольфрама с использованием плазмообразующей смеси газов, состоящей из 30 % аргона и 70 % гелия (рис. 2). Данные вольт-амперной характеристики плазменной дуги позволили более точно установить изменение вкладываемой плазмотроном тепловой мощности в краевых зонах монокристалла.

В работе [5] установлено, что для обеспечения постоянства геометрии выращиваемых монокристаллов в краевых зонах слитка из-за изменения тепловых условий формирования необходимо снижать мощность плазменной дуги при вхождении в них (рис. 3). На основании данных прямых измерений определено, что в краевой зоне снижение мощности плазмотрона составляет в среднем от 35 до 42 % мощности в средней части слитка. Выявлено, что для формирования краевых зон монокристалла без грубых наплывов и проливов металлической ванны следует снижать мощность дуги при достижении передним фронтом локальной ванны жидкого металла расстояния от края слитка, равного его радиусу.

В работе [9] на основании результатов математического моделирования теплового состояния монокристаллов определено, что при достижении кристаллом высоты, равной более чем трем его толщинам (так называемый характерный размер), наступает квазистационарное тепловое состояние в монокристаллическом слитке. Исследования, выполненные в данной работе, показывают, что при этом происходит и стабилизация капельного переноса (рис. 4). В частности, при высоте монокристалла 25 мм капельный перенос характеризуется амплитудой колебаний тока и напряжения соответственно 15 А и 1,5 В. При достижении монокристаллом высоты 90 мм капельный перенос является устойчивым и характеризуется амплитудой колебаний тока и напряжения дуги 10 А и 0,6... 1,0 В. При холостых проходах плазмотрона (без переплава прутков) колебания напряжения на дуге составляют 0,1 В.

Путем совмещения данных цифровой съемки процесса плавления и временных зависимостей изменения тока и напряжения плазменной дуги можно установить стадии плавления присадочного пруткового материала (рис. 5).

Качество боковой поверхности монокристаллов зависит от стабильности поддержания заданных технологических параметров процесса. Отклонение того или иного параметра (например, тока дуги) от заданного значения сказывается на качестве формирования как структуры, так и боковой поверхности монокристалла. Наиболее гибким параметром процесса плазменно-индукционного выращивания плоских монокристаллов вольфрама, показывающим отклонение от квазистационарности процесса, может быть частота капельного переноса. Любое изменение в рассматриваемой системе, т. е. изменение тока дуги, процентного соотношения газов в плазмообразующей смеси, пространственного положения переплавляемого прутка относительно плазменной дуги и наплавляемой поверхности влия-

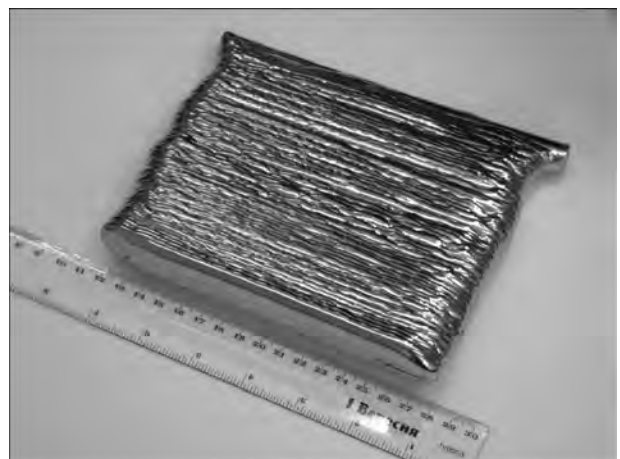


Рис. 6. Профилированный монокристалл вольфрама плазменно-индукционной зонной плавки



яет на частоту капельного переноса. При нарушении соосности положения прутка относительно оси плазменной дуги уменьшается частота капельного переноса. Визуально происходит отклонение в геометрии монокристалла. На его боковой поверхности формируются либо наплывы, либо утяжины.

В ходе исследований и отработки технологических режимов был выращен монокристалл вольфрама (рис. 6). Поверхность слитков формировалась под действием сил поверхностного натяжения, давления дуги на ванну и сил левитации, возникающих в результате взаимодействия токов, индуцированных в монокристалле и в индукторе.

На боковой поверхности слитков видны искажения в виде наплывов и бороздок, расположенных параллельно наплавленному на затравочный кристалл слою. Их количество соответствует количеству наплавленных слоев. Вид поверхности несет информацию о характерных геометрических размерах расходного материала (диаметре прутка), размере капель, подпитывающих ванну расплава, высоте наплавленного слоя и степени перегрева металлической ванны.

Глубина впадин по отношению к выступам составляет 0,8...1,0 мм. В случае возникновения отклонений параметров процесса от заданных значений на боковой поверхности могут образовываться либо более глубокие впадины между соседними слоями, либо наплывы верхних слоев на нижние. Причиной отклонения формы монокристалла от заданной служат нарушения в технологическом процессе, прежде всего связанные с нестабильностью работы плазмотрона.

В зависимости от глубины впадин и высоты образовавшихся наплывов кристалл может быть ис-

пользован без дополнительной механической обработки или (при необходимости) подвергаться дополнительной механической обработке перед основными операциями по изготовлению изделия или полуфабриката. При глубине впадин менее 1 мм монокристалл не подвергается механической обработке перед прокаткой. Таким образом, мы получаем заготовку (сутунку) вольфрама, наиболее подходящую для широкоформатного проката.

1. *Неорганическое материаловедение: Энциклопедическое издание*. В 2 т. / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. — Киев, 2008. — С. 712–726.
2. *Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов* / Н. И. Корнеев, С. Б. Певзнер, Е. И. Разуваев, В. Б. Емельянов. — М.: Металлургия, 1975. — 440 с.
3. *Металлы и сплавы для электровакуумных приборов* / А. С. Гладков, В. М. Амосов, Ч. В. Копецкий, А. М. Левин. — М.: Энергия, 1969. — 600 с.
4. *Зеликман А. Н., Никитина Л. С.* Вольфрам. — М.: Металлургия, 1978. — 273 с.
5. *Исследование процесса выращивания плоских монокристаллов вольфрама и молибдена* / В. А. Шаповалов, А. А. Коваленко, Ю. В. Латаш и др. // Пробл. спец. металлургии. — Киев, 1993. — № 1. — С. 79–82.
6. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кузмищев В. А.* О характере деформации и разрушения моно- и бикристаллов вольфрама // Металлические монокристаллы: получение, исследование, свойства / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1967. — С. 194–204.
7. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. — М.: Наука, 1972. — 257 с.
8. *Микропроцессорный пульт оператора-технолога АСУ ТП выращивания монокристаллов* / Ф. Н. Киселевский, В. А. Шаповалов, В. В. Долиненко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 1. — С. 25–27.
9. *Шаповалов В. А., Якуша В. В., Гниздыло А. Н.* Тепловое поле монокристалла при комбинированном нагреве // Там же. — 2003. — № 1. — С. 22–24.

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

Поступила 03.07.2012

Ukrudprom.ua

ПАО «Евраз-Днепропетровский металлургический завод им. Петровского» в январе-июле 2012 г. нарастило производство готового проката, по оперативным данным, на 4,1 % по сравнению с аналогичным периодом 2011 года — до 458 тыс. т, передает «Интерфакс-Украина».

Как сообщил представитель предприятия, за этот период завод увеличил выплавку стали на 4,1% (до 530 тыс. т), но снизил чугуна — на 4,5 % (до 504 тыс. т).

В июле метзавод произвел 74 тыс. т готового проката, 85 тыс. т стали и 82 тыс. т чугуна. Завод специализируется на выпуске стали, чугуна, проката и изделий из них.

Предприятие входит в группу **Evrax**.



УДК 669.18.58

АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕПЛАВА КУСКОВОЙ ШИХТЫ В СЕКЦИОННОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ

Е. В. Шаповалов

Предложена АСУТП переplava кусковой шихты в секционном кристаллизаторе, которая функционирует в операционной системе реального времени и использует цифровое управление оборудованием. АСУТП базируется на использовании архитектуры распределенных систем управления. Ее создание планируется в два этапа. На первом, — реализуется автоматизированная система научных исследований, а на втором, — проводится окончательная корректировка системы.

Automatic system of technological process control (ASTPC) for remelting of a lumpy charge in sectional mould is offered, which is functioning in on-line operational system and applies the digital control of equipment. ASTPC is designed with use of architecture of distributed systems of control. Its design is planned for two stages. At the first stage, the automatic system of research works will be realized, at the second one- final correction of system will be made.

Ключевые слова: АСУТП; переplav кусковой шихты; секционный кристаллизатор; безударное управление; система реального времени

В секционном кристаллизаторе переplавляют в основном металлы и сплавы, активно взаимодействующие с воздухом в расплавленном состоянии [1]. В последнее время развивается технология получения крупных мультикристаллических слитков кремния [2], используемого для изготовления преобразователей солнечной энергии в электрическую. Переplавляемая шихта обычно представляет собой некомпактный материал. Ее фракционный состав охватывает диапазон от сотни микрон до кусков с характерным размером 70... 100 мм. При этом возникают технологические трудности, связанные с самим процессом подачи и плавления шихты, в том числе с кристаллизацией и безопасностью процесса.

Стабильность процесса переplava кусковой шихты и безопасность во многом зависят от мастерства плавильщика. Поэтому с целью уменьшения влияния человеческого фактора на протекание технологического процесса наиболее целесообразно оснащать печи автоматизированными системами управления.

Автоматизация установки для переplava кусковой шихты в секционном кристаллизаторе представляет собой сложную задачу, особенностью которой, с одной стороны, является отсутствие пол-

ностью формализованных алгоритмов управления технологическим процессом а, с другой, — повышение требований к надежности управления технологическим процессом. Первое объясняется сложностью и поэтому отсутствием точного математического описания технологического процесса переplava кусковой шихты, второе, — уникальностью кристаллической структуры, иногда высоким уровнем внутренних напряжений в слитке, выходящем из секционного кристаллизатора. Последнее обстоятельство требует применения технологических операций по отжигу слитка непосредственно в печи. При этом качество слитка обеспечивается точностью поддержания параметров и непрерывностью всего технологического процесса. Поэтому при разработке АСУТП целесообразно использовать подходы, позволяющие создавать надежные контуры автоматического управления с высокой степенью готовности к непредвиденным ситуациям, приводящим к прерыванию технологического процесса [3].

Процесс переplava кусковой шихты состоит из следующих операций:

- предварительной подготовки;
- подготовки оборудования к плавке;
- плавки в секционном кристаллизаторе;
- вытягивания и отжига слитка;
- окончания процесса;
- извлечения слитка из печи.

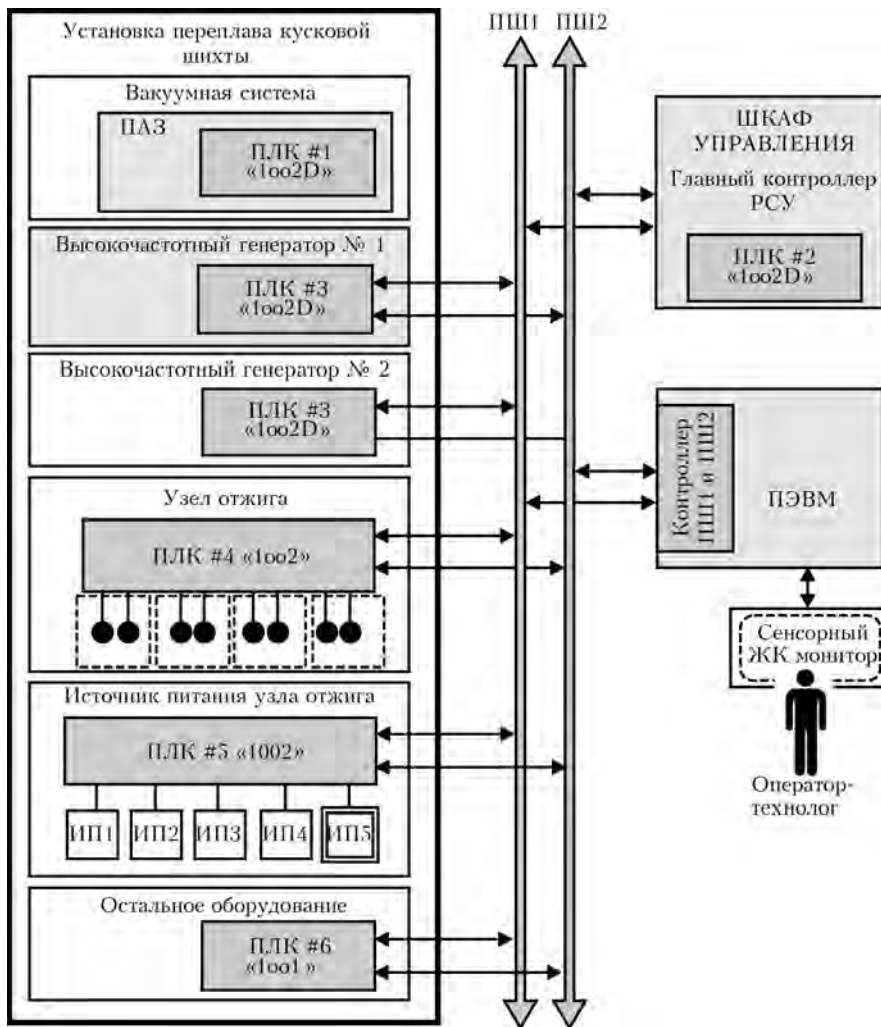


Схема АСУТП переплава кусковой шихты; ИП1, ИП2, ИП3, ИП4, ИП5 — тиристорные источники питания; Тп1, Тп2, Тп3, Тп4, Тп5, Тп6, Тп7, Тп8 — термопары

Каждая операция выполняется в соответствии со своим алгоритмом. В то же время особенно жесткие требования предъявляются при выполнении нескольких ответственных процедур, связанных с обеспечением надежности управления в автоматическом режиме. Они заключаются в следующем:

в случае аварийного отключения или отказа вакуумных насосов в процессе вакуумирования требуется немедленно отсечь вакуумируемое пространство от элементов вакуумной системы с помощью задвижки, что исключает попадание масла из насосов в вакуумпровод и камеру печи;

необходимо обеспечить высоконадежное управление нагревом узла отжига (четыре секции), исключить отказ источника нагрева в целом или любой секции нагрева;

требуется обеспечить высоконадежное управление высокочастотным генератором, т. е. переключение из уставки режима автономной работы в уставку режима дистанционного управления и обратно следует выполнять безударным способом.

Скачкообразное изменение уставки не должно превышать 1 % текущего значения. Это предотвращает нарушение технологического процесса и режима работы высокочастотного генератора. Кроме

того, необходимо обеспечить повторный запуск высокочастотного генератора в случае непредвиденного отключения.

Для упрощения АСУТП, повышения ее надежности и быстродействия наиболее целесообразно цифровое управление оборудованием, которое осуществляется с использованием архитектуры распределенных систем управления (РСУ) [3, 4]. На рисунке представлена разработанная схема АСУТП переплава кусковой шихты. В ней, кроме главного модуля, цифрового управления с правом формировать запросы по шинам ПШ1 и ПШ2, имеются также и другие периферийные модули, которые могут только принимать информацию и отвечать на запросы по шинам ПШ1 и ПШ2. Они предназначены для замыкания локальных контуров управления и реализации задач противоаварийной защиты.

АСУТП переплава кусковой шихты состоит из объекта управления — установки противоаварийной защиты (ПАЗ), распределенной системы РСУ и обслуживающего персонала (оператора-технолога).

Система ПАЗ представлена единственным контроллером ПЛК#1 с архитектурой «1002D». В его задачу входит управление задвижкой, которая от-



секает вакуумное пространство от элементов вакуумной системы (насосов). В случае остановки работы вакуумных насосов контроллер ПЛК#1 должен незамедлительно снять управляющее напряжение с задвижки, вызывая тем самым ее закрытие, что предотвращает всасывание вакуумного масла из насосов в вакуумопровод.

PCU состоит из контроллеров ПЛК#2, ПЛК#3, ПЛК#4, ПЛК#5, ПЛК#6 и ПЭВМ, в состав которой входят контроллеры полевых шин ПШ1 и ПШ2. Работает PCU следующим образом.

Управляющая программа АСУТП переplava кусковой шихты функционирует в операционной системе реального времени, которая инсталлирована в ПЭВМ. В ее задачи входят как интерактивное взаимодействие с оператором-технологом посредством сенсорного жидкокристаллического монитора, так и взаимодействие с главным контроллером PCU — ПЛК#2. Контактное управление управляющей программы ПЭВМ с ПЛК#2 представляет собой периодическое считывание из ПЛК#2 состояния технологического процесса и оборудования, а также выдачу с заданным интервалом времени в ПЛК#2 уставок, которые регламентируют требуемое состояние технологического процесса. Допускается взаимодействие управляющей программы с другими контроллерами PCU только в отладочном режиме.

Главный контроллер ПЛК#2 имеет архитектуру «1002D», что обеспечивает повышенную надежность выполнения возложенных на него функций. В его задачи входит следующее:

- обработка алгоритмов стабилизации технологического режима, который задается множеством уставок, формируемых управляющей программой из ПЭВМ;

- контроль состояния полевых шин ПШ1 и ПШ2 и своевременное реконфигурирование информационных потоков в случае отказа одной из них;

- сбор, накопление данных о состоянии оборудования и контроллеров, а также выдача этой информации в ПЭВМ;

- сбор, накопление данных о состоянии технологического процесса, и выдача этой информации в ПЭВМ.

В случае отсутствия связи с ПЭВМ контроллер ПЛК#2 должен в течение предопределенного времени выполнять стабилизацию технологического режима. При отсутствии связи с ПЭВМ более предопределенного времени контроллер ПЛК#2 выполняет программно контролируемый останов технологического процесса.

Если во время отсутствия связи с ПЭВМ произошел отказ какого-либо канала управления или обратной связи в любом из контроллеров с архитектурой «1002D» или «1002», то выполняется «жесткий» останов технологического процесса не более чем через 1 ч.

Два контроллера ПЛК#3 с архитектурой «1002D» предназначены для реализации дистан-

ционного управления высокочастотными генераторами, которые обеспечивают нагрев и поддержание температуры расплавленной ванны материала слитка выше температуры плавления в кристаллизаторе. Основная задача функционирования этих контроллеров состоит в том, чтобы обеспечивать безударный переход с уставки для мощности генерирования в местном режиме управления на уставку в дистанционном режиме управления и обратно. Каждый из контроллеров имеет в своем составе узел электронного переменного резистора, который имитирует сопротивление потенциометра местного управления. Это позволяет обеспечивать заданную точность согласования уставки дистанционного режима относительно уставки местного управления при выполнении переключения режима работы, а также ограничивать динамику изменения уставки в дистанционном режиме управления.

Контроллер ПЛК#4 имеет архитектуру «1002», что обеспечивает ему повышенную надежность считывания показаний температуры четырех секций узла отжига. Для реализации функции аналогового ввода от термопар их количество должно быть увеличено в два раза — до восьми (против четырех термопар для архитектуры обычного контроллера «1001»). Контроллер обеспечивает преобразование сигналов термопар в показания температуры и по запросу выдает эти значения в главный ПЛК через шины ПШ1 и ПШ2.

Контроллер ПЛК#5 имеет архитектуру «1002», что обеспечивает ему повышенную надежность выдачи управлений для источников питания нагревом секций узла отжига. Количество источников питания увеличено до пяти (против четырех источников питания для архитектуры обычного контроллера «1001»). Из них четыре источника питания должны выполнять непосредственный нагрев четырех секций узла отжига, а пятый — находиться в горячем резерве. В случае отказа одного из четырех работающих пятый источник должен немедленно быть подключен вместо отказавшего. С этой целью в контроллере ПЛК#5 имеется по пять каналов аналогового вывода для формирования сигналов управления источниками питания и аналогового ввода для сигналов от датчиков тока (или напряжения) нагрузки.

Контроллер ПЛК#6 имеет архитектуру обычных контроллеров «1001» и не отличается повышенной надежностью функционирования. В его задачи входит ввод/вывод аналоговых и дискретных сигналов от остального оборудования установки. Контроллер ПЛК#6 конструктивно может быть размещен в отдельном шкафу с набором клеммников, к которым подключаются цепи управления и обратной связи остального оборудования. Задачей функционирования контроллера является считывание сигналов обратной связи и выдача сигналов управления на оборудование установки по командам, поступающим от главного контроллера через шины ПШ1 и ПШ2.

**Выводы**

1. Разработанная архитектура надежной АСУТП переплава кусковой шихты является гибкой и позволяет развивать заложенную в ней концепцию за счет наращивания как аппаратных средств, так и алгоритмов функционирования.

2. Процесс реализации системы следует разбить на два этапа. На первом на основе данной архитектуры целесообразно реализовать автоматизированную систему научных исследований, которая обеспечит отработку технологии, выполнение необходимого множества экспериментов и формализацию процедур управления технологическим процессом. На втором этапе с учетом полученных данных необходимо уточнить технические требования и выполнить окончательную корректировку системы.

1. Григоренко Г. М., Шейко И. В. Индукционная плавка в холодных тиглях и охлаждаемых секционных кристаллизаторах. — Киев: Сталь, 2006. — 320 с.
2. Солнечная энергетика и возможности индукционной гарнисажной плавки в холодном тигле для получения солнечного кремния (Обзор) / А. В. Шкульков, Ю. В. Черпак, С. А. Позигун и др. // Индукционный нагрев. — 2009. — № 3. — С. 16–19.
3. Елизаров В. И., Харисов М. А., Ларионова Н. И. Безопасность и методы резервирования АСУТП. — Казань: Казан. гос. технол. ун-т., 2004. — 84 с.
4. Васильев Р. Р., Салихов М. З. Надежность и диагностика автоматизированных систем: Курс лекций / Под ред. З. Г. Салихова. — М.: МИСиС, 2005. — 92 с.

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

Поступила 25.06.2012

<http://www.vsm-po.ru>

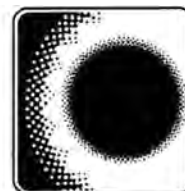


Корпорация «ВСПО-АВИСМА» и ОАО «Пермский моторный завод» подписали долгосрочное соглашение на поставку титановой продукции

09 июля 2012 г. ОАО «Корпорация ВСПО-АВИСМА» подписало соглашение с ОАО «Пермский моторный завод» на поставку продукции из титановых сплавов на период с 2013 по 2015 г. Такой долгосрочный контракт заключается впервые в истории делового партнерства компаний, насчитывающего более пятидесяти лет.

В соответствии с условиями заключенной сделки, ВСПО-АВИСМА поставит Пермскому моторному заводу полуфабрикаты из титановых сплавов (прутки, листы, трубы, штамповки дисков и колец под программы двигателей гражданского назначения и газотурбинных наземных установок). Суммарный объем продаж в рамках трехлетнего договора составит более 45 млн дол. США.

ОАО «Пермский моторный завод» — российское предприятие, серийно производящее авиадвигатели наиболее современной конструкции, которые успешно конкурируют с зарубежными аналогами. Авиационные двигатели производства ОАО «ПМЗ» сегодня эксплуатируются более чем в 20 ведущих авиакомпаниях России и зарубежных стран. Основу производственной программы последних лет составляет авиационный двигатель ПС-90А и его модификации для пяти самолетов, используемых в отечественных и зарубежных авиакомпаниях, в том числе в летном отряде Президента РФ, а также газотурбинные установки 12 типов для предприятий нефтегазового и энергетического комплекса.



УДК 669.187.2

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С МЕТАЛЛОМ, ПОКРЫТЫМ ЖИДКИМ ШЛАКОМ

В. В. Лакомский, Г. М. Григоренко

Рассмотрены кинетические закономерности взаимодействия азота газовой фазы с жидким металлом и шлаком в тройной системе газ–шлак–металл. Выведены кинетические зависимости, с помощью которых рассчитаны коэффициенты массопереноса для различных видов плавки.

Kinetic regularities of gas phase nitrogen interaction with molten metal and slag in ternary gas-slag-metal system are considered. Kinetic dependences are derived, which are used for calculation of coefficients of mass transfer for different types of melting.

Ключевые слова: азот; шлак; кинетика; растворимость; коэффициент массопередачи

Проблеме взаимодействия азота с жидким металлом и его роли в строении и формировании свойств металла заготовок или готового изделия посвящено большое количество работ. Необходимо только установить, как и почему азот из газовой фазы через жидкий шлак (присутствующий практически во всех металлургических процессах) и жидкий металл попадает в твердый металл, получаемый в результате плавления, переплава или сварки.

Все исследователи, занимающиеся тройной системой газ–шлак–металл при реальных металлургических процессах, определили и неоднократно доказали, что в реальных условиях такая система находится не в состоянии термодинамического равновесия, а в кинетическом режиме. В соответствии с кинетической теорией гетерогенных реакций [1] взаимодействие определяется (лимитируется) самой медленной стадией всего процесса, которая влияет на характер всего взаимодействия независимо от того, какие и как протекают другие стадии. Поэтому важно в процессе, происходящем в кинетическом режиме, определить какая же стадия является определяющей.

Мы, например, это попытались установить в случае взаимодействия азота с высокорреакционными металлами в условиях двойной системы газ–металл [2]. При этом оговаривали, что при проведении экспериментов жидкий металл кристаллизовали быстро с помощью различных методических уловок

для того, чтобы зафиксировать концентрацию азота, достигнутую в нем, а не исследовать концентрацию азота в твердом, медленно затвердевшем металле. Но если требуется рассмотреть поведение азота в трехфазной системе газ–шлак–металл, а возможности лабораторного оборудования не позволяют нам зафиксировать расплавленное состояние металла (тем более шлака), то, по-видимому, стоит обратиться к испытанному методу анализа полученных результатов экспериментов на основании достоверных литературных данных. Тем более, что так поступают многие исследователи, у которых нет возможности изучать непосредственно металл и шлак в жидком состоянии.

На пути от газовой фазы к закристаллизовавшемуся металлу азоту необходимо преодолеть несколько межфазных границ раздела: газ–жидкий шлак; жидкий шлак–жидкий металл и жидкий металл–твердый металл. Движущей силой всего процесса транспорта азота будет разность химических потенциалов в газе и твердом металле. Скорости переноса конвективными потоками в газовой и жидких фазах всегда больше, чем на диффузионных и химико-адсорбционных этапах, поэтому их можно не принимать во внимание.

Прохождение азотом межфазных границ условно делили на три стадии: диффузионный перенос атома (или иона) азота из фазы к границе раздела фаз; переход азота через границу раздела и диффузионный унос его от границы раздела. Любая из них может быть лимитирующей.



Рассмотрим последовательно каждый из этапов транспорта азота от газовой фазы к закристаллизовавшемуся металлу.

Адсорбция азота жидкими шлаками подчиняется закону Сивертса [3–5], как и в случае взаимодействия азота с жидким металлом. Это относится к шлакам различного состава и строения. Таким образом, количество растворяемого в жидком шлаке азота определяется его парциальным давлением в газовой фазе. Лимитирующей стадией в данном случае может быть либо химико-адсорбционное звено, либо диффузия азота в шлаке. Такое допущение мы делаем по аналогии с процессом взаимодействия азота с металлическими расплавами, поскольку достоверных данных о лимитирующей стадии абсорбции азота жидкими шлаками в литературе нами не найдено. Также по аналогии с системой азот–металл можно считать вероятным лимитирующим звеном диффузию азота в шлаке. Поскольку пока не установлены металлургические шлаки, имеющие высокое химическое сродство к азоту, как это зафиксировано в системах азот–высокореакционные металлы [2].

Растворенный в шлаке азот конвективными потоками переносится к межфазной поверхности жидкий шлак–жидкий металл. Переход через эту поверхность может произойти, если коэффициент распределения имеет соответствующее значение. Причем при определении значения этого коэффициента, по-видимому, необходимо учитывать не столько равновесное содержание азота в шлаке и жидком металле, как химический потенциал азота в диффузионных слоях шлака и металла, примыкающих к границе раздела шлак–жидкий металл. Переход через эту границу затруднен возникающим на ней практически во всех металлургических процессах (особенно тех, в которых для расплавления металла применяется электрический ток) барьерным поля-

ризованным слоем. Его наличие обусловлено тем, что в жидких шлаках элементы находятся в виде ионов, а в металле — в виде атомов, поэтому при обмене элементами между металлом и шлаком происходят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к выделению либо поглощению электронов [5].

Установление лимитирующей стадии в данном случае затруднено, поскольку при исследованиях изучают всю тройную систему газ–шлак–металл и разделить процессы, происходящие на двух межфазных границах раздела, невозможно [6]. Поэтому сделать вывод о лимитирующей стадии можно только на основании умозрительных заключений. Так как в основном вязкость шлака выше вязкости металла (вязкость в некоторой степени определяет параметры молекулярной диффузии [7]), то диффузия в шлаке будет протекать медленнее, чем в металле.

Можно также предположить, что и на этой межфазной границе шлак–металл лимитирующей стадией станет диффузия азота в жидком шлаке. Некоторые исследователи считают, что только диффузионные процессы могут быть самыми медленными, не принимая во внимание, что химико-адсорбционное звено тоже не отличается большой скоростью.

Рассматривая описанные процессы с точки зрения кинетики, представим их таким образом:

газ	$\{N_2\}$ $\{N_2\}_s$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} (\{N_2\} - \{N_2\}_s);$
	$(N_2)_g$	$(N)_g = kP_{\{N_2\}_s}^{\frac{1}{2}}$
шлак	(N) $(N)_m$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ((N)_g - (N));$ $\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ((N) - (N)_m);$
	$[N]_s$	$L = \frac{(N)_m}{[N]_s}$
металл	$[N]$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ([N] - [N]_s).$

Учитывая, что диффузионные и химико-адсорбционные процессы медленнее, чем конвективные, и используя принцип неразрывности, при условии равенства коэффициентов массопередачи получим

$$(N)_g - (N) = (N) - (N)_m;$$

$$kP_{\{N_2\}}^{\frac{1}{2}} - (N) = (N) - L[N];$$

Скорость поглощения азота металлами через шлаки			
Способ плавки	Металл	Шлак	Коэффициент массопереноса, β , см/с
Сопротивлением	X18H9T	85 % CaO 15 % Al ₂ O ₃	$1,5 \cdot 10^{-4}$
»	X18H9T	70 % CaO 15 % Al ₂ O ₃ 15 % TiO ₂	$3 \cdot 10^{-4}$
»	X18H9T	30 % CaF ₂ 55 % CaO 15 % TiO ₂	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Электрошлаковая	X6ВФ	CaF ₂ –7 % Ca	$2 \cdot 10^{-3}$
Дуговая	X18Г18	15 % CaF ₂ 52 % Al ₂ O ₃ 29 % CaO 2 % SiO ₂	$2,6 \cdot 10^{-3}$
»	X18Г18	CaF ₂	$1,55 \cdot 10^{-2}$



$$[N] = \frac{2(N) - kP_{[N_2]}^{\frac{1}{2}}}{l}$$

Если полученная зависимость верна, то количество азота, растворяемое в металле, прямо пропорционально количеству азота шлака и обратно пропорционально коэффициенту распределения L .

Поскольку в изученных процессах азотирования при различных способах нагрева большая часть их является диффузионными, мы попытались рассчитать приблизительный коэффициент массопереноса азота от газовой фазы к металлу. Результаты расчетов (таблица) показали, что азотирование металлов, находящихся под шлаком, происходит со скоростью меньшей, чем в случае контактирования металлического расплава непосредственно с газовой фазой. При плавке в печи сопротивлением и электрошлаковой азотирование идет с меньшей скоростью, чем в дуговой печи, даже при добавлении в шлак металлического кальция.

Наибольшая скорость азотирования зафиксирована в случае дуговой плавки ($2,6 \cdot 10^{-3} \dots 1,55 \cdot 10^{-2}$),

а наименьшая — при плавке в печи сопротивления ($1,5 \dots 3,0$) $\cdot 10^{-4}$. Добавление в шлак металлического кальция при электрошлаковой плавке повышает скорость азотирования металла, но не позволяет увеличить ее до уровня дуговой плавки.

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Иностран. лит-ра, 1948. — 583 с.
2. Кинетические особенности взаимодействия азота с высоко-реакционными металлами / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. В. Лакомский, В. Ю. Орловский // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — № 1–2. — С. 75–81.
3. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 256 с.
4. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
5. Новохатский И. А. Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
6. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967. — 491 с.

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

Поступила 02.07.2012

INFOLine, ИА (по материалам компании)
www.advis.ru

Компания «Спецстроймонтаж-Украина»

полностью завершила возведение комплекса газоочистки завода «Днепросталь» (г. Днепропетровск).

В рамках контракта специалисты компании выполнили монтаж технологического оборудования общим весом 2750 т. В частности, специалисты «Спецстроймонтаж-Украина» осуществили монтаж газоочистки, теплообменников, станции грануляции пыли, охлаждаемых и неохлаждаемых газоходов, дымовой трубы, вентиляторов и объекта укрытия электродуговой печи. Все работы на объекте завершились в середине февраля 2012 г. Контроль над исполнением заказа осуществлял генеральный подрядчик строительства, итальянская компания DANIELI.

Установку уникального технологического оборудования комплекса газоочистки завода «Спецстроймонтаж-Украина» завершил в ноябре 2011 г. Прошедшей осенью оборудование и системы комплекса газоочистки предприятия прошли «холодные» испытания, т. е. индивидуальную проверку систем, работу оборудования в холостом режиме и продувку трубопроводов.

17 января 2012 г. начались «горячие» испытания технологического оборудования электросталеплавильного комплекса (ЭСПК) «Днепросталь», а также была успешно осуществлена первая плавка. Произведено 100 т заготовки.

После ввода в эксплуатацию завод «Днепросталь» станет крупнейшим в Восточной Европе электросталеплавильным комплексом. Планируемый объем производства в 2012 г. составит около 700 тыс. т стальной заготовки.

Завод «Днепросталь» построен по самым передовым для Украины технологиям. Здесь впервые в процессе производства стали будет применена электродуговая печь. Установленное на комплексе оборудование является уникальным для нашей страны.



УДК 669.187.58

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА РЕАКЦИИ СВС В НАНОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ.

2. Сравнительный анализ одно- и двухстадийной реакций

Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, А. И. Устинов

На основе кинетики реакционного роста фаз в тонких пленках при неизотермическом режиме предложена самосогласованная по температурному профилю модель двухстадийной реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в результате последовательного образования двух фаз в слоистой наноструктуре. Исследовано влияние промежуточной реакции на характеристики фронта СВС. Показано, что порядок образования фаз существенно влияет на параметры фронта реакции СВС.

On the basis of kinetics of a reaction growth of phases in thin films at non-isothermal condition, a model self-coordinated by temperature profile, of two-stage reaction of a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) as a result of successive formation of two phases in laminar nanostructure is offered. The effect of intermediate reaction on characteristics of SHS front was investigated. It is shown that the sequence of formation of phases influences greatly the parameters of SHS reaction front.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; реакционная диффузия; теплопроводность; фазообразование; мультислойные фольги

Многослойные фольги на основе интерметаллидообразующих элементов рассматривают в последнее время не только в качестве материала для создания на их основе промежуточных прослоек при сварке давлением [1], но и как источник тепла для локального разогрева зоны соединения в процессе пайки [2]. При исследовании факторов, оказывающих влияние на реакционную способность многослойных структур, показано, что характеристики протекания реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) зависят от химического состава, толщины и периода мультислоя. Существенное влияние на СВС могут оказывать также условия получения фольг, определяющие степень дефектности многослойной структуры (особенно концентрацию дефектов вакансионного типа и толщину прослоек на границах между слоями элементов) и параметры инициации реакции (температура предварительного подогрева фольги) [2, 3].

Кроме температурного профиля и скорости распространения, заранее неизвестной может быть фазовая структура фронта реакции [4, 5]. Например, если толщины слоев никеля и алюминия подобраны соответственно стехиометрии δ -фазы AlNi, то конечный продукт реакции может быть получен нес-

колькими способами. Во-первых, с самого начала может расти и саморазогреваться именно эта фаза, вплоть до полного одновременного истощения исходных чистых компонентов. Такой режим одностадийной реакции детально описан нами в работе [6]. Во-вторых, сначала может расти только одна низкотемпературная β -фаза Al_3Ni вплоть до полного израсходования алюминия, после чего низкотемпературная фаза станет «кормом» для следующей фазы AlNi, образующейся из Al_3Ni и оставшегося никеля вплоть до полного расходования обеих. В-третьих, возникновению β -фазы может предшествовать кратковременное образование фазы Al_9Ni_2 [5]. Такой «рост по очереди» («sequential growth» или «one by one growth») давно известен для изотермических реакций в тонких пленках, в частности, при образовании силицидов в приборах микроэлектроники [7, 8]. В случае СВС это означает существование двух или более областей в движущемся фронте. Режим образования двух областей мы называем двухстадийным.

Помимо указанных режимов, возможно много других. Например, одновременный рост обеих фаз с самого начала или рост сначала фазы Al_3Ni_2 либо AlNi₃ и т. д. Очевидно, что в каждом из возможных сценариев реализуются различные термодинамические стимулы, а соответственно, достигается различный разогрев на разных этапах (и формируются различные температурные профили), скорость



фазообразования и, в конечном итоге, скорость распространения фронта реакции СВС. Поэтому способом управления реакцией (для получения одно-, двух- или многостадийной реакции СВС) может быть не только подбор соотношения толщин компонент при напылении, но и изменение конкурентоспособности фаз путем варьирования температуры инициации, дисперсности, степени неравновесности фольги, а также использование сегрегирующих добавок, изменяющих скорость нуклеации фаз.

Целью предложенной работы является теоретическое описание именно двухстадийной реакции высокотемпературного синтеза, а также оценка различия характеристик фронта СВС при протекании реакции одно- и двухстадийно. При построении модели мы используем феноменологический подход, детально описанный в работе [4] для одностадийного стационарного распространения плоского фронта горения в мультислойной бинарной структуре типа Al/Ni.

При изотермических реакциях в системе Al/Ni чаще встречается последовательность образования равновесных фаз с увеличением содержания Ni ($Al + Ni \rightarrow Al_3Ni + Ni \rightarrow Al_3Ni_2 + Ni \rightarrow AlNi + Ni \rightarrow AlNi_3$) как для взаимной диффузии в объемных образцах [9, 10], так и при взаимодействии в тонких пленках [11, 12].

На рис. 1 схематически изображены термодинамические стимулы образования каждой промежуточной фазы, которые образуются из смеси чистых компонентов для случая, когда состав каждой фазы стехиометричен. Следовало бы привести кривые зависимостей от концентрации потенциалов Гиббса для каждой из фаз, однако эти кривые достаточно узки (за исключением фазы NiAl), так что при определении стимулов превращений достаточно информации о минимумах для каждой из фаз.

Из рис. 1 следует, что при указанной последовательности все реакции проходят с выделением тепла. Но низкотемпературное плавление алюминия или более интенсивный внешний теплоотвод могут резко изменить точку на фазовой диаграмме, соответствующую состоянию системы, и, соответственно, последовательность образования фаз. Кроме того, до сих пор не разрешена окончательно проблема первой фазы в мультислойных пленках [13]. Считают, что возникновение на начальном этапе низкотемпературной промежуточной фазы (например, Al_3Ni в системе Al/Ni), с одной стороны, может замедлить реакцию (тепловыделение на атом низкое, по сравнению с другими возможными фазами [14]), а с другой, наоборот, ускорить ее (скорость роста низкотемпературной фазы значительно выше [15, 16]). Полной теоретической имитации фазаобразования в неизотермических условиях можно достичь, лишь заложив в модель возможность динамичного перерасчета термодинамических и диффузионных параметров в каждый момент вре-

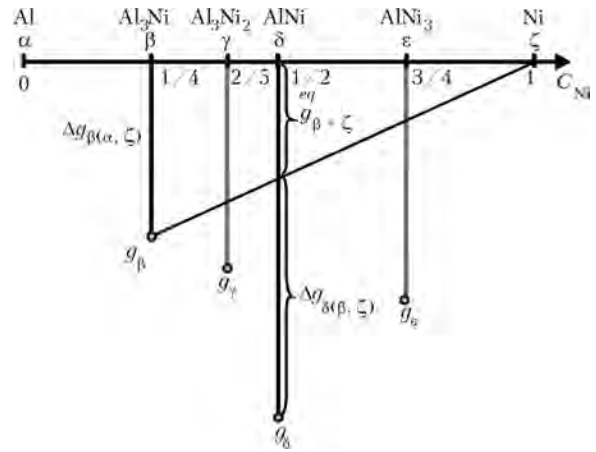


Рис. 1. Термодинамические стимулы образования фаз для системы Ni/Al, рассчитанные из работы [14]; термодинамические стимулы $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}$ и $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}$ при последовательном образовании промежуточных фаз β и δ

мени в каждой точке системы с учетом образования всех возможных фаз. Подобный подход использован для описания эволюции температурного и концентрационного профилей фронта СВС в мезоскопическом масштабе [17].

Таким образом, очевидно, что с учетом общности задачи ее решение необходимо строить для конкретной бинарной системы. Это позволит рассчитать термодинамические стимулы реакций и оценить последовательность возникновения фаз.

Для определения теплового выхода реакции СВС воспользуемся термодинамическими стимулами, которые можно рассчитать с помощью стандартных термодинамических соотношений [8] из термодинамики химических реакций, пользуясь правилом рычага, которое является прямым следствием сохранения вещества. Если c_i — это концентрация смеси, образованной из фазы j с концентрацией c_j и фазы k с концентрацией c_k , то при образовании смеси отношение $(c_k - c_i) / (c_k - c_j)$ — доля фазы j , а $(c_i - c_j) / (c_k - c_j)$ — доля фазы k .

Термодинамический стимул образования фазы $\Delta g_{i(j,k)}$ (свободная энергия Гиббса, высвобождающаяся в пересчете на атом при образовании фазы i из фаз j и k) вычисляется как разность между потенциалом Гиббса (на атом) i -той фазы g_i и потенциалом g_{j+k}^{eq} смеси соседних фаз j и k в соответствующей составу фазы пропорции

$$\Delta g_{i(j,k)} = g_i - \frac{c_k - c_i}{c_k - c_j} g_j - \frac{c_i - c_j}{c_k - c_j} g_k \quad (1)$$

Используя рассчитанные в работе [14] тепловые эффекты металлохимических реакций образования и распада фаз, можно найти термодинамические стимулы образования необходимых фаз системы Al/Ni (рис. 1). Далее для определенности будем рассматривать наиболее вероятное последовательное образование фаз Al_3Ni (β -фаза, $c_{\beta}^{Ni} = 0,25$) и $AlNi$ (δ -фаза, $c_{\delta}^{Ni} = 0,5$) в системе Al/Ni при начальном эквимолярном соотношении концентраций. Для

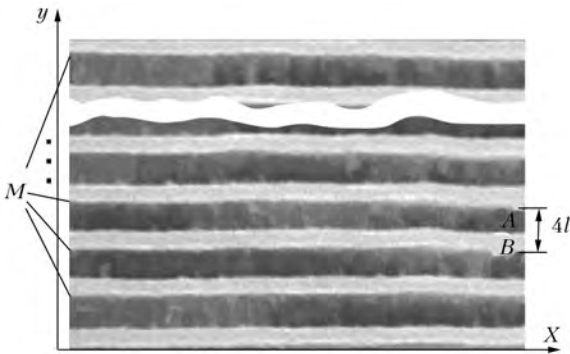


Рис. 2. Геометрия образца мультислойной бинарной пленки с периодом мультислоя $4l$. Фронт горения распространяется вдоль оси x . Толщина пленки M (ось y), ширина пленки W (ось z перпендикулярна плоскости рисунка)

одностадийных реакций образования β и δ фаз из чистых компонентов термодинамические стимулы равны $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$, $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} = -9,765 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом. При последовательном образовании β -фазы из фаз α и ζ , а δ -фазы из β и ζ стимул первой фазы будет равен g_β (рис. 1), а стимул второй фазы, образующейся из левой фазы β в реакции с остающимся компонентом В, будет определен из равенства, следующего из формулы (1):

$$g_\delta = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} + \frac{g_\beta(c_\zeta - c_\delta) + g_\zeta(c_\delta - c_\beta)}{c_\zeta - c_\beta} \Rightarrow -9,765 \cdot 10^{-20} = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} - 3,162 \cdot 10^{-20}.$$

Таким образом, $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом, $\Delta g_{\beta(\beta,\zeta)} = -6,603 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом.

Как и в работе [4], рассмотрим нанослойную двухкомпонентную фольгу в виде чередующихся пар слоев M компонентов А и В (рис. 2) шириной W и периодом мультислоя $4l$, где l соответствует половине толщины слоя одного компонента (толщины слоев А и В равны).

Коротко перечислим основные положения, использованные ранее в модели одностадийной реакции [4]:

фронт распространения реакции стационарный и плоский;

диффузионные потоки во фронте учитываются перпендикулярно к направлению его распространения (ширина фронта горения намного больше периода мультислоя); все фазы имеют узкие интервалы гомогенности с близкими значениями концентраций c_{left} , c_{right} ($\Delta c \equiv c_{right} - c_{left} \ll 1$) на границах x_{left} , x_{right} . В этом случае применимо приближение постоянства потока (приближение квазистационарности) [18], т. е. плотности потоков J_{left} , J_{right} на левой и правой границах практически равны между собой и равны плотности потока внутри фазы. Этот поток определяется интегрально, т. е. через среднее значение D концентрационной зависимости коэффициента диффузии $D(c)$:

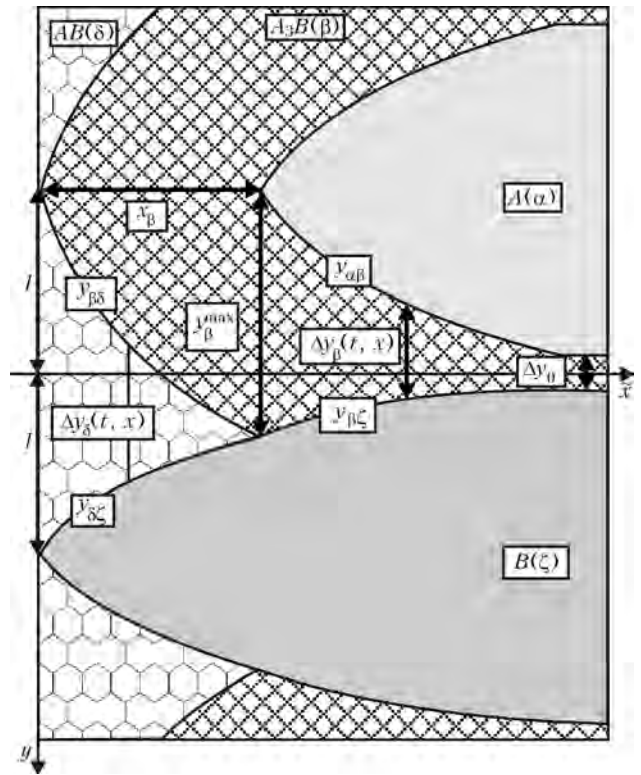


Рис. 3. Геометрия модели двухстадийного роста: сначала растет β -фаза, начиная с исходной толщины Δy_0 (образованной до начала прохождения реакции) до максимальной толщины y_β^{max} , а затем вторая промежуточная фаза δ — до максимальной толщины $2l$

$$J_{left} \sim J_{right} \sim J = -\frac{\frac{1}{\Omega} \int_{c_{left}}^{c_{right}} D(c) dc}{x_{right} - x_{left}} = \frac{\frac{1}{\Omega} \bar{D} \Delta c}{x_{right} - x_{left}}, \quad (2)$$

где Ω — атомный объем;

тепло выделяется не во всем объеме, а только на движущихся межфазных границах;

отсутствует теплоотвод через внешние поверхности мультислоя;

на каждой межфазной границе существует слой с ненулевой толщиной Δy_0 , в котором реакция прошла до начала СВС горения.

Введем дополнительное условие, что фазы образуются по очереди. Такой сценарий действительно реализуется в тонких пленках [7] и связан с тем, что длительность диффузионного истощения тонких пленок обычно меньше инкубационного периода фаз. При этом каждая следующая фаза начинает расти только тогда, когда подавлявшая ее предыдущая фаза использует весь материал, необходимый для своего роста. При СВС быстрый рост температуры приводит к уменьшению как длительности диффузионного истощения, так и инкубационного периода. Если инкубационный период уменьшается быстрее (т. е. энергия активации зародышеобразования выше, чем энергия активации диффузии), то такая фаза может появиться до истощения. В этом случае придется перейти к сценарию одновременного роста [7, 19].



При эквивалентном соотношении концентраций сначала растет первая промежуточная фаза β от исходной толщины Δy_0 , образованной до начала прохождения реакции, до максимальной y_{β}^{\max} ($4l/3$ для $c_{\beta}^{\text{Ni}} = 0,25$), а затем вторая промежуточная фаза δ до максимальной толщины, когда зарастает вся прослойка ($4l$ для $c_{\delta}^{\text{Ni}} = 0,5$) (рис. 3).

Для определения температурного профиля необходимо решить уравнение теплопроводности с учетом тепловыделения $q(t, x)$ в результате неизотермических фазовых превращений, пересчитанного (с учетом теплоемкости) в скорость повышения температуры за счет этого тепловыделения (дополнительно к изменению температуры в результате дивергенции потока тепла):

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & x < vt \\ q(t, x), & x > vt \end{cases}$$

В квазистационарном приближении изменение температуры во времени определяется скоростью движения фронта реакции v в пространстве $\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x}$ (знак «минус» — проявление возрастания температурного профиля справа налево при движении фронта реакции слева направо). Тогда уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$-v \frac{\partial T}{\partial x} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & \text{за фронтом} \\ q(t, x), & \text{во фронте} \end{cases}$$

Таким образом, для решения полученного уравнения теплопроводности необходимо знать скорость фронта v и тепловыделение $q(t, x)$ на каждом малом интервале фронта dx . Поскольку во фронте последовательно растут две фазы, то область фронта будет состоять из двух частей с различными термодинамическими стимулами, коэффициентами диффузии, теплопроводности и т. д.

Запишем уравнение баланса вещества для движущихся межфазных границ (рис. 3) $y_{\alpha\beta}$ (компонент А/промежуточная фаза β), $y_{\beta\zeta}$ (промежуточная фаза β /компонент В), $y_{\beta\delta}$ (β -фаза/конечная фаза δ), $y_{\delta\zeta}$ (конечная фаза δ /компонент В), используя приближение квазистационарности (2). При этом каждое уравнение баланса на движущейся межфазной границе имеет простую структуру — произведение скачка концентраций по обе стороны границы на скорость движения границы равно скачку диффузионных потоков по обе стороны границы. Растворимостью никеля в алюминии и алюминия в никеле и соответствующими потоками растворения (в сравнении с потоками через растущие фазовые прослойки) будем пренебрегать. Кроме того, когда растущая фаза исчерпывает один из компонентов и сама становится крайней (пищей для следующей растущей фазы), концентрация внутри нее быстро выравнивается, и поток через нее становится практически нулевым. Поэтому разность потоков во всех

уравнениях баланса сводится к одному потоку через прослойку растущей фазы:

$$(c_{\beta} - 0) \frac{dy_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}}; \quad (1 - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}},$$

$$(c_{\delta} - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\delta}}{dt} = - \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}}; \quad (1 - c_{\delta}) \frac{dy_{\delta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}},$$

где Δc_{β} — концентрационный интервал гомогенности β -фазы; Δc_{δ} — концентрационный интервал гомогенности δ -фазы.

После несложных математических преобразований два верхних уравнения дают скорость утолщения β -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\beta}(t, x)}{dt} = \frac{1}{c_{\beta}(1 - c_{\beta})} \frac{D_{\beta}^W}{\Delta y_{\beta}(t, x)}, \quad (3, a)$$

а два нижних уравнения дают скорость утолщения δ -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\delta}(t, x)}{dt} = \frac{1 - c_{\beta}}{(c_{\delta} - c_{\beta})(1 - c_{\delta})} \frac{D_{\delta}^W}{\Delta y_{\delta}(t, x)}, \quad (3, б)$$

где

$$\Delta y_{\beta}(t, x) = y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta},$$

$$\Delta y_{\delta}(t, x) = y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}.$$

При решении уравнений (3) исходили из того, что для фазовых превращений первого рода рост любой фазы начинается не с нуля, а с некоторого минимального критического размера (в условиях твердофазных реакций критический размер определяется в нанометрах), поэтому для исключения деления на нуль в формулах (3) начальному значению толщины прослойки новой фазы присваивалось значение 1 нм.

Диффузионная проницаемость δ -фазы $D_{\delta}^W = D_{\delta} \Delta c_{\delta}$ определяется произведением среднего коэффициента взаимной диффузии в фазе и ширины интервала гомогенности фазы. Формально это может привести к противоречию, если промежуточная фаза имеет очень резкую зависимость потенциала Гиббса от концентрации. В этом случае ее вторая производная в точке стехиометрии стремится к бесконечности, а значит, стремится к бесконечности и коэффициент взаимной диффузии, который, согласно Даркену, содержит термодинамический множитель, пропорциональный этой второй производной. Для такой фазы область гомогенности превращается в нуль (стягивается в точку стехиометрии). В итоге произведение бесконечности на нуль приводит к неопределенности. Если произведение $D_{\delta} \Delta c_{\delta}$ представить интегралом по области гомогенности от коэффициента взаимной диффузии, то ис-



пользуя теорему о среднем, можно выразить интеграл от второй производной через разность первых производных, которая по правилу общих касательных оказывается пропорциональной стимулу образования фазы. Можно представить диффузионную проницаемость как произведение комбинации парциальных коэффициентов диффузии D_{δ}^* и термодинамического стимула преобразования $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T)$, деленного на $k_B T$ [20]. Учитывая, что диффузия меченых атомов подчиняется закону Аррениуса, энергия активации которой определяется самыми подвижными атомами, получаем следующую температурную зависимость диффузионной проницаемости фазы:

$$D_{\delta}^W(T(t,x)) = D_{0\delta}^* \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T(t,x)}\right) \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(t,x))}{k_B T(t,x)}, \quad (4)$$

где $D_{0\delta}^*$, Q_{δ} — соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации; k_B — постоянная Больцмана.

После перехода к переменной $\tilde{x} = x - vt$ фронт разбивается на области:

$$\begin{aligned} \tilde{x} < 0 & \text{ за фронтом,} \\ \tilde{x} = 0 & \text{ при } \Delta y_{\delta}(t,0) = 2l, \\ 0 < \tilde{x} < x_{\beta} & \text{ — рост фазы } \delta, \\ \tilde{x} = x_{\beta} & \text{ при } \Delta y_{\beta}(t,x_{\beta}) = y_{\beta}^{\max}, \\ x_{\beta} < \tilde{x} & \text{ — рост фазы } \beta, \end{aligned} \quad (5)$$

где x_{β} соответствует точке профиля, когда исчерпывается чистый компонент А (исчезновение фазы α и прекращение роста фазы β).

Уравнения (3) с учетом образовавшейся еще до прохождения фронта СВС прослойки Δy_0 и коэффициентом диффузии при исходной (до реакции) температуре D_0^W будут иметь следующие решения:

$$\Delta y_{\beta}^3(\tilde{x}) = y_0^2 + \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})} \frac{1}{v} \int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (6, a)$$

$$\Delta y_{\delta}^3(\tilde{x}) = \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})(1-c_{\delta})} \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}, \quad (6, б)$$

(что можно проверить прямой подстановкой в уравнения (3) с учетом замены интервала времени на отношение пространственного интервала к скорости волны).

Уравнение для роста каждой из фаз содержит скорость фронта горения. Соответственно эту скорость можно определить двумя уравнениями:

$$v = \frac{1}{(y_{\beta}^{\max})^2 - y_0^2} \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})} \int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad (7, a)$$

$$v = \frac{1}{4l^2} \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})} \int_0^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi. \quad (7, б)$$

Поскольку рассматривается стационарный процесс, хоть и двухстадийный, но с единой скоростью распространения реакции (просто фронт состоит из двух частей), то уравнения (7, а) и (7, б) должны быть совместны. Приравнивая правые части (7, а) и (7, б), с помощью итерационной процедуры можно найти x_{β} .

Далее, используя одно из выражений (7) для скорости, найдем профиль ширины фаз как функции от времени и координаты:

$$\Delta y_{\beta}(\tilde{x}) = \left(\frac{\Delta y_0^2 + ((y_{\beta}^{\max})^2 - \Delta y_0^2) \frac{\tilde{x}}{x_{\beta}}}{\int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (8, a)$$

$$\Delta y_{\delta}(\tilde{x}) = \left(4l^2 - \frac{\tilde{x}}{x_{\beta}} \frac{\int_{x_{\beta}}^{x_{\beta}} D_{\beta}^W(T(\xi)) d\xi}{\int_0^{x_{\beta}} D_{\beta}^W(T(\xi)) d\xi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (8, б)$$

Для решения уравнения теплопроводности определим тепловыделение в результате экзотермических реакций образования фаз для каждой из областей фронта. Для этого рассмотрим тонкое сечение dx , перпендикулярное к направлению распространения фронта. За время dt пройдет образование фазы в прослойке $d\Delta y(x)$, содержащей $d\Delta y(x)dxW/\Omega$ атомов. Выделившееся тепло $-\Delta g d\Delta y(x)dxW/\Omega/dt$ пойдет на нагрев прослойки по всей толщине $2l$. Таким образом, скорость изменения температуры в сечении dx составит для β -фазы

$$q_{\beta(\alpha,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} d\Delta y_{\beta}(x)}{2lc_p\rho\Omega dt}, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (9, a)$$

для δ -фазы

$$q_{\delta(\beta,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} d\Delta y_{\delta}(x)}{2lc_p\rho\Omega dt}, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (9, б)$$

Отметим, что удельная теплоемкость c_p , плотность ρ и атомный объем W в выражениях (9, а) и (9, б) должны быть различны для разных фаз, но для уменьшения количества расчетных параметров воспользуемся приближением Дюлонга-Пти: $c_p\rho\Omega = 3k_B$.

Уравнение теплопроводности для отдельных областей, определяемых выражением (5), решалось стандартными численными методами с учетом условия непрерывного сшивания в точке x_{β} , а также обрезанием бесконечности в верхнем пределе интегралов с запасом не менее 25 % ширины фронта, определенной при выходе температуры на значение

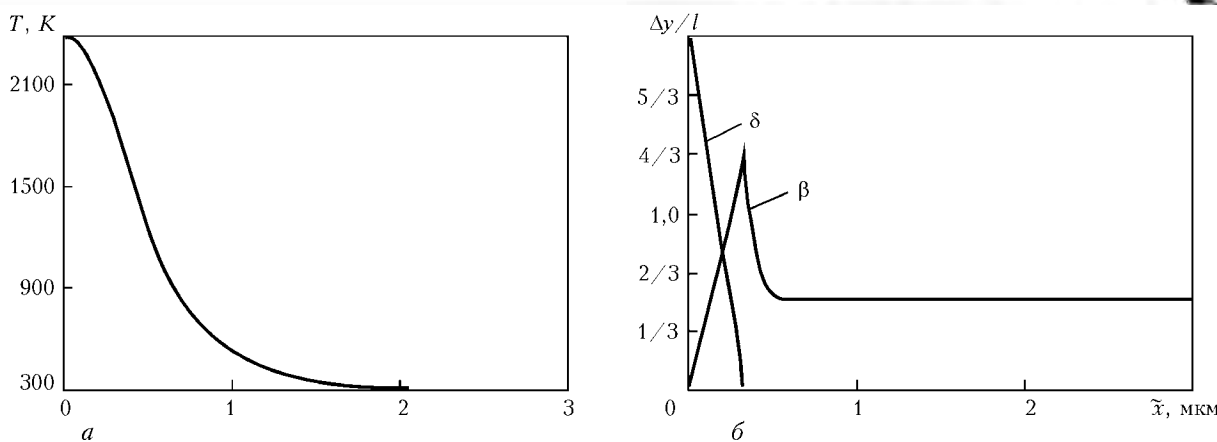


Рис. 4. Профиль температурного фронта $T(a)$ и соответствующего ему профиля толщины реакционной зоны Δy (фазовый профиль) при последовательном росте β и δ фаз (б); $\Delta y_0 = 1,6 \text{ нм}$, $l = 3,125 \text{ нм}$

$T_0 + 1\text{K}$ (T_0 — исходная температура фольги). В результате имеем профиль температуры во фронте реакции при последовательном росте двух промежуточных фаз:

$$T(\tilde{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & \tilde{x} \leq 0 \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\tilde{x}} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & 0 < \tilde{x} < x_\beta \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\tilde{x}} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\beta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{\infty} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & x_\beta < \tilde{x} \end{cases} \quad (10)$$

Для оценки целесообразности учета последовательного роста фаз в процессе СВС сравним характеристики фронта горения (скорость распространения и максимальную температуру во фронте) при образовании одной и двух последовательных фаз. Для этого используем термодинамические стимулы для системы Ni/Al (рис. 1): при непосредственном образовании одной промежуточной фазы δ из фаз α и ζ — $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} = -9,765 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом; при последовательном формировании сначала β -фазы ($c_\beta^{\text{Ni}} = 0,25$) из фазы α и ζ , а затем δ -фазы ($c_\delta^{\text{Ni}} = 0,5$) из β и оставшейся ζ -фазы — $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$ и $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} = -6,603 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом. Диффузионные параметры следующие: $D_{0\beta}^* = D_{0\delta}^* = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q_\delta = 2,7 \cdot 10^{-19}$ и $Q_\beta = 2,025 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Для анализа результатов используем введенный в работе [6] «коэффициент эффективности прослойки» $f = (2l - \Delta y_0) / (2l)$, определяющий долю

прослойки, которая не прореагировала в процессе изготовления мультислойной фольги и в которой возможно фазообразование в процессе СВС. Параметр f показывает эффективность протекания реакции СВС — при $f \cong 1$ температура фронта достигает максимального значения $T_f = T_{\text{max}}$. Теоретически введенный параметр может принимать значения от нуля (фазообразование прошло по всей толщине прослойки) до единицы (многослойная пленка состоит из чистых компонентов без промежуточных фаз). В компьютерных расчетах его значение находится в интервале $0,5 \leq f < 1$.

Как и в работе [6], величина l (четверть периода мультислоя) варьировалась от Δy_0 (при этом $f = 0,5$, т. е. до начала СВС уже прореагировала половина прослойки) до 200 нм (максимальные значения при напылении), а толщина прослойки Δy_0 , которая прореагировала до прохождения фронта горения, изменялась от 0,1 нм ($f \cong 1$, меньше межплоскостного расстояния, т. е. паразитный слой отсутствует) до 100 нм ($f = 0,5$, половина максимальной толщины прослойки при напылении). Толщина Δy_0 принимала значения 0,1; 0,4; 1,6; 6,4; 25,6 нм.

В ходе итерационной процедуры отмечено качественное изменение температурного профиля $T(\tilde{x})$ и профиля растущих фаз $\Delta y(\tilde{x})$ — в точке сшивания фаз x_β заметный при первых итерациях перегиб постепенно сглаживался в результате перераспределения тепла между низко- и высокотемпературными фазами. После выхода скорости на асимптотическое значение и достижения необходимой точности ($1 \cdot 10^{-5}$ м/с) итерационная схема останавливалась. При этом контролировался температурный профиль — шаг интегрирования в выражении (10) подбирался таким образом, чтобы конечный температурный фронт реакции максимально использовал все точки сетки интегрирования, но успевал на правой границе выйти на T_0 с заданной точностью.

На рис. 4 изображены характерные профили температуры и ширины образуемых фаз. Причем, чем эффективнее фольга, тем меньше расхождение ширины обоих профилей, чем эффективнее разогрев, тем быстрее начинает расти фаза и меньшее количество теплоты успевает опередить фазовый фронт. В пользу этого объяснения приведем тот

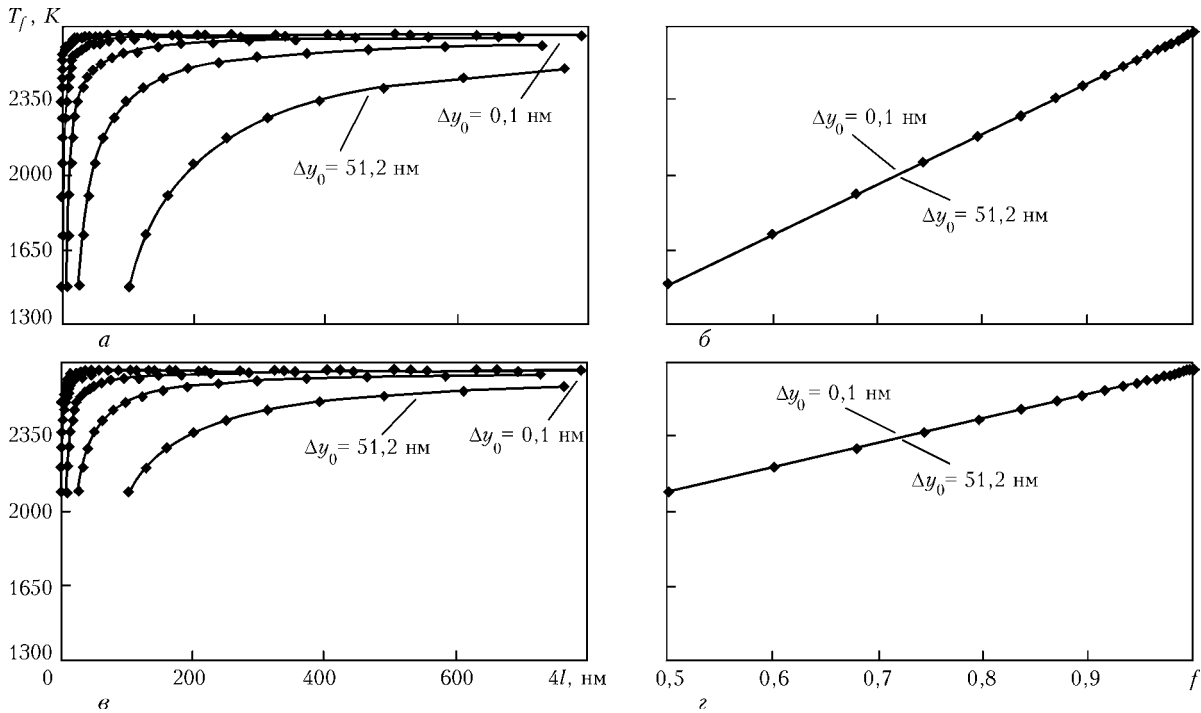


Рис. 5. Зависимости максимальной температуры во фронте T_f от периода мультислоя $4l$ (а, в) и коэффициента эффективности прослойки f (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы Δy_0 в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций

факт, что для низкотемпературной одностадийной реакции (для начала реакции необходимо незначительное поднятие температуры) отличие ширины температурного и фазового профилей (рис. 4) составляет менее 10 %, тогда как для высокотемпературной фазы до 25 % (при $f \rightarrow 1$). Отметим, что в нашем случае ширина фазового профиля не может превышать ширину температурного профиля, поскольку образование обеих фаз является экзотермическим.

После выполнения итерационной процедуры в указанных диапазонах значений начальной прослойки Δy_0 и периода мультислоя $4l$ получены зависимости максимальной температуры во фронте T_f по формуле (10) при $\tilde{x} = 0$ (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при стремлении коэффициента эффективности к единице температура выходит на одно и то же асимптотическое значение T_{\max} , определяемое термодинамическим стимулом (напомним, что термодинамические стимулы для двухстадийной реакции подобраны таким образом, чтобы получить тот же тепловой выход, что и в одностадийной реакции с образованием δ -фазы). Но чем ниже эффективность фольги, тем существеннее отличие максимальной температуры от температуры при одностадийной реакции во фронте реакции. Физическая причина этого очевидна — если исходная прослойка до поджога является фазой β , то у нее есть еще запас реактивности (и тепловыделения) при превращении в фазу δ . У прослойки δ -фазы такого запаса реактивности нет. Поэтому при нулевой исходной прослойке двухстадийная реакция дает ту же финальную температуру, что и одностадийная, а в остальных случаях двухстадийная реакция с исходной прослойкой фазы β дает более высокую финальную температуру, чем од-

ностадийная реакция с такой же исходной прослойкой фазы δ .

Коэффициенты линейной аппроксимации температуры фронта от коэффициента эффективности $T_f(f)$ (рис. 6) показывают, что характеристики двухстадийной реакции определяются характеристиками одностадийных реакций. Выполним простые теоретические оценки. Температура фронта одностадийной реакции с образованием β -фазы толщиной $4l/3$ следующая:

$$T_f^\beta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} \left(f - \frac{1}{3} \right); \quad (11)$$

Температура фронта одностадийной реакции с образованием δ -фазы толщиной $2l$ —

$$T_f^\delta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} f. \quad (12)$$

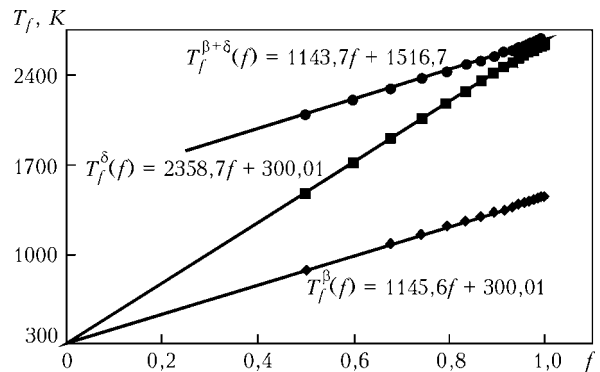


Рис. 6. Линейная аппроксимация температурных зависимостей одностадийного образования β -фазы $T_f^\beta(f)$ (◆), δ -фазы $T_f^\delta(f)$ (■) и последовательного образования β и δ фаз $T_f^{\beta+\delta}(f)$ (●)

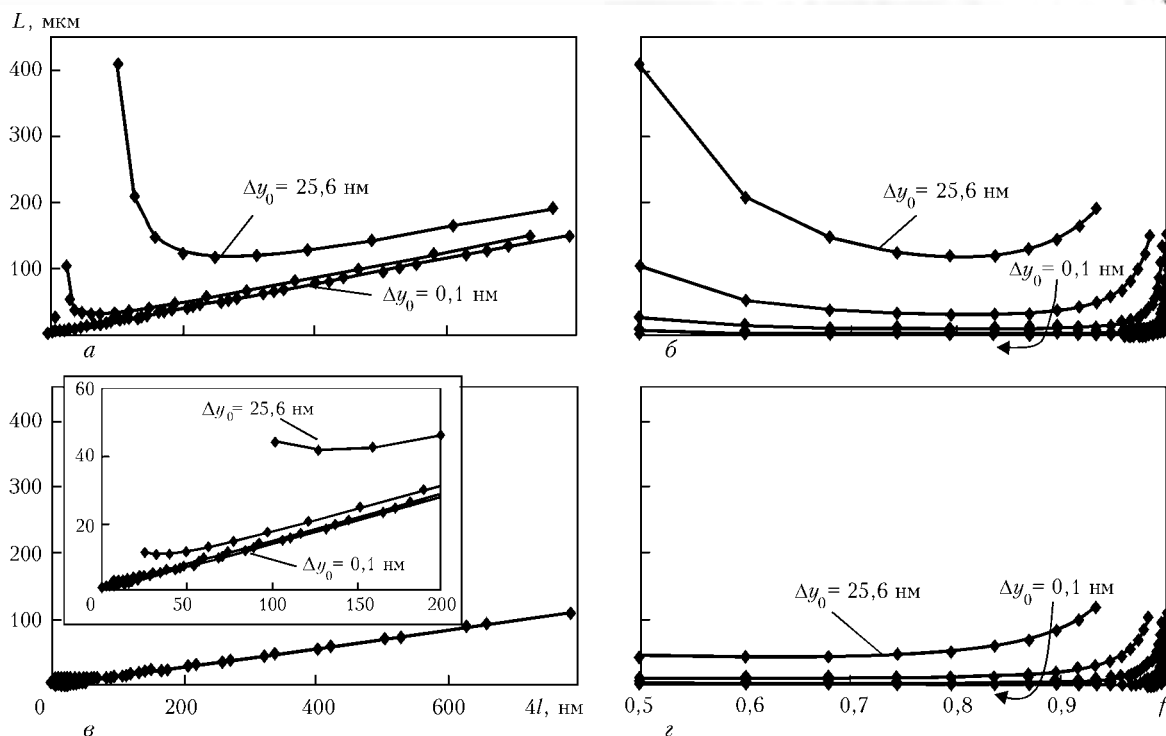


Рис. 7. Зависимости ширины фронта L от периода мультислоя $4l$ ($a, в$) и коэффициента эффективности прослойки f ($б, г$) при различных значениях ширины начальной фазы Δy_0 в результате одно- ($a, б$) и двухстадийной ($в, г$) реакций

Температуру фронта двухстадийной реакции можно рассматривать как поэтапное повышение температуры до T_f^β при росте β -фазы согласно выражению (10), а затем от новой «начальной» температуры T_f^β с учетом стимула образования δ -фазы из фазы β и чистого компонента В, которые находятся в стехиометрическом соотношении ($f = 1$):

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = T_f^\beta + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \quad (13)$$

$$= T_0 + \left(\frac{1}{3} \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \right) + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} f;$$

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = 1513 + 1146 f.$$

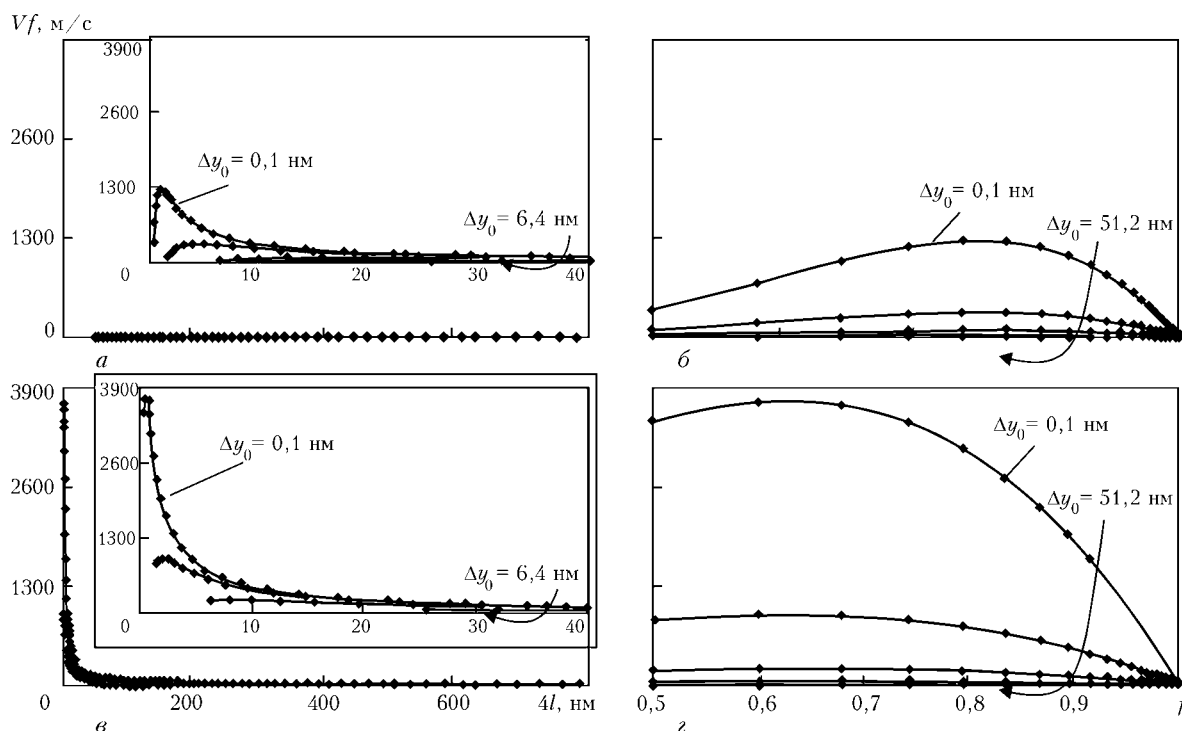


Рис. 8. Зависимости скорости фронта v от периода мультислоя $4l$ ($a, в$) и коэффициента эффективности прослойки ($б, г$) при различных значениях ширины начальной фазы в результате одно- ($a, б$) и двухстадийной ($в, г$) реакций



Таким образом, зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности определяется первой стадией с градиентом, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы. Рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы с поправкой на то, что первая фаза занимает лишь 2/3 периода мультислая. По этой причине и экстраполяцию $T_f^{\beta+\delta}(f)$ в случае двухстадийного фазообразования можно выполнять только при $f > 1/3$ (рис. 6), поскольку в модели используется предположение, что паразитная прослойка Δy_0 имеет состав β -фазы и соответственно не может превышать $4l/3$.

Вторым параметром, характеризующим протекание реакции, является ширина температурного фронта L . При условии обрезания правого хвоста профиля L , рассчитанного по формуле (10), были получены немонотонные зависимости ширины температурного фронта от периода мультислая (рис. 7).

На рис. 8 представлены зависимости скорости распространения фронта реакции. Независимо от количества стадий реакции горения для фольг с одинаковым коэффициентом эффективности f проявляется автомодельный характер зависимости скорости от толщины начальной прослойки Δy_0 : $v(f)\Delta y_0(f) = \text{const}$.

Немонотонный характер зависимостей для двухстадийного процесса сохраняется, но максимум при двухстадийном процессе достигается при меньшей эффективности фольги — $f = 0,63$, по сравнению с одностадийной реакцией ($f = 0,825$). Поэтому для корректного сравнения скорости в одно- и двухстадийном процессах был использован параметр $\varphi = l(v)/l(v_{\max})$, определяемый отношением периода мультислая, которому соответствует скорость v , к периоду мультислая, при котором достигается максимальная скорость v_{\max} . Отношение скоростей $v^\delta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$ одностадийного роста δ -фазы к двухстадийному росту $\beta+\delta$ при фиксированном φ и сохранении автомодельности при постоянном коэффициенте эффективности равно 0,339 для максимумов скоростей ($\varphi = 1$) и выходит на асимптотическое значение 0,352 при больших φ (больших f), а отношение $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}$ скоростей одностадийного роста β -фазы к двухстадийному $\beta+\delta$ при фиксированном φ равно 0,082 для максимумов скоростей ($\varphi = 1$) и выходит на асимптотическое значение 0,073 при больших φ (рис. 9).

Если сравнить скорость распространения фронта двухстадийной реакции со скоростью фронта одностадийной с такой же стехиометрией, то можно сделать вывод о том, что переход от одностадийной реакции к двухстадийной способствует почти втроекратному возрастанию скорости.

Чтобы проверить, насколько универсальным является полученное соотношение скоростей при одно- и двухстадийной реакциях СВС, мы выполнили расчеты еще для восьми наборов параметров, из-

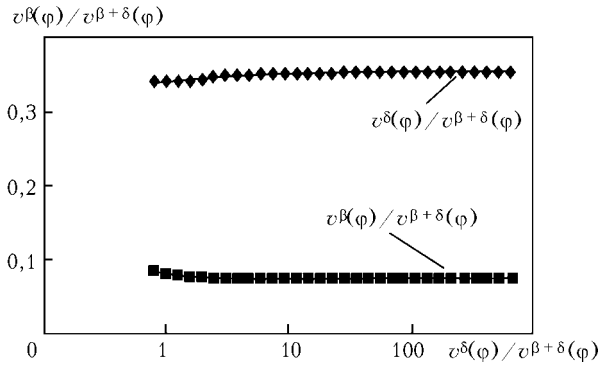


Рис. 9. Отношение скоростей одностадийных режимов (с полным использованием реагентов) к скорости двухстадийного режима СВС с последовательным образованием каждой из фаз (соотношение определено при одинаковом отношении $\varphi = l(v)/l(v_{\max})$ периода мультислая, которому соответствует скорость v , к периоду мультислая, при котором достигается максимальная скорость v_{\max}

меня для δ -фазы энергию активации диффузии Q_δ и термодинамический стимул образования $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}$ на $\pm 10\%$. При этом соотношение $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$ составляло 0,316...0,403 (низкие значения отмечены при большем Q_δ и меньшем $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}$).

Очевидно, что сложная температурная зависимость диффузионных параметров при неизотермическом процессе СВС не позволяет предложить простое аналитическое объяснение полученного соотношения. Однако в изотермических условиях при использованных параметрах модели действительно двухстадийная реакция проходит приблизительно в три раза быстрее, чем одностадийная:

$$\frac{\tau_\beta^{\beta+\delta} + \tau_\delta^{\beta+\delta}}{\tau_\delta} = \frac{2D_\delta^W}{3D_\beta^W} + \frac{1D_\delta^W}{3D_\delta^W} \approx \frac{1}{3}, \quad \frac{D_\delta^W}{D_\beta^W} \ll 1. \quad (14)$$

Вывод формулы (14) основан на общепринятых уравнениях диффузионно-контролируемого роста одной фазы и одновременного роста двух фаз в диффузионной зоне при условии постоянства температуры и коэффициентов диффузии [15, 8].

Мы попытались, как и для одностадийной реакции в работе [6], разработать полуаналитическую модель скорости двухстадийной реакции. Применяя те же приближения, что и в статье [6], мы получили следующую формулу для зависимости скорости фронта от термодинамических стимулов реакций, энергий активации диффузии в фазах, от периода мультислая и от толщины начальной фазовой прослойки, образованной до поджига СВС:

$$v = \sqrt{a^2 / \sqrt{F_1 + F_2}}, \quad (15)$$

$$F_1 = \exp\left(\frac{Q_\beta}{k_B T_\beta}\right) \frac{Q_\beta(T_\beta - T_0) c_\beta (1 - c_\beta) (16g l^2 - \Delta y_0^2)}{T_0 \cdot 2D_{0\beta}(-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)})},$$

$$F_2 = \exp\left(\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right) \frac{Q_\delta(T_f - T_\beta) (c_\delta - c_\beta)(1 - c_\delta) 4l^2}{T_\beta \cdot (1 - c_\beta) 2D_{0\delta}(-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)})}.$$

Для использования полученной формулы необходимо иметь оценку максимальной (финальной)



температуры T_f и промежуточной температуры T_β в точке переключения режимов x_β (когда чистое вещество А исчезает и первая фаза прекращает рост, уступая место второй). В простейшем приближении можно использовать формулы (11) и (13) соответственно для T_β и T_f .

Оценка выражения (13) для T_f идеально совпадает с результатами самосогласованной итерационной численной схемы, но оценка формулы (11) для T_β дает заниженные (в 2-3 раза) значения, что в свою очередь искажает значения скорости фронта. Причиной такого расхождения является, скорее всего, пренебрежение в соотношении (12) теплопередачей между полосами роста первой и второй фазы.

Выводы

1. Использован феноменологический подход для описания стационарного режима двухстадийного процесса СВС, контролируемого реакционной диффузией.

2. Анализ предложенных моделей подтверждает, что количество фаз и их последовательность влияют на режим протекания высокотемпературного синтеза в многослойных структурах.

3. В результате описания двухстадийного экзотермического фазообразования при выбранных в работе параметрах можно сделать следующие конкретные выводы: зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности $T_f(f)$ определяется первой стадией с наклоном, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы; рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы и поправкой на то, что первая фаза занимает лишь часть периода мультислая; переход от одностадийной реакции, которая соответствует высокотемпературной фазе двухстадийной процесса, к двухстадийной реакции ведет к почти троекратному возрастанию скорости.

4. По индукции можно описать последовательное образование нескольких фаз: появление каждой новой фазы будет приводить к новой переменной, которая установит положение во фронте новой фазы и дополнительной области в системе (5). При этом главной проблемой остается определение порядка возникновения фаз, который к тому же может отличаться от зафиксированного при изотермическом отжиге.

Работа поддержана Министерством образования и науки Украины, Государственным фондом фундаментальных исследований Украины, а также целевой комплексной программой фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

1. *Ustinov A. I., Falchenko Yu. V., Ishchenko A. Ya.* Diffusion welding of gamma-TiAl alloys through nano-layered foil of Ti/Al system // *Intermetallics*. — 2008. — Vol. 16. — P. 1043–1045.
2. *Rogachev A. S.* Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms // *Russian Chemical Reviews*. — 2008. — Vol. 77. — P. 21–37.
3. *Characterization of self-propagating formation reactions in Ni/Zr multilayered foils using reaction heats, velocities, and temperature-time profiles* // S. C. Barron, R. Knepper, N. Walker, T. P. Weihs // *J. of applied physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 013519.
4. *On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms* // J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan et al. // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — P. 1225–1231.
5. *Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils* // C. Trenkle Jonathan, J. Koerner Lucas, W. Tate Mark et al. // *Applied physics letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 081903.
6. *Запорожець Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И.* Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // *Современ. электротехнология*. — 2010. — Т. 1. — С. 40–46.
7. *Tu K. N., Mayer J. W.* Silicide Formation // *Thin Films — Inter-diffusion and Reactions* (Chapter 10). — New York: John Wiley&Sons, 1978. — P. 359.
8. *Diffusion-controlled Solid State Reactions in alloys, Thin-Films, and Nanosystems* // A. M. Gusak, S. V. Kornienko, Y. A. Lyashenko et al. — Berlin: WILEY-VCH, 2010. — 476 p.
9. *Janssen M. P., Riek G. D.* Reaction Diffusion and Kirkendall-Effect in the Nickel-Aluminum System // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1967. — Vol. 239. — P. 1372–1385.
10. *Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М.* Диффузия в упорядоченных сплавах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 214 с.
11. *Colgan E. G.* A review of thin-film aluminide formation // *Mater. Sci. Rep.* — 1990. — 5, № 1. — P. 1–44.
12. *Ma E., Nicolet M. A., Nathan M.* NiAl₃ formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 65. — P. 2703–2712.
13. *Michaelsen C., Barmak K., Weihs T. P.* Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1997. — 30, № 23. — P. 3167–3186.
14. *Ковалев О. Б., Геронов В. А.* Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — 40, № 2. — С. 52–60.
15. *Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 360 с.
16. *D'Heurle F. M.* Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides // *J. Mater. Res.* — 1988. — 3, № 1. — P. 167–195.
17. *Запорожець Т. В., Полосухіна С. А.* Комп'ютерна модель для мезоскопічного опису фазоутворення у багатшарових наноплівках // *Вісник Черкас. ун-ту*. — 2009. — Т. 171. — С. 28–39.
18. *Gusak A. M., Yarmolenko M. V.* A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples // *J. of Applied Physics*. — 1993. — 73, № 10. — P. 4881–4884.
19. *Nucleation and Growth in Nanosystems: Some New Concepts* // A. M. Gusak, A. O. Bogatyrev, A. O. Kovalchuk et al. // *Uspekhi Fiziki Metallov*. — 2004. — Vol. 5. — P. 433–502.
20. *Gusak A. M., Tu K. N.* Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles // *Acta Mat.* — 2009. — 57, № 11. — P. 3367–3373.

Черкас. нац. ун-т им. Б. Хмельницького

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

Поступила 21.06.2012



УДК 669.187.58

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

**В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко,
В. В. Якуша, В. В. Степаненко**

Приведен анализ современных способов получения кремния солнечного качества. Основной обзор посвящен очистке металлургического кремния до уровня необходимой чистоты. Показаны преимущества и недостатки разработанных технологий, которые можно реализовать при получении чистого кремния для производства фотоэлектрических преобразователей.

Analysis of modern methods for producing silicon of a solar quality was made. The main review is devoted to purification of metallurgical silicon to the level of a required quality. Shown are the advantages and drawbacks of the developed technologies, which can be realized for producing the pure silicon for manufacture of photoelectric transducers.

Ключевые слова: металлургический кремний; рафинирование; фотоэлектрические преобразователи

В связи с нестабильностью цен на природные энергоресурсы (уголь, нефть, газ) многие страны ищут пути создания альтернативных источников энергии. Причем такие мощные энергетические комплексы, как атомная отрасль и гидроэнергетика, также нуждаются в усовершенствовании, поскольку в некоторых случаях они уже не отвечают современным требованиям мировой и экологической безопасности. Поэтому наметилась тенденция к более широкому использованию солнечной и ветровой энергии.

По различным оценкам, прогнозируемая мощность солнечных фотопреобразователей будет постоянно возрастать и к 2020 г. может достигнуть примерно 200 ГВт, а вероятно, в дальнейшем также сохранит темпы роста.

Только в Украине в ближайшие годы планируется ввести в эксплуатацию «солнечные» электростанции мощностью около 1 ГВт, в некоторых других странах эти показатели намного выше.

Несмотря на то, что в последнее время возникли некоторые экономические проблемы с продвижением солнечной энергетики в связи с завышенными и слабо регулируемыми «зелеными тарифами», общую тенденцию развития альтернативной энергетики остановить не удастся. И в этом направлении основной задачей ученых является создание эффективных фотоэлектрических преобразователей

(ФЭП), которые смогли бы на равных конкурировать, а в дальнейшем и заменить основные виды энергии без ущерба для экономики стран.

Значительная доля ФЭП изготавливается на основе чистого кремния. Разработаны активные элементы с аморфной, поликристаллической (мультикристаллической), монокристаллической структурой, у каждого типа есть свои преимущества и недостатки. Преобразователи на основе аморфного кремния отличаются самым низким КПД (менее 10%), однако технология позволяет производить тонкопленочные элементы больших площадей и эффективно использовать сырье. Монокристаллические имеют КПД 14...18% (максимум 25%), однако вследствие технологической схемы очистки, выращивания и обработки монокристалла кремния они являются самыми дорогими. Поликристаллические преобразователи характеризуются КПД около 13...15% (максимум до 20%), но, в отличие от монокристаллических, дешевле.

Преимущество монокристаллического кремния перед поликристаллическим объясняется отсутствием в монокристалле границ зерен, которые являются центрами рекомбинаций. Поэтому при изготовлении поликристаллических слитков размер их зерна должен быть как можно большим. В таком слитке хоть и имеются большеугольные границы зерен, однако эффективность данных преобразователей намного выше, чем при мелкокристаллической структуре.

Преобразователи на основе аморфного кремния пока еще малоэффективны, к тому же их структура подвержена деградации, что приводит к нестабильному и малому сроку службы.

Однако для производства всех типов ФЭП необходим чистый кремний и по конкурентной цене. Как правило, производители чистого кремния и модулей имеют долгосрочные контракты, что способствует наращиванию мощностей и объемов производства и позволило снизить цены до менее 30 дол. за килограмм чистого кремния. На данный момент установочная цена ФЭП продолжает снижаться и находится на уровне 1 дол./Вт. К тому же, это связано с тем, что основная доля производимого кремния находится в одном регионе — Китае, что, с одной стороны, эффективно, но, с другой, делает его монополистом в этой области энергетики.

Украине, имеющей огромный потенциал в области производства кремния и электронной продукции, необходимо в кратчайшие сроки заняться совершенствованием технологии производства кремния, пригодного для «солнечной» энергетики.

Высокая стоимость ФЭП обусловлена затратами на получение кремния необходимой чистоты, т. е. удаление вредных примесей. В настоящее время существует несколько систем определения качества сырьевого кремния, получаемого из кварцита, в зависимости от химического состава и регламентируемых примесей (таблица).

Существует также условная градация кремния: MG-Si (metallurgical grade silicon) — металлургический кремний 98...99%-й чистоты, UMG-Si — очищенный металлургический кремний с чистотой примерно 99,95 %, SoG-Si (solar grade silicon) — кремний «солнечного» качества чистоты 99,9999... 99,999999 %) и EG-Si (electron grade silicon) — кремний «электронного» качества чистотой 9-11N.

Основную часть металлургического кремния получают карботермическим восстановлением, поэтому, кроме основных примесей, присутствует много нерегламентированного углерода.

Эффективной стадии получения SoG-Si практически не существует, его производят путем смешивания UMG-Si + EG-Si (скрап, обрезь, некондиционный кремний). Для производства EG-Si применяют водородные технологии с очисткой кремния в результате образования трихлорсилана или моносила (процесс Siemens). Сами водородные технологии и обработка силанов приводят к удорожанию кремния, к тому же могут быть очень опасными для окружающей среды в случае техногенных катастроф. Поэтому для полного цикла производства кремния требуется особая инфраструктура и замкнутый цикл. В мировой практике предприятия располагают в малонаселенных районах, когда города-спутники (население до 50 тыс. чел.) находятся в непосредственной близости, а крупные центры расположены на расстоянии свыше 100 км.

Для дальнейшего развития «солнечной» энергетики необходимо создание новых технологий получения относительно дешевого поликристаллического

Химический состав производимого кремния в соответствии со стандартами					
Марка кремния	Массовая доля элементов, %				
	Si*	Примесей, не более			
		Fe	Al	Ca	Сумма определяемых примесей
<i>Кремний технический (ГОСТ 2169-69)</i>					
Kp00	99,0*	0,4	0,3	0,4	1,0
Kp0	98,8*	0,5	0,4	0,4	1,2
Kp1	98,0*	0,7	0,7	0,6	2,0
Kp2	97,0*	1,0	1,2	0,8	3,0
Kp3	96,0*	1,5	1,5	1,5	4,0
<i>Стандарт GB/T2881-2008</i>					
1515	99,6	0,15	—	0,015	0,004**
2203	99,5	0,20	0,2	0,03	0,004**
2503	99,5	0,20	—	0,03	0,004**
3103	99,4	0,30	0,1	0,03	0,005**
3303	99,3	0,30	0,3	0,03	0,005**
441	99,0	0,40	0,4	0,1	—
553	98,5	0,50	0,5	0,3	—

* Не менее. ** Фосфор.

го кремния «солнечного» качества. Способы очистки металлургического кремния можно разделить на два направления — химическое и металлургическое [1]. Химический путь основан на существующем процессе Siemens, его различных усовершенствованиях и модификациях. Металлургический путь заключается в получении солнечного кремния непосредственно из металлургического кремния путем воздействия на расплав. С экономической точки зрения эффективным окажется тот, который имеет наименьшее количество стадий и обеспечивает адекватную себестоимость. Металлургический путь может позволить проводить очистку расплавленного кремния и одновременно получать форму слитка, приемлемую для производства ФЭП (сокращение объемов обрезки). Однако сейчас наиболее изучен и имеет приемлемое качество химический путь, но для него требуется проведение многостадийных операций, что приводит к повышенным капиталовложениям [2].

Прежде всего необходимо описать состав примесей, встречающихся в кремнии и оказывающих негативное влияние на качество ФЭП. На все элементы наложены жесткие требования по допустимым пределам концентрации (рис. 1) [3, 4]. Как видно из зависимостей, основными примесями, определяющими эффективность ФЭП, являются фосфор и бор, к тому же они являются и трудноудаляемыми.

Основным источником загрязнения при производстве металлургического кремния, кроме самого сырья, является графит (восстановитель, электро-

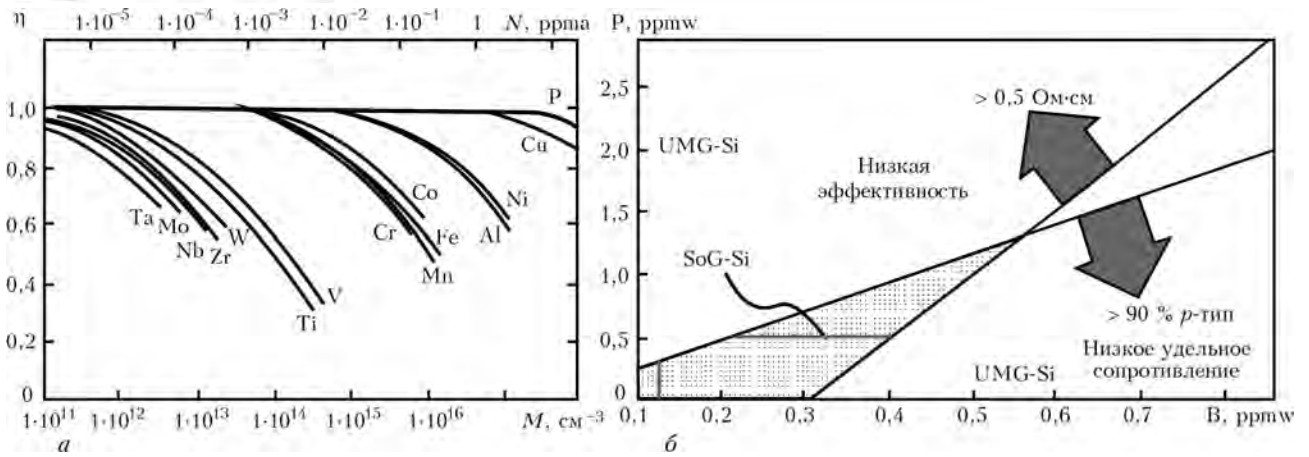


Рис. 1. Влияние концентрации примесей M в кремнии на относительную эффективность η ФЭП: a – металлические примеси; b – диапазон концентраций фосфора и бора

ды). Поэтому в металлургическом кремнии, кроме углерода, присутствует много алюминия, бора, фосфора, кальция, хрома, меди, железа, марганца, молибдена, никеля, титана, ванадия, церия, а также газов, растворенных и в виде соединений [5]. С учетом физических особенностей элементов (коэффициент распределения в расплаве, давление паров) большинство металлов и соединений можно удалить на ранних стадиях до и после карботермического восстановления. Для этого предлагается проводить дополнительную очистку кварцита, использование сажи в качестве восстановителей или после восстановления – доводку кремния в ковшах (вакуумирование), изложницах (направленная кристаллизация). Многие элементы с более высоким давлением паров эффективно удаляются при плавке кремния в вакууме (рис. 2) [6].

При вакуумировании и достаточном перегреве эффективно удаляются многие элементы и летучие соединения. Использование равновесного коэффициента распределения примесей в жидком кремнии также позволяет отделить большинство элементов.

Равновесный коэффициент K распределения примесей в кремнии

Элемент	K	Элемент	K	Элемент	K
Al	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Fe	$6 \cdot 10^{-6}$	P	0,35
Ag	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Ge	0,3	Pb	$5 \cdot 10^{-4}$
As	0,3	In	$4 \cdot 10^{-4}$	Pd	$5 \cdot 10^{-5}$
Au	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Li	$1 \cdot 10^{-2}$	S	$1 \cdot 10^{-5}$
B	0,8	Mg	$2 \cdot 10^{-3}$	Sb	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Bi	$7 \cdot 10^{-4}$	Mn	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Sn	$1,6 \cdot 10^{-2}$
C	0,07	Mo	$4,5 \cdot 10^{-8}$	Ta	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Ca	$3,9 \cdot 10^{-3}$	N	$7 \cdot 10^{-6}$	Ti	$5 \cdot 10^{-6}$
Cd	$1 \cdot 10^{-6}$	Na	$2 \cdot 10^{-3}$	V	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Co	$2 \cdot 10^{-5}$	Nb	$4,4 \cdot 10^{-7}$	W	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Cr	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Ni	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Zn	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	O	1,3	Zr	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Примечание. Во многих публикациях данные существенно различаются и зависят от температуры [7–11].

Практически все металлы можно удалить из кремния путем направленной кристаллизации и нескольких проходов фронта кристаллизации. При проведении процесса это выглядит, как отделение одной части слитка после зонной плавки. Только фосфор и бор имеют коэффициент K , близкий к единице, что свидетельствует о плохом перераспределении в жидкой и твердой фазах.

На первый взгляд, с такими возможностями в рафинировании практически не должно возникать проблем в очистке кремния и дополнительная химическая обработка не требуется. Но в действительности проблему рафинирования необходимо рассматривать в комплексе, а не поэлементно. Большое влияние оказывают газы, особенно кислород, который образует оксиды не только кремния, но и других элементов. Поскольку концентрации примесей очень малы, определить их взаимное влияние, распределение и наличие конкретных фаз при моделировании процесса рафинирования сложно.

Химический путь очистки кремния по силановой технологии в данное время является наиболее распространенным. Более 90 % всего чистого кремния получают именно этим способом. Очищенный металлургический кремний обрабатывают безводным хлористым водородом HCl , в результате реакции образуются летучие соединения $SiHCl_3$, SiH_4 , $SiCl_4$, водород, а также галогениды металлов $AlCl_3$, BCl_3 , $FeCl_3$ и т. д. Силаны отделяют от примесных галогенидов с помощью ректификации, при этом получается соединение очень высокой чистоты. Далее в герметичных реакторах происходит пиролитическое разложение в водороде, и чистый кремний оседает на затравочных стержнях.

Параллельно развиваются технологии осаждения кремния в кипящем слое, когда осаждение происходит не на твердую поверхность, а в виде мелкодисперсного порошка. При использовании моносилана SiH_4 стадии переработки практически идентичны, отличия заключаются в конструкции реакторов, химических реактивах, энергозатратах и производительности.

Удешевления получаемого кремния достигают благодаря сокращению времени обработки, оптимизации технологических параметров и т. д. Однако,

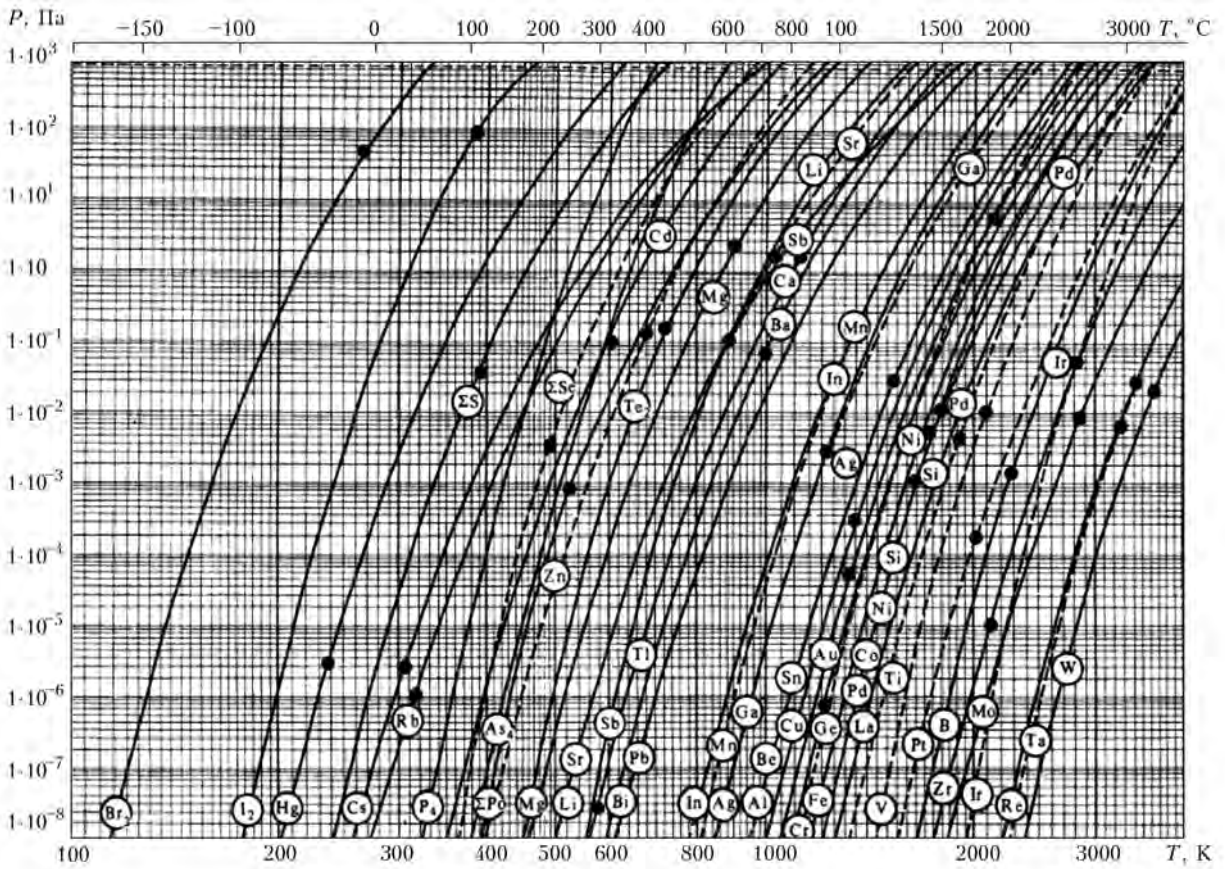


Рис. 2. Зависимость давления паров P однокомпонентных веществ от температуры; $T_{пл}$ — температура плавления

по предварительным оценкам, стоимость такой переработки все равно не даст возможность получать ФЭП, позволяющие конкурировать с традиционной энергетикой. Подробно силановые технологии описаны в работе [12], где приведены характеристики и особенности процессов, оценки показателей экономичности и производительности.

Проблемы и недостатки водородных технологий способствовали созданию технологий менее энергоемких и исключающих необходимость работ со взрывоопасными и химически активными реагентами.

Для производства кремния предложено использовать его более простые соединения, например четыреххлористый кремний. Для разложения SiCl_4 применяли активные металлы, например алюминий, цинк (цинкотермия) [13]. Однако рециркуляция цинка при производстве приводит к тому, что кремний получается низкого качества и требует дополнительной очистки. Проблемы возникли и при использовании чистого алюминия. Поэтому в последнее время предложено для разложения SiCl_4 использовать летучую соль — субхлорид алюминия AlCl_3 [14, 15].

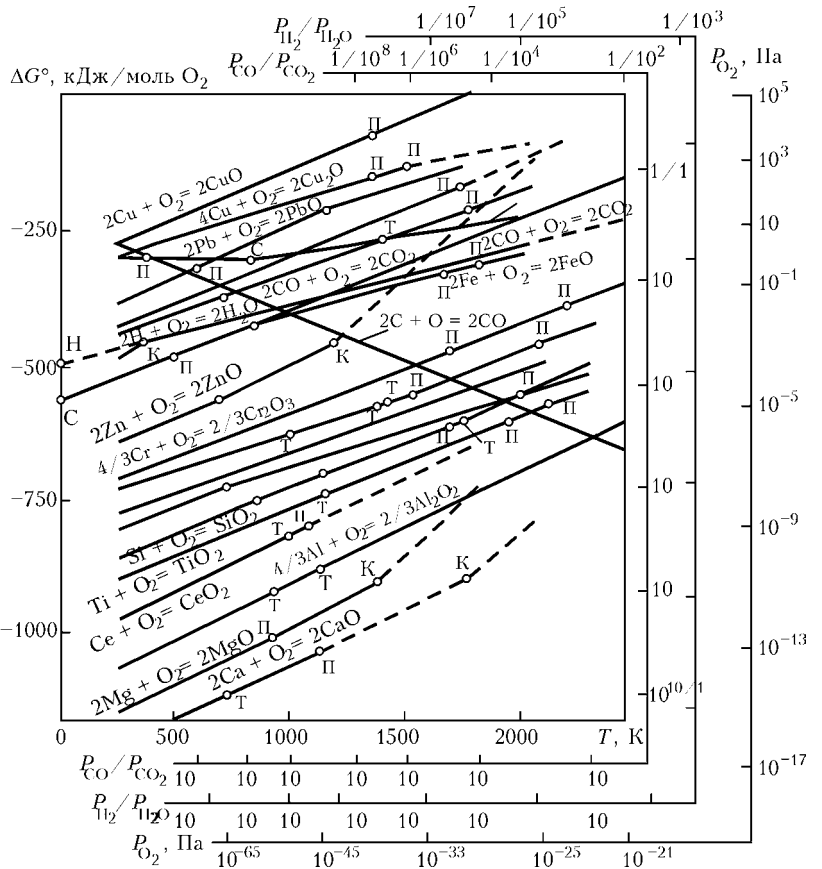


Рис. 3. Диаграмма Эллингама (Ellingham), зависимость термодинамического потенциала образования оксидов металлов от температуры

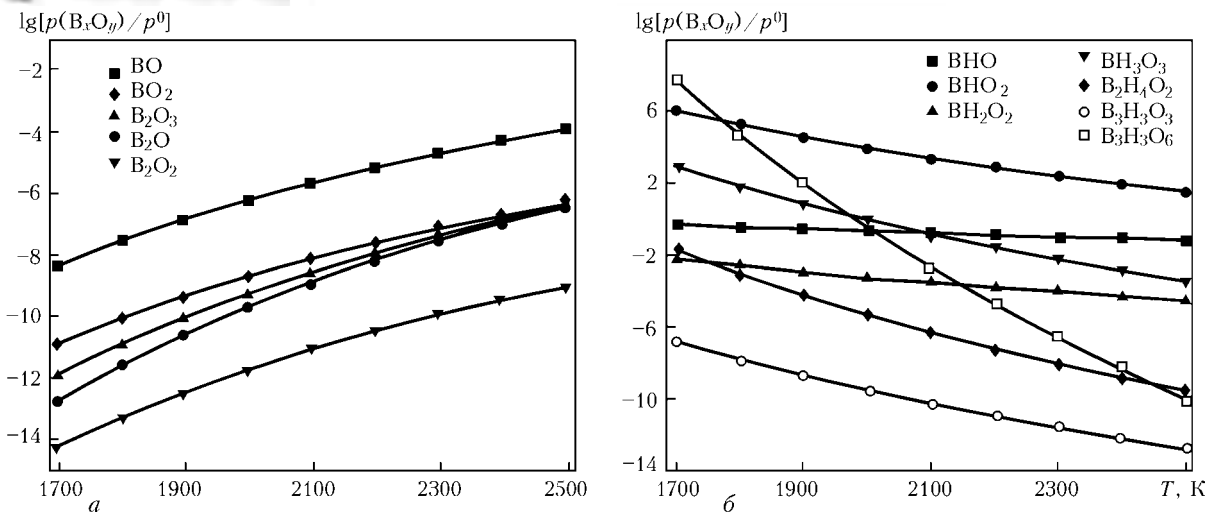
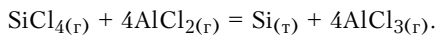
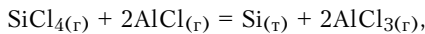


Рис. 4. Зависимость парциального давления соединений В-О (а) и В-Н-О (б) от температуры



В работах [14, 15] не указывается полный химический состав приведенного кремния, но поскольку реакционные компоненты находятся в газовом состоянии, можно предположить, что кремний получится достаточно чистым. Так как SiCl_4 является побочным продуктом при процессе Siemens, то возможно данная технология найдет свое отражение и при промышленном производстве.

Металлургические способы рафинирования кремния имеют более разнонаправленные схемы очистки, среди которых — первичная обработка кварцитов, рафинирование металлургического кремния в ковше, а при непосредственном выращивании профилированных слитков — продувка газовыми реагентами, обработка шлаками, вакуумирование, направленная кристаллизация.

Обработка расплава газовыми реагентами H_2O , O_2 .

Поскольку кремний является высокоактивным химическим элементом, он легко вступает во взаимодействие с кислородом, образуя летучий SiO и SiO_2 . Но продувка расплава кислородом и парами воды приводит к окислению и других элементов (рис. 3). Кремний SiO_2 во всем температурном интервале имеет химическое сродство к кислороду большее, чем бор B_2O_3 . При более высоких значениях температуры (более 2300 К) линии пересекаются, но это требует значительного перегрева, которого можно достичь при электронно-лучевом или плазменно-дуговом переплаве [16–19]. В этом процессе аргон выполняет роль газа-носителя, хотя при продувке в ковше также интенсифицирует процесс перемешивания. При попадании влаги и кислорода в кремний образуются многочисленные газообразные соединения с бором (В-О и В-Н-О). Причем давление паров соединений $\text{B}_x\text{H}_y\text{O}_z$ выше, чем у оксидов бора, что позволяет эффективнее удалять бор из расплава кремния в ходе вакуумирования. В процессе реакции наиболее легко образуются соединения $\text{B}_3\text{H}_3\text{O}_3$ и BHO . Однако исследование парци-

ального давления показало его самое высокое значение у соединения $\text{B}_3\text{H}_3\text{O}_6$. Вообще для гидроксидов бора, в отличие от оксидов бора, характерно снижение парциального давления при повышении температуры (рис. 4). Рафинирование кремния газовыми смесями Н-О, активированными в плазме, могут эффективно применяться для удаления менее 1 ppmw бора при небольшом перегреве и интенсивном перемешивании расплава.

На первых стадиях обработки кремния в ковше также можно осуществлять продувку металлургического кремния, при этом возможна очистка не только от бора, но и от металлов, которые переходят в шлак [20].

Рафинирование кремния расплавами системы CaO-SiO_2 .

Суть способа заключается в возможности очистки кремния от бора путем окисления его и ассимиляции оксида B_2O_3 расплавами на основе CaO-SiO_2 . Дополнительными компонентами такой шлаковой системы могут выступать CaF_2 , Al_2O_3 , Na_2O . Причем CaF_2 применяется как регулирующий компонент для снижения вязкости и температуры шлака. Наличие CaF_2 в трехкомпонентном расплаве сопровождается образованием летучего фторида кремния SiF_4 . Использование 10 % Na_2O позволило получить коэффициент распределения бора в системе кремний-шлак примерно 2,2 [21, 22].

В целом проведенные исследования с использованием таких шлаковых систем показывают возможность уменьшения концентрации бора в кремнии. Однако для изотермического рафинирования металлургического кремния шлаками требуются значительные затраты времени и энергии.

Норвежская компания ELKEM предложила технологию, в которой металлургический кремний, полученный карботермическим способом из особо чистых кварцитов, переплавляли под шлаком и подвергали химическому выщелачиванию (HCl , HNO_3 , HF). Далее из полученного блока выплавляли поликристаллический слиток, из которого изготавливали пластины с максимальной эффективностью 15... 16 % [23]. Однако такая многостадийность процесса делает их слабо конкурентоспособными.

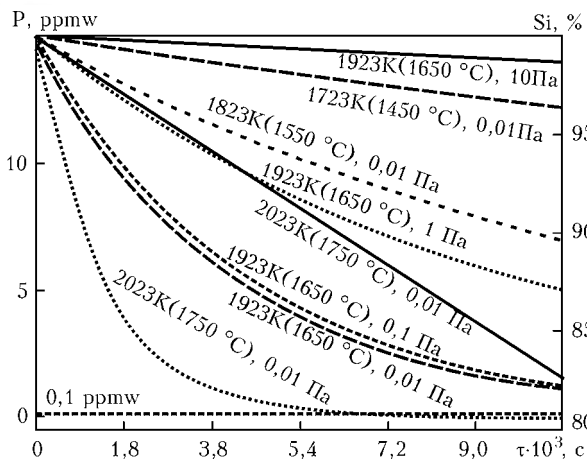


Рис. 5. Зависимость концентрации фосфора при различных значениях давления и температуры от времени выдержки τ

Рафинирование от самых вредных примесей (бор и фосфор) необходимо осуществлять на заключительных стадиях выплавки слитка. И если для удаления бора иногда требуются дополнительные компоненты, то для фосфора достаточно вакуумирования, что особенно эффективно происходит с повышением температуры расплава (рис. 5). Однако при глубоком вакууме и высокой температуре увеличиваются потери кремния [24].

Проведенный анализ показал, что в данное время альтернативной и эффективной технологии очистки металлургического кремния до уровня «солнечного» качества в мире нет. Однако эффективность водородно-силановых технологий также не обеспечивает необходимую себестоимость изготавливаемых ФЭП. Начатые работы по прямому рафинированию металлургического кремния показали свою принципиальную перспективность, но еще нет достаточных инвестиций в развитие таких разработок и серьезного промышленного внедрения. Дальнейшие исследования, безусловно, приведут к оптимизации технологических процессов очистки кремния и удешевлению конечной продукции.

Особенностью электронной промышленности является особая культура производства, направленная на сокращение продолжительности обработки и хранения материалов, минимализацию транспортировки, повышение чистоты помещений, создание прецизионного оборудования, повышение квалификации персонала и, самое главное, получение высокочистых материалов.

В настоящее время в развитых странах получением кремния и конечного продукта (ФЭП, микроэлектроника) занимаются большие корпорации с полным циклом производства, даже если заводы находятся в разных странах. Поэтому наладка полного и современного производства кремния в Украине позволит нам остаться на уровне технологически высокоразвитого государства и даст огромный задел для развития в будущем.

1. *Control of metal impurities in «dirty» multicrystalline silicon for solar cells* // A. A. Istratov, T. Buonassisi, M. D. Pickett et al. // *Materials Sci. and Engineering B* 134. — 2006. — P. 282–286.

2. *Сташевский М.* Мы будем делать кремний // *The Chemical J.* — 2008. — Сент. — С. 22–28.

3. *Tronstad R.* Elkem Solar — Ground-breaking technology for cost leadership (<http://hugin.info/111/R/1347406/323949.pdf>).

4. *Нагорный С. Л., Критская Т. В., Шварцман Л. Я.* Повышенные требования к технологическим схемам при получении кремния солнечной чистоты // *Металлургия.* — 2009. — № 19. — С. 72–81.

5. *Гасик М. И., Гасик М. М.* Электротермия кремния. — Днепропетровск: НМАУ, 2011. — 487 с.

6. *Иванов-Есипович Н. К.* Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. — М.: Высш. шк., 1979. — 205 с.

7. *Bathey B. R., Cretella M. C.* Review Solar-grade silicon // *J. of materials science.* — 1982. — № 17. — P. 3077–3096.

8. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 475 с.

9. *Lynch D.* Winning the Global Race for Solar Silicon // *JOM.* — 2009. — № 11. — P. 41–48.

10. *Lemke H.* Substitutional transition metal defects in silicon grown-in by the float zone technique // *Material science forum.* — 1995. — Vol. 196-201. — P. 683–688.

11. *Impurities in silicon solar cells* / Davis J. R., Rohatgi A., Hopkins R. H. et al. // *IEEE Trans. Electr. Dev.*, vol. ED 27. — 1980. — № 4. — P. 677–687.

12. *Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития* // В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червонный // *Теория и практика металлургии.* — 2010. — № 1-2. — С. 114–126.

13. *Соловьев О. В., Масенко Б. П., Хлопенова И. А.* Способ электродугового восстановления кремния // *Технологии и конструирование в электронной аппаратуре.* — 2005. — № 4. — С. 60–61.

14. *Парфенов О. Г., Пашков Г. Л.* Новый подход в металлургии кремния // *ДАН.* — 2008. — 422, № 2. — С. 202–203.

15. *Kouji Yasuda, Kunio Saegusa, Toru H. Okabe.* New method for production of solar-grade silicon by subhalide reduction // *Materials Transactions.* — 2009. — 50, № 12. — P. 2873–2878.

16. *Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining* / Wu Ji-Jun, Ma Wen-Hui, Yang Bin et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2009. — № 19. — P. 463–467.

17. *Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method* / Naomichi Nakamura, Hiroyuki Baba, Yasuhiko Sakaguchi, Yoshiei Kato // *Materials Transactions.* — 2004. — 45, № 3. — P. 858–864.

18. *Purification of metallurgical grade silicon by a solar process* / G. Flamanta, V. Kurtcuoglu, J. Murray, A. Steinfel // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* — 2006. — № 90. — P. 2099–2106.

19. *Plasma-refining process to provide solar-grade silicon* / Y. Delanoy, C. Alemany, K.-I. Li et al. // *Ibid.* — 2002. — № 72. — P. 69–75.

20. *Елисеев И. А., Непомнящих А. И.* Новая технология рафинирования кремния: Тез. докл. VII Междунар. конф. «КРЕМНИЙ-2010» (Нижегород, 6–9 июля 2010 г.) (www.si-2010.unn.ru/docs/presentations/07.07.2010/4_Елисеев.pptx).

21. *L. A. V. Teixeira, Y. Tokuda, T. Ylko, K. Morita.* Behavior and state of boron in CaO–SiO₂ slags during refining of solar grade silico // *ISIJ Intern.* — 2009. — 49, № 6. — P. 777–782.

22. *Teixeira L. A. V., K. Morita.* Removal of boron from molten silicon using CaO–SiO₂ based slags // *Ibid.* — 2009. — 49, № 6. — P. 783–787.

23. *Compensated sog-si from a metallurgical route: high latitude outdoor performance* / G. H. Yordanov, O. M. Midtgard, T. O. Saetre et al. // *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 5th World conf. on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia, 6–10 Sept. 2010).* — Valencia, Spain. — P. 4289–4293.

24. *Numerical simulation of phosphorus removal from silicon by induction vacuum refining* / Songsheng Zheng, Thorvald Abel Engh, Merete Tangstad, Xue-Tao Luo // *Metallurgical and materials transactions A.* — 2011. — № 42A. — P. 2214–2225.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 26.06.2012



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ В МЕДИЦИНЕ

Г. С. Маринский, А. В. Чернец,
Н. А. Чвертко, А. Г. Дубко

Представлен анализ использования современных материалов с памятью формы в медицинской практике, актуальность которого подтверждена необходимостью создания новых сверхсовременных электрохирургических технологий, оборудования и инструментов, позволяющих расширить возможности разработанного в ИЭС способа сварки мягких живых тканей, упростить технику проведения операций и снизить риски операционного и послеоперационного периодов.

Presented is the analysis of application of modern shape memory materials in medical practice, actuality of which was confirmed by the need in development of new of ultramodern electrosurgical technologies, equipment and instruments, which will make it possible to widen the capabilities of method of welding of soft live tissues, developed at the E.O.Paton Electric Welding Institute, to simplify the procedure of conductance of operations and to reduce risks of operation and post-operation periods.

Ключевые слова: материалы с эффектом памяти формы; сверхупругость, нитинол; биосовместимость; применение нитинола в медицине; справочно-библиографическая информация; хирургия; эндопротезы; имплантаты

В настоящее время ассортимент медико-биологических материалов, применяемых в клинической практике, неуклонно расширяется [1–6]. Большое внимание исследователей и клиницистов привлекают сверхупругие сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ), в частности никелид титана (нитинол) [7, 8], особые физико-механические свойства которого и высокая биосовместимость с тканями организма обеспечили ему лидирующее место среди новых медицинских материалов [4].

Разработки в данном направлении лежат в смежных областях различных наук на стыке медицины и техники и касаются интересов представителей разных специальностей — от физиков и инженеров до практикующих врачей [9, 10]. Спектр клинического применения сверхупругости никель-титановых сплавов с памятью формы сегодня чрезвычайно широк. Можно прогнозировать его дальнейшее расширение [9].

Цель сегодняшней медицины заключается в повышении требований к качеству лечения. Это в значительной степени определяет прогресс в области медицинского оборудования. Разработка и внедрение биоинертных материалов нового поколения и оригинальных конструкций из них становятся неотъемлемой частью современного медицинского материаловедения и медицинской техники. Новые

продолжительно функционирующие изделия и аппараты аналогичны поведению тканей организма, соответствуют более высокому уровню медико-технических требований, чем обычные материалы и конструкции.

Настоящая революция в области медицинского материаловедения произошла во второй половине XX века. В 1970-х гг. она принесла открытия и затем бурное внедрение в клиническую практику кардинально новых функциональных материалов с заданными свойствами — сплавов с ЭПФ и сверхупругостью (СУ).

Уникальные механические свойства этих сплавов заключаются в наличии ЭПФ (снятие остаточной деформации последующим нагревом) и СУ (способность при снятии нагрузки к возвращению в исходное состояние даже при деформации 10... 12 %, существенной для традиционных металлических систем и обычной для живых тканей), что вместе с замечательной биосовместимостью и коррозионной стойкостью открыло широкие перспективы для стремительного и массивного вторжения в различные области медицины [10].

Именно сверхупругие сплавы с памятью формы, и прежде всего никелид титана, все шире и эффективнее используются в различных областях медицины, став основой новых уникальных технологий, демонстрируя исключительно положительные результаты. Методы лечения, основанные на применении инструментов, выполненных из этого материала, значительно улучшили качество, облегчили

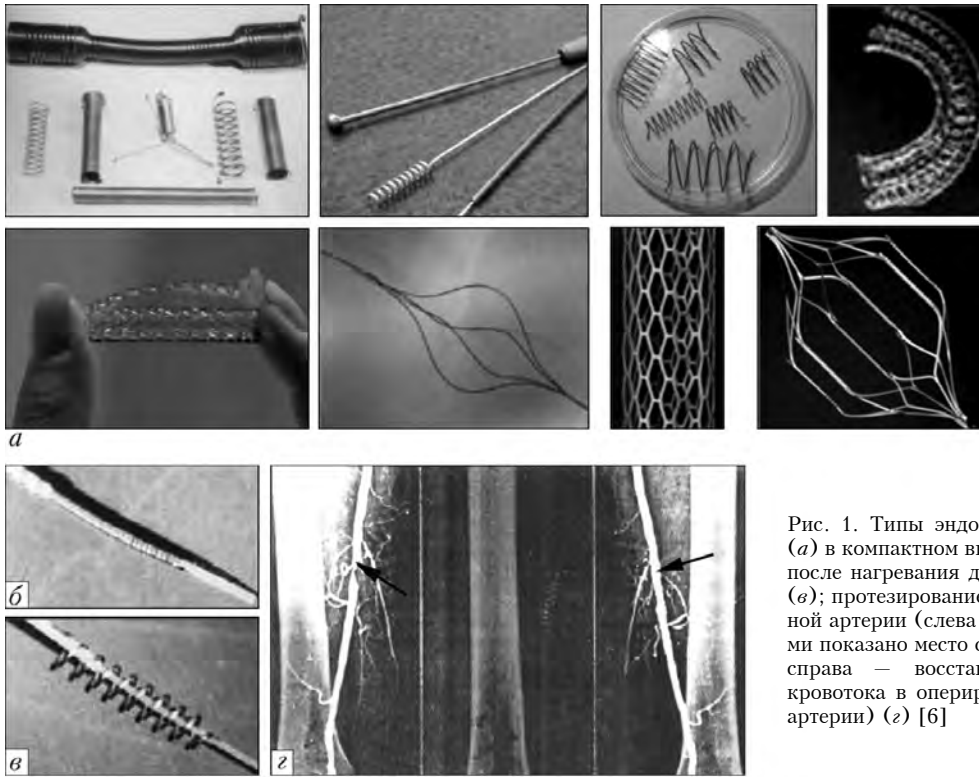


Рис. 1. Типы эндопротезов (а) в компактном виде (б) и после нагревания до 370 °С (в); протезирование бедренной артерии (слева стрелками показано место сужения; справа — восстановление кровотока в оперированной артерии) (г) [6]

процесс лечения, в ряде случаев радикально уменьшили инвазивность вмешательств, получив таким образом всеобщее признание.

Медицинские «профессии» сплавов никелида титана постоянно расширяются, и поэтому трудно предвидеть, что даст клинической практике этот перспективный класс материалов в будущем [1].

Применение сверхупругих материалов с памятью формы позволило улучшить традиционные и приобрести совершенно новые функциональные свойства конструкций, радикально расширив сферу их практического применения. Различные медицинские инструменты и изделия: сосудистые протезы и фильтры, клапаны, окклюдеры, костные имплантаты, папиллотомы, экстракторы желчных и мочевых камней, пульпоэкстракторы, сетки для герниопластики и т. д. — вот только небольшая часть типичных примеров применения данных материалов [2].

По мнению большинства исследователей, наиболее важными результатами разработки физико-биологических принципов создания нового класса биосовместимых сверхупругих материалов с памятью формы являются фундаментальные закономерности гистерезисного поведения тканей — закон запаздывания реакции биологических тканей на воздействие внешнего напряжения. В ходе экспериментов установлено, что поведение биологических тканей в таких условиях характеризуется реакцией тканей, которая запаздывает, т. е. между напряжением и деформацией тканей в условиях нагрузки и разгрузки существует гистерезисная зависимость, которая проявляется в возвращении деформации и восстановлении формы тканей при напряжениях, значения которых ниже, чем при нагрузке.

Появление гистерезиса связано с необратимым рассеянием энергии в тканях и является мерой ее внутренних расходов, а уровень максимальной деформации изменения формы, способной при снятии нагрузки к возвращению в исходное состояние, — мерой упругости тканей. Способность живых тканей с запаздыванием реагировать на любые действия, включая механические, проявляется в том, что при нагрузке тканей до определенного уровня они сопротивляются ее увеличению, а при снятии напряжения ткани, наоборот, сопротивляются снятию нагрузки, оставаясь в напряженном состоянии.

Показатель гистерезиса тканей является конкретной характеристикой каждого вида ткани. Гистерезисное упругое поведение живых тканей должно соответствовать медико-техническим требованиям относительно выбора материалов имплантатов, а оптимальное поведение имплантата — поведению живой ткани, т. е. иметь заданный гистерезис на диаграмме нагрузка–разгрузка, проявлять соответствующий тканям уровень обратной деформации, иметь высокую степень восстановления формы и значительное сопротивление усталости. За 30 лет активной деятельности разработан новый класс материалов на основе никелида титана, удовлетворяющий условиям гистерезисного поведения тканей. С использованием способов индукционной плавки и высокотемпературного синтеза созданы материалы на основе никелида титана (сплавы марок ТН-10, ТН-ХЕ, ТН-20, ТН-1А, ТН-1В) с заданным комплексом свойств для различных направлений медицины [1]. Кроме этого, данный класс материалов характеризуется оптимальным сочетанием удельного веса, прочности и пластичности, износо- и циклоустой-

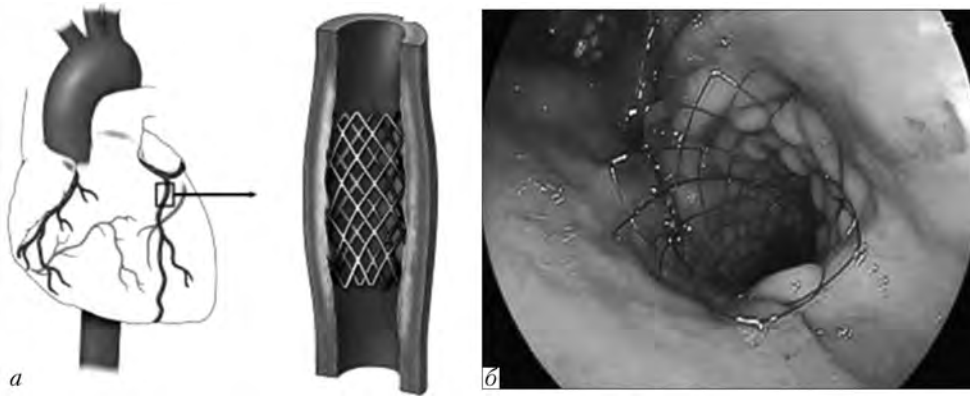


Рис. 2. Стентирование коронарных сосудов (а) и пищевода нитиноловым протезом (б)

кости, коррозионной стойкости, а также значительным уровнем сопротивления усталости.

Исходя из того, что тканям организма свойственны характеристики (пористость, проницаемость, смачиваемость), имеющие важнейшее значение, разработаны уникальные материалы для длительного функционирования в организме — сплавы серии ТН-1П [1]. Имплантаты, изготовленные из них, позволяют по-новому решать проблему создания искусственных органов, эндопротезов и тканевых систем. Они, как и ткани, характеризуются гистерезисным поведением и с запаздыванием реагируют на изменение нагрузки и деформации, имеют заданное распределение пор по размерам и соответствующий уровень проницаемости и смачиваемости.

Физико-биологические исследования поведения нового класса сверхэластичных материалов с памятью формы выявили фундаментальные закономерности взаимодействия таких материалов и имплантатов с тканями организма. В процессе детального изучения коррозионной стойкости, фармакодинамических и противомикробных свойств, особенностей дезинфекции и стерилизации, а также токсикологии и канцерогенности установлен высокий уровень материалов нового класса в соответствии с медико-техническими требованиями.

Впервые показано, что имплантация пористого проникающего упругого материала на основе никелида титана создает условия гармоничного взаимодействия тканей и имплантата. Последний способен длительное время функционировать в организме без отторжения и обеспечивать стабильную регенера-

цию клеток, создавать надежную фиксацию с тканями организма за счет врастания и дальнейшего роста тканей в порах имплантата. Например, реакция костной ткани на имплантат состоит в том, что в порах имплантата образуется зрелая костная ткань со структурой, аналогичной матричной кости. Зарождение и рост костной ткани в пористой структуре имплантата происходит одновременно во многих порах в виде отдельных ядер (областей), которые затем разрастаются и соединяются в единую тканевую систему, заполняя поры имплантата и каналы, соединяющие их. Полное формирование костной ткани в порах внутри имплантата происходит в основном за три месяца. Структурный рисунок ткани в порах со временем практически не меняется. Новые материалы позволили создать уникальные медицинские технологии лечения больных с использованием биосовместимых имплантатов нового поколения, способных проявлять свойства, аналогичные таковым тканей организма [5, 11].

Новые медицинские технологии в хирургии с использованием сверхупругих имплантатов описаны в монографиях и многочисленных научных статьях медицинских журналов. Области их применения обширны. Это и торакоабдоминальная и желудочно-кишечная хирургия, гастроэнтерология и колопроктология, хирургия паренхиматозных органов, трахеи и бронхов, реконструктивная сосудистая и клеточная хирургия [5]. Впервые разработаны способы компрессионного желудочно-кишечного и межкишечного анастомоза с использованием сверхупругих имплантатов с памятью формы.



Рис. 3. Схема действия клипсы: а — обхват сосуда и «прошивание» тканей; б — обжатие сосуда за счет ЭФП материала клипсы, в — освобождение сосуда за счет обратного ЭФП материала клипсы ($T = 20...25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

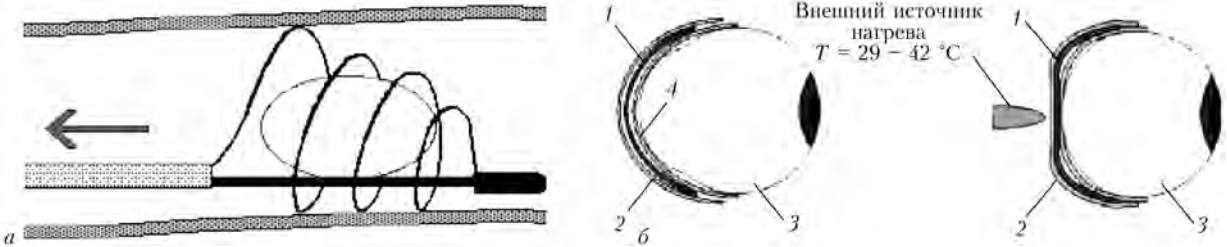


Рис. 4. Схема действия сверхупругого экстрактора «Трал» (а) и «динамической пробки» (б); обознач. поз. 1–4 см. в тексте

Эффективным является способ формирования терминального толстокишечного и тонко-толстокишечного клапанного анастомоза [11]. Разработаны новые принципы оперативного лечения трахеи и бронхов с использованием пористо-проницаемых эластичных имплантатов, которые аналогичны по поведению тканям организма [5]. Примером является операция резекции желудка, выполняемая на качественно новом уровне. Вместо традиционного ручного шва для формирования гастроэнтероанастомоза используют сверхупругий имплантат с гистерезисным поведением.

Новые технологии в хирургии позволяют значительно снизить уровень операционных и послеоперационных осложнений. Многие современные способы оперативного лечения основаны на применении нового класса инструментов, объединяющих на высоком уровне такие свойства, как износостойкость и способность изменять форму по желанию хирурга, гибкость и эластичность режущей рабочей части инструмента.

На протяжении последних двух–трех десятилетий в развитых странах использование сплавов с памятью формы неуклонно расширяется. По результатам исследований проводятся международные конференции – ICOMAT, ESOMAT, EUROMAT, SMST, SMM, SMART, KUMICOM и др. Появилось много монографий, публикаций фундаментального и прикладного характера, а также патентов, свидетельствующих о значительных достижениях в сфере применения никелида титана. Данные о прогнозируемых сферах применения этих материалов часто бывают неполными или содержатся в труднодоступ-

ных источниках. Поэтому созданы патентные базы научной электронной библиотеки (ЭБ) [6].

На основе анализа таких баз данных нами установлено, что спектр перспективного применения сплавов с памятью формы в медицине достаточно широк, можно прогнозировать его дальнейшее расширение. Доля авторских свидетельств и патентов на изобретения, посвященных применению никель-титановых сплавов с памятью формы в различных областях медицины, следующая, %: травматология и ортопедия – 28,57; медицинская техника и хирургические инструменты – 5,49; стоматология – 20,86; абдоминальная хирургия и хирургическая гастроэнтерология – 6,81; челюстно-лицевая хирургия и хирургическая стоматология – 5,84; патологии сердечно-сосудистой системы – 5,86; урогинекология и реконструктивная хирургия мочеполовой системы и желудочно-кишечного тракта – 2,20, удаление инородных тел из полых органов – 2,25; офтальмология – 1,92; герниопластика – 1,76; хирургия желчевыводящих путей и других органов гепатопанкреатодуоденальной зоны – 2,59; уронефрология – 1,62; онкология – 1,64; имплантология – 1,04; нейрохирургия – 1,05; сексология и контрацепция – 1,07; трахеобронхиальная, торакальная хирургия – 0,86; колопроктология – 0,43; электрохирургия – 0,44; оториноларингология – 0,44; отиатрия – 0,22; эндоскопическая лапараскопическая хирургия – 0,22; болезни кожи (аллопеция) – 0,22.

В развитых странах возрастает количество ежегодно запатентованных изобретений (в среднем на 10 % в год). Доля опубликованных изобретений

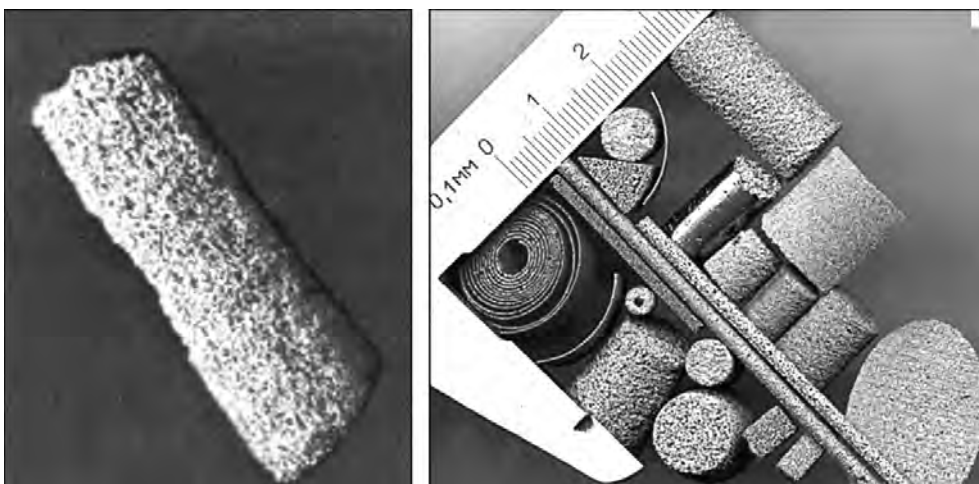


Рис. 5. Пористый сплав с памятью формы для замещения дефектов тканей организма [5]

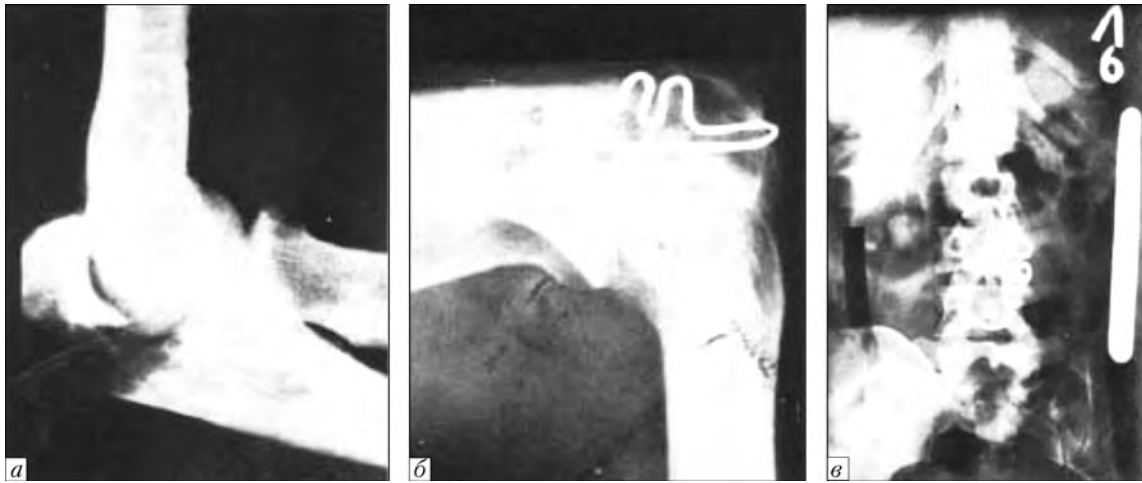


Рис. 6. Примеры использования имплантатов с памятью формы [5]: *a* — закрытый перелом локтевого отростка; *б* — фиксация костных осколков элементом с памятью формы; *в* — динамическая фиксация позвоночника с помощью стяжки-фиксатора с памятью формы

(всего 98,9 % общего количества патентов) в разных странах составляет, %: Япония — 54,7; США — 17,2; СССР и Россия — 6,0; ВО-патенты — 5,3; ЕР-патенты — 3,9; Китай — 2,8; Канада — 2,6; Германия — 1,8; Австралия — 1,5; Великобритания — 1,2; Франция — 1,0; Южная Корея — 0,8. Многие из предложенных способов лечения с применением материалов с ЭПФ и СУ апробированы и успешно используются в повседневной клинической практике, в частности в абдоминальной хирургии, хирургической гастроэнтерологии и гепатологии (наиболее известные биоинертные атравматические сверхэластичные литоэкстракторы из никелида титана, билиарные стенты, шовный материал и т.д.), что позволило расширить возможности существующих технологий, радикально улучшив качество лечения и дальнейшей жизни больных.

Типы эндопротезов [6] показаны на рис. 1–3.

Свойство сверхупругости было использовано при создании экстрактора (ловушка «Трал», рис. 4, *a*) для удаления камней из полых органов и крепок для сшивания кровеносных сосудов при коронарном шунтировании. «Трал», в отличие от существующих аналогов, обеспечивает легкое освобождение от камней простым выпрямлением спиральной бранши.

Перспективной разработкой для офтальмологии, использующей свойства эффекта памяти формы и сверхупругости, является создание динамической пломбы для лечения осложненной близорукости путем восстановления формы глазного яблока (рис. 4, *б*). При охлаждении устройство в виде пластины («динамической пломбы») 1 или пружины принудительно деформируют в плоскую форму, и в таком состоянии размещают и фиксируют между лентами трансплантата 4. Ленточный трансплантат помещают на задней стенке глазного яблока 3 в

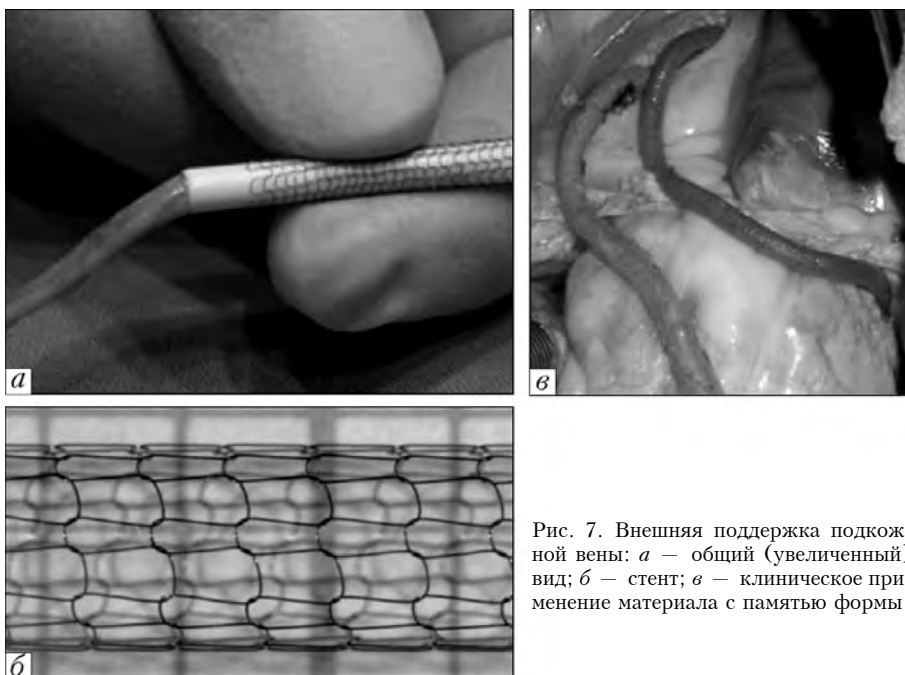


Рис. 7. Внешняя поддержка подкожной вены: *a* — общий (увеличенный) вид; *б* — стент; *в* — клиническое применение материала с памятью формы

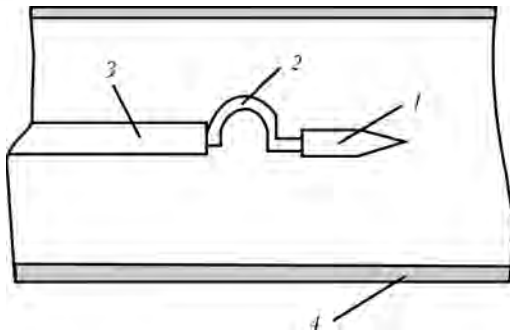


Рис. 8. Принцип действия монополярного высокочастотного инструмента для электрохирургии полых органов; обознач. поз. 1-4 см. в тексте

области патологической выпуклости и подшивают к склере. При подведении к «динамической пломбе» 1 внешнего источника тепла устройство «вспоминает» начально заданную форму и компенсирует патологическую выпуклость глазного яблока.

На рис. 5 показан пористый сплав с памятью формы, который используется для замещения дефектов тканей организма. По структуре он напоминает губчатую костную ткань. Поры и пространство в имплантате легко заполняются мягкими костными тканями, при этом гармоничная связь между имплантатом и средой организма сохраняется. Такие имплантаты могут закрепляться на тканях.

Другие случаи использования материалов с памятью формы приведены на рис. 6, 7.

Есть примеры применения нитинола в высокочастотной хирургии полых органов [12] (рис. 8). Монополярный электрод 1 расположен на электрододержателе 2, выполненном из сплава с эффектом памяти формы, и закреплен на стержне 3. Инструмент перемещается вдоль полого органа 4 до места проведения хирургического вмешательства. При протекании тока по нитиноловым электрододержателям происходит их нагрев и пластическая деформация. Затем подают рабочий ток высокой частоты и осуществляют оперативное вмешательство.

Этот инструмент, по сравнению с применяемыми ранее, обеспечивает следующие преимущества: повышение эффективности процесса монополярной хирургии вследствие сокращения времени операций и снижения их травматичности; расширение области применения процесса монополярной хирургии путем обеспечения возможности проведения электрохирургического воздействия в каком-либо полостном органе независимо от его размеров и объема, на любом труднодоступном участке и больших поверхностях, значительное упрощение аппаратного обеспечения способа за счет создания унифицированного устройства с multifunctionальными электродами.

Внедрение новых технологий и новых разработок аппаратов в дальнейшем требует применения материалов с эффектом памяти формы, что позволит вывести качество хирургических вмешательств в Украине и за ее пределы на современный научно-технический уровень.

Выводы

1. Установлена перспективность широкого применения материалов с памятью формы в медицинской практике.

2. Показана возможность применения материалов с памятью формы в современной электрохирургической практике для изготовления электрохирургических инструментов, предназначенных для выполнения сложных офтальмологических, нейрохирургических операций и других электрохирургических вмешательств, например в полостных органах.

3. Определено, что наиболее перспективным материалом для решения задач медицины является нитинол, а также пористые материалы с памятью формы, которые применяют для выполнения различных восстановительных операций в хирургии.

4. Создание новых сверхсовременных электрохирургических технологий, оборудования и инструмента с ЭПФ позволит расширить возможности и повысить эффективность хирургического лечения пациентов, упростить технику проведения операций и снизить риски операционного и послеоперационного периодов как в Украине, так и за ее пределами.

1. *Материалы для современной медицины* / В. Н. Канюков, А. Д. Стрекаловская, В. И. Килькинов, Н. В. Базарова. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. — 113 с.
2. *Муслов С. А., Стюрева Г. М.* История и перспективы применения сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине // *Фундаментальные исследования*. — 2007. — № 10. — С. 119–120.
3. *Сплавы с памятью формы в медицине* / В. Э. Гюнтер, В. В. Котенко, М. З. Миргазизов и др. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1986. — 208 с.
4. *Эффекты памяти формы и их применение в медицине* / В. Э. Гюнтер, В. И. Итин, Л. А. Монасевич и др. — Новосибирск: Наука, 1992. — 742 с.
5. *Гюнтер В. Э.* Имплантаты с памятью формы в медицине. — Томск: СТТ, 2002. — 265 с.
6. *Муслов С. А., Ярема И. В., Савченко А. А.* Электронная библиотека «Применение сверхэластичных материалов с памятью формы в науке, технике и медицине (гепатологии)» // *Фундаментальные исследования*. — 2008. — № 11. — С. 65–66.
7. *Муслов С. А., Ярема И. В., Данилевская О. В.* Нитинол — медицинский материал нового поколения // Там же. — 2007. — № 11. — С. 55–56.
8. *Муслов С. А., Ярема И. В., Савченко А. А.* Коррозионное поведение нитинола в желчи // Там же. — 2007. — № 11. — С. 85–86.
9. *Проявление двусторонней памяти формы в нитиноловой пружине при циклировании температуры и деформации* / А. Г. Манджavidзе, В. А. Барнов, Л. И. Джорджишвили, С. В. Соболевская // *Журн. техн. физ.* — 2008. — 78, Вып. 3. — С. 95–98.
10. *Муслов С. А., Шумилина О. А.* Медицинский нитинол: друг или враг? Еще раз о биосовместимости никелида титана // *Фундаментальные исследования*. — 2007. — № 11. — С. 87–88.
11. *Новая технология создания компрессионного анастомоза в желудочно-кишечной хирургии сверхэластичными имплантатами с памятью формы* / Р. В. Зиганьшин, В. Э. Гюнтер, Б. К. Гиберт и др. — Томск: СТТ, 2000. — 176 с.
12. *Пат. 2080825* Россия, МПК А61В17/00, А61В17/36. Способ электрохирургии в полых органах / В. Н. Журравлев, В. Г. Пушин, О. Б. Лоран и др. — Опубл. 10.06.1997; Бюл. № 29.

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

Поступила 15.05.2012



СЕССИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ



24–25 мая 2012 г. в Киеве в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины состоялась 17 сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (МААН). Тематика сессии — «Конструкционные и функциональные материалы для медицины».

В заседании Научного совета приняли участие более 100 ученых и специалистов в области материаловедения от академий наук, вузов и предприятий Беларуси, Казахстана, России и Украины.

24 мая, в первый день работы Научного совета, прошли заседания следующих секций научного совета: «Полимерные материалы», «Материалы на основе титана», «Материалы на основе меди и тяжелых цветных металлов» и «Конструкционные и функциональные наноматериалы для медицины». На секциях были заслушаны и обсуждены более сорока научных докладов, в которых представлены результаты исследований, связанных с получением наноразмерных частиц, изучением их взаимодействия со средой, формированием структур, изучением их свойств и созданием на этой базе нанотехнологий, которые позволяют получать материалы с уникальными характеристиками.

25 мая состоялось пленарное заседание Научного совета, которое открыл его председатель, президент МААН, президент НАН Украины, директор ИЭС им. Е. О. Патона академик Б. Е. Патон. В частности, он сказал, что в первые годы своей деятельности совет уделял основное внимание металлическими материалами, затем в сферу деятельности совета были включены керамические материалы и искусственные полимеры. В 2011 г. создана новая секция совета «Конструкционные и функциональные наноматериалы для медицины», возглавляемая чл.-кор. НАН Украины И. С. Чекманом. Принято решение провести в 2012 г. сессию Научного совета

с тематикой «Конструкционные и функциональные материалы для медицины».

Далее академик Б. Е. Патон ознакомил участников сессии с программой и регламентом работы семнадцатого пленарного заседания, на котором заслушаны 12 докладов, посвященных широкому кругу проблем в области материаловедения для медицины.

Академик РАН В. М. Иевлев (Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация) выступил с докладом «Синтез, структура и свойства тонких биоактивных покрытий на основе гидроксилатапата». Он отметил, что при широком спектре подходов к синтезу биоактивных покрытий металлических имплантатов основным коммерческим способом остается струйное плазменное нанесение в силу его высокой производительности. В то же время эти покрытия остаются наименее изученными в структурном аспекте. Для решения этих вопросов необходимо разработать представления на микроскопическом уровне о структурах межфазных границ металл–керамика, а также межзеренных и межфазных границ в керамическом покрытии. Необходимо провести системные исследования по повышению адгезионной прочности, управлению морфологической организацией покрытий, формируемых физическими способами. При достаточном накоплении данных о закономерностях деформации покрытий будут разработаны представления о микроскопическом механизме пластичности, зафиксированной в процессе индентирования покрытий с разной структурой.

Академик НАН Украины Б. А. Мовчан (ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев, Украина) ознакомил присутствующих со схемами и некоторыми параметрами электронно-лучевых технологий получения наноструктурных лекарственных субстанций полимер–металл. Представленные результаты экспериментальных исследований демонстрируют возможность эффективного применения физических процессов испарения и конденсации различных веществ в вакууме для исследования, разработки и производства наноструктурных твердо- и жидкофазных медицинских субстанций и некоторых медицинских препаратов. Полученные в последнее время лекарственные порошкообразные субстанции и препараты с модифицированной наночастицами меди, серебра и железа поверхностью, переданы заказчикам для дальнейших исследований.

Затем с докладом «Наноматериалы для неинвазивной диагностики одиночных живых клеток»



выступил чл.-кор. РАН Е. А. Гудилин (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация). Наноматериалы позволяют производить экспресс-диагностику при использовании минимального количества анализируемого биологического материала при сохранении его структурной и «химической» информации. Установлено, что наночастицы серебра различной морфологии (нити, стержни, ограниченные частицы) являются перспективным материалом для диагностики живых клеток. Проведенные исследования позволяют получать наноструктурированные материалы на основе серебра или золота, которые сохраняют свою структуру при контакте с физиологическими жидкостями и клетками. Такие подложки можно использовать для исследования красных кровяных телец оптическим методом — методом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Академик НАН Украины С. А. Фирстов (ИПМ НАНУ им. И. Н. Францевича, Киев, Украина) выступил с докладом «Новые материалы для медицинского применения». Научно-исследовательские работы биомедицинского назначения, выполняемые ИПМ, сосредоточены на следующих направлениях: разработка остеотропных материалов и изделий из них для ортопедии, стоматологии, онкологии; создание биодобавок, носителей лекарственных препаратов, новых биосовместимых сплавов титана, тантала. В частности, уже разработана керамика на основе диоксида циркония для эндопротезов и скальпелей, создана гранульная технология получения высокопористых покрытий для эндопротезов и костных имплантатов.

Доклад чл.-кор. НАН Беларуси Ю. М. Плещачевского посвящен проблемам и основным результатам исследований в области биомеханики спорта высших достижений. По мнению автора доклада, биомеханика способствует развитию представлений о закономерностях жизнедеятельности человека, инновациям во всех без исключения технических областях, начиная от средств протезирования и кончая глобальными системами управления и производства. Биомеханика также является научной основой спорта высших достижений. Анализ мышечной активности и гемодинамики позволяет в каждом индивидуальнольном случае выбрать адекватную и максимально эффективную адресную тренировочную нагрузку.

Чл.-кор. НАНУ И. С. Чекман (Национальный медицинский университет им. Богомольца, Киев, Украина) представил доклад «Нанофармакология: научно-практический аспект». Нанофармакология изучает свойства нанопрепаратов, исследует возможность их применения в медицинской практике для профилактики, диагностики и лечения различных заболеваний с контролем биологической активности, фармакологического и токсикологического действия полученных продуктов или медикаментов. В настоящее время исследования по фармакологии органических и неорганических наноматериалов интенсивно проводятся практически во всех странах мира. Уже разработаны лекарственные формы

(мази, гели, присыпки, капсулы, сиропы, растворы) нанопрепаратов металлов и их композитов с органическими веществами (антибиотики, аскорбиновая кислота, изониазид), которые составляют основу для дальнейшего изучения и внедрения в медицинскую практику.

Чл.-кор. НАНУ В. Н. Воеводин (Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий, Харьков, Украина) рассказал о разработке функциональных материалов и устройств из них для решения проблем кардиологии и онкологии. Наиболее распространенными материалами для изготовления постоянных металлических стентов для расширения кровеносных сосудов являются нержавеющая сталь 316 LVM, Co-Cr сплавы (L605), Ni-Ti сплавы, Co-сплавы, тантал, платина. В институте проведены исследования зависимости физико-механических, коррозионных свойств и биосовместимости нового класса магниевых сплавов (Mg-Y-Sc-RE) от состава сплавов, режимов их деформации и термообработки. На базе проведенных исследований в институте разработано шесть новых магниевых сплавов, пригодных для материалов сосудистых стентов и шовных материалов для эндохирургии. Разработана лабораторная технология производства капиллярных высокоточных труб, длинномерной моно- и биметаллической проволоки из нескольких металлических материалов. Разработано более 10 типов устройств кардиологического и онкологического назначения, а также технология производства их опытных партий.

В докладе канд. техн. наук Б. В. Формакоского (ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ», Санкт-Петербург, Российская Федерация) рассмотрены наноструктурированные материалы для медицины на основе функционально-градиентных покрытий. Институт имеет достаточное приборно-методическое обеспечение для исследования физико-химических свойств наноструктур: сканирующий нанотвердомер Super-NanoScan, рентгеновский дифрактометр Bruker, лазерный анализатор частиц Malvern и др. Это позволяет проводить успешные исследования в области создания наноматериалов и разработки нанотехнологий. В институте для нанесения бактерицидных антикоррозионных защитных покрытий на инструменты для общей и полевой хирургии применяют магнетронное и ионно-плазменное напыление. Разработаны также наноструктурированные покрытия из тантала для хирургических операций на сосудах головного мозга без трепанации черепа.

Д-р хим. наук З. Р. Ульберг (Институт биокolloидной химии НАН Украины, Киев, Украина) представила на сессии доклад «Научные основы применения биокolloидных систем в нанофармакологии». По мнению докладчика, основные механизмы, определяющие взаимодействие биологических клеток с наночастицами металлов заключаются в следующем: пассивная локализация за счет электростатических, координационных и других типов связей; метаболизм-зависимая аккумуляция, присутствующая только активно метаболизирующим клеткам. Коллоидно-химическими способами в институте получен ряд биобезопасных наночастиц металлов: се-



ребра, золота, железа, меди, висмута, а также наночастицы железа с аскорбиновой кислотой. Биобезопасность всех наночастиц проверена на животных.

Доклад д-ра физ.-мат. наук В. М. Надутова (Институт металлофизики им. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина) посвящен новым металлическим материалам для потребностей медицины. Среди этих материалов распространены титановые сплавы, полученные по гидридной технологии; магнитомягкий аморфный нанокристаллический сплав; биомеханосовместимый β (Zr-Ti) сплав и полуфабрикаты для медицинского применения (импланты); магнитные порошковые наноматериалы для медицинских целей и функциональные материалы на основе нанодисперсного гидроксоапатита кальция.

Чл.-кор. РАН С. С. Иванчев (филиал Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация) посвятил свой доклад полимерным гидрогелям и лечебным системам на их основе. Полимерные гидрогели — это гидрофильные макромолекулярные системы, способные удерживать значительное количество воды с сохранением при этом свойств, присущих твердым телам (форма, механические модули, характеризующие свойства материала при деформации растяжения и сдвига). Для этих систем характерен широкий диапазон областей примене-

ния — сорбенты, мембраны различного типа, газоразделительные, ионообменные, структурообразующие системы-носители лекарственных веществ, заменители биологических тканей, материалы для офтальмологических мягких контактных линз, мембран для топливных элементов.

В заключение работы сессии выступил академик Б. Е. Патон. Он поблагодарил докладчиков и участников сессии за плодотворную работу.

Участники сессии имели возможность в ходе дискуссии обменяться мнениями о прочитанных докладах, о состоянии работ в области разработки новых материалов в своих странах, оценить работу Научного совета по новым материалам, высказать пожелания по ее улучшению. Проводимые ежегодно сессии Научного совета по новым материалам МААН позволяют сохранять и развивать творческие связи между учеными различных стран, способствуют интенсификации информационного обмена между ними.

Следующую сессию Научного совета по новым материалам МААН запланировано провести в мае 2013 г. в ИЭС им. Е. О. Патона.

И. А. Рябцев, д-р техн. наук

ШЕСТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СВАРКЕ И РОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ»

С 29 мая по 1 июня 2012 г. в пос. Кацивели (Большая Ялта, Украина) на базе Дома творчества ученых НАНУ «Кацивели» проведена Шестая международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» (MMITWRP-2012).

Организаторами конференции выступили Национальная академия наук Украины, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ и Международная ассоциация «Сварка». В ее работе приняло участие более 50 ученых и специалистов из Украины, России, Германии, Польши и Франции. Конференция организована в виде пленарных и стендовых сессий, ее рабочими языками были русский и английский, обеспечен синхронный перевод докладов.

Во время работы пленарной сессии заслушано 25 докладов. Открыл конференцию обзорный доклад академика НАНУ В. И. Махненко «Перспективы развития математического моделирования и информационных технологий в сварке и родственных процессах» (ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ, г. Киев, Украина). В докладе отмечена тенденция к более широкому использованию коммерческих компьютерных программ для моделирования ха-

рактерных физических процессов при сварке и родственных процессах. Тем не менее, для отдельных актуальных задач разрабатывается соответствующее проблемно-ориентированное программное обеспечение. Чаще всего это связано либо с проблемой продления срока работы ответственных сварных конструкций (например, радиационного распухания материала внутренних корпусных устройств ядерных реакторов и т. п.), либо с большой аварийностью соответствующих конструкций (коррозионные повреждения стыков трубопроводов). Естественно, что при этом прогнозные оценки требуют специфических подходов, связанных с механикой деформирования, механикой разрушения и учетом условий эксплуатации. Что касается традиционных тем математического моделирования и информационных технологий, то они обычно дифференцируются по следующим основным направлениям:

модели деформирования сварного шва (наплавки, покрытия);

напряжения и деформации при сварке и родственных процессах;

вопросы прочности сварных соединений при различных условиях эксплуатации, продление срока безопасной эксплуатации;



информационное обеспечение сварки и родственных технологий.

Во время проведения сессии стендовых докладов «маститые» и молодые ученые в максимально открытой форме обсуждали различные вопросы математического моделирования процессов, протекающих при сварке, а также методологические аспекты проведения вычислительного эксперимента — от инженерной постановки, физической и математических моделей до алгоритмизации задачи и разработки программного обеспечения.

Тезисы докладов вместе с программой работы конференции опубликованы к началу ее проведения. Сборник трудов конференции будет издан к концу 2012 г. Предыдущие сборники трудов международных конференций «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» можно заказать в редакции журнала «Автоматическая сварка» в электронном виде.

Программный и организационный комитеты конференции выражают признательность и благодарность академикам НАНУ И. К. Походне, В. И. Махненко и И. В. Кривцуну за постоянное внимание к конференции и поддержку молодых ученых, подготовивших около половины докладов, представленных на конференции.



Конференция проходила в творческой и дружеской атмосфере и завершилась поездкой участников конференции на вершину Ай-Петри с заездом на водопад Учан-Су, прогулкой по набережной в Ялте.

Следующая, Седьмая международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», будет проведена в пос. Кацивели (Большая Ялта) в последней декаде сентября 2014 г.

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ВЫСТАВКА «ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ И ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» «КОРРОЗИЯ-2012»

4–6 июня 2012 г. во Львове состоялась XI Международная конференция-выставка «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов» «КОРРОЗИЯ-2012».

В развитых странах условия жизнедеятельности людей и функционирование производственных объектов формируются под влиянием факторов, определяющих экологическую безопасность и коррозионную активность техногенных сред. Проблема защиты от коррозии актуальна в Украине и мире, особенно в современных экономических условиях дефицита металла и энергетических ресурсов, в период стремления Украины интегрироваться в единую европейскую систему поставщиков энергоносителей. В этих условиях возрастают требования к надежности трубопроводных систем. Проблема защиты от коррозии занимает второе место после проблемы защиты окружающей среды. С учетом косвенных потерь по приблизительным подсчетам в развитых странах убытки из-за коррозии составляют около десятой части их национального дохода. Поэтому надежная и долговечная работа металлических сооружений и их сварных соединений в значительной степени опреде-

ляется эффективностью их противокоррозионной защиты.

Международные конференции-выставки, проводящиеся во Львове, посвященные проблемам коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов, дают возможность широкому кругу специалистов ознакомиться с новыми теоретическими и практическими разработками в этой области науки, обменяться опытом по современным способам повышения коррозионной стойкости металлоконструкций различного назначения, а также установить более тесные научно-производственные контакты между украинскими и зарубежными специалистами в этой сфере.

Организатором конференций-выставок является Украинская ассоциация коррозионистов во главе с ее президентом чл.-кор. НАН Украины д-ром техн. наук В. И. Похмурским. Украинская ассоциация коррозионистов, основанная в 1992 г., является добровольным объединением организаций и отдельных специалистов, работающих в сфере защиты от коррозии, и на сегодня объединяет около 50 научно-исследовательских учреждений, организа-



Делегация молодых ученых-коррозионистов ИЭС им. Е. О. Патона

ций и предприятий, а также примерно более 100 индивидуальных членов. Украинская ассоциация коррозионистов способствует сотрудничеству со специалистами международных неправительственных организаций по вопросам коррозии и противокоррозионной защиты.

Программный комитет конференции представляли Европейская коррозионная федерация, Национальная академия наук Украины, Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины, Украинская ассоциация коррозионистов, Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко НАНУ, Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, Научное товарищество им. Т. Шевченко.

В работе конференции приняли участие представители науки и промышленных предприятий Германии, России, Украины, Польши, Казахстана, Турции, Италии и других стран, количество которых возрастает с каждым годом, что свидетельствует об ее актуальности.

Проведение конференции поддержали журналы «Физико-химическая механика материалов», «Металлы», Всеукраинская отраслевая газета «Металлы. Технологии. Оборудование», интернет-портал <http://www.corrosion2012.ipm.lviv.ua/>.

XI Международную конференцию-выставку «КОРРОЗИЯ-2012» открыли чл.-кор. НАНУ д-р техн. наук В. И. Похмурский и директор ФМИ им. Г. В. Карпенко, академик НАНУ В. В. Панасюк. Приветственное письмо в адрес конференции направил Президент Национальной академии наук Украины академик Б. Е. Патон.

Главные и традиционные вопросы, освещавшиеся на конференции, — это фундаментальные аспекты коррозии и коррозионно-механического разрушения; водородная и газовая коррозия; ингибиторная и биоцидная защита; методы исследований и коррозионный контроль; электрохимическая защита; новые коррозионностойкие материалы и покрытия; применение газотермических и других покрытий для противокоррозионной защиты конструкций; противокоррозионная защита оборудования нефтегазовой промышленности; противокоррозионная защита энергетического и химического оборудования; коррозия и экологические проблемы.

В процессе работы конференции были заслушаны пленарные выступления, посвященные теоретическим исследованиям в области водородной коррозии, оценке влияния свойств ингибиторов на коррозию углеродистой стали, использованию электрохимических и квантово-химических методов для исследования коррозии металлов, исследованию свойств модифицированных наноструктурированных полимеров (докладчики Г. Гесе, Технический университет, г. Бурса, Турция; С. Белоглазов, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, РФ; М. Хома, ФМИ НАНУ и др.). Проведено ознакомление со стендовыми докладами, посвященными проблемам сохранения металлофонда.

Представителей предприятий нефтегазовой отрасли заинтересовали работы прикладного характера, в которых освещались вопросы мониторинга металлических сооружений, в том числе газо- и нефтепроводов, электрохимической защиты и защитных покрытий (докладчики Р. Джала, В. Черватюк, Г. Никифорчин, ФМИ им. Г. В. Карпенко НАН Украины и др.).

Отличительной особенностью конференции было обсуждение за круглыми столами по секциям: применение газотермических и других покрытий для противокоррозионной защиты конструкций; противокоррозионная защита оборудования для нефтегазовой промышленности; противокоррозионная защита энергетического и химического оборудования.

ИЭС им. Е. О. Патона представляла делегация молодых ученых-коррозионистов, возглавляемая канд. хим. наук, Л. Нырковой. Темы выступлений и стендовых докладов патоновцев — актуальные прикладные разработки в области мониторинга техногенных сред, в том числе атмосферной коррозии, исследования влияния продуктов деструкции полимерного покрытия на коррозионные свойства трубной стали в нейтральном растворе с применением электрохимических и коррозионно-механических способов исследований. Важное значение для работников нефтегазовой отрасли имел доклад о внесении изменений в основополагающий стандарт ДСТУ 4219 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии», касающийся показателей защитных покрытий для магистральных трубопроводов. Активное обсуждение вызвал доклад А. Клименко, в котором рассмотрены методы и способы мониторинга стресс-коррозионного разрушения магистральных газопроводов. Автор награжден грамотой Украинской ассоциации коррозионистов за лучший секционный доклад среди молодых ученых.

На заключительном заседании конференции были отмечены лучшие работы и предложено на последующих конференциях уделять большее внимание электрохимической защите трубопроводов и других металлоконструкций, а также нормативным документам в сфере защиты от коррозии.

Л. И. Ныркова

С. А. Осадчук



Ю. С. БОРИСОВУ — 80

Исполнилось 80 лет со дня рождения заведующему отделом защитных покрытий Института электросварки им. Е. О. Патона, доктору технических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины Юрию Сергеевичу Борисову.

После окончания в 1955 г. металлургического факультета Уральского политехнического института он начал свою трудовую деятельность в Уральском научно-исследовательском институте черных металлов. В 1963 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию.

С 1975 г. его трудовая деятельность связана с Академией наук Украины. В течение десяти лет он работал в Институте проблем материаловедения сначала в должности старшего научного сотрудника, затем руководителя группы и заведующего отделом. С 1985 г. он — заведующий отделом защитных покрытий ИЭС им. Е. О. Патона.

Ю. С. Борисов известный ученый в области материаловедения защитных покрытий и технологии их нанесения. В результате комплекса теоретических и экспериментальных исследований, выполненных им лично и совместно со своими сотрудниками, развиты такие новые направления в газотермическом напылении, как нанесение покрытий из композиционных порошков, покрытий с аморфной и квазикристаллической структурой. Результаты разработки теоретических и технологических основ получения плазменных покрытий из композиционных порошков стали основой докторской диссертации Ю. С. Борисова, которую он успешно защитил в 1983 г.

Им разработаны принципиальные основы создания композиционных порошков для газотермического напыления, предложены новые группы композиционных порошков, газотермическое напыление которых сопровождается синтезом материала покрытий (интерметаллидов, боридов, карбидов, силицидов, нитридов) с экзотермическим эффектом в режиме СВС.

Значительным вкладом Ю. С. Борисова в материаловедение покрытий явилось развитие направления газотермического напыления покрытий, содержащих аморфные и квазикристаллические фазы. Изучение условий деформации и охлаждения материала частиц в контакте с основой и проходящих при этом фазовых превращений в этих материалах позволило Ю. С. Борисову с сотрудниками разработать новые составы материалов для напыления, использование которых позволяет получать покрытия с аморфизированной и квазикристаллической структурой и основы технологии нанесения таких покрытий. В последние годы под руководством Ю. С. Борисова развиваются такие оригинальные технологии нанесения покрытий, как микроплазменное напыление и гибридный лазерно-плазменный способ. Для реализации указанных процессов с участием Ю. С. Борисова разработано обо-

рудование для микроплазменного напыления и интегрированный лазерно-дуговой плазматрон. В течение последних лет Ю. С. Борисов руководит работами по созданию новых биомедицинских покрытий для эндопротезов, наносимых способом микроплазменного распыления, которые нашли применение при организации в Украине промышленного производства эндопротезов тазобедренного сустава.

Наряду с разнообразными фундаментальными исследованиями под руководством Ю. С. Борисова выполнен ряд важных прикладных разработок. В частности, разработан комплекс руководящих технологических материалов по газотермическому напылению, получивший широкое распространение и послуживший основой для реализации практических технологий на многих предприятиях; освоена в массовом производстве на шести предприятиях СССР технология плазменного напыления нитеводящих деталей машин для производства химволокна, разработаны технологии нанесения износостойких покрытий на детали оборудования теплоэлектростанций, антикавитационных покрытий гильз ДВС, антикоррозионных покрытий металлоконструкций и промышленных емкостей, упрочнение инструмента и прессштамповой оснастки, восстановление изношенных деталей автотранспорта, насосов и другого оборудования.

Ю. С. Борисов ведет активную научно-педагогическую работу по подготовке специалистов и воспитанию научных кадров. При его участии написаны два учебных пособия и базовый учебник в области инженерии поверхности и нанесения покрытий. Под его руководством подготовлены и успешно защищены три докторских и 18 кандидатских диссертаций. По результатам научно-педагогической деятельности Ю. С. Борисову в 1990 г. присвоено ученое звание профессора.

Ю. С. Борисов ведет большую научно-организационную работу, связанную с развитием и распространением технологий нанесения защитных покрытий. Он был членом секций покрытий Госкомитета по науке и технике СССР и Научного Совета АН СССР, заместителем председателя секции покрытий ОФТПМ АН Украины. Он — член ученого совета ИЭС им. Е. О. Патона и совета по защита кандидатских диссертаций при КПИ, член Американского общества материалов и Международного комитета по термическому напылению.





Работы Ю. С. Борисова и его учеников получили широкое международное признание. Под его руководством выполнен ряд международных проектов по европейским программам ИНТАС, КОСТ, КРАФТ и др.

Результаты научной деятельности Ю. С. Борисова отражены в более чем 450 статьях и 70 авторских свидетельствах и патентах, шести книгах и 12 брошюрах. Он является соавтором энциклопедических изданий «Машиностроение» и «Неорганическое материаловедение».

М. Л. ЖАДКЕВИЧУ — 75



12 июля исполнилось 75 лет известному специалисту в области материаловедения, технологии металлов и специальной электрометаллургии, бывшему заместителю директора Института электросварки им. Е. О. Патона, члену-корреспонденту НАН Украины, доктору технических наук Михаилу Львовичу Жадкевичу.

Проблемами технологии металлов он начал заниматься в 1955 г. на Куйбышевском металлургическом заводе, куда был направлен после окончания техникума. Там он прошел путь от прессовщика до начальника крупнейшего в стране прессового цеха, затем закончил Всесоюзный заочный политехнический институт и стал одним из ведущих специалистов в области материаловедения и обработки металлов давлением. Под руководством М. Л. Жадкевича было налажено производство заготовок и узлов из высокопрочных алюминиевых и других сплавов для машино-, судо-, авиа- и ракетостроения.

В 1977 г. М. Л. Жадкевича перевели на работу в Киевский зональный НИИ типового и экспериментального проектирования жилых и общественных зданий, где он возглавил отделение экспериментальных алюминиевых сооружений, разработал технологии производства алюминиевых изделий. Под его руководством освоены технологии по прессованию и изготовлению типовых и уникальных конструкций и пущены заводы строительных алюминиевых конструкций в Броварах, Воронеже, Харьковске и Кишиневе.

С 1984 г. М. Л. Жадкевич работал в ИЭС им. Е. О. Патона, с 1985 г. — в должности директора Опытного завода специальной электрометаллургии. В непростых условиях перестройки экономики страны он сумел обеспечить успешную работу завода по созданию нового поколения оборудования

и технологий электрошлакового литья заготовок для тяжелого и энергетического машиностроения, электронно-лучевой сварки крупногабаритных узлов ракет из сверхпрочных алюминиевых сплавов, упрочняющего и ремонтного напыления лопаток газотурбоагрегатов и других деталей и узлов энергетики, судостроения и оборонной промышленности, решая организационные и научные проблемы.

С 1993 г. М. Л. Жадкевич работал заместителем директора ИЭС им. Е. О. Патона по научной работе и заведующим отделом «Новые физико-технические способы сварки и специальной электрометаллургии». Им впервые разработаны новые многокомпонентные сплавы на основе кобальта и никеля для упрочняющих и ремонтных технологий; научные основы моделирования сложных процессов электрометаллургии, получения нанокристаллических и других материалов с высокими эксплуатационными качествами.

Теоретические и экспериментальные исследования М. Л. Жадкевича, выполненные на высоком научном уровне, представляют интерес для специалистов, работающих над проблемами развития сварки и родственных технологий. Он подготовил четыре доктора наук и три кандидата наук, руководил научным направлением. Михаил Львович — автор более 42 научных работ, в том числе восьми монографий. Оборудование, материалы и технологии, созданных под руководством М. Л. Жадкевича, широко внедрены в производство ответственных аэрокосмических конструкций, энергетического оборудования, изделия оборонной промышленности, приборостроение и др. Они защищены несколькими десятками патентов и авторских свидетельств, отмечены многими медалями ВДНХ и грамотами.

Вклад М. Л. Жадкевича в развитие материаловедения, в частности создание высокоэффективных технологий производства и обработки новых материалов, а также плодотворная научно-организационная деятельность отмечены орденом Трудового Красного Знамени, медалями, почетным званием «Заслуженный деятель науки и техники», Государственной премией Украины в области науки и техники.

*Сердечно поздравляем юбиляров,
желаем им доброго здоровья и благополучия.*



ПАМЯТИ Г. Г. ЕФИМЕНКО

25 июня 2012 г. на 96-м году ушел из жизни Ефименко Георгий Григорьевич — известный государственный и общественный деятель, педагог, ученый-металлург, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, лауреат Государственной премии УССР в области науки и техники.

Он прошел блестящий жизненный путь от ученика ФЗУ при металлургическом заводе им. Г. Петровского в Днепропетровске до ректора Днепропетровского металлургического института, Министерства высшего и среднего специального образования УССР.

Г. Г. Ефименко избирался депутатом Верховного Совета СССР и УССР, членом ЦК Компартии Украины, делегатом XXV и XXVI съездов КПСС, XXV и XXVI съездов Компартии Украины, работал заместителем заведующего отдела науки и культуры ЦК Компартии Украины.

Г. Г. Ефименко родился 30 января 1917 г. в Днепропетровске. Рабочую деятельность начал на металлургическом заводе им. Петровского. В 1940 г. закончил Днепропетровский металлургический институт по специальности «металлургия чугуна».

С первых дней Великой Отечественной войны Ефименко Г. Г. принимал участие в боевых действиях. Он оборонял Киев, участвовал в боях на Курской дуге, форсировании Днепра, освобождении Украины от фашистских захватчиков. Войну закончил в Берлине. За боевые заслуги награжден орденами Красной Звезды и Великой Отечественной войны II степени, медалями «За взятие Берлина» и «За освобождение Варшавы» и многими другими.

В 1946 г. после демобилизации вернулся в Днепропетровск, где работал в Металлургическом институте инженером-исследователем, закончил аспирантуру и защитил диссертацию.

С 1955 по 1959 г. Г. Г. Ефименко — первый заместитель министра высшего образования Украины. В это время по инициативе и с активным его участием организован Алчевский горно-металлургический институт, филиалы крупных институтов в Кадиевке, Запорожье, Рубежном, Симферополе, Никополе, Кривом Роге, Виннице и в других городах. Со временем эти

филиалы преобразовались в высшие учебные заведения высокого уровня.

В 1959–1973 г. Г. Г. Ефименко — доцент, профессор, ректор Днепропетровского металлургического института. С 1973 по 1984 г. он возглавлял Министерство высшего и среднего специального образования УССР.

Дальнейшая судьба ученого с 1984 г. связана с Киевским политехническим институтом. На инженерно-физическом факультете он организовал и возглавлял научно-исследовательскую лабораторию новых процессов и технологий в металлургии.

Г. Г. Ефименко внес весомый вклад в развитие металлургической науки. Под его руководством подготовлена плеяда блестящих ученых — более 50 докторов и кандидатов наук. Георгий Григорьевич основал научную школу по проблемам шихтовых материалов для металлургических технологий.

Г. Г. Ефименко — автор более 200 научных работ в области доменного процесса, создания автоматических систем управления доменной плавкой, изучения физико-химических процессов и технологии подготовки металлургического сырья и его предварительной металлизации, обоснования основных научно-технических направлений развития черной металлургии Украины. Он автор шести монографий и трех учебников. Один из них отмечен Государственной премией Украины в области науки и техники. По этому учебнику училось несколько поколений украинских металлургов. Георгий Григорьевич является автором также 60 изобретений и патентов.

Государство высоко оценило научную и педагогическую деятельность Г. Г. Ефименко, наградив его орденами Ленина, Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени, многими медалями.



ПАМЯТИ Н. П. ТРИГУБА

9 июля 2012 г. на 74-м году жизни скончался выдающийся ученый, талантливый руководитель, блестящий организатор, большой профессионал своего дела Николай Петрович Тригуб. Не стало прекрасного человека, которого многие знали, любили и уважали.

Николай Петрович Тригуб родился 19 ноября 1938 г. в селе Ерковцы Переяслав-Хмельницкого района Киевской области. В 1966 г. окончил «Киевский политехнический институт». В Институте электросварки им. Е. О. Патона Национальной академии наук Украины работал с 1970 г. (старший инженер, руководитель группы, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, заведующий отделом). Николай Петрович был известным специалистом в области технологии и техники электронно-лучевой плавки, сделавшим значительный вклад в создание отечественного производства титановых слитков в Украине. Он является автором более 170 печатных работ, среди которых две монографии, 65 авторских свидетельств СССР на изобретения, 35 патентов Украины. Он подготовил к защите троих кандидатов технических наук, развил научную школу и технологию электронно-лучевой плавки металлов и сплавов. К важнейшим работам Н. П. Тригуба относятся следующие:

разработка технологии электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью и порционной подачей жидкого металла в кристаллизатор, которая обеспечивает получение высококачественных слитков с мелкозернистой структурой как круглого, так и прямоугольного сечений из сплавов на основе железа, никеля и титана;

создание отечественных электронно-лучевых пушек аксиального типа «Патон-300» мощностью 300 кВт и электронно-лучевых установок для получения слитков массой от 15 до 20000 кг;

разработка технологии выплавки полых слитков для производства крупногабаритных титановых труб способом электронно-лучевой плавки;

разработка технологии электронно-лучевого оплавления боковой поверхности круглых слитков и слитков-слябов, которая

не имеет аналогов в мире и позволяет повысить выход годного металла на 7...15 % в зависимости от размеров слитков;

создание технологии и оборудования, которые позволяют выплавлять высококачественные слитки сплавов титана с недробленых блоков губчатого титана. Данная технология не имеет аналогов в мире и позволяет значительно снизить себестоимость слитков титана; исследование энергетических параметров электронно-лучевой установки с промежуточной емкостью, что позволило разработать оптимальную конструкцию промежуточной емкости, которая обеспечивает минимальные потери энергии в промежуточной емкости с водой.

Под руководством М. П. Тригуба и при его непосредственном участии было создано Государственное предприятие «Научно-производственный центр «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ», где в промышленном масштабе организовано производство слитков титана и титановых сплавов по технологии электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью. Выполненный Н. П. Тригубом цикл работ позволил получить значительный экономический и научно-технический эффект.

За выдающийся вклад в создание новых технологий электронно-лучевой плавки металлов и сплавов, разработку оборудования для реализации этих технологий и организации в Украине промышленного производства слитков титана и сплавов на его основе Н. П. Тригуб награжден орденом «За заслуги» III степени (2004), Государственной премией в области науки и техники (2005), премией Совета Министров СССР в области науки и техники (1985), нагрудным знаком «Изобретатель СССР» (1990).



**ПОДПИСКА – 2013 на журнал «Современная электрометаллургия»**

Украина		Россия		Страны дальнего зарубежья	
на полугодие	на год	на полугодие	на год	на полугодие	на год
160 грн	320 грн	900 руб.	1800 руб.	26 дол. США	52 дол. США

В стоимость подписки включена доставка заказной бандеролью.

Подписку на журнал «Современная электрометаллургия» можно оформить непосредственно через редакцию или по каталогам подписных агентств «Пресса», «Идея», «Саммит», «Пресс-центр», KSS, «Блицинформ», «Меркурий» (Украина) и «Роспечать», «Пресса России» (Россия).



Подписка на электронную версию журнала «Современная электрометаллургия» доступна на сайте: <http://www.rucont.ru>.

Подписка возможна как на отдельные выпуски журналов, так и на весь архив, включающий все выпуски, начиная с 2009 в формате *.pdf.

Доступна физическим и юридическим лицам.

**РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»****Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров**

- Первая страница обложки (190×190 мм)
- Вторая, третья и четвертая страницы обложки (200×290 мм)
- Первая, вторая, третья, четвертая страницы внутренней обложки (200×290 мм)
- Вклейка А4 (200×290 мм)
- Разворот А3 (400×290 мм)
- 0,5 А4 (185×130 мм)
- 0,25 А4 (90×130 мм)

Контакты:

тел./факс: (38044) 200-82-77;
200-54-84; 205-22-07
E-mail: journal@paton.kiev.ua

Технические требования к рекламным материалам

- Размер журнала после обрезки 200×290 мм
- В рекламных макетах для текста, логотипов и других элементов необходимо отступать от края модуля на 5 мм с целью избежания потери части информации

Все файлы в формате ИРС РС

- Corell Draw, версия до 10.0
 - Adobe Photoshop, версия до 7.0
 - QuarkXPress, версия до 7.0
 - Изображения в формате TIFF, цветовая модель CMYK, разрешение 300 dpi
- Стоимость рекламы и оплата**
- Цена договорная

- По вопросам стоимости размещения рекламы, свободной площади и сроков публикации просьба обращаться в редакцию
- Оплата в гривнях или рублях РФ по официальному курсу
- Для организаций-резидентов Украины цена с НДС и налогом на рекламу
- Для постоянных партнеров предусмотрена система скидок
- Стоимость публикации статьи на правах рекламы составляет половину стоимости рекламной площади
- Публикуется только профильная реклама
- Ответственность за содержание рекламных материалов несет рекламодатель

Подписано к печати 31.08.2012. Формат 60×84/8. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 8,8. Усл. кр.-отг. 7,8. Уч.-изд. л. 9,6.

Печать ООО «Фирма «Эссе». 03142, г. Киев, пр. Акад. Вернадского, 34/1.