

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ:**

Главный редактор
Б. Е. Патон

С. В. Ахонин, М. И. Гасик,
Г. М. Григоренко
(зам. гл. ред.),
Д. М. Дяченко (отв. секр.),
В. И. Лакомский, Л. Б. Медовар,
Б. А. Мовчан, А. Н. Петрунько,
А. С. Письменный,
А. Д. Рябцев, А. А. Троянский,
А. И. Устинов,
В. А. Шаповалов

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:**

Д. Аблизер (Франция)
Г. М. Григоренко (Украина)
К. В. Григорович (Россия)
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
www.patonpublishinghouse.com
URL: www.rucont.ru

Редактор:

В. И. Котляр
Электронная верстка:
Л. Н. Герасименко,
Т. Ю. Снегирева

Свидетельство
о государственной регистрации
КВ 6185 от 31.05.2002

ISSN 0233-7681

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

При перепечатке материалов
ссылка на журнал обязательна

За содержание рекламных
материалов редакция журнала
ответственности не несет

Цена договорная

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Биктагиров Ф.К., Шаповалов В. А., Гнатушенко А.В., Игнатов А.П.
Электрошлаковая плавка с использованием кислых шлаков 3

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Стельмах Я.А., Крушинская Л.А., Курапов Ю.А., Литвин С.Е., Оранская Е.И.
Композиционный наноматериал системы Al_2O_3-Ag , полученный способом
электронно-лучевого осаждения в вакууме 7

Мушегян В.О. Новая технология получения молибденового прутка с
использованием электронно-лучевой плавки 12

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шаповалов В.А., Жиров Д.М., Буриашев В.Р. Исследование стабильности дуги
плазматрона с заглубленным катодом 16

Жиров Д.М. Влияние основности шлакового расплава на процесс
плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа газами 20

Туник А.Ю. Структура и фазовые превращения в композиционных частицах,
происходящие при плазменном напылении 23

Литвиненко А.И., Жудра А.П., Белый А.И. Анализ и кинетика процесса
термоцентрированного распыления слитков из плавленых карбидов вольфрама 29

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Задорожник О.М., Капитанчук Л.М., Смиян О.Д., Буткова Е.И. Новые
возможности для проведения металлургических исследований основного
металла и сварных соединений 36

Мельниченко Т.В. Структурообразование в многослойной реакционной системе
Ti/Al 41

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Белявин А.Ф., Федотов Д.А., Куренкова В.В., Хомич Д.П. Восстановление
монокристалльных рабочих лопаток с применением аргонодуговой наплавки и
нанесения теплозащитного покрытия. Часть 2 48

РЕЦЕНЗИИ И НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

Цыкуленко К.А. Электрошлаковые технологии выплавки слитков. Жидкий
металл или расходный электрод 55

ИНФОРМАЦИЯ

Рефераты отчетов по трехгодичным темам, завершённым в 2012 году, по
направлению «Металлургия и материаловедение» 59

В. Я. Саенко — 75 63

Юбилейная сессия общего собрания Национальной академии наук Украины 64

Рябцев И.А. Сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по
естественным наукам Международной ассоциации академий наук 65

Журнал переиздается в полном объеме на английском языке под названием
«Advances in Electrometallurgy» (ISSN 1810-0384)
издательством «Cambridge International Science Publishing», Великобритания
www.cisp-publishing.com

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

S. V. Akhonorin, M. I. Gasik,
G. M. Grigorenko (vice-chief ed.),
D. M. Dyachenko (exec. secr.),
V. I. Lakomsky,
L. B. Medovar, B. A. Movchan,
A. N. Petrunko, A. S. Pismenny,
A. D. Ryabtsev, A. A. Troyansky,
A. I. Ustinov, V. A. Shapovalov

**THE INTERNATIONAL
EDITORIAL COUNCIL:**

D. Ablitzer (France)
G. M. Grigorenko (Ukraine)
K. V. Grigorovich (Russia)
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
www.patonpublishinghouse.com
URL: www.rucont.ru

Editor:

V. I. Kotlyar
Electron galley:
L. N. Gerasimenko
T. Yu. Snegiryova

State Registration Certificate
KV 6185 of 31.05.2002

ISSN 0233-7681

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

Biktagirov F.K., Shapovalov V.A., Gnatushenko A.V., Ignatov A.P.

Electroslag melting using acid slags 3

ELECTRON BEAM PROCESSES

**Stelmakh Ya.A., Krushinskaya L.A., Kurapov Yu.A., Litvin S.E.,
Oranskaya E.I.** Composite nanomaterial of Al₂O₃-Ag system produced using
electron beam evaporation in vacuum 7

Mushegyan V.O. New technology of molybdenum rod production using
electron beam melting 12

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

Shapovalov V.A., Zhirov D.M., Burnashev V.R. Investigation of stability of
arc of plasmatron with a deepened cathode 16

Zhirov D.M. Influence of basicity of slag melt on the process of plasma-arc
liquid- phase reduction of iron by gases 20

Tunik A.Yu. Structure and phase transformations in composite particles
proceeding during plasma spraying 23

Litvinenko A.I., Zhudra A.P., Belyi A.I. Analysis and kinetics of the process
of thermal centrifugal spraying of ingots of fused tungsten carbides 29

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Zadorozhnyuk O.M., Kapitanchuk L.M., Smiyan O.D., Butkova E.I. New
possibilities to carry out metals science investigations of base metal and
welded joints 36

Melnichenko T.V. Structure formation in multilayer reaction system Ti/Al 41

NEW MATERIALS

Belyavin A.F., Fedotov D.A., Kurenkova V.V., Khomich D.P. Restoration of
single-crystal blades applying argon arc surfacing and deposition of thermal
protective coating. Part II 48

REVIEWS AND SCIENTIFIC DISCUSSIONS

Tsykulenko K.A. Electroslag technologies of ingot melting. Liquid metal or
consumable electrode 55

INFORMATION

Abstracts of reports on three-year subjects of trend finalized in 2012 59

V.Ya. Saenko is 75 63

Jubilee session of General Meeting of the National Academy of Sciences
of Ukraine 64

Ryabtsev I.A. Session of Scientific Council on new materials at the
Committee on Natural Sciences of the International Association of Academies
of Sciences 65

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal
is published in English under the title of «**Advances in Electrometallurgy**»
by Cambridge International Science Publishing, United Kingdom
www.cisp-publishing.com



УДК 669.117.56

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ПЛАВКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛЫХ ШЛАКОВ

Ф.К. Биктагиров, В. А. Шаповалов, А.В. Гнатушенко, А.П. Игнатов

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы особенности взаимодействия шлака и металла при электрошлаковом нагреве и обработке роторной стали 25X2НМФА. Электрошлаковый процесс осуществлялся с применением графитированных электродов, температура шлака поддерживалась в пределах 1650...1700 °С. Использовали шлаки с массовой долей оксида кремния от 10 до 50 %. Выявлено, что состав шлаков по основным компонентам (CaF_2 , CaO и Al_2O_3) не претерпевает существенных изменений. Явно прослеживается тенденция снижения содержания в шлаковой фазе SiO_2 при использовании кислых шлаков (основность 0,42...0,66). Одновременно в этих шлаках существенно повышается содержание оксида марганца. В этом случае изменяется концентрация кремния и марганца в обрабатываемом металле. Введение в кислые шлаки 6...7 % MnO позволяет сохранить состав металла в пределах марочного. Показано, что при использовании кислых шлаков практически не происходит науглероживание стали 25X2НМФА, а содержание в металле водорода несколько ниже, по сравнению с экспериментами, где использовались шлаки основностью 2,35 (шлак АНФ-29). Электрошлаковый процесс при правильном подборе электрических режимов в случае использования кислых шлаков протекает устойчиво. Для целей электрошлакового нагрева металла кислые шлаки, за исключением рафинирующей способности по сере, ни в чем не уступают основным. Они менее гигроскопичны и токсичны, для их приготовления используются более дешевые компоненты, в том числе возможно применение различных шлаковых отходов, в частности доменного шлака. Библиогр. 12, табл. 3, ил. 2.

Ключевые слова: электрошлаковый нагрев; кислые шлаки; состав шлака и металла; рафинирование; содержание газов; поведение углерода

Традиционно в электрошлаковых технологиях используют основные шлаки. Связано это во многом с тем, что в период создания ЭШП повышения качества получаемого металла достигали и за счет его рафинирования шлаком в процессе плавки. Основные шлаки отличаются высокой рафинирующей способностью.

Современное сталеплавильное производство предусматривает обработку жидкого металла в агрегатах типа печь-ковш, в которых достигают высокой степени его очистки от нежелательных примесей, в частности серы и неметаллических включений. Поэтому в настоящее время при отсутствии в переплавляемом металле элементов, активно вступающих во взаимодействие с оксидом кремния (алюминий, титан), расширяются возможности использования в электрошлаковых технологиях более дешевых и менее гигроскопичных кислых шлаков.

Следует учитывать, что эти шлаки должны подходить и по другим важным свойствам — электропроводности, вязкости, поверхностному натяжению. Данные использования при ЭШП кислых

шлаков свидетельствуют о том, что при соответствующем подборе состава электрошлаковый процесс протекает устойчиво, качество поверхности слитков хорошее, а содержание водорода в металле при плавке на открытом воздухе в 2,0...2,5 раза ниже, по сравнению с плавками на таких шлаках, как АНФ-6, АНФ-29, АНФ-35 [1–3]. Рафинирование металла от серы при этом ниже, а использование шлаков с высоким содержанием SiO_2 позволяет, как следует из работы [3], управлять составом неметаллических включений и расширять потенциальные возможности электрошлакового переплава различных сталей и сплавов.

При классическом ЭШП, когда в водоохлаждаемом кристаллизаторе в шлаковом расплаве переплавляется металлическая заготовка, требования к физическим свойствам шлаков более жесткие, по сравнению с таковыми для электрошлаковых процессов, где в качестве токоподводящих элементов используют нерасходуемые электроды. Поэтому возможности применения кислых шлаков в технологиях на основе электрошлаковой плавки с нерасходуемыми электродами значительно шире. Более того, в ряде случаев, например при электрошлаковом обогреве и подпитке прибыли крупных сталь-



Таблица 1. Средний состав шлаков до и после экспериментов

Номер шлака (эксперимента)	Массовая доля компонентов, %							Основность шлака
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	
1	14,1	33,0	1,1	50,3	0,20	0,1	0,4	0,66
(1-1)	13,5	34,1	1,2	44,2	0,22	1,8	0,5	
(1-2)	13,8	34,4	1,1	44,8	0,25	1,7	0,5	
2	17,8	19,2	16,9	45,2	0,15	0,1	0,2	0,42
(2-1)	16,4	21,6	18,1	40,6	0,19	1,7	0,3	
(2-2)	18,1	18,7	18,7	41,0	0,16	1,6	0,3	
3	39,3	29,6	16,9	12,6	2,60	0,2	0,5	2,35
(3-1)	38,8	29,9	17,3	11,3	2,50	0,2	0,4	
(3-2)	39,0	29,8	17,4	11,2	2,50	0,15	0,5	
4	14,7	20,6	14,8	42,6	0,15	5,0	0,3	0,62
(4-1)	14,5	20,8	14,6	42,5	0,15	6,2	0,3	

ных и чугуновых слитков и отливок, просто необходимо использовать кислые шлаки. Связано это с тем, что в промышленных условиях теплоизоляцию указанных прибылей осуществляют преимущественно огнеупорными материалами с большим содержанием кремния (так называемая кислая футеровка), наиболее дешевыми и технологичными в эксплуатации. Поэтому использование основных шлаков, способствующих быстрому разрушению кислой футеровки, исключается.

Для оценки физико-химических процессов, протекающих при электрошлаковом нагреве металла с осуществлением электрошлакового процесса нерасходуемыми графитированными электродами, проведены эксперименты с синтетическими кислыми шлаками (1, 2) и стандартным шлаком АНФ-29 (3), исходный химический состав которых приведен в табл. 1.

Эксперименты проводили по методике, описанной в работе [4], т. е. в разрезном кристаллизаторе с помощью индукционного обогрева расплавляли металлическую заготовку из роторной стали 25Х2НМФА, на зеркале металлической ванны мас-

сой 14... 15 кг наводили с помощью подключенного к трансформатору графитированного электрода шлаковую ванну массой около 1,5 кг. Температуру металла поддерживали на уровне 1550, шлака — 1650... 1700 °С. Эксперименты проводили на воздухе (1-1; 2-1; 3-1) и с защитой плавильного пространства аргоном (1-2; 2-2; 3-2).

Согласно полученным результатам (табл. 1), состав шлаков в процессе электрошлаковой обработки металла по таким основным компонентам, как CaF₂, CaO и Al₂O₃, не претерпевает существенных изменений. Что касается оксида кремния, то прослеживается тенденция снижения содержания в шлаках SiO₂, наиболее заметная в экспериментах с кислыми шлаками. Одновременно существенно повышается содержание в шлаках 1 и 2 оксида марганца. Естественно, изменяется содержание кремния и марганца в обрабатываемом металле (табл. 2).

Все это является результатом протекания обменных процессов между контактирующими фазами. Теоретическую оценку распределения марганца и кремния в системе металл-шлак можно осуществить исходя из рассмотрения реакции

Таблица 2. Химический состав металла

Номер эксперимента	Массовая доля элементов, %								
	C	Cr	Ni	Mo	V	Si	Mn	S	P
Исходный	0,27	1,80	1,6	0,52	0,06	0,36	0,44	0,010	0,012
1-1	0,31	1,76	1,6	0,53	0,06	0,72	0,14	0,008	0,011
1-2	0,30	1,73	1,6	0,55	0,06	0,75	0,15	0,009	0,012
2-1	0,28	1,72	1,6	0,53	0,06	0,61	0,15	0,009	0,011
2-2	0,29	1,74	1,6	0,53	0,06	0,62	0,16	0,009	0,012
3-1	0,45	1,82	1,6	0,53	0,06	0,42	0,41	0,003	0,012
3-2	0,50	1,80	1,6	0,52	0,06	0,43	0,40	0,004	0,013
4-1	0,28	1,75	1,6	0,56	0,06	0,38	0,36	0,008	0,012

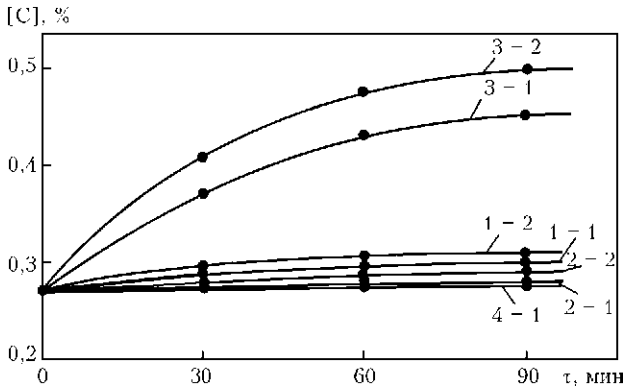


Рис. 1. Содержание углерода в металле: здесь и на рис. 2 цифры обозначают номера экспериментов (табл. 1-3)

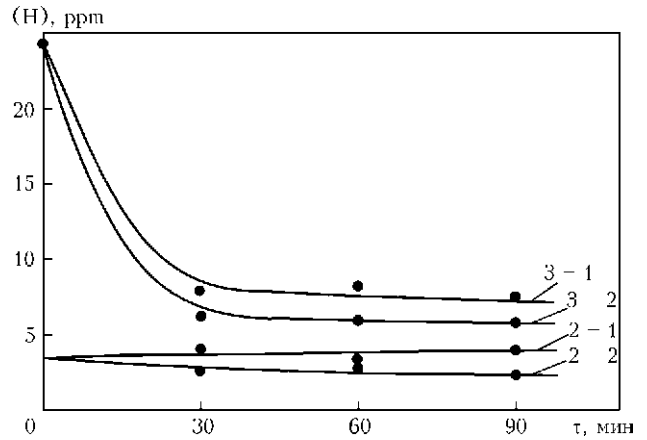


Рис. 2. Содержание водорода в шлаках



Константа ее равновесия следующая:

$$K_{Mn/Si} = \frac{a_{(MnO)}^2 a_{[Si]}}{a_{[Mn]}^2 a_{(SiO_2)}}. \quad (2)$$

Поскольку в проводимых экспериментах между шлаком и металлом достигается равновесное состояние или близкое к нему, можно, подставляя в выражение (2) соответствующие значения, определить значение $K_{Mn/Si}$. При этом активность оксидов в шлаке по его фактическому конечному составу рассчитывали по методике, приведенной в работе [5], а активность марганца и кремния в металле с учетом их концентрации и коэффициента активности в стали 25Х2НМФА – принимая за стандартное состояние 1%-й разбавленный раствор [6].

Например, для эксперимента 2-1 $a_{(MnO)} = 0,0196$, $a_{(SiO_2)} = 0,3596$, $a_{[Mn]} = f_{Mn} C_{Mn} = 0,946 \cdot 0,15 = 0,1419$, $a_{[Si]} = f_{Si} C_{Si} = 1,38 \cdot 0,61 = 0,8418$. В этом случае

$$K_{Mn/Si} = \frac{a_{(MnO)}^2 a_{[Si]}}{a_{(Mn)}^2 a_{(SiO_2)}} = \frac{0,0196^2 \cdot 0,8418}{0,1419^2 \cdot 0,3596} = 0,0446.$$

Зная для конкретного шлака и металла константу равновесия реакции (1), можно рассчитать требуемую активность оксида марганца в нем, обеспечивающую сохранение исходной концентрации марганца в стали. Так, для шлака 2

$$a_{(MnO)} = \sqrt{\frac{K_{Mn/Si} a_{[Mn]}^2 a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]}}} = \sqrt{\frac{0,0446 \cdot 0,946^2 \cdot 0,44^2 \cdot 0,445}{1,38 \cdot 0,36}} = 0,0832.$$

Такое значение активности MnO в шлаке 2 достигается при его концентрации примерно 6 %. С учетом этого проведены дополнительные эксперименты со шлаком 2, в который добавляли марганца

не содержащий концентрат. Составы исходного шлака с повышенной концентрацией оксида марганца и конечного по окончании электрошлаковой обработки металла приведены в табл. 1, а состав металла – в табл. 2 (эксперимент 4-1). При введении 5,9 % MnO в шлак концентрация марганца в металле снизилась незначительно. Для полного исключения потерь марганца содержание его оксида следует поддерживать несколько выше теоретически рассчитанного, ориентировочно на уровне 6,5... 7,0 %.

Поскольку электрошлаковый процесс осуществлялся с помощью графитированных электродов, особое внимание уделяли поведению углерода. Приведенные в табл. 2 и на рис. 1 данные показывают, что при использовании кислых шлаков науглероживание металла практически не происходит. В экспериментах же со шлаком АНФ-29 содержание углерода в металле увеличивается. Полученные данные подтверждают результаты исследования влияния состава и температуры шлака на поведение углерода при электрошлаковой обработке металлов [7, 8]. В частности, для исключения науглероживания металла при использовании шлака АНФ-29 необходимо снизить до значения 1600°С температуру шлакового расплава.

Согласно данным газового анализа, содержание в металле кислорода, азота и водорода во всех плавл-

Таблица 3. Газонасыщенность металла

Номер эксперимента	Массовая доля газов, ppm		
	[O]	[N]	[H]
1-1	38,0	84,0	4,1
1-2	34,0	80,0	2,5
2-1	39,0	85,0	4,0
2-2	35,0	77,0	2,7
3-1	42,0	87,0	5,8
3-2	32,0	65,0	2,8
4-1	40,0	78,0	4,2



ках в аргоне ниже, по сравнению с плавками на воздухе (табл. 3). При использовании шлака АНФ-29 содержание газов, особенно водорода, в экспериментах на воздухе выше, чем в экспериментах с кислыми шлаками. Связано это с меньшей газопроницаемостью и газонасыщенностью последних, что подтверждают данные анализа содержания водорода в шлаковых пробах, отобранных в процессе экспериментов (рис. 2).

Что касается рафинирования металла, то при электрошлаковой обработке кислыми шлаками содержание серы от исходных 0,010 % уменьшается незначительно — до 0,008... 0,009 %. В случае применения шлака АНФ-29 массовая доля этого элемента в металле уже через 30 мин обработки снижается до 0,003 %. Содержание фосфора остается на одном уровне, хотя в экспериментах с кислыми шлаками оно все-таки незначительно, на 0,001... 0,002 %, ниже. Скорее всего, это связано с более высокой концентрацией фосфора в исходном шлаке АНФ-29.

Электрошлаковый процесс при правильном подборе электрических режимов в случае использования кислых шлаков протекает устойчиво, температура шлакового расплава стабильно поддерживается на заданном уровне, отделение шлака от металла после завершения экспериментов и их затвердевание хорошие. Это подтвердили и дальнейшие исследования электрошлаковой обработки различных сталей с применением стандартного кислого шлака типа АН-348, содержащего до 45 % SiO_2 .

Исследования показали, что для целей электрошлакового нагрева металла кислые шлаки, за исключением рафинирующей способности по сере, ни в чем не уступают основным. Более того, они менее гигроскопичны и токсичны, для их приготовления используют более дешевые компоненты, возможно применение различных шлаковых отходов, в част-

ности доменного шлака, который в последнее время в различных вариантах, в том числе в сочетании с шлаками ферросплавных производств, используют при классическом ЭШП [9–12].

1. *Разработка* кислого шлака для ЭШП и исследование некоторых его свойств / Б.И. Медвар, В.С. Жаховский, В.М. Мартын и др. // Спец. электрометаллургия. — 1980. — Вып. 43. — С. 38–43.
2. *Электрошлаковый* переплав с использованием кислых шлаков / Л.В. Ребров, Б.И. Разинкин, П.А. Прохоров и др. // Там же. — 1984. — Вып. 57. — С. 34–38.
3. *Аллибер М., Вадые Ж. Ф., Митчелл А.* Применение шлаков, содержащих SiO_2 , для ЭШП // Электрошлаковый переплав. — 1983. — Вып. 7. — С. 243–248.
4. *Исследование* науглероживания металла при электрошлаковом процессе с графитированным электродом / А.Е. Воронин, Ю.В. Латаш, В.А. Николаев и др. // Спец. электрометаллургия. — 1976. — Вып. 32. — С. 22–27.
5. *Пономаренко А.Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // ЖФХ. — 1974. — 48, № 7. — С. 1668–1671.
6. *Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я.* Теоретические основы сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
7. *Биктагиров Ф.К.* Поведение углерода при электрошлаковой обработке металлов // Пробл. сварки, металлургии и родственных технологий: Сб. тр. VIII междунар. науч.-техн. конф. (Тбилиси, окт. 2003). — Тбилиси: Ассоциация сварщиков Грузии, 2003. — С. 255–265.
8. *Кузьменко О.Г.* Влияние состава флюса на теплофизические и физико-химические процессы при электрошлаковой наплавке жидким металлом // Автомат. сварка. — 2012. — № 9. — С. 57–60.
9. *Роцин В.Е., Мальков Н.В., Швыркунов В.В.* Использование шлака типа доменного в качестве флюсов для электрошлакового переплава // Спец. электрометаллургия. — 1988. — Вып. 66. — С. 38–41.
10. *Электрошлаковый* переплав низколегированных сталей под флюсом с добавкой доменного шлака / А.А. Галушка, И.В. Капустин, Е.А. Казачков и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 4. — С. 3–6.
11. *Вдовин К.Н., Колокольцев В.М., Подосян А.А.* Динамика поведения серы при ЭШП на доменном шлаке // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. (Челябинск, окт. 1999). — Челябинск: ЮУрГУ, 1999. — С. 135–136.
12. *Гасик М.И.* Исследование возможности расширения сырьевой базы для выплавки флюсов ЭШП // Спец. электрометаллургия. — М.: Черметинформация, 1985. — Ч. 2. — С. 29–32.

Peculiarities of interaction of slag and metal in electroslag heating and treatment of rotor steel 25Kh2NMFA are investigated. The electroslag process was performed using graphite electrodes, the slag temperature was maintained within 1650...1700 °C. The slags were used with a mass fraction of silicon oxide from 10 up to 50 %. It was revealed that the composition of slags by main components (CaF_2 , CaO and Al_2O_3) does not undergo the significant changes. The tendency of reducing the SiO_2 content in slag phase in applying acid slags (basicity 0.42...0.66) is clearly expressed. Simultaneously, the content of manganese content is greatly increased in these slags. In this case the concentration of silicon and manganese in metal being treated is changed. Adding of 6...7 % MnO into acid slags allows preserving the metal composition within the ranges of the grade one. It was shown that when the acid slags are used the steel 25Kh2NMFA carburization is not almost occurred, and hydrogen content in metal is somewhat lower as compared with experiments where the slags of 2.35 basicity (slag ANF-29) were used. The electroslag process at a proper selection of electrical conditions in case of applying the acid slags has a stable running. For the purpose of electroslag heating of metal the acid slags, except the refining ability as to sulfur, are not inferior to basic ones. They are less hygroscopic and toxic, the less expensive components are used for their preparation, including probably the application of different slag wastes, in particular the blast-furnace slag. Ref. 12, Tables 3, Figs.2.

Key words: *electroslag heating; acid slags; composition of slag and metal; refining; content of gases; behavior of carbon*

Поступила 11.01.2013



УДК 621.365.91:661.183

КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ СИСТЕМЫ Al_2O_3-Ag , ПОЛУЧЕННЫЙ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Я.А. Стельмах¹, Л.А. Крушинская¹, Ю.А. Курапов¹,
С.Е. Литвин¹, Е.И. Оранская²

¹Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

²Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины. 03164, г. Киев, ул. Генерала Наумова.
E-mail: oranska@mail.ru

Приведены результаты исследования структуры и кинетики окисления композиционного наноматериала Al_2O_3-Ag , полученного путем осаждения из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения и конденсации в вакууме. Новый композиционный материал используется в виде порошковой субстанции с определенным гранулометрическим составом. Наноразмерные характеристики структуры композиционного материала Al_2O_3-Ag подтверждены данными рентгеноструктурных исследований. Полученный материал двухфазный и состоит из оксида алюминия, имеющего рентгеноаморфную структуру, а также частиц металлической фазы серебра размером 12...14 нм. Высокая адсорбционная способность композита к влаге и кислороду, подтвержденная методом термogrавиметрического анализа, объясняется наличием сильно развитой поверхности пор матрицы, а также наночастиц металла малых размеров, отличающихся избыточной энергией и высокой химической активностью. Меньшее суммарное изменение массы образцов с серебром, в сравнении с чистым конденсатом Al_2O_3 , объясняется уменьшением общей пористости матрицы вследствие частичного замещения пор наночастицами серебра. Причем с увеличением серебра в конденсате снижается доля суммарного изменения массы образца, а следовательно, и общей пористости материала. Показано, что новый композиционный материал представляет собой высокодисперсную матрицу оксида алюминия, модифицированную наночастицами серебра, и может быть использован как сорбционный материал с бактерицидными свойствами. Библиогр. 15, табл. 1, ил. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение; нанокompозит; оксид алюминия; серебро; сорбент; наночастицы; термogrавиметрический анализ; рентгенофазовый анализ

В течение многих лет в медицине широко используют серебро, поскольку его различные соединения являются хорошими антимикробными препаратами [1–3]. В настоящее время доказано, что антимикробный эффект серебра больше, чем пенициллина, биомицина и других антибиотиков, при этом оно оказывает губительное действие на штаммы бактерий, стойкие к антибиотикам [1]. Относительно недавно установлено [4], что активность частиц металлов резко возрастает с уменьшением их размера до наноразмера.

В последние годы происходит бурное развитие нанотехнологий и внедрение их результатов в различные сферы деятельности человека. Поэтому в числе наноматериалов, привлекающих внимание исследователей, оказались как наночастицы серебра [5], так и новые композиционные препараты с ними.

Для решения проблем промышленного производства таких наноматериалов широкие возможности открывает технология электронно-лучевого испарения с последующим осаждением паровых потоков испаряемых веществ на подложку в вакууме (EB PVD) [6, 7]. Этот способ можно использовать для синтеза наноразмерных материалов медицинского назначения [8]. При совместном испарении двух веществ можно смешивать их паровые потоки и в момент осаждения формировать композитные структуры с необходимым соотношением требуемых элементов. При обеспечении низкой температуры подложки (менее 100 °С) появляется возможность ограничивать диффузионную подвижность атомов на поверхности конденсации и тем самым создавать условия для формирования дисперсной



наноразмерной структуры композиционных материалов.

В качестве основного компонента (матрицы) в данной работе выбран оксид алюминия, являющийся сорбционным материалом и имеющий широкий спектр применения в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, для очистки сточных вод и газовых выбросов, а в химической, биотехнологической отраслях промышленности — в качестве основы сорбентов, катализаторов, носителей катализаторов [9–11]. Оксид алюминия, полученный способом EB PVD, является нанопористым сорбционно-активным материалом [12]. Наноструктурный оксид алюминия способен адсорбировать и удерживать на поверхности ионы как металлов, так и неметаллов, что делает его перспективным материалом для очистки воды.

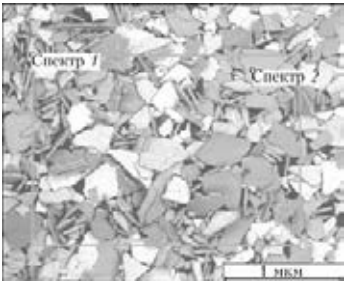
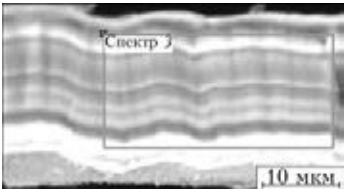
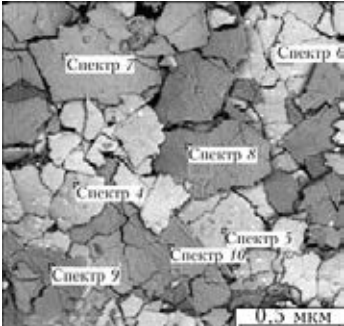
Предполагается, что модифицирование оксида алюминия наночастицами серебра позволяет создавать пористый сорбент для очистки водных растворов не только от неорганических и органических

примесей, но и от бактериальных клеток. Поэтому в данной работе исследовали процессы синтеза композиционных наноматериалов системы Al_2O_3-Ag , осажденных из паровой фазы в вакууме, а также их термическую стабильность.

Материалы и методика эксперимента. Конденсаты композиционного материала системы Al_2O_3-Ag были получены в электронно-лучевой установке по классической двухтигельной схеме электронно-лучевого испарения с последующей конденсацией паровых потоков на подложку в вакууме [13]. При этом одним электронным пучком испаряли штабик Al_2O_3 , другим — слиток серебра. Штабики оксида алюминия получали способом холодного прессования из порошка Al_2O_3 чистотой 99,6 %, а серебро чистотой не менее 99,9 % — способом электронно-лучевого переплава в вакууме.

Смешанные паровые потоки серебра и оксида алюминия осаждали на медную охлаждаемую водой подложку при температуре $T_{II} = 30...50$ °С. Расстояние от поверхности испарителей до подложки сос-

Структура и средний элементный состав композиционных материалов системы Al_2O_3-Ag

	Массовая доля, %			Атомная доля, %		
	Al	O	Ag	Al	O	Ag
<i>I</i>	24,5	41,7	33,8	23,6	68,1	8,3
						
<i>II</i>	26,76	37,5	35,6	27,03	63,9	9,0
						
<i>III</i>	36,8	51,5	11,7	29,1	68,6	2,3
						

Примечания. Здесь *I* — структура образца Al_2O_3-34 мас. % Ag после отделения от подложки; *II* — излом образца Al_2O_3-36 мас. % Ag; *III* — внешний вид образца Al_2O_3-12 мас. % Ag после отделения от подложки.

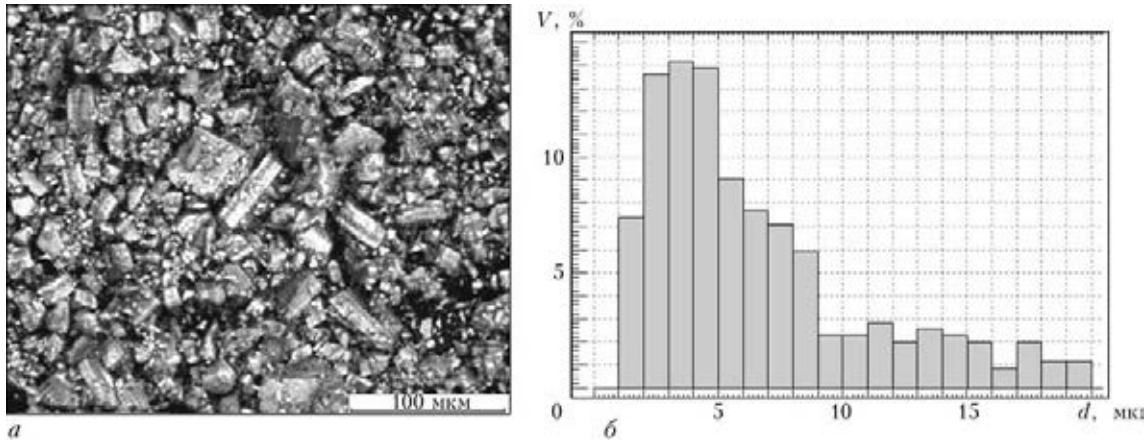


Рис. 1. Внешний вид (а) субстанции Al_2O_3 -12 мас. % Ag после измельчения в шаровой мельнице и гистограммы распределения частиц по размерам d (б) после статистической обработки; V — соотношение в объеме

тавляло 300 мм. Испарением из двух источников варьировали состав получаемых конденсатов, изменяя соотношение Al_2O_3 -Ag. Количество вводимой металлической добавки в матрицу Al_2O_3 равнялось 12...36 мас. %.

Скорость конденсации парового потока составляла в среднем 1...2 мкм/мин, давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения — $(1...2) \cdot 10^{-2}$ Па, толщина полученных конденсатов — 20...25 мкм.

Для исследования элементного состава и структуры конденсатов использовали электронный микроскоп CamScan-4 с рентгеноспектральным микроанализатором (приставка EDX, программа обработки результатов INCA-2000, погрешность измерений $\pm 0,3$ %).

Исследование фазового состава конденсатов выполняли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 в отфильтрованном CuK_α излучении с длиной волн 0,15418 нм с никелевым фильтром и фокусировкой пучка по Бреггу-Брентано на отражение в диапазоне углов $2\theta = 10...80^\circ$ с шагом 0,05°.

Термическую стабильность композиционных наноматериалов системы Al_2O_3 -Ag при непрерывном нагреве и последующем охлаждении на воздухе (со скоростью 10 °C/мин) в температурном интервале 20...650 °C изучали на термогравиметрическом анализаторе TGA-7.

Полученные результаты. Для дальнейших исследований конденсаты композиционного материала системы Al_2O_3 -Ag отделяли от медной подложки. Характерный вид материала и его элементный состав представлены в таблице. Конденсаты композита Al_2O_3 -Ag состоят из плоских гранул толщиной 20...25 мкм и шириной 0,1...0,5 мм. Определено, что внешний вид конденсата Al_2O_3 -Ag практически не зависит от массового соотношения Al_2O_3 -Ag в композите (таблица, I, III). Массовая доля металлической добавки серебра в матрице Al_2O_3 изменяется от 12 до 36 %. Следует отметить, что во всех конденсатах обнаружен избыток кислорода. Дробление конденсата в шаровой мельнице позволяет получать готовую субстанцию композиционно-

го материала для дальнейшего применения. Характерный вид субстанции и ее гранулометрический состав приведены на рис. 1.

Структурные исследования конденсатов оксида алюминия [12, 13] показали, что гранулы чистого оксида алюминия при $T_n \sim 50$ °C характеризуются высокой дисперсностью и развитой поверхностью, состоят из зерен, размер которых по данным просвечивающей электронной микроскопии составляет 10...20 нм. Гранулы имеют пористую структуру, внутрикристаллитная равноосная пористость равняется преимущественно 4...7 нм. Размер металлической составляющей серебра при совместном испарении с NaCl составляет 10 нм [5].

Приведенные данные находятся в соответствии с основными закономерностями прямого электронно-лучевого испарения неорганических веществ (металлов и неметаллов) с последующей конденсацией парового потока при температуре подложки $T_n < 0,3 T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления вещества), где конденсаты имеют аморфную или наноразмерную структуру [6-8].

Наноразмерные характеристики структуры композита Al_2O_3 -Ag подтверждаются результатами рентгеноструктурных исследований. На рис. 2 приведена дифрактограмма Al_2O_3 -12 мас. % Ag. На

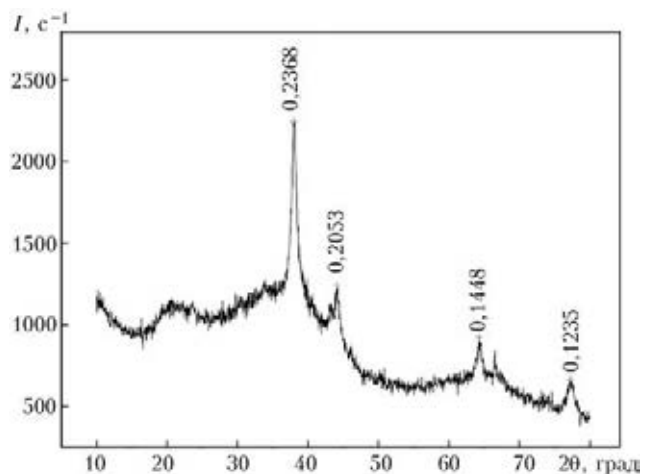


Рис. 2. Дифрактограмма образца Al_2O_3 -12 мас. % Ag; I — интенсивность рассеяния

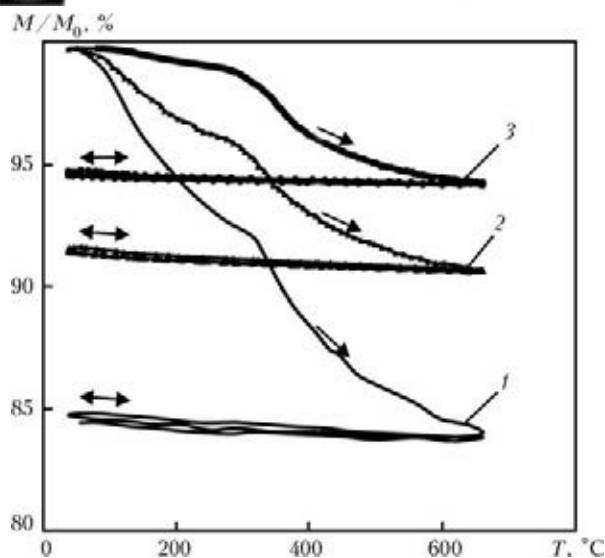


Рис. 3. Кинетика изменения массы M/M_0 конденсатов Al_2O_3 (1), Al_2O_3 -12 мас.% Ag (2) и Al_2O_3 -36 мас.% Ag (3) при циклическом нагреве/охлаждении со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

ней на фоне нескольких диффузных гало обнаружены дифракционные пики с межплоскостными расстояниями, указанными на рис. 2 в нанометрах, которые характерны для кубической фазы серебра (JCPSS № 87-597). Средний размер кристаллитов серебра, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 12...14 нм. Три диффузных гало при углах дифракции 2θ примерно 20 , 35 и 65° , по-видимому, относятся к рентгеноаморфной фазе оксида алюминия. Следовательно, полученный материал является двухфазным и состоит из оксида алюминия (матрица), имеющего рентгеноаморфную структуру, а также частиц металлического серебра со средним размером кристаллитов 12...14 нм. Таким образом, размер составляющих гранул во всех исследуемых порошках лежит в наноразмерной области и полученный материал можно считать наноконпозиционным.

Некоторые характеристики сорбционных свойств нового материала получены с использованием метода термогравиметрического анализа. Исследование термической стабильности композиционных наноматериалов системы Al_2O_3 -Ag термогравиметрическим анализом в сравнении с чистым Al_2O_3 показано на рис. 3. С повышением температуры (при нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) масса пористого конденсата снижается вплоть до значения температуры 650°C (рис. 3). При последующем охлаждении и повторном нагреве масса практически не изменяется. Изменение массы образца до 300°C в большей степени связано с удалением кислорода в виде физически адсорбированной влаги, а при температуре выше 300°C — с удалением химически связанного кислорода, что объясняет причину избытка кислорода в исходном конденсате. Высокая сорбционная способность к влаге и кислороду связана с наличием сильно развитой поверхности пор матрицы, а также наночастиц металла малых размеров, отличающихся избыточной энергией и высокой химической активностью [4, 12-14].

Отклонение от монотонной зависимости кривых при температуре 300°C можно связать с переходом при нагреве аморфной фазы Al_2O_3 в поликристаллическую $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и появлением участков с наноструктурой и размерами фрагментов 10...20 нм [15]. Меньшее суммарное изменение массы образцов с серебром (рис. 3, кривые 2, 3) в сравнении с чистым конденсатом Al_2O_3 (рис. 3, кривая 1) вызвано уменьшением общей пористости вследствие частичного замещения пор наночастицами серебра. При этом с увеличением содержания серебра в конденсате снижается доля суммарного изменения массы образца, а следовательно, и общей пористости материала (рис. 3, кривые 2, 3). Однако адсорбционная способность композиционных наноматериалов Al_2O_3 -Ag остается на высоком уровне.

Таким образом, способом EB PVD получен новый композиционный наноматериал системы Al_2O_3 -Ag, представляющий собой высокодисперсную пористую матрицу оксида алюминия, модифицированную наночастицами серебра. Упомянутый материал объединяет фильтрующие и бактерицидные свойства и может быть предложен в качестве сорбционного материала широкого спектра применения в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, для очистки сточных вод и газовых выбросов.

1. *Препарати срібла: вчора, сьогодні і завтра* // О.Б. Шербаков, Г.І. Корчак, О.В. Сурмашева та ін. // Фармацевтичний журнал. — 2006. — № 5. — С. 45-57.
2. *Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag-O-H₂O* // R. Roy, M.R Hoover., A.S. Bhalla et al. // Mat. Res. Innovations. — 2007. — 11, № 1. — P. 3-18.
3. *Flick A.B.* Clinical applications of electrical silver iontophoresis // Pros. of the First Intern. conf.on Gold and Silver in Medicine (Washington, Sept. 2003). — Washington: D.C., 2003. — P. 274-276.
4. *Севев Г.Б.* Нанохимия. — М.: Изд-во Москов. ун-та, 2007. — 336 с.
5. *Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок Si-O-H₂O та Ag-O-H₂O, отриманих методом молекулярних пучків* // Ю.А. Курапов, Л.А. Крушинська, В.Ф. Горчев та ін. // Доповіді НАН України. — 2009. — № 7. — С. 176-181.
6. *Мовчан В.А.* Inorganic materials and coatings produced by EBVD // Surface Engineering. — 2006. — 22, № 1. — P. 35-45.
7. *Мовчан В.А.* Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Зб. наук. праць). — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, Вип. 4. — С. 1103-1125.
8. *Мовчан В.А.* Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5-13.
9. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидробессеривания. — М., 2010. — 288 с.
10. *Литцен В.К.* Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 190-232.
11. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1, разд. 8 Неорганические сорбенты.* — СПб: АНО НПО «Мир и Семья»; АНО НПО «Профессионал», 2002. — 988 с.
12. *Адсорбционные свойства наноструктурного оксида алюминия, полученного физическим осаждением из паровой фазы* // Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах, И.Н. Андрусичина и др. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2011. — № 3(5). — С. 17-24.
13. *Крушинская Л.А., Стельмах Я.А.* Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, по-



- лучаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Зб. наук. праць). — Київ: Академперіодика, 2010. — 8, № 4. — С. 1003–1014.
14. *Стельмах Я.А.* Механические свойства, структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Современ. электротехнология. — 2012. — № 2. — С. 25–30.
15. *Крушинская Л.А., Стельмах Я.А.* Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2011. — 19, № 6. — С. 92–98.

Results of investigation of structure and kinetics of oxidation of composite nanomaterial Al_2O_3 -Ag, produced by deposition from vapor phase using electron beam technology of evaporation and condensation in vacuum are given. The new composite material is used in the form of a powdered substance of a definite granulometric composition. The nanosized characteristics of structure of composite material Al_2O_3 -Ag were confirmed by data of X-ray diffraction examinations. The produced material is two-phase and consists of aluminium oxide having the X-ray amorphous structure, as well as of 12...14 nm size particles of silver metallic phase. The high adsorption ability of composite to moisture and oxygen, confirmed by the method of thermogravimetric analysis, is explained by the presence of a strongly developed surface of matrix pores, as well as of small nanoparticles of metal, characterized by excessive energy and high chemical activity. The lower total change in mass of samples with silver as compared with pure condensate Al_2O_3 is explained by decrease in general matrix porosity due to a partial replacement of pores by silver particles. Moreover, with increase of silver in the condensate, the fraction of total change in sample mass, and consequently, in total porosity of material is decreased. It was shown, that the new composite material represents a highly-dispersed matrix of aluminium oxide, modified by nanoparticles of silver and can be used a sorption material with bactericidal properties. Ref. 15, Table 1, Figs. 3.

Key words: *electron beam evaporation and deposition; nanocomposite; aluminium oxide; silver; absorbent; nanoparticles; thermogravimetric analysis; X-ray phase analysis*

Поступила 10.04.2013

Международная промышленная выставка «Металл-Экспо'2013» (12–15 ноября 2013 г., Москва)



С 12 по 15 ноября 2013 года в Москве на ВВЦ пройдет крупнейший металлургический форум в России и странах СНГ «Неделя металлов в Москве», центральным событием которого станут: «Металл-Экспо'2013» — 19-я Международная промышленная выставка; «МеталлСтройФорум'2013» — 5-я Международная выставка металлопродукции и металлоконструкций для стройиндустрии; «МеталлургиМаш'2013» — Международная выставка оборудования и технологий для металлургии и металлообработки; «МеталлТрансЛогистик'2013» — Международная выставка транспортных и логистических услуг для предприятий горно-металлургического комплекса.

На выставках, объединенных под единым брендом «Металл-Экспо», будет представлено все многообразие продукции черной и цветной металлургии для потребителей всех отраслей экономики, современное оборудование и технологии для производства и обработки металлопродукции. За 19 лет выставка «Металл-Экспо» стала основной переговорной площадкой для металлургических и металлопотребляющих компаний стран СНГ и Восточной Европы. Представительное участие в выставке ведущих российских и международных металлургических и машиностроительных компаний свидетельствует о хороших перспективах российского рынка металлов и подчеркивает большой интерес к нему в мире. Выставка «Металл-Экспо» формирует цивилизованный рынок металлов в России. Конкуренты и партнеры встречаются здесь лицом к лицу, имея возможность общаться между собой, с партнерами по закупкам сырья, оборудования, технологий, а также со своими потребителями.

УДК 669.187.526:51.001.57

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО ПРУТКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

В.О. МушегянНТЦ «Патон-Армения» ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03680, г.Киев, ул. Боженко, 11.
E-mail: paton.armenia@gmail.com

Разработана сквозная технология получения молибденового проката (прутков) из прессованных порошковых брикетов первичной переработки. Технология включает электронно-лучевую плавку с промежуточной емкостью, применение периферийного обогрева в кристаллизаторе, а также стан шаговой прокатки. В процессе плавки поддерживали глубину жидкой ванны в кристаллизаторе в пределах 4...6 мм. Получены слитки диаметром 70 мм, переработанные в прокатную заготовку диаметром 62 мм и прокат диаметром 18 мм. Исследованы химический состав, структура и свойства полученных молибденовых прутков. Определены размеры зерна исходной заготовки и прутка (размер зерен прокатанного молибдена меньше в 3...4 раза). Достигнут высокий уровень механических свойств материалов прутков: временное сопротивление при растяжении — более 700 МПа, относительное удлинение — свыше 20 %. Показано, что качество прутков соответствует требованиям стандартов для горячекатаных прутков молибдена марок МЧ и МЧВП. Библиогр. 7, табл. 2, ил. 4.

Ключевые слова: молибден; брикеты; примеси; электронно-лучевой переплав; рафинирование; прокат; технологические условия; шаговая прокатка

Основные технологические этапы производства молибденового проката сформировались в середине XX века [1]. С тех пор они мало изменились. Большую часть компактного молибдена для нужд электротехнической промышленности в настоящее время производят способом прессования молибденового порошка. Молибденовые полуфабрикаты содержат значительную долю примесей. Достичь удовлетворительных механических свойств в порошковом молибдене можно только благодаря мелкой фракции порошка и разветкой поверхности границ

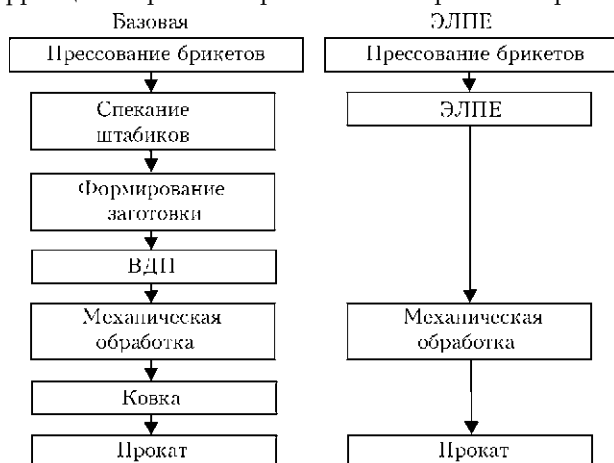


Рис. 1 Технологическая последовательность получения проката молибдена

между частицами. Таким образом, удельная плотность включений на границах остается относительно небольшой, и порошковый молибден сохраняет достаточную стойкость к образованию трещин.

Для получения более чистого молибдена применяют в основном вакуумно-дуговой (ВДП) [2], реже — электронно-лучевой (ЭЛП) переплав [3]. При этом в качестве исходной заготовки используют молибденовые штабики (ТУ 48-19-69-80), что позволяет достичь в слитках улучшенного уровня чистоты — в соответствии с маркой, утвержденной для особо чистого молибдена вакуумной плавки — МЧВП (ТУ 48-19-247-87).

Для перехода на новый качественный уровень технологии получения полуфабрикатов молибдена автор предложил использовать технологическую цепочку, представленную на рис. 1. В качестве исходного сырья вместо молибденовых штабиков высокой чистоты выбраны прессованные брикеты молибденового порошка относительно невысокой чистоты (ТУ РА28-54-529-61-661-2007).

Применение загрязненной исходной шихты стало возможным благодаря созданной при непосредственном участии автора электронно-лучевой установки для плавки тугоплавких металлов и сплавов [4], позволяющей создавать достаточную плотность энергии электронного луча в зоне плавки и обеспечивать отвод газовых примесей из зоны плавки. С другой стороны, применение данного технологического приема электронно-лучевой плавки с промежу-

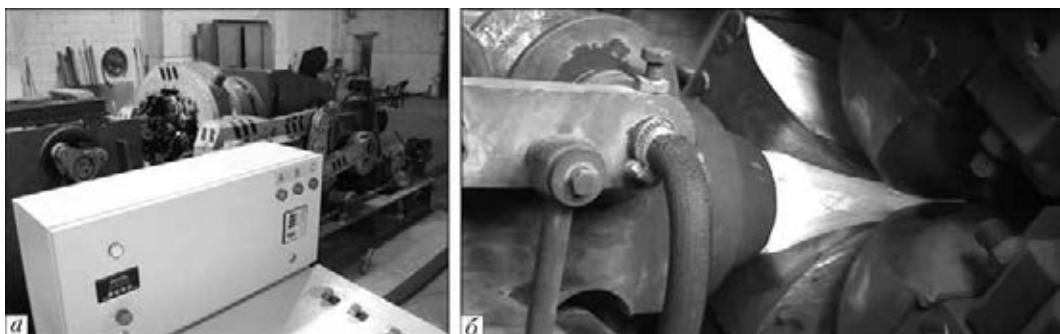


Рис. 2. Стан СШ175 (а) и процесс прокатки (б)

точной емкостью с периферийным обогревом поверхности слитка в процессе кристаллизации позволяет получить слитки с измельченной гомогенной структурой и исключить ковку перед прокаткой слитка в пруток. Процесс, аналогичный ковке, происходит уже во время деформации слитка на стане шаговой прокатки [5]. Применение малогабаритных станов шаговой прокатки позволяет получить наибольший эффект при производстве малотоннажных партий проката, обеспечивающих выход готового проката за один проход в одной клетке. Этому условию удовлетворяет стан шаговой прокатки с приводом валков через шарнирно-рычажную систему.

Слитки диаметром 70 мм получены в электронно-лучевой установке МВ-1 по оригинальной технологии, представленной в работе [6]. В качестве исходного сырья здесь использовали молибден металлический в виде спеченных брикетов (ТУ РА28-54-529-61-661-2007) производства завода ОАО «Чистое железо» (Ереван). Применяли оптимальный режим плавки, полученный в результате математического моделирования процесса формирования слитка с использованием электронно-лучевого периферийного обогрева [7]. Применение указанного режима позволило поддерживать глубину жидкой ванны металла в кристаллизаторе на уровне 4...6 мм. Полученные слитки при помощи механической обработки на токарном станке переработаны в прокатную заготовку диаметром 62 мм.

После механической обработки слитки прокатывали в пруток на стане шаговой прокатки СШ175 за один проход до диаметра 18 мм (рис. 2).

Стан СШ175 предназначен для получения небольших партий проката широкого сортамента. Он относится к станам с качающимися валками. Его достоинства заключаются в компактности, универсальности, простоте конструкции.

В прокатной клетке осуществляется шаговая деформация заготовки с высокими обжатиями, что позволяет за один проход и с одного нагрева получать готовый продукт. В клетке, в зависимости от формы поперечного сечения получаемого профиля, может быть установлено два, три или четыре рабочих валка. При прокатке клетка совершает возвратно-поступательное, а валки, связанные шарнирно штангами с рамой стана, — качательное движение.

Технологический процесс получения заготовок на стане СШ175 происходит следующим образом. Нагретую заготовку подают к стану и устанавливают по оси прокатки перед толкателем задающего устройства. Включается привод механизма подачи, и заготовка ускоренно подается в прокатную клетку. При проходе заготовки к валкам прокатной клетки привод механизма подачи переводится в режим подачи, включается электродвигатель главного привода стана, начинается процесс шаговой прокатки.

При прокатке валками переменного радиуса в каждом шаге деформации на заготовке образуется переходный участок (конус деформации) от исходной заготовки к готовому профилю. После каждого шага деформации (во время образования зазора между валками), превышающего высоту исходной заготовки, ее перемещают на ход подачи и кантуют на угол 45, 60 и/или 90° (в зависимости от формы поперечного сечения получаемого профиля). После прокатки исходной заготовки главный привод стана отключается, а каретка с толкателем возвращаются механизмом подачи в исходное положение.

Стан работает в полуавтоматическом режиме, при котором оператор дает команду только на начало прокатки. Механизмы стана могут работать в ручном (настроечном) режиме управления. Стан мобилен в эксплуатации — переход на прокатку различных профилей осуществляется путем изменения зазора между валками или замены комплекта сменных вкладышей. Небольшой габарит стана позволяет размещать его в действующих заготовительных цехах, используя существующие нагревательные устройства и оборудование для отделки металла (правильные машины, ножницы и т.д.), что значительно снижает капитальные затраты на организацию производства заготовок.

Прокат разрезали на мерные куски длиной 1...2 м (рис. 3), затем всесторонне исследовали: получены микро- и макроструктуры образцов проката, определены их механические свойства. Прокат отличается достаточно гладкой поверхностью, колебания диаметра прутков как в партии, так и вдоль заготовки значительно ниже требуемых ГОСТ 17432-72 «Материалы порошковые. Прутки и поковки из сплава марки М-МП. Технические условия» и ТУ 48-19-247-87 «Прутки молибденовые диаметром от 16 до 125 мм. Технические условия», погрешность составляет ± 1 мм.

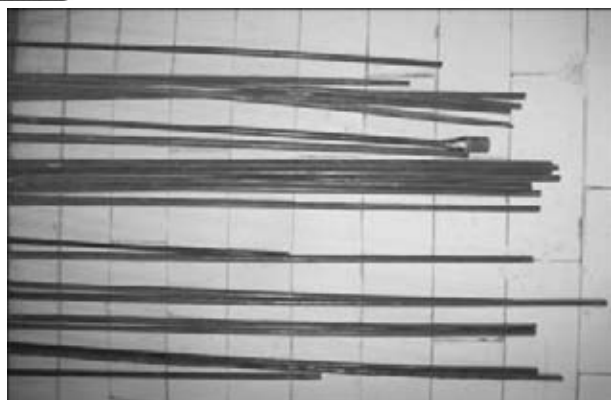


Рис. 3. Прокат молибдена диаметром 18 мм

Анализ химического состава прутков показал, что содержание основных примесей не превышает указанного в стандартах как для порошкового молибдена, так и для молибдена вакуумной плавки (табл. 1).

Структура проката молибдена исследована на образцах, извлеченных в сечении, соответствующему как началу прокатки, так и готовому прокату (рис. 4).

Структуры исходного и деформированного образцов как на макро-, так и на микроуровне отлича-

Таблица 1. Химический состав молибденовых прутков

Стандарт	Марка сплава	Массовая доля примесей, %, не более			
		Fe	C	O	N
ЭЛПЕ	МЧВП	0,007	0,002	0,0005	0,002
ТУ 48-19-247-87	МЧ	0,010	0,010	0,008	-
	МЧВП	0,010	0,030	0,005	0,002
ТУ 48-19-203-85	МЧ	0,014	-	-	-
	МЧВП	0,014	0,03	0,005	0,005

ются только размерами — размер зерен прокатанного молибдена меньше в 3...4 раза. На микроструктуре видны четкие границы зерен, мелкие включения расположены как внутри зерен, так и по их границам.

Механические свойства полученных молибденовых прутков превышают значения соответствующих требований стандартов и по прочности, и по пластическим свойствам (табл. 2).

Проведенные исследования опытно-промышленной партии проката молибдена показали, что применение технологической последовательности

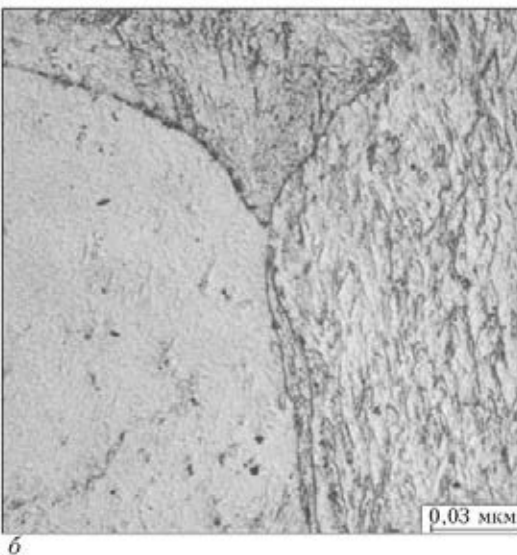
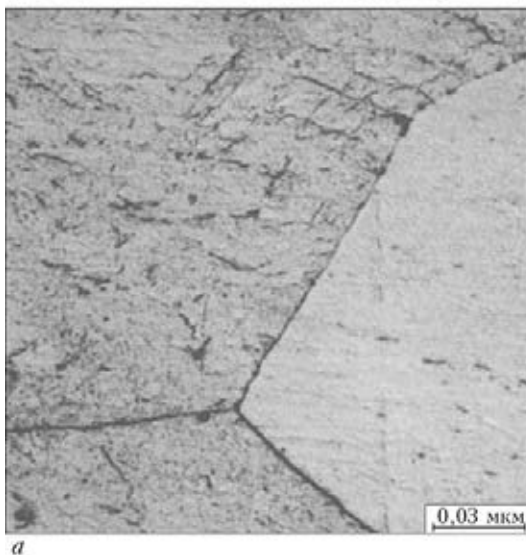
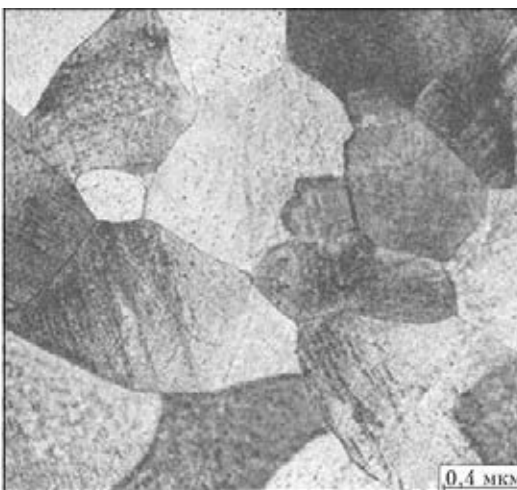


Рис. 4. Макро- и микроструктура молибденовых заготовок (а) и проката (б)



Таблица 2. Механические свойства молибденовых прутков

Стандарт	Марка сплава	Состояние прутков	Диаметр, мм	Механические свойства	
				Временное сопротивление при растяжении, МПа, не менее	Относительное удлинение, %, не менее
ЭЛПЕ	МЧВП	Горячекатаные Необточенные	18	720	23
ГОСТ 17432-72	М-МП	Горячекатаные	14,5...24,0	640	20
ТУ 48-19-203-85	МЧ	Горячекатаные Необточенные	13,00 (из штабиков 25×25 или 32×32)	539	8,0

первичная шихта–слитки ЭЛПЕ–прутки стана шаговой прокатки позволяют получить полуфабрикаты необходимого сортамента и качества, полностью отвечающие требованиям соответствующих стандартов.

1. Зеликман А.Н. Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
2. Дуговые вакуумные печи и электронные плавильные установки / М.Я. Смелянский, В.А. Бояршинов, К.Д. Гуттерман и др. — М.: Металлургиздат, 1962. — 190 с.

3. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреационных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 306 с.
4. Мушегян В.О. Электронно-лучевая установка для плавки молибдена // Современ. электрометаллургия. — 2010. — № 1. — С. 44–47.
5. Финкельштейн Я.С. Справочник по прокатному и трубному производству. — М.: Металлургия, 1975. — 400 с.
6. Мушегян В.О. Электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью — эффективный способ повышения механических свойств молибдена // Электрометаллургия. — 2010. — № 9. — С. 28–31.
7. Мушегян В.О. Оптимизация технологии электронно-лучевой плавки молибдена методом математического моделирования // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 4. — С. 9–11.

The end-to-end technology has been developed for manufacture of molybdenum rolled metal (rods) of pressed powdered briquettes of primary recycling. The technology includes the electron beam cold hearth melting, application of periphery heating in the mould, and also a stepping rolling mill. During melting the depth of molten pool in the mould was maintained within the 4...6 mm ranges. Ingots of 70 mm diameter were produced and processed into a rolled billet of 62 mm diameter and rolled metal of 18 mm diameter. Chemical composition, structure and properties of produced molybdenum rods were investigated. Sizes of grain of initial billets and rod (size of grain of rolled molybdenum is 3..4 times smaller) were determined. A high level of mechanical properties of rods materials was attained: ultimate tensile strength is more than 700 MPa, elongation is higher than 20 %. It is shown that the quality of rods corresponds to the requirements of standards for hot-rolled rods of molybdenum of grades MCh and MChVP. Ref. 7, Tables 2, Figs. 4.

Key words: molybdenum; briquettes; impurities; electron beam remelting; refining; rolled metal; technological conditions; stepped rolling

Поступила 10.04.2013

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ!

В соответствии с письмом от 15.03.13 № 1/11-5497 за подписью первого заместителя министра образования и науки, молодежи и спорта Сулимы Е.Н., сообщаем, что журнал «Современная электрометаллургия» входит:

- в перечень научных изданий Украины в области технических наук и на этом основании опубликованные в нем статьи включаются в необходимое количество публикаций по теме диссертации;
- в состав международных наукометрических баз и на этом основании опубликованные в нем статьи могут приравниваться к публикациям в научных периодических изданиях других государств.



УДК 669.187.2:533.9:621.387.143

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДУГИ ПЛАЗМОТРОНА С ЗАГЛУБЛЕННЫМ КАТОДОМ

В.А. Шаповалов, Д.М. Жиров, В.Р. Бурнашев

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Препятствием на пути к широкому использованию мощных металлургических плазмотронов является малый срок их надежной эксплуатации, способом повышения которого может служить заглубление катода в сопло с целью предотвращения взаимодействия его материала с агрессивной атмосферой печи. Исследована стабильность работы экспериментального образца металлургического плазмотрона при варьировании заглубления графитированного катода в сопло и расхода плазмообразующего газа (аргона). При заглублении графитированного катода в сопло на расстояние менее 0,65 диаметра его эрозия составляет $2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл, что соответствует известным данным об уровне эрозии. Плазменная дуга не имеет четкой точки привязки и перемещается по внешнему периметру торца катода. При заглублении графитированного катода в сопло на расстояние 0,65 диаметра его эрозия составляет $1,5 \cdot 10^{-6}$ г/Кл, т. е. уменьшается на порядок. Дуга привязана к осевому отверстию катода. Меньшую эрозию можно объяснить защитой катода от взаимодействия с атмосферой печи, а также рассредоточением пятна дуги по периметру внутреннего отверстия. При заглублении графитированного катода в сопло на расстояние более 0,65 диаметра и расходе плазмообразующего газа 200...280 л/мин и меньше возникает двойное дугообразование, что недопустимо при эксплуатации плазмотрона. Таким образом, с точки зрения эрозии катода и стабильности горения дуги оптимальным заглублением катода в сопло является примерно 0,65 его диаметра. При расходе плазмообразующего газа 330, 200 и 150 л/мин градиент напряжения дуги в полости сопла плазмотрона составляет соответственно 1,25, 2,0 и 4,0 В/мм. Библиогр. 8, табл. 1, ил. 3.

Ключевые слова: плазмотрон; сопло; ресурс работы; графитированный катод; расход плазмообразующего газа; заглубление катода; эрозия катода; двойное дугообразование

Одним из путей повышения качества стали является ее обработка в ковшах-печах и регулирование температуры в промежуточных ковшах машины непрерывного литья заготовок.

Плазменные ковши-печи, по сравнению с электродуговыми, имеют следующие преимущества: улучшенные термодинамические и кинетические условия проведения металлургических реакций раскисления и рафинирования металла от газов и неметаллических включений, высокая эффективность превращения электрической энергии в тепловую, повышенная стабильность, управляемость и чистота плазменного разряда, герметичность рабочего пространства, контролируемость атмосферы и широкий диапазон давления технологических газов. Плазменные ковши-печи позволяют уменьшить загрязнение неметаллическими включениями, что особенно важно при производстве тонкого листового проката. Плазменные источники нагрева, по сравнению

с электродуговыми, дают возможность точнее и быстрее регулировать температуру расплава [1].

Одним из главных технологических факторов, позволяющих обеспечить получение непрерывнолитых слитков высокого качества, является температура жидкой стали. При недостаточном перегреве над температурой кристаллизации снижается текучесть стали и осложняется ее разливка, а значительный перегрев ведет к образованию внутренних трещин и увеличивает осевую пористость слитка. Также следует учитывать, что с повышением перегрева жидкого металла увеличивается размер зерна в слитке, что, как правило, нежелательно.

Производство качественной стали с низким содержанием неметаллических включений при непрерывной разливке зависит от эффективности контроля и точности регулирования температуры металла в промежуточном ковше. В нем температура стали резко изменяется в начале (за счет поглощения теплоты футеровкой ковша) и в конце разливки (из-за естественного охлаждения). При отсутствии нагрева ковша для компенсации охлаждения приходится повышать температуру на выпуске стали



из печи. Для обеспечения стабильности процесса разливки температура металла в кристаллизаторе должна на 15... 20 °С превышать температуру ликвидуса, однако по условиям качества слитка перегрев не должен превышать 30 °С. Поэтому сейчас проводятся разработки по применению нагрева, в частности плазменного, в промежуточных ковшах [2–5].

Несмотря на интенсивные разработки плазменной техники, наличие разнообразных принципиальных схем и конструкций широкому использованию мощных металлургических плазмотронов препятствует малый срок их надежной эксплуатации [6]. Выход из строя электродного узла во время металлургического процесса считается аварийной ситуацией. К тому же процесс замены электрода является довольно продолжительным, а при использовании вольфрамового электрода — еще и дорогостоящим.

На ресурс работы плазмотрона влияют многие факторы, особенно плотность тока на электроде (допустимая зависит от материала, из которого он изготовлен), эффективность охлаждения сопла и электрода, взаимодействие материала электрода с атмосферой и переплавляемым металлом через газовую фазу и прямое набрызгивание [7].

Для предупреждения взаимодействия материала катода с атмосферой печи и с металлом на основе плазмотрона ПД 147 конструкции ИЭС им. Е. О. Патона разработан и изготовлен экспериментальный образец металлургического плазмотрона. Заглубление в сопло полого графитированного катода внешним диаметром 50 мм и диаметром отверстия 12 мм определяется его длиной и может достигать 90 мм. Плазмообразующий газ (аргон) через завихритель подается между катодом и соплом.

Для проведения исследований на стенде ОБ1501 плазмотрон смонтировали под углом наклона к поверхности тигля около 45°. Расстояние между нижним краем сопла и металлом в тигле составляло примерно 20 мм. Расположение плазмотрона под углом к поверхности тигля позволило проводить наблюдение, фото- и видеofиксацию формы плазменной дуги и точек ее привязки. Стенд ОБ1501

Параметры испытаний плазмотрона с заглубленным графитированным катодом

Заглубление катода, мм	Расход аргона, л/мин	Падение напряжения на дуге, В	Примечание
5	330	40	Стабильное горение дуги при уменьшении расхода аргона
	200	40	
	150	40	Эрозия катода $2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл
	100	40	
13	330	40	Колебание дуги при расходе аргона 150 л/мин Эрозия катода $2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл
	200	40	
	150	75	
20	330	50	Колебание дуги при расходе аргона 200 л/мин Эрозия катода $2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл
	200	75	
	150	100	
32	330	75	Стабильное горение дуги при уменьшении расхода аргона
	200	75	
	150	80	Эрозия катода $1,5 \cdot 10^{-6}$ г/Кл
	100	85	
40	330	80	Двойное дугообразование при расходе аргона 230 л/мин
	230	100	
55	330	80	То же, при расходе аргона 200 л/мин
	200	75	
63	330	75	То же, при расходе аргона 280 л/мин
	280	75	

имеет герметичную камеру и оборудован вакуумной системой.

Перед началом эксперимента графитированный катод определенной длины, зависящей от необходимого заглубления в сопло, закручивали в электрододержатель. Камеру герметизировали, создавали разрежение до давления $1 \cdot 10^{-2}$ кПа и заполняли аргоном до атмосферного давления. После этого

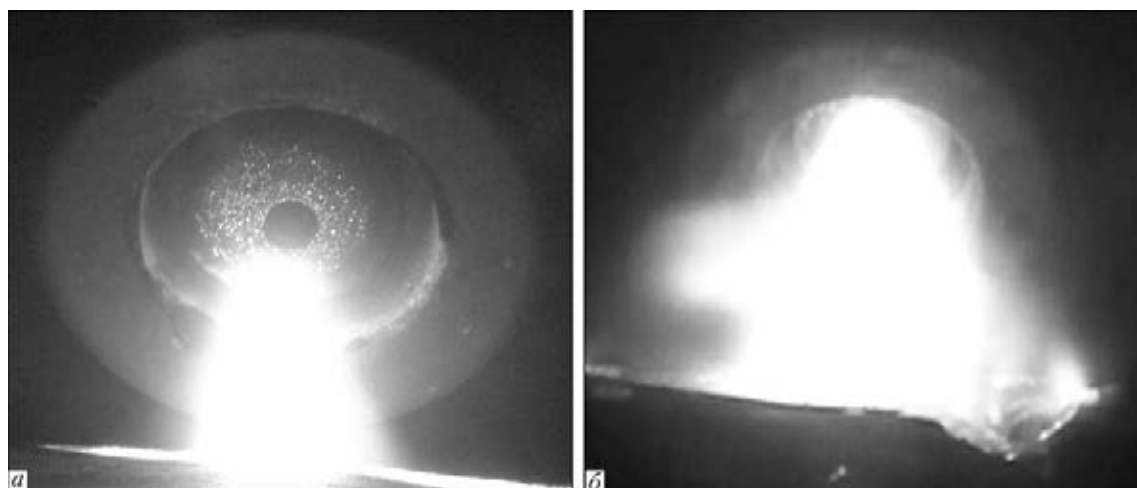


Рис. 1. Плазменная дуга при заглублении графитированного катода в сопло 5 (а) и 32 мм (б)

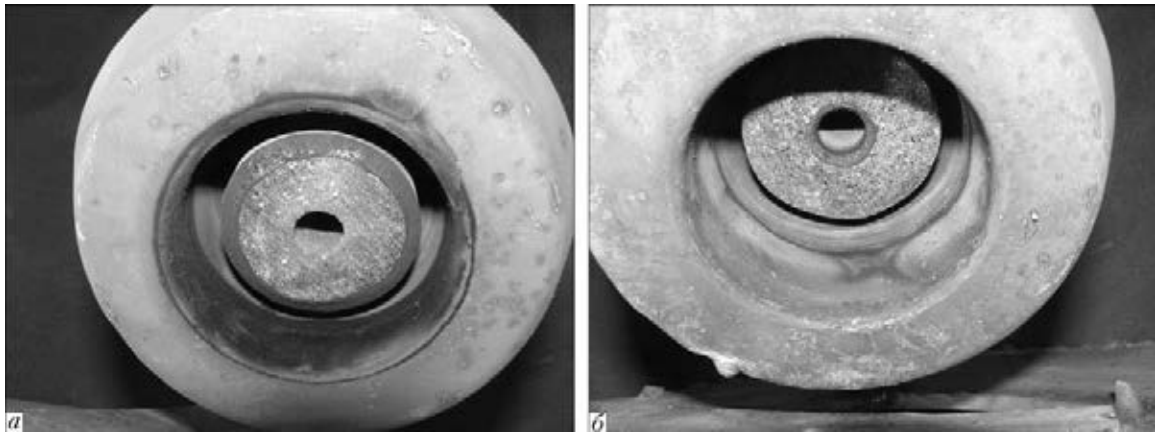


Рис. 2. Характер эрозии графитированного катода при его заглаблении в сопло 5 (а) и 32 мм (б)

включали водяное охлаждение камеры, тигля и плазмотрона, подавали плазмообразующий газ с расходом 330 л/мин и открывали сброс для избыточного газа из камеры.

Во время экспериментов регулировали ток дуги, расход плазмообразующего газа и фиксировали падение напряжения на дуге.

Эрозию графитированных катодов при известных значениях тока и времени работы определяли путем взвешивания до и после эксперимента на лабораторных весах ВЛТК-500 с погрешностью $\pm 0,08$ г.

Одним из главных условий, определяющих надежность работы плазмотрона, является отсутствие двойного дугообразования — дуга горит не с катода на переплавляемый металл, а с катода на сопло и только оттуда на металл. Такое явление приводит к быстрому прогару сопла, что является аварийной ситуацией.

Проведена серия экспериментов, в которых при фиксированном заглаблении катода в сопло и токе 1000 А уменьшали расход плазмообразующего газа

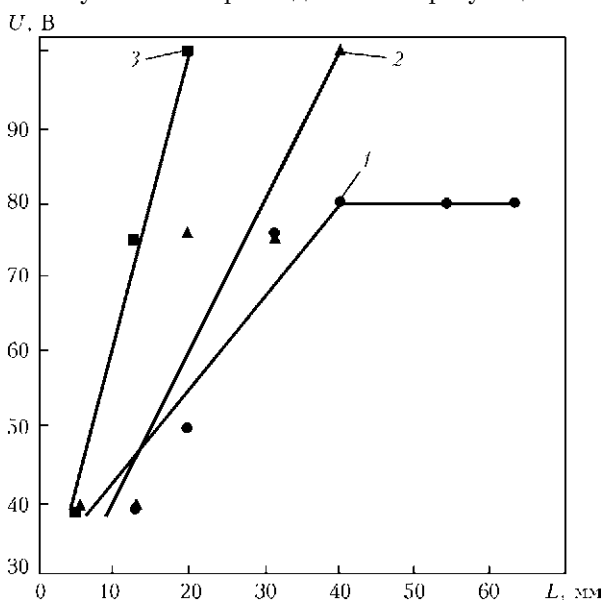


Рис. 3. Зависимость падения напряжения на плазменной дуге от заглаблении графитированного катода в сопло L при значении тока 1000 А и следующем расходе плазмообразующего газа, л/мин: 1 — 330; 2 — 200; 3 — 150

от 330 л/мин до значений, при которых происходило нарушение стабильности работы экспериментального образца плазмотрона, в частности возникло двойное дугообразование (таблица).

При заглаблении графитированного катода 5 мм с уменьшением расхода плазмообразующего газа до минимального значения 35 л/мин характер горения дуги не изменялся. Дуга горела преимущественно из нижней периферийной части катода (рис. 1, а). Под воздействием закрученного плазмообразующего газа дуга иногда осуществляла обороты по периметру катода. При этом падение напряжения на дуге увеличивалось от 40 до 140 В. Эрозия графитированного катода (рис. 2, а) проходила по его периметру и составляет около $2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл, что соответствует уровню эрозии графитированных катодов плазмотронов в промышленности [8].

В случае заглаблении катода в сопло 13 и 20 мм при расходе аргона 330 л/мин характер поведения дуги и эрозии катода существенно не отличался от предыдущего эксперимента. С уменьшением расхода плазмообразующего газа дуга становилась менее обжатой, т. е. увеличивался ее диаметр и уменьшалась яркость, что сопровождалось увеличением падения напряжения на дуге соответственно до 75 и 100 В. По сравнению с заглаблением 5 мм, зафиксировано колебание дуги, однако двойного дугообразования не возникало.

При заглаблении графитированного катода в сопло 32 мм, т. е. 0,65 диаметра, отмечена качественно другая картина. Дуга привязана к осевому отверстию катода (рис. 1, б), что можно объяснить отжатием дуги от стенок к центру сопла потоком аргона, поступающим в полость через зазор между катодом и соплом. Уменьшение расхода плазмообразующего газа от 330 до 100 л/мин вызывало увеличение падения напряжения на дуге от 75 до 85 В, однако стабильность горения дуги не нарушалась.

Эрозия графитированного катода (рис. 2, б) происходила по периметру внутреннего отверстия и равнялась около $1,5 \cdot 10^{-6}$ г/Кл, т. е. была на порядок меньшей, чем у графитированных катодов плазмотронов в промышленности [8]. Меньшую эрозию можно объяснить защитой катода от взаимодействия с атмосферой печи, а также рассредо-



точением пятна дуги по периметру внутреннего отверстия.

Последующее заглубление катода (40, 55 и 63 мм) приводило к ухудшению стабильности плазменной дуги, она время от времени перемещалась по поверхности катода. Падение напряжения на дуге при этом составляло около 80 В. Уменьшение расхода плазмообразующего газа до 200...280 л/мин вызывало двойное дугообразование, что недопустимо при эксплуатации плазматрона. При заглублении катода в сопло 70 мм возбуждения плазменной дуги не произошло.

Для определения градиента напряжения дуги в полости сопла плазматрона построены зависимости падения напряжения на дуге от заглубления катода в сопло (рис. 3). Приэлектродное падение напряжения и падение напряжения на участке сопло-металл составляют около 35 В. При расходе плазмообразующего газа 330, 200 и 150 л/мин градиент напряжения дуги в полости сопла плазматрона достигает соответственно 1,25, 2,0 и 4,0 В/мм.

Следует обратить внимание, что при расходе плазмообразующего газа 330 л/мин в случае увеличения заглубления катода в сопло более 40 мм (0,8 диаметра) увеличения падения напряжения не происходит. Достоверного объяснения этого явления нами пока не найдено. Оно может быть вызвано частичным протеканием тока по металлу сопла, поскольку при расходе аргона 200...280 л/мин при таких заглублениях возникает двойное дугообразование.

Выводы

1. Исследования стабильности работы экспериментального образца плазматрона при варьировании заглубления графитированного катода в сопло и расхода плазмообразующего газа позволяют рекомендовать как оптимальное заглубление катода на 0,65 его диаметра с точки зрения эрозии ($1,5 \cdot 10^{-6}$ г/Кл), расхода плазмообразующего газа и отсутствия двойного дугообразования. При меньшем заглублении отмечена интенсивная эрозия катода ($2 \cdot 10^{-5}$ г/Кл), а при большем — двойное дугообразование.

2. Определено, что при расходе плазмообразующего газа 330, 200 и 150 л/мин градиент напряжения дуги в полости сопла плазматрона составляет соответственно 1,25, 2,0 и 4,0 В/мм.

1. *Некоторые возможности обработки стали в дуговых и плазменных ковшах-печах* / Г.А. Мельник, О.С. Забарин, М.Л. Жадкевич и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 1. — С. 26–31.
2. *Nippon Steel type tundish plasma heater «NS-Plasma I» for continuous caster* / S. Kittaka, S. Wakida, T. Kanki, T. Hosokawa // Nippon Steel Techn. Rept. — 2002. — № 85. — P. 162–166.
3. *Bebber H., Kranz A. A plasma tundish heater* // Steel Research. — 2001. — № 11/12. — P. 460–465.
4. *Синкевич О.А., Смирнов Е.П.* Использование дуговых плазматронов для обеспечения температуры жидкой стали в промежуточных ковшах МНЛЗ // Сталь. — 2008. — № 10. — С. 64–68.
5. *Моделирование режимов плазменного подогрева стали в промежуточном ковше на экспериментальной установке* / Э.Х. Исакаев, В.А. Катаржис, В.К. Королев, А.А. Леонов // Черная металлургия. — 2008. — № 10. — С. 19–23.
6. *Электродуговые генераторы термической плазмы* / М.Ф. Жуков, И.М. Засыпкин, А.Н. Тимошевский и др. — Новосибирск: Наука, 1999. — 712 с.
7. *Шаповалов В.А., Латаш Ю.В.* Металлургические плазматроны // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 4. — С. 50–56.
8. *Нойшютц Д., Беббер Х.Й.* Промышленное применение плазменной техники в черной металлургии // Черные металлы. — 1993. — Май. — С. 15–25.

The barrier on the way to the wide application of powerful metallurgical plasmatrons is a small period of their reliable service. The method of its increasing can be a deepening of cathode into nozzle to prevent the interaction of its material with the furnace aggressive atmosphere. Stability of operation of experimental sample of metallurgical plasmatron by varying the deepening of a graphite cathode into the nozzle and consumption of plasma-forming gas (argon) was investigated. At graphite cathode deepening into nozzle for the distance of less than 0.65 of diameter, its erosion amounts to $2 \cdot 10^{-5}$, that corresponds to known data about the level of erosion. Plasma arc has no a clear point of fixing and moved around the external perimeter of the cathode end. At graphite cathode deepening into nozzle for the distance of 0.65 of diameter, its erosion amounts to $1,5 \cdot 10^{-6}$, i.e. it is decreased by an order. The arc is fixed to the nozzle axial hole. The smaller erosion can be explained by the cathode protection from interaction with the furnace atmosphere, and also by spreading the arc spot around the perimeter of inner hole. At graphite cathode deepening into nozzle for the distance of more than 0.65 of diameter, and consumption of plasma-forming gas of 280...280 l/min and less, a double arcing is occurred that is inadmissible in plasmatron service. Thus, from the point of view of cathode erosion and stability of arc burning the optimum deepening of cathode into nozzle is approximately 0.65 of its diameter. At consumption of plasma-forming gas of 330, 200 and 150 l/min the gradient of arc voltage in the plasmatron nozzle cavity is, respectively, 1.25, 2.0 and 4.0 V/mm. Ref.6, Table 1, Figs. 3.

Key words: *plasmatron; nozzle; service life; graphite cathode; consumption of plasma-forming gas; deepening of cathode; erosion of cathode; double arcing*

Поступила 22.01.2013



ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ГАЗАМИ

Д.М. Жиров

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины разрабатывается способ плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа газообразными восстановителями, в частности продуктами пиролиза углеводородов, с получением низкоуглеродистого металла. Установлено, что увеличение основности шлакового расплава способствует возрастанию степени извлечения железа при прочих равных условиях. Причиной этого эффекта является повышение активности оксида железа в шлаковом расплаве при увеличении его основности, которое сопровождается снижением активности диоксида кремния. В результате концентрация кремния в полученном металле снижается до 0,03 мас. %. Благодаря повышению активности оксида железа при увеличении основности шлакового расплава возрастает эффективность использования восстановителя, полученного при пиролизе восстановительного газа на основе пропана. Зависимость окисленности отработанных газов, которая является характеристикой эффективности использования восстановителя, от активности оксида железа в шлаковом расплаве в исследованном диапазоне носит линейный характер и находится вблизи равновесных значений. Библиогр. 18, табл. 1, ил. 2.

Ключевые слова: железо; плазменно-дуговое жидкофазное восстановление; углеводород; основность шлакового расплава; активность оксида железа; кремний; окисленность газа

Интенсивное развитие промышленности способствовало значительному сокращению запаса ископаемых энергоресурсов и повышению их стоимости. Вместе с тем относительная цена электроэнергии уменьшается [1] и в перспективе будет еще снижаться благодаря развитию альтернативных способов ее получения (энергия Солнца, ветра и т. д.). Поэтому невозполнимые ископаемые ресурсы необходимо использовать только как реагенты, а источником теплоты должна быть электроэнергия. Например, в ИМет им. А.А. Байкова РАН разрабатывается энергометаллургический комплекс [1–3], в котором восстановитель используется только в количестве, необходимом для восстановления железа, а потребляемая в процессе восстановления энергия обеспечивается за счет электричества, вырабатываемого из вторичных энергоресурсов металлургического блока. Восстановителем могут служить природный или генераторный газ, водород, угольная пыль.

Наиболее эффективные нагрев и активация газообразных восстановителей обеспечиваются при использовании их в качестве плазмообразующих газов плазменно-дуговых нагревателей. Сотрудниками ИМет им. А.А. Байкова РАН [2, 3], НМетАУ [4, 5], НПО «Тулачермет» [6] установлено, что при использовании углеводородов в процессах плазменно-дугового жидкофазного восстановления можно получать низкоуглеродистый продукт, который целесообразно доводить до необходимого состава в

агрегатах внепечной обработки стали по традиционной технологии, что сокращает количество стадий в технологической схеме получения стали.

В работе [5] отмечено, что во избежание науглероживания металла в процессе жидкофазного восстановления при использовании природного газа в качестве плазмообразующего необходимо добавлять в него кислород в стехиометрическом количестве для образования СО. Следует отметить, что в этом процессе осуществляется барботаж железорудного расплава продуктами конверсии природного газа.

В способе, разрабатываемом в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, осуществляется пиролиз углеводородов на углерод и водород в плазме дуги переменного тока над шлаковым расплавом, образованным при расплавлении железорудных материалов [7]. Благодаря наличию промежуточного шлакового слоя между полученным металлом и восстановительной атмосферой, содержащей углерод, не происходит науглероживания металла, концентрация углерода в продукте составляет около 0,02 мас. %. При этом нет необходимости использовать окислитель, углерод расходуется только для восстановления железа, благодаря чему повышается эффективность использования углеводородов.

В расплаве, полученном при расплавлении железной руды, оксид железа связывается диоксидом кремния. Силикаты железа могут быть разрушены из-за добавления в шлак оксида кальция, связываю-



щего SiO₂ в более прочные мета- или ортосиликаты кальция (CaO·SiO₂ или 2CaO·SiO₂), тем самым повышая активность FeO (α_{FeO}). Поэтому максимальная активность оксида железа, как и оптимальные условия для его восстановления, достигаются при основности шлака $B = 1,8...2,0$ [8].

На процесс жидкофазного восстановления железа оказывает влияние основность шлакового расплава, образованного при расплавлении руды и использовании в качестве восстановителя углерода [9, 10], а также водорода при плазменном нагреве [11]. При восстановлении железа и никеля из окисленных руд Побужского месторождения, содержащих около 40 мас. % SiO₂, продуктами плазменной кислородной конверсии природного газа в результате добавления извести до 24 мас. % массы руды повышена степень извлечения железа от 74,46 до 99,3 мас. % и никеля от 96,2 до 99,37 мас. % [12]. Однако нет данных о влиянии основности шлакового расплава на процесс плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа продуктами пиролиза углеводородов, что вызвало необходимость проведения соответствующих исследований.

Методика исследований, проводимых в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, описана в работе [7]. Повышения основности шлакового расплава достигали путем введения в состав шихты чистого оксида кальция. Основность определяли по выражению, учитывающему соотношение молей основных и кислотных оксидов в шлаке [8].

В таблице приведены составы шлаков различной основности после протекания процесса восстановления железа в течение 14 мин при расходе восстановительного газа на основе пропана 35 л/мин. Количество оксида железа принимали как остаток после определения содержания остальных компонентов.

Установлено, что при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа газом, основу которого составляет пропан, увеличение основности шлакового расплава от 0,1 до 1,2 способствует возрастанию степени извлечения железа от 65 до 90.

Повышение основности шлакового расплава наряду с увеличением активности оксида железа уменьшает активность диоксида кремния. В результате этого должно уменьшаться количество кремния, восстановленного вместе с железом в ходе плазменно-дугового жидкофазного восстановления. Анализ концентрации кремния в полученном металле (рис. 1) показал, что с увеличением основ-

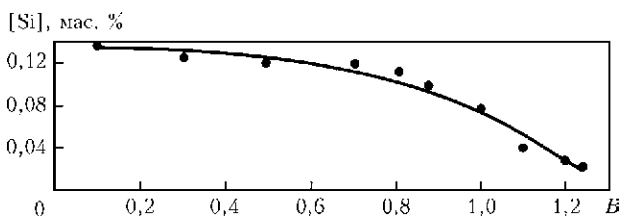


Рис. 1. Зависимость массовой доли кремния в металле от основности шлакового расплава при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа

Компоненты шлака	Массовая доля компонентов шлаков при различных значениях основности						
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2
FeO	66,0	64,0	59,0	57,0	45,0	34,0	19,5
SiO ₂	27,5	24,6	24,6	21,7	28,5	29,7	34,5
CaO	1,27	6,5	12,8	16,6	23,4	34,1	40,3
Al ₂ O ₃	3,8	3,4	3,3	3,1	1,4	1,8	1,65
MgO	1,3	1,2	1,3	1,3	1,65	1,6	1,92

ности шлакового расплава до 1,2 содержание кремния снижается до 0,03 мас. %. Массовая доля остальных примесей в металле составляет, %: 0,007...0,01 P; 0,007 S; 0,02 C; 0,006 Mn; 0,005 Al; <0,002 Ti; 0,02 Cr; 0,0014 Ni; <0,02 Cu; 0,002 As; 0,0075 N; 0,0005 H; 0,075 O.

В процессе восстановления при расходе восстановительного газа на основе пропана 15 л/мин и основности шлакового расплава 0,1 определено изменение активности оксида железа в расплаве, установленное в работе [13], и окисленности отработанных газов, представляющее собой отношение количества молей кислорода в газовой смеси к количеству молей кислорода при полном окислении всех ее компонентов до H₂O и CO₂: $\beta = \frac{\sum O}{\sum O_{max}}$ [14]

(рис. 2), т. е. повышенная окисленность отработанных газов свидетельствует о более эффективном использовании газообразного восстановителя. Зависимость окисленности отработанных газов от активности оксида железа в шлаковом расплаве в исследованном интервале носит линейный характер. Однако при пиролизе углеводородов в плазме образуется сажа, восстановительная способность которой в железорудном расплаве значительно выше [15],

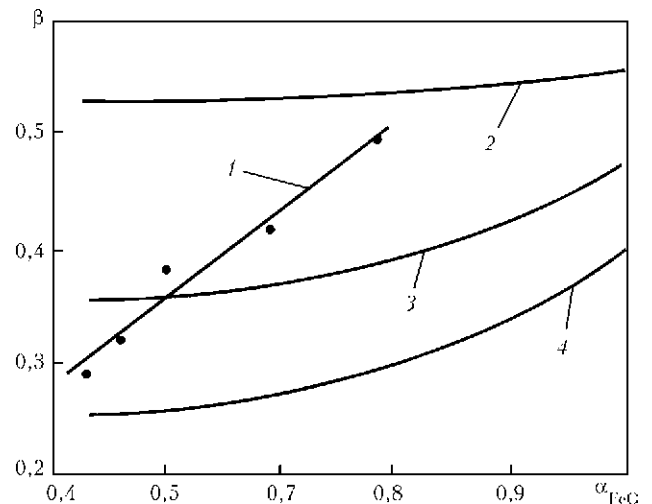


Рис. 2. Зависимость окисленности β отработанных газов от активности α_{FeO} в шлаковом расплаве при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа: 1 – пропан (экспериментальные данные); 2 – CO; 3 – пропан (равновесное значение); 4 – H₂



чем у монооксида углерода или водорода. Поэтому можно прогнозировать, что при дальнейшем уменьшении активности FeO в процессе восстановления окисленность отработанных газов будет снижаться медленнее. Для сравнения показаны равновесные окисленности при восстановлении железа водородом и монооксидом углерода из железосиликатного расплава при 1873 К [16]. Высокая окисленность отработанного газа на основе CO вызвана его начальной окисленностью 0,5. На основании этих равновесных значений и при допущении, что весь углерод, образованный при пиролизе углеводорода, попадая в расплав, окисляется до CO, построена равновесная окисленность отработанного газа при восстановлении железа продуктами пиролиза пропана. Как видно, экспериментальные данные находятся вблизи равновесных значений. Превышение равновесных значений можно объяснить более высокой температурой расплава (около 2000 К [17]) и активацией восстановителей в плазме [18].

Выводы

1. Определена зависимость концентрации кремния в полученном металле при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа газами от основности шлакового расплава. При повышении основности до 1,2 массовая доля кремния снижается до 0,03 %, что объясняется уменьшением активности диоксида кремния.

2. Увеличение основности шлакового расплава при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа способствует повышению эффективности использования восстановительных газов благодаря увеличению активности оксида железа.

1. Лякишев Н.П., Николаев А.В. *Металлургия стали на пороге третьего тысячелетия* // *Электрометаллургия*. — 2002. — № 1. — С. 3–13.
2. *Морфологические и химические характеристики железа, полученного плазменно-дуговым жидкофазным восстановлением* / Д.Е. Кирпичев, А.А. Николаев, А.В. Николаев, Ю.В. Цветков // *Сталь*. — 2007. — № 9. — С. 41–44.
3. Николаев А.А., Кирпичев Д.Е. *Плазменное жидкофазное восстановление железа метаном* // *Технология металлов*. — 2006. — № 4. — С. 2–7.

4. *Комплексная схема прямого получения жидкого металла*. / В.П. Иващенко, А.Г. Величко, Ю.С. Паниотов, В.Д. Зеликман // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. — 2002. — № 4. — С. 10–12.
5. *Иващенко В.П., Величко А.Г., Терещенко В.С.* Прямое получение металла с применением низкотемпературной плазмы. — Днепрпетровск: Системные технологии, 2002. — 254 с.
6. *Исследование восстановления дисперсных окислов железа газами, нагретыми в электродуговом разряде* / В.А. Фролов, В.М. Минкин, А.Э. Фридрих и др. // *Физика и химия обраб. материалов*. — 1978. — № 3. — С. 72–76.
7. *Плазменное жидкофазное восстановление железа из его оксидов с применением газообразных восстановителей* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, Г.А. Мельник и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2006. — № 2. — С. 20–24.
8. *Меджибожский М.Я.* Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. — Киев; Донецк: Виц. шк., 1986. — 280 с.
9. *Ершов Г.С., Попова Э.А.* Восстановление железа и кремния из шлаковых расплавов углеродом // *Известия АН СССР. Metallургия и горное дело*. — 1964. — № 1. — С. 32–35.
10. *Кондаков В.В., Рыжонков Д.И.* Влияние основности на скорость восстановления железа из шлаковых расплавов твердым углеродом // *Известия вузов. Черная металлургия*. — 1963. — № 1. — С. 17–21.
11. *Tetsu to hagane* // *J. Iron and Steel Inst. Jap.* — 1979. — 65, № 11. — P. 122.
12. *Влияние* вида и степени офлюсования окисленной никелевой руды на развитие процессов восстановления железа и никеля / А.А.Гиммельфарб, С.Н. Дунайчук, А.В. Ревенко, Н.М. Медведев // *Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов* (к 85-летию академика Н.Н.Рыкалина): Тез. докл. V всесоюзного совещания (г. Москва 4–6 окт. 1988 г.). Ч. 1. — М.: Черметинформация, 1988. — С. 102.
13. *Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
14. *Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И.* Теория и технология бескоковой металлургии. — Киев: Наук. думка, 2003. — 534 с.
15. *Картавицев С.В.* Природный газ в восстановительной плавке. СВС и ЭХА. Монография. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2000. — 188 с.
16. *Кожевников И.Ю.* Бескоковая металлургия железа. — М.: Металлургия. — 1970. — 336 с.
17. *Энергетические параметры процесса плазменного жидкофазного восстановления железа* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, Д.М. Жиров и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2007. — № 3. — С. 26–29.
18. *Григоренко Г.М., Помарин Ю.М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.

At the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine the method of plasma-arc liquid-phase reduction of iron by gaseous reducing agents, in particular by products of pyrolysis of hydrocarbons with producing of a low-carbon metal. It was found that the increase in basicity of slag melt contributes to growth of degree of iron extraction at other conditions being equal. The cause of this effect is the increase in activity of iron oxide in slag melt at increase in its basicity, which is accompanied by decrease in activity of silicon dioxide. As a result, the silicon concentration in the produced metal is reduced to 0.03 mass %. Due to increase in activity of iron oxide with increase in basicity of slag melt the efficiency of applying the reducing agent, produced in pyrolysis of reducing gas of propane gas is growing. Dependence of oxidation of used gases, which is a characteristic of efficiency of reducing agent utilization, on iron oxide activity in slag melt within the investigated range has a linear nature and lies near the equilibrium values. Ref.18. Table 1, Figs. 2.

Key words: iron; plasma-arc liquid-phase reduction; hydrocarbon; basicity of slag melt; activity of iron oxide; silicon; gas oxidation

Поступила 11.04.2013



УДК 669.187.58

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦАХ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ

А.Ю. Туник

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены результаты исследования композиционных порошков, полученных способом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, содержащих металлический компонент (Ni, NiAl, NiCrBSi) и включения тугоплавких соединений (карбидов титана, хрома, силицида титана, а также оксида алюминия). В состав порошков на основе $TiSi_2-Al_2O_3$ вводили никель (для повышения пластичности покрытия); NiAl (для повышения жаростойкости); NiCrBSi и TiC (для повышения стойкости против изнашивания при значении температуры 600 °С); Cr_3C_2 (для повышения стойкости против износа при значениях температуры до 800...900 °С). Для исследования процессов, происходящих в композиционных частицах, в период их нагрева и движения в высокотемпературном газовом потоке применен способ жидкостной закалки порошка из газовой фазы. Зафиксированы химический и фазовый состав частиц материала, близкий к имеющемуся в плазменной струе. Установлено, что в результате прохождения частиц через высокотемпературный плазменный поток происходит изменение их формы и фазового состава. Во всех исследуемых порошках под воздействием высоких температур происходит аллотропическое превращение $\alpha-Al_2O_3$ в $\gamma-Al_2O_3$, приводящее к дополнительному увеличению количества γ -фазы. В порошках, содержащих $TiSi_2-Al_2O_3$ и более легкоплавкие составляющие (Ni, NiAl или NiCrBSi), компоненты исходных композиций разделяются на две группы: первая — $TiSi_2-Al_2O_3$ с локальным плавлением TiSi₂; вторая — с никельсодержащими компонентами, достигающими полного расплавления и сфероидизации. Дисилицид титана в результате окисления с образованием SiO₂ и частичной потерей кремния превращается в нижние силициды TiSi и Ti₅Si₃. В композициях, содержащих NiCr или сплав NiCrBSi, в процессе окисления образуется NiCr₂O₄. При окислении карбида хрома Cr_3C_2 в результате выгорания углерода в порошке увеличивается количество низших карбидов хрома Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆. Процессы межфазного взаимодействия между компонентами порошка способствуют образованию новых фаз и их последующему окислению с образованием Ti₂Cr₂O₇, Ni₃Ti₂Si и Ni₁₆Ti₆Si₇. Библиогр. 16, табл. 2, ил. 5.

Ключевые слова: композиционные порошки; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; плазменная струя; закалка; морфология; структура; фазовый состав; аллотропическое превращение

Плазменно-дуговая технология широко используется в металлургии, сварке, резке, термической обработке, при получении биметаллических материалов путем наплавки или напыления. Особый интерес представляет последний процесс, позволяющий создавать биметаллические конструкционные материалы, имеющие особые свойства, с покрытиями, стойкими против износа при высоких температурах. Наиболее полно удовлетворить комплекс требований к таким материалам можно путем создания покрытий способом плазменно-дугового напыления из композиционных порошков.

Возможностями получения композиционных порошков (КП) с широким диапазоном составов характеризуется способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. СВС представляет собой режим протекания

мощной экзотермической реакции, в которой тепловыделение локализовано в слое и передается от пласта к пласту путем теплопередачи [1–5]. Химическое превращение при СВС сосредоточено в высокотемпературной зоне, которая возникает в результате саморазогревания за счет высокой экзотермичности процесса синтеза и перемещается в объеме со значительной линейной скоростью благодаря теплопередаче от горячих слоев к холодным. Диапазон физических параметров, характеризующих процесс, чрезвычайно широк (температура 300...4000 °С, линейная скорость 0,1...30,0 см/с, скорость нагревания вещества $1 \cdot 10^2 \dots 1 \cdot 10^6$ °С/с) [2]. К областям техники, где процесс СВС находит практическое применение, относится технология нанесения покрытий способами напыления и наплавки [6–10].

Низкотемпературная плазма (источник энергии, генерируемой в плазмотроне) имеет некоторые характерные особенности. Довольно большая энергия, концентрируемая в малом объеме, позволяет нагревать газ до температуры $(4 \dots 5) \cdot 10^4$ °С. Используя различные газовые смеси, можно создавать окислительную, восстановительную или нейтраль-

© А.Ю. ТУНИК, 2013



Таблица 1. Состав КП, мас. %

Композиция*	TiSi ₂	Al ₂ O ₃	NiCrBSi	Cr ₃ C ₂	Ni	TiC	NiAl
TiSi ₂ -Al ₂ O ₃ -NiCrBSi	35/43	20/28,2	45/28,8	-	-	-	-
TiSi ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₃ C ₂ -Ni	37/39,4	40/49	-	3/1,9	20/9,7	-	-
TiSi ₂ -Al ₂ O ₃ -TiC-Cr ₃ C ₂ -NiAl	25/26,9	34/42	-	10/6,5	-	15/13,1	16/11,5

* Порошки изготовлены в государственном научно-техническом центре «Дельта», г. Тбилиси (Грузия).

ную атмосферу и, таким образом, влиять на реакции, протекающие в плазме. Управление плазменной струей позволяет организовать ее поток на подложку, которая может находиться в любом пространственном положении.

Для плазменно-дугового напыления представляют интерес многие порошки, получаемые способом СВС: нитриды титана, тантала, циркония, гафния и др.; карбиды титана, вольфрама, титана-хрома и др.; бориды титана, титана-хрома; силициды и сульфиды молибдена, разнообразные оксиды. Специфика СВС обеспечивает возможность изготовления ряда композиционных порошков, среди которых можно отметить такие композиции, как карбид хрома-оксид алюминия, карбид титана-феррохром, карбид хрома-нихром. Покрытия из этих порошков отличаются высокой износ-, жаро- и термостойкостью [11,12]. Композиционные порошки, полученные таким образом при плазменно-дуговом нанесении покрытия на подложку, проходят через высокотемпературную область плазменной струи, где претерпевают не только нагрев, но и расплавление. Соединения, входящие в состав порошков, могут частично диссоциировать и, наоборот, образовывать новые соединения и фазы.

Материалы исследования и методики эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны композиции на основе TiSi₂-Al₂O₃. В композиции ди-силицид титана-оксид алюминия соотношение твердости компонентов составляет 0,35...0,36, что соответствует требованиям к эрозиянностойким материалам [13]. Высокая стойкость компонентов против окисления при 800...1000 °С дает возможность применять такой материал в качестве жаростойкого.

С целью получения покрытий с заданными свойствами использовали введение в состав композиционного порошка на основе TiSi₂-Al₂O₃ следующих дополнительных компонентов: Ni — для повышения пластичности покрытия; NiAl — для повышения жаростойкости; NiCrBSi и TiC для повышения стойкости против изнашивания при температурах 600 °С; Cr₃C₂ — для повышения стойкости против изнашивания при температурах до 800...900 °С.

В табл. 1 приведен состав композиционных порошков, в табл. 2 — основные физические характеристики КП и их компонентов. При этом содержание металлической связки в большинстве случаев

составляет 10...11 об. %, а в композиции с NiCrBSi — 28 об. %.

Компоненты композиционных порошков имеют разную плотность и большое различие в температурах плавления. Наиболее тугоплавкими являются оксид алюминия (Al₂O₃ — T_{пл} = 2050 °С) и карбиды (TiC — T_{пл} = 2780 °С; Cr₃C₂ — T_{пл} = 1830 °С); более легкоплавкие — силицид титана и содержащие никель металлические составляющие [14]. Усредненное по массе значение плотности исследуемых порошков составляет 4,3...4,9 г/см³, что в 1,22...1,42 раза выше плотности основного тугоплавкого компонента Al₂O₃. В связи с этим можно предположить, что плавление Al₂O₃ в составе частиц КП при плазменном напылении может происходить при меньших значениях энергии высокотемпературного газового потока, чем обычно, за счет снижения скорости движения частиц в струе и продолжительности процесса нагрева [15, 16].

В ходе исследований применили комплексную методику, включающую металлографию (оптический микроскоп «Неофот-32» с пристройкой для цифрового фотографирования); микродюрометрию (микротвердомер М-400 ЛЕСО с автоматической системой нагружения); растровую электронную микроскопию (РЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JSM-840). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-УМ1 в монохроматизированном излучении CuK_α и CoK_α. Определяли технологические свойства порошков (текучесть и насыпную плотность) согласно ГОСТ 20899-75 и ГОСТ 19440-74.

Для исследователей и инженеров представляет интерес тот фазовый состав, который частицы порошка имеют на выходе из сопла плазматрона. С целью изучения структуры, морфологии и фазового состава частиц применили способ жидкостной заковки порошка из газовой фазы. Плазматрон косвенного действия располагали над емкостью с жидким охлаждением. Плазменная струя, в которую добавляли порошок изучаемого материала, направляли таким образом, чтобы частицы материала попадали в емкость (рис. 1). Такой способ позволяет зафиксировать химический и фазовый составы частиц материала, аналогичный тому, который они имеют в плазменной струе.

В качестве охлаждающей (закалочной среды) использовали воду, которая является эффективным охладителем благодаря тому, что одновременно охватывает всю поверхность материала и хорошо от-



водит тепло. Даже возможное образование пара не снижает теплопроводности пароводяной смеси.

Эксперимент осуществляли на плазменной установке УПУ-8М. Технологические режимы соответствовали режимам формирования плазменных покрытий ($I = 450... 500$ А; $U = 40... 55$ В). В качестве плазмообразующего газа использовали аргоно-азотную смесь ($Ar = 27$ л/мин, $N_2 = 3,5$ л/мин). Азот добавляли для повышения энергии газовой смеси. Исследуемые порошки ($d_{\text{ч}} = 80... 40$ мкм) вводили в плазменную струю, где они плавилась и распылялись, приобретая скорость примерно $100... 200$ м/с. Порошки, уловленные в воду, просушивали в сушильном шкафу при $T = 90... 100$ °С.

Обсуждение результатов исследования. Исходные порошки, исследуемые в работе, были изготовлены способом СВС в государственном научно-техническом центре «Дельта», г. Тбилиси (Грузия). Продукт СВС представлял собой спекшуюся бесформенную массу, которую подвергали механическому измельчению и рассеву на виброситах для выделения частиц нужного размера ($40... 100$ мкм). Изучение морфологии и структуры частиц исходных порошков, полученных способом СВС (рис. 2), показало, что они имеют неправильную осколочную форму и гетерогенную внутреннюю структуру, представляющую собой конгломерат отдельных фазовых составляющих. По результатам РСФА фазовый состав порошков СВС незначительно отличался от расчетного, в них обнаружены следы оксидов и (или) непрореагировавших остатков исходной шихты (табл. 2). Все порошки характеризуются текучестью на уровне $25... 45$ с/50 г.

В объеме частиц композиционного порошка в ходе его нагрева и движения в высокотемпературном газовом потоке происходят следующие процессы: расплавление одного из компонентов, смачивание им поверхности других компонентов; растекание или сворачивание в каплю массы образовавше-

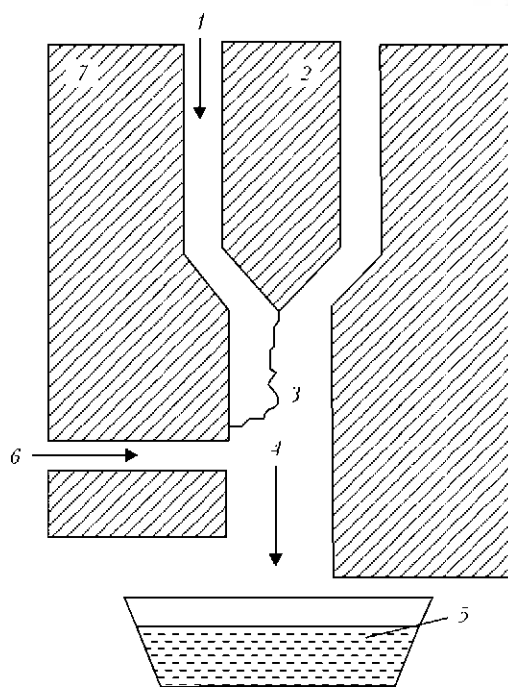


Рис. 1. Схема плазматрона косвенного действия: 1 – подача плазмообразующего газа; 2 – катод; 3 – электродуговой разряд; 4 – струя газопорошковой смеси; 5 – емкость с водой; 6 – подача порошка; 7 – анод

гося расплава; взаимодействие частиц компонентов с образованием новых фаз; взаимодействие частиц порошка с внешней средой и компонентами газового потока (или окружающей атмосферой). Характеристика частиц исходных композиционных порошков и уловленных из плазменной струи приведена в табл. 2.

Порошок $TiSi_2-Al_2O_3-NiCrBSi$ (рис. 3), уловленный после прохождения через плазменную струю, состоит из частиц двух типов – неправильной (1) и сферической (2, 3) формы. Поверхность частиц неправильной формы покрыта мелкими каплями расплава и имеет гладкие участки, что является результатом частичного сворачивания пленки

Таблица 2. Характеристика КП

Номер формулы	Состав порошка	Расчетный фазовый состав, мас. %	Насыпная плотность, г/см ³	Результаты изучения РСФА*	
				исходных частиц	частиц, уловленных из плазменной струи
1	$TiSi_2-Al_2O_3-NiCrBSi$	$TiSi_2 \sim 35$ $Al_2O_3 \sim 20$ $NiCrBSi \sim 45$	2,61	$Ni_{16}Cr_6Si_7$, Ni, $TiSi_2$, $\gamma-Al_2O_3$	Ni, $Ni_{16}Ti_6Si_7$, $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$, Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, следы $NiCr_2O_4$
2	$TiSi_2-Al_2O_3-NiCr_3C_2$	$TiSi_2 \sim 43$ $Al_2O_3 \sim 36$ $Cr_3C_2 \sim 5$ Ni ~ 16	3,09	$TiSi_2$, $\alpha-Al_2O_3$, Ni, Cr_3C_2 , следы Si	$\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$, $TiSi_2$, Ni, Cr_7C_3 , Ni_3Ti_2Si , TiSi, следы NiO
3	$TiSi_2-Al_2O_3-NiAl-Cr_3C_2-TiC$	$TiSi_2 \sim 17$ $Al_2O_3 \sim 25$ $Cr_3C_2 \sim 28$ NiAl ~ 20 TiC ~ 10	2,42	$\alpha-Al_2O_3$, Cr_3C_2 , $TiSi_2$, TiC, NiAl, Ni_3Al , следы Cr_7C_3	$\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$, NiAl, $Cr_{23}C_6$, $TiSi_2$, TiC, Cr_3C_2 , следы $Ni_2Al_{18}O_{29}$, $Ti_2Cr_2O_7$

*Фазы расположены в порядке убывания интенсивности рентгеновских отражений.

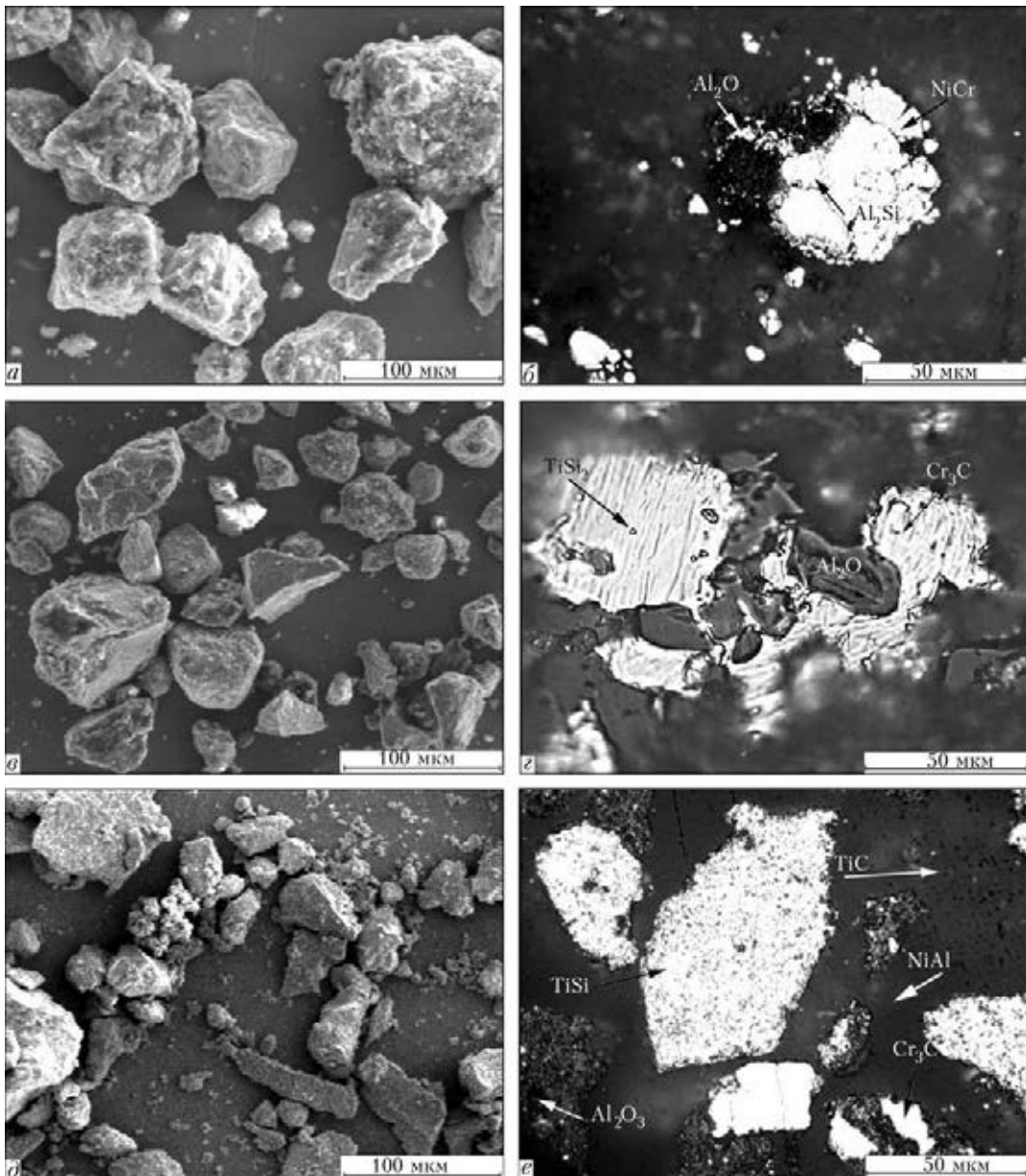


Рис. 2. Внешний вид (*а, в, д*) и микроструктура (*б, з, е*) частиц КП: *а, б* – $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NiCrBSi}$; *в, з* – $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$; *д, е* – $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$

расплава на поверхности частицы (рис. 2, б). Это является результатом межфазного взаимодействия в объеме частицы таких компонентов, как TiSi_2 и Al_2O_3 , на стадии плавления TiSi_2 при сохранении Al_2O_3 в твердом состоянии. Согласно данным РСМА сферические (2) и округлые частицы в фор-

ме двух спаянных полусфер (3) представляют собой наиболее легкоплавкий (около 1000°C) компонент сплава NiCrBSi , который выделяется из объема композиционной частицы. В случае частичного легирования его при взаимодействии с TiSi_2 происходит превращение сферы в фигуру, состоящую из

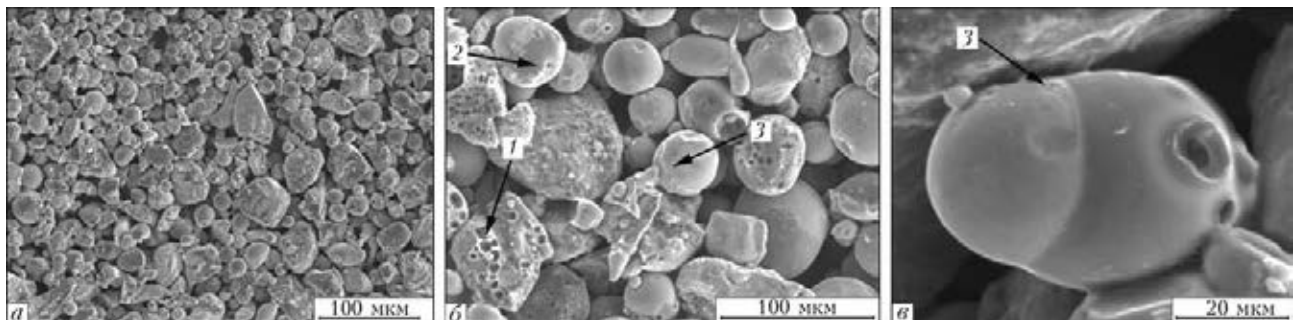


Рис. 3. Внешний вид частиц (1–3) КП $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NiCrBSi}$, уловленных из плазменной струи

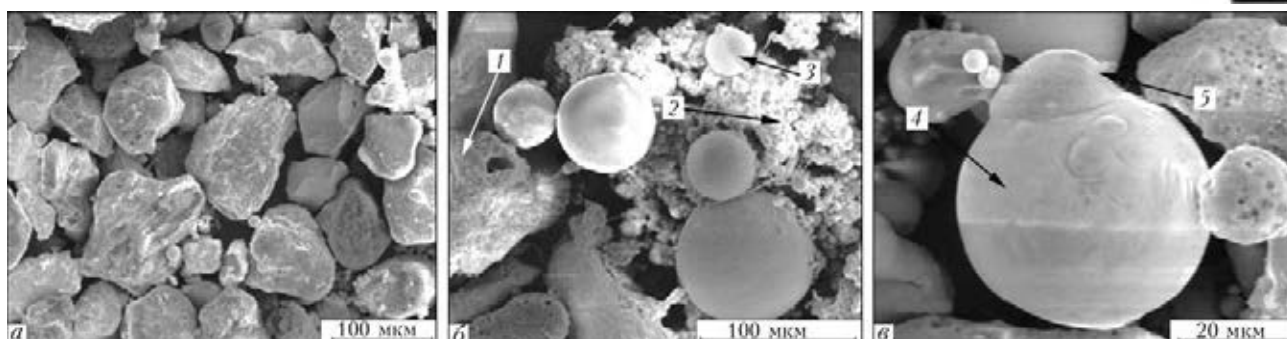


Рис. 4. Внешний вид частиц (1–5) КП $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, уловленных из плазменной струи

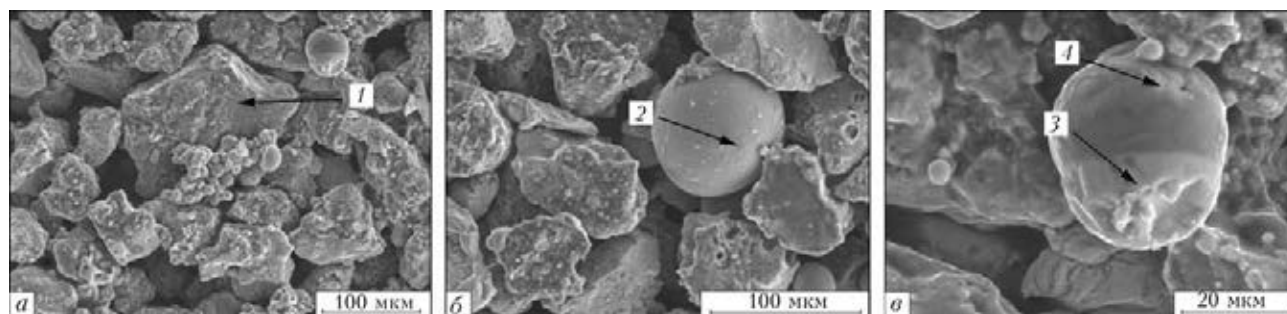


Рис. 5. Внешний вид частиц (1–4) КП $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$, уловленных из плазменной струи

двух сферических образований, соединенных между собой (матрешка) с разделением объемов, содержащих разное количество титана. Сферические частицы представляют собой сплав на никелевой основе, а частицы с признаками локального плавления состоят в основном из TiSi_2 и Al_2O_3 .

При исследовании порошка $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ (рис. 4) обнаружено, что наряду с частицами, имеющими признаки локального оплавления поверхности (1), в уловленном порошке присутствует значительное количество сфероидизированных частичек (2), прошедших фазу полного плавления. Они имеют форму как правильных сфер, так и «матрешек» (3). В этом случае происходит межфазное взаимодействие в двух парах компонентов $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$.

В первом случае наличие титана способствует улучшению смачиваемости поверхности Al_2O_3 , во втором — растекание никеля по поверхности Cr_3C_2 еще значительнее. Краевой угол смачивания Cr_3C_2 расплавом никеля равняется 0° , взаимодействие никеля и Cr_3C_2 протекает очень быстро с образованием эвтектики. «Матрешки» содержат в себе продукт этих двух типов взаимодействия. Соответственно по данным РСМА «матрешка» состоит из $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4) и $\text{Ni-Cr}_3\text{C}_2$ (5).

Исследуемый порошок $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$ (рис. 5) содержит наибольшее количество тугоплавких компонентов (Al_2O_3 — 42 и TiC — 13 об. %) в сочетании с низкой плотностью ($4,32 \text{ г/см}^3$). Это затрудняет обеспечение достаточного прогрева частиц в условиях плазменного напыления. Большинство уловленных из плазменного потока частиц имеет неправильную форму с различной степенью локального оплавления поверхности (1). Сферические частицы (2), согласно результа-

там анализа, являются в основном продуктом взаимодействия NiAl и Cr_3C_2 . «Матрешки» совмещают в своем объеме продукты взаимодействия $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3) и $\text{NiAl-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC}$ (4).

В процессе нагрева частиц в плазменном потоке в основном происходит разделение компонентов исходных композиций на две группы: $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с локальным плавлением TiSi_2 ; полного плавления и сфероидизации металлической составляющей (никель, NiAl и NiCrBSi).

Выводы

1. В результате прохождения через высокотемпературный плазменный поток композиционных частиц, полученных способом СВС, происходит изменение их формы и фазового состава.

2. Во всех исследуемых порошках под воздействием высоких температур имеет место аллотропическое превращение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводящее к дополнительному увеличению количества γ -фазы.

3. В порошках, содержащих $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и более легкоплавкие составляющие (никель, NiAl или NiCrBSi), происходит разделение компонентов исходных композиций на две группы: $\text{TiSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с локальным плавлением TiSi_2 ; никельсодержащие компоненты, достигающие полного расплавления и сфероидизации.

4. Дисилицид титана в результате окисления с образованием SiO_2 и частичной потерей кремния превращается в нижние силициды TiSi и Ti_5Si_3 . В композициях, содержащих NiCr или сплав NiCrBSi , в результате окисления образуется NiCr_2O_4 .

5. При окислении карбида хрома Cr_3C_2 в результате выгорания углерода в порошке увеличивается количество низших карбидов хрома Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 .



6. Процессы межфазного взаимодействия между компонентами порошка способствуют образованию новых фаз и их последующему окислению с образованием $Ti_2Cr_2O_7$, Ni_3Ti_2Si и $Ni_{16}Ti_6Si_7$.

7. Использование дугового плазматрона как плазмохимического реактора позволяет управлять фазовым составом частиц и корректировать состав напыляемого защитного слоя при производстве биметаллических материалов и полуфабрикатов изделий специального назначения.

1. Смирнов И.И., Бендерская Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. — Красноярск, 1990. — 80 с.
2. Боровинская И.П. Химические основы технологии СВС-продуктов // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Сб. тр. — Томск, 1991. — С. 33–55.
3. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок. — Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1989. — 93 с.
4. Итин И.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск, 1989. — 214 с.
5. Шаривкер С.Ю., Мержанов А.Г. СВС-порошки и их технологическая переработка. — Черногловка: ОИХФ АН СССР, 2000. — 123 с.
6. Веприк Б.А., Курьлев М.В., Коренков В.А. Структура покрытий из СВС композита — $Cr-Al_2O_3$ // Сверхтвердые и композиционные материалы и покрытия, их применение. — 1991. — № 1. — С. 57–59.
7. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милокова И.В. Интегральные технологии распространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Высш. шк., 1996. — 284 с.
8. Юхвид В.И. СВС-металлургия: литье и наплавка // Технология. Сер. Оборудование, материалы, процессы. — М.: Metallurgy, 1988. — С. 57–64.
9. Borisov Yu., Borisova A., Shvedova L. Transition Metal — Nonmetallic Refractory Compound Composite Powders for Thermal Spraying // Proc. of ITSC-86 (Montreal, Canada, Sept. 8–12, 1986). — Montreal, 1986. — P. 323–330.
10. Self propagating high temperature synthesis (SHS) of thermal spray powders / R. W. Smith, M. Mohanty, E. Shtessel, A. Verstak // Proc. of ITSC-95 (Kobe, Japan, May 22–26, 1995). — Kobe, 1995. — P. 1121–1126.
11. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. Плазменные порошковые покрытия. — Киев: Техника, 1986. — 221 с.
12. Titanium carbide in wear resistant coatings / P. Vitiaz, A. Verstak, T. Azarova et. al. // Proc. of NTSC-96 (Cincinnati, USA, Oct. 7–11, 1996). — Cincinnati, 1996. — P. 169–176.
13. Газотермическое напыление композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Борисов, А.С. Мунухин, М.Д. Никитин. — Л.: Машиностроение, 1985. — 197 с.
14. Нагрів та плавлення частинок порошку в плазмовому струмені / А.Ю. Андрейцев, І.В. Смирнов, А.В. Чорний та ін. // Математичне та комп'ютерне моделювання. Сер. Технічні науки, 2011. — Вип. 5. — С. 3–10.
15. Энциклопедия неорганических материалов. — В 2 т. — Киев: Укр. сов. энциклопедия, 1977. — 813 с.
16. Федорченко И.М., Пугина М.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. — Киев: Наук. думка, 1980. — 404 с.

Given are the results of investigation of composite powders produced by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), containing a metallic component (Ni, NiAl, NiCrBSi) and inclusions of refractory compounds (carbides of titanium, chromium, silicide of titanium, and also aluminium oxide). The composition of powders on $TiSi_2-Al_2O_3$ base was added by: nickel (to increase the coating ductility); NiAl (to increase heat resistance), NiCrBSi and TiC (to increase the resistance against wear at temperature values up to 600 °C), Cr_3C_2 (to increase resistance against wear at temperature values of up to 800...900 °C). To investigate the processes, proceeding in composite particles during the period of their heating and motion in high-temperature gas flow, the method of liquid hardening of powder from gas phase was applied. Chemical and phase composition of material particles was fixed, close to that available in plasma jet. It was found that as a result of particles passing through a high-temperature plasma flow the change in their shape and phase composition is occurred. In all the investigated powders the allotropic transformation of $\alpha-Al_2O_3$ into $\gamma-Al_2O_3$ is occurred under the effect of high temperature, leading to additional increase in amount of γ -phase. In powders containing $TiSi_2-Al_2O_3$ and more fusible components (Ni, NiAl or NiCrBSi), components of initial compositions are divided into two groups: first — $TiSi_2-Al_2O_3$ with local melting of $TiSi_2$, second — with nickel-containing elements, reaching the complete melting and spheroidization. Titanium disilicide of titanium is transformed as a result of oxidation with formation of SiO_2 and partial loss of silicon into lower silicides $TiSi$ and Ti_3Si_3 . In compositions, containing NiCr of alloy NiCrBSi, $NiCr_2O_4$ is formed in the process of oxidation. During oxidation of chromium carbide Cr_3C_2 the amount of lower carbides of chromium Cr_7C_3 and $Cr_{23}C_6$ is increased as a result of carbon burn-out. The processes of interphase interaction between the powder components promote the formation of new phases and their subsequent oxidation with formation of $Ti_2Cr_2O_7$, Ni_3Ti_2Si and $Ni_{16}Ti_6Si_7$. Ref. 16, Tables 2, Figs. 5.

Key words: composite powders; self-propagating high-temperature synthesis; plasma jet; hardening, morphology; structure; phase composition; allotropic transformation

Поступила 25.02.2013



УДК 669.187.58

АНАЛИЗ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМОЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ СЛИТКОВ ИЗ ПЛАВЛЕННЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

А.И. Литвиненко, А.П. Жудра, А.И. Белый

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проанализирован процесс получения порошков из стали и плавленных карбидов вольфрама со сферическими гранулами способом термоцентробежного распыления. Определены кинетические составляющие процесса, рассчитаны толщина и скорость движения жидкого металла, текущего от центра распыляемой заготовки в радиальном направлении и приведена их зависимость от угловой скорости вращения заготовки, скорости ее подачи в зону плавления и вязкости распыляемого материала. Рассмотрены различные режимы распыления слитков в зависимости от интенсивности процесса и объема жидкого металла, образующегося на торце слитка. Определена роль жидкого кольца сплава на кромке заготовки и его влияние на каплеобразование в ходе распыления. Рассмотрены особенности термоцентробежного распыления эвтектического сплава карбида вольфрама $WC + W_2C$. Отмечено существенное влияние на стабильность процесса скорости подачи заготовки в зону плазменной дуги. Установлено, что распыление в зависимости от скорости плавления заготовки может протекать в капельном, струйном или пленочном режимах. Для сплавов карбидов вольфрама предпочтительнее капельный режим распыления. Расчетным путем спрогнозированы минимальные и максимальные размеры гранул порошка в зависимости от предполагаемого режима распыления. Библиогр. 8, табл. 3, ил. 8.

Ключевые слова: термоцентробежное распыление; порошок; гранула; карбид вольфрама; плазменная дуга; каплеобразование; поверхностное натяжение

Для получения гранулированных тугоплавких материалов в настоящее время применяют способ термоцентробежного распыления, при котором используют плазменно-дуговой переплав заготовки (расходуемого стержня) в защитных газах с одновременным диспергированием расплавленного сплава (рис. 1) При этом способе торец быстровращающейся заготовки прогревается плазменной дугой, в результате чего с оплаиваемой поверхности происходит распыление металла [1].

Для лучшего понимания процесса распыления и формообразования сферических гранул необходимо исследовать все процессы, происходящие с жидким сплавом от момента его образования до кристаллизации капель. На первом этапе происходит разогрев и оплавление торца заготовки плазмотроном, генерирующим плазменную дугу прямого действия, которая для тугоплавких материалов является более эффективной в сравнении с плазменной дугой косвенного действия.

Плазменная дуга прямого действия имеет более высокие значения температуры и тепловой мощности, передает тепло не только путем конвекции и излучения, но и в результате внесения энергии свободных электронов в анодном пятне (бомбардировки) плюс дополнительный нагрев заготовки за счет

прямого прохождения сварочного тока. Скорость расплавления зависит от материала заготовки и тепловложения в нее, что в свою очередь определяется многими факторами: током и напряжением; длиной плазменной дуги; составом и расходом плазмообразующего газа; конструктивными особенностями плазмотрона и т. д. Диаметр плазменного столба у анода, а также осевое смещение плазмотрона определяют конфигурацию поверхности торца плавящейся заготовки — она может быть выпуклой или иметь кратер (рис. 2).

Для максимальной стабильности протекания процесса и обеспечения минимального разброса гранулометрического состава порошка предпочтительно расположение оплаиваемой поверхности, близкое к горизонтальному. В этом случае диаметр анодного пятна должен быть таким, чтобы перекрывать половину диаметра заготовки от ее центра до кромки. В противном случае для равномерного прогрева заготовки нужно предусмотреть радиальные колебания плазмотрона от периферии к центру. При установившемся процессе плавления торец заготовки имеет горизонтальное положение или незначительный угол наклона в зависимости от положения источника плазменной дуги.

Скорость подачи заготовки в зону дуги подбирается в соответствии с режимом и параметрами

© А.И. ЛИТВИНЕНКО, А.П. ЖУДРА, А.И. БЕЛЫЙ, 2013

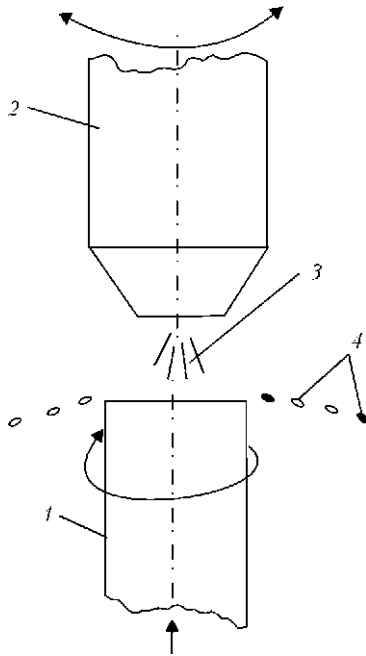


Рис. 1. Схема термоцентробежного распыления: 1 – заготовка (расходуемый стержень); 2 – плазматрон; 3 – плазменная дуга; 4 – капли жидкого металла

процесса, чтобы обеспечивать достаточную производительность, а также стабильность распыления. Если скорость подачи будет заниженной, то и выход гранулированного материала будет небольшим, а при чрезмерно большой подаче металл не успеет расплавиться, что приведет к нарушению процесса распыления. В процессе работы скорость подачи заготовки в зону плазменной дуги контролируется оператором и при необходимости корректируется.

Тонкий слой расплавленного металла под действием центробежных сил перемещается к кромке заготовки, где происходит его диспергирование (образование и отрыв капель с последующей их сфероидизацией).

Непосредственно примыкающий к твердой, еще не оплавленной, поверхности заготовки тонкий так называемый пограничный слой, пополняясь новой порцией расплавленного металла, начинает передвигаться в общем движущемся потоке. Происходит постоянная замена пограничного слоя новой пленкой жидкого металла.

Итак, ко второму этапу процесса можно отнести передвижение жидкого металла по торцу заготовки под действием объемной силы, зависящей от векто-

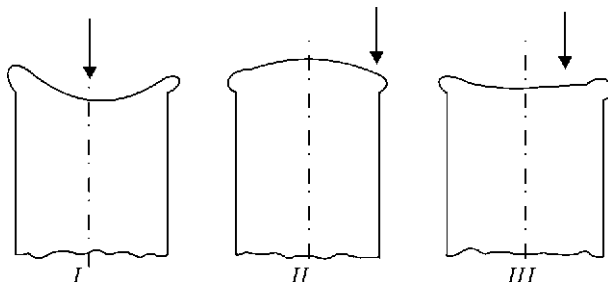


Рис. 2. Конфигурация поверхности торца в зависимости от вертикального расположения дуги: I – осевое; II – периферийное; III – промежуточное

ра центробежного ускорения. Очевидно, что в условиях установившегося режима масса жидкого металла, поступающего на кромку торца в единицу времени, зависит от скорости подачи $v_{п}$ заготовки в зону плазменной дуги при соответствующей мощности теплового источника. Эту зависимость можно представить равенством, в которое входит $v_{ср}$ течения металла:

$$\rho\pi R^2 v_{п} = 2\pi R\rho h v_{ср}, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала заготовки, г/см³; R – радиус заготовки, см; h – толщина жидкого слоя, см; $v_{ср}$ – средняя скорость течения материала, см/с.

С другой стороны, используя вязкостный фактор напряжения, можно также найти среднюю скорость течения расплавленного металла. При вращении плавящегося стержня центробежная сила F для единицы объема жидкого металла будет составлять $F = \rho W_n$, где W_n – центробежное ускорение.

Тогда уравнение относительного движения жидкого металла в направлении оси ox (рис. 3) можно представить как

$$-\rho W_n + \mu \frac{d^2 v}{dz^2} = 0, \quad \frac{d^2 v}{dz^2} = \frac{\rho \omega^2 R}{\mu}, \quad (2)$$

где ω – угловая скорость, 1/с; μ – динамический коэффициент вязкости, г/см·с.

Прежде, чем интегрировать дифференциальное уравнение (2), определим граничные условия. В области соприкосновения твердой поверхности с жидким металлом при $z = 0, v = 0$, а на свободной поверхности металла при толщине слоя $z = h$ получим $\frac{dv}{dz} = 0$.

Проведем двойные интегральные преобразования по формуле (2):

$$dv = \frac{\rho \omega^2 R}{\mu} \int_z^h z dz;$$

$$v = \frac{\rho \omega^2 R}{\mu} \left(\int h dz - \int z dz \right) = \frac{\rho \omega^2 R}{\mu} \frac{z}{2} (2h - z).$$

Отсюда максимальная скорость при $z = h$ будет

$$v_{max} = \frac{\rho \omega^2 R h^2}{2\mu}. \quad (3)$$

Поскольку фронт скоростей по толщине h пленки параболический, то средняя скорость составит 2/3 максимальной скорости и будет следующей:

$$v_{ср} = \frac{\rho \omega^2 R h^2}{3\mu}. \quad (4)$$

Подставляя $v_{ср}$ из формулы (4) в уравнение (1) и используя кинематический коэффициент вязкос-



Таблица 1. Толщина пленки жидкого металла в зависимости от угловой скорости вращения и подачи заготовки

n_1 , об/мин	h , мкм, при v_n , см/с				
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
1000	27,0	34,0	39,0	43,0	46,0
2000	17,0	21,0	24,0	27,0	29,0
4000	10,0	13,0	15,0	16,5	18,0
6000	8,1	10,2	11,7	12,9	13,9
8000	6,7	8,4	9,7	10,6	11,5
10000	5,8	7,3	8,3	9,2	9,9

ти v , можно получить значение толщины слоя жидкого металла на торце вращающейся заготовки:

$$h = \frac{1}{\omega^{2/3}} \sqrt[3]{\frac{3v v_n}{2}} \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) видно, что изменение подачи заготовки v_n (расход Q) влияет на толщину слоя металла, движущегося в радиальном направлении, и его скорость. Причем последняя изменяется в квадратной степени быстрее, чем толщина слоя.

Следует отметить, что при одинаковых параметрах процесса (угловой скорости, скорости подачи заготовки, удельной скорости плавления) толщина жидкого металла на распыляемых заготовках различных диаметров также одинакова. Это означает, что в случае заготовки большего диаметра и ведении распыления при одинаковой удельной скорости плавления толщина жидкого металла останется прежней, как при меньшем диаметре заготовки, а расход металла увеличится за счет скорости передвижения. В связи с ростом объема и скорости жидкого металла увеличится производительность процесса.

Здесь видно отличие центробежного распыления (жидкий металл подается на вращающийся диск, с которого происходит диспергирование) от термоцентробежного (происходит плавление материала заготовки и одновременное распыление). При центробежном распылении толщина слоя жидкого металла уменьшается от центра диска к его периферии, в то время как при термоцентробежном слой жидкого металла остается постоянным и не зависит от радиуса заготовки с учетом равномерного плавления. Кроме того, особенностью термоцентробежного распыления является постоянная смена пограничного слоя.

Путем расчета определили толщину движущейся пленки при различных оборотах и скорости подачи v_n заготовки из стали. Полученные данные приведены в табл. 1. Установлены средние значения скорости $v_{ср}$ течения жидкого сплава вблизи кромки заготовки, составляющие 15... 70 см/с при подаче $v_n = 0,1$ см/с.

На основании табличных данных построены графики (рис. 4).

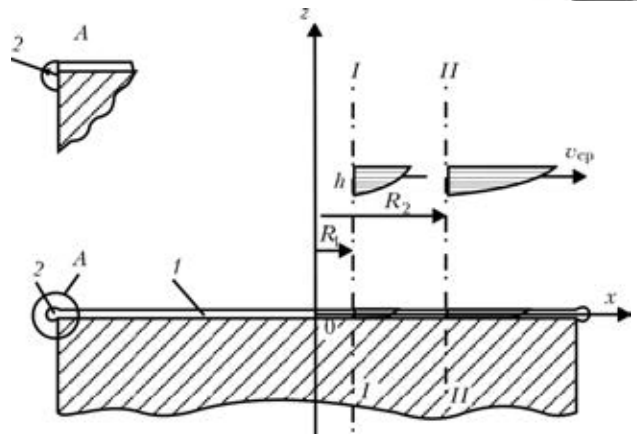


Рис. 3. Сечение расходуемой заготовки: 1 — слой жидкого металла; 2 — кольцо металла на кромке заготовки; эпюры скоростей I-I; II-II; A — кромка заготовки

Движущийся слой сплава образует на кромке заготовки кольцевую фронтальную поверхность, находящуюся под центробежным давлением:

$$P_{ц} = \frac{\rho \omega^2 R^2}{2} \quad (6)$$

Кривизна фронтальной поверхности соответствует давлению, создаваемому центробежными силами, которому противостоит поверхностное натяжение металла. Вследствие поступления металла на кромку заготовки образуется цилиндрическое кольцо радиусом r и создаются условия для каплеобразования

$$\frac{\rho \omega^2 R^2}{2} > \frac{2\sigma}{r} \quad (7)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения.

В жидких металлах, особенно в сплавах, имеющих температуру, незначительно (около 100 °С) превышающую температуру плавления, возникают

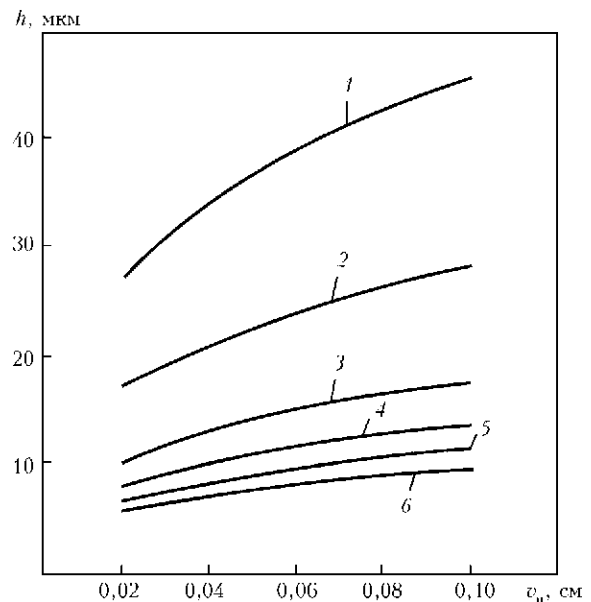


Рис. 4. Изменение толщины слоя металла h при различных значениях оборотов заготовки (1 — 1000; 2 — 2000; 3 — 4000; 4 — 6000; 5 — 8000; 6 — 10000 об/мин) и скорости подачи v_n



и исчезают микроразрывы и микрополости [2, 3]. Можно предположить, что при достаточном давлении, согласно формуле (7), возникают поверхностные флуктуации, дающие начало зарождению менисков (выпуклостей поверхности), из которых образуются капли. Образованию менисков могут также сопутствовать вибрация, наличие микровключений или газов и т. п. Мениски увеличиваются в размерах, превращаясь в устойчивые полусферы, и под действием центробежных сил, при наличии постоянного притока металла, стремятся вытянуться с образованием цилиндрической поверхности. Если представить жидкое кольцо как щелевидный капилляр, то можно в приближении принять диаметр образовавшегося цилиндрического отростка равным толщине этого виртуального капилляра или диаметру сечения кольца. Поверхностные силы стремятся минимизировать поверхностный слой, не давая цилиндрической поверхности развиваться, и пережимая ее, создают более устойчивую сферическую конфигурацию, имеющую минимально свободную поверхностную энергию (рис. 5).

Процесс формообразования капель чрезвычайно сложный, его точное описание математически представляет большие трудности. Мало изучен заключительный период формообразования и отрыва капель. Особенно сложно исследовать каплеобразование металлов с высокой температурой плавления. Если при изучении каплеобразования обычных жидкостей в условиях земного притяжения получена развернутая во времени картина процесса, то при термоцентробежном распылении тугоплавких металлов четко заснять процесс каплеобразования пока не удастся.

Прежде, чем стать сферической, капля как гогеоморфное образование изменяет свою форму под действием центробежной силы, поверхностного натяжения, плотности, влияния сопротивления газовой среды в камере установки и т. п.

Приблизительный размер диаметра капли вычисляется исходя из баланса сил натяжения — центробежного и поверхностного [4]:

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho \omega^2 R = \pi \sigma d_m,$$

где d_m — диаметр сечения в момент отрыва капли (медианный диаметр).

Этот баланс сил подразумевает хрупкое разрушение при отрыве капли, возможное только за меньшее время, чем при релаксации атомов сплава, кроме того, не учитывается влияние вязкости сплава. Погрешность при расчете диаметра сформировавшейся сферической капли может достигать до 40 % в сравнении с диаметром гранулы, полученной экспериментальным путем.

Стабильность распыления обеспечивается установившемся равенством между объемами металла, приходящегося на кромку заготовки и металла, идущего на каплеобразование.

Предположительно, в балансе указанных объемов непосредственное участие принимает кольцо жидкого металла, которое является неким «компенсатором»; в зависимости от расхода металла кольцо уменьшается или увеличивается.

Приток металла в область кольца влияет в какой-то степени на его размеры и дополнительное давление, а значит, на интенсивность каплеобразования.

Для различных жидкостей и легкоплавких металлов определены три режима распыления в зависимости от расхода: капельный, струйный и пленочный [5].

Достаточное давление и малый расход металла позволяют вести процесс в капельном режиме, однако с возрастанием расхода жидкое кольцо, размер капель и время их образования увеличиваются.

Чрезмерное количество приходящего металла не позволяет всему его объему сформироваться и отделиться в виде самостоятельных капель, возника-

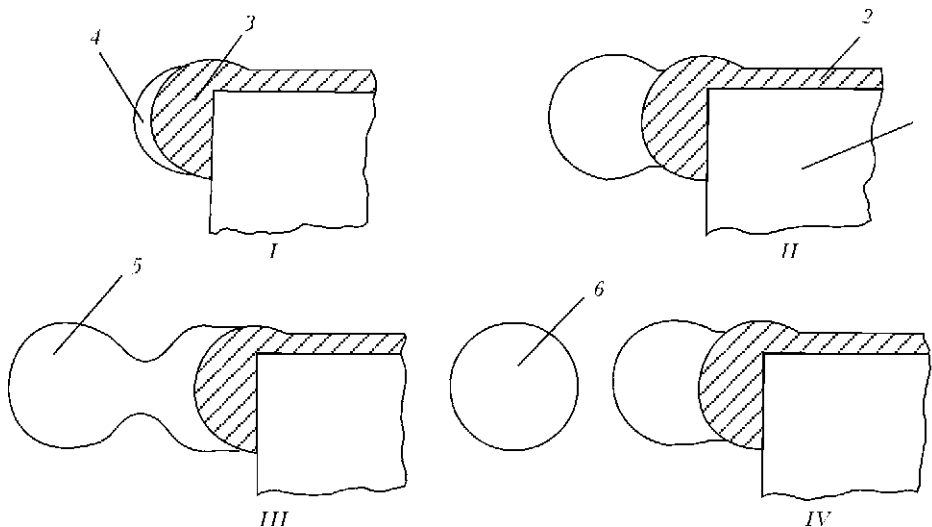


Рис. 5. Схемы каплеобразования (I–IV): 1 — заготовка; 2 — слой жидкого металла; 3 — кольцо; 4 — образующийся мениск; 5 — отрывающаяся капля; 6 — гранула



ют жидкие нити, впоследствии распадающиеся на отдельные капли. Дальнейшее увеличение расхода металла ведет к резкому росту размеров жидкого кольца и переходу распыления в пленочный режим, когда с торца заготовки сбрасывается тонкая пленка жидкости, распадающаяся на мелкие фрагменты. В этом случае, приняв сечение кольца полукруглым (рис. 3, в), можно приближенно определить его максимальный радиус, при котором оно, распадаясь, покидает заготовку:

$$r_{\max} = \frac{1,129}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R}} \quad (8)$$

В случае распыления карбидов вольфрама, имеющих температуру плавления около 2730 °С, процесс происходит иначе.

Поддержание стабильности распыления тугоплавких материалов требует уменьшения расхода сплава, по сравнению с легкоплавкими металлами. В установившемся капельном режиме распыления релита увеличение расхода сплава приводит к образованию на кромке заготовки закристаллизовавшихся отростков, отрицательно влияющих на стабильность процесса.

В дальнейшем увеличение расхода Q приводит к пленочному режиму, однако слетающие с торца заготовки участки пленки мгновенно кристаллизуются, превращаясь в бесформенные отходы; часть сплава налипают на рабочую графитовую втулку, через которую заготовка подается к плазменной дуге (рис. 6). Поэтому с таким тугоплавким материалом, как релит, из-за его интенсивного охлаждения и повышенной вязкости работать в струйном или пленочном режиме не представляется возможным.

Сплав, покидающий торец заготовки в виде фрагментов жидкой пленки, прежде чем диспергироваться, кристаллизуется. Все это вынуждает ограничить расход жидкого сплава в определенных пределах и вести распыление в капельном режиме при скорости подачи заготовки $v_{\text{под}} = 0,1 \dots 0,3$ мм/с.

Таким образом, основным параметром, влияющим на процесс распыления и поддерживающим его стабильность, является расход $Q(v_{\text{п}})$ и связанный с ним тепловой режим плазмотрона.

Во время распыления расход жидкого сплава постоянно корректируется оператором.

Представляет интерес прогнозирование размеров частиц при определенной частоте вращения заготовки [6–8]. Предельные размеры гранул, образующихся при данных оборотах, можно найти по формулам (7) и (8).

На основании полученных расчетов построены кривые максимальных и минимальных диаметров гранул из стали для различных оборотов заготовки (рис. 7). Видно, что по мере увеличения оборотов диапазон диаметров частиц $L_p = d_{\max} \dots d_{\min}$ сужается. Гранулометрический состав распыленного порошка определяют способом ситового анализа. Зная плотность распределения гранул по массе, можно рассчитать их общее количество:

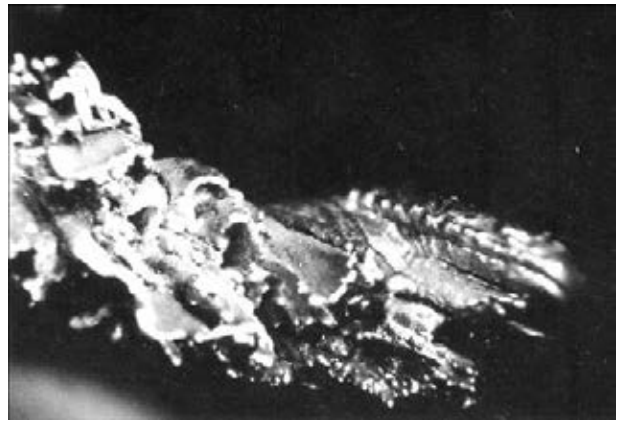


Рис. 6. Пленка сплава, слетающая с торца заготовки (пленочный режим)

$$N = \frac{6R^2 v_{\text{п}}}{100} \sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{Q_{\Phi}}{d_{\Phi}^3}$$

где Q_{Φ} — относительное массовое количество гранул, %; d_{Φ} — средний диаметр гранулы определенной фракции.

При этом средний объем гранулы в партии составляет

$$V_{\text{ср.гр}} = \frac{V}{N} = \frac{100\pi}{d_{\max}} \sum_{d_{\min}} \frac{Q_{\Phi}}{d_{\Phi}^3}$$

где V — объем партии гранул, и окончательно средний диаметр гранул составляет

$$D_{\text{ср.гр}} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\text{ср.гр}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{100}{d_{\max}} \sum_{d_{\min}} \frac{Q_{\Phi}}{d_{\Phi}^3}}$$

Для сравнения реальных данных, полученных путем распыления, с расчетными выбраны литые d , мкм

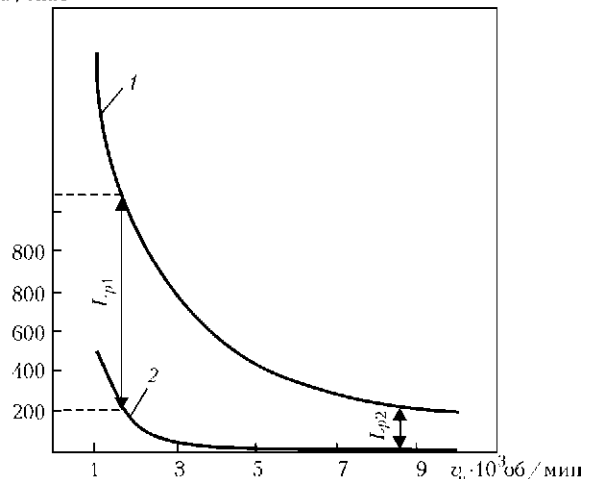


Рис. 7. Расчетные кривые максимальных (1) и минимальных (2) диаметров ($v_{\text{п}} = 0,02$ см/с)



Таблица 2. Экспериментальные данные гранулометрического состава релита

n, об/мин	Гранулометрический состав релита (%) при размерах частиц по фракциям, мм							
	1,2...1,0 1,1	1,0...0,8 0,9	0,8...0,63 0,715	0,63...0,45 0,54	0,45...0,315 0,38	0,315...0,200 0,26	0,2...0,1 0,15	<0,1
1600	10	23	43	19	5	–	–	–
8600	–	–	–	–	2	32	62	4

Примечание. В числителе указан разбег значений диаметров, в знаменателе — среднее значение.

Таблица 3. Данные расчета количества и размеров гранул

n ₁ , об/мин	Общее количество частиц	Количество частиц по фракциям, 1/с								d _{max}	d _{min}	d _{cp}
		1,2...1,0	1,0...0,8	0,8...0,63	0,63...0,45	0,45...0,315	0,315...0,20	0,2...0,1	<0,1			
1600	866	18	74	276	284	214	–	–	–	1300	200	648
8600	56950	–	–	–	–	85	4370	43100	9400	250	15	160

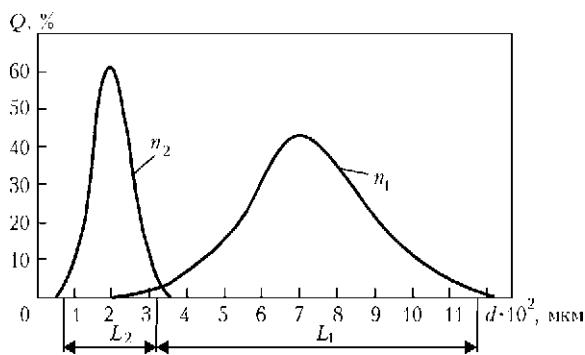


Рис. 8. Кривые плотности распределения гранул по фракциям при n₁ = 1600, n₂ = 8600 об/мин

стержни карбидов вольфрама, представляющие собой эвтектику WC–W₂C, и распылены на двух скоростях вращения (1600 и 8600 об/мин).

Данные ситового анализа приведены в табл. 2.

На основании полученных данных построены кривые плотности распределения частиц по фракциям, определены средние диаметры гранул для указанных скоростей вращения (рис. 8).

На графике видно, что диапазон L₂, охватывающий размеры частиц, получаемых при скорости заготовки в 8600 об/мин, значительно меньше, чем L₁ (1600 об/мин). Это связано с ростом центробежных сил и отмечено при рассмотрении рис. 7. Как показало сравнение, расчетные диаметры вполне соответствуют экспериментальным.

Проведены расчеты по определению размеров и количества получаемого материала при указанных оборотах заготовки (табл. 3).

Установлено, что капля среднего размера (d_{cp} = 160 мкм при 8600 об/мин) формируется и отрывается за время менее тысячной доли секунды, после чего окончательно сфероидизируется и кристаллизуется.

Значение угловой скорости является определяющим в диспергировании жидкого металла и должно быть достаточным для начала каплеобразова-

ния, т. е. соблюдено условие — радиус z кольца жидкого металла согласно формуле (7) должен быть меньше радиуса z_{max} по выражению (8).

Это можно представить неравенством

$$\frac{4\sigma}{\rho\omega^2 R^2} < \frac{1,3}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R}}$$

откуда можно определить минимальное количество оборотов, при котором возможно распыление. Например, для релита при минимальном режиме плавания эта скорость должна составлять не менее 250 об/мин.

Выводы

1. Установлено, что максимально устойчивое протекание процесса термоцентробежного распыления с минимальным разбросом гранулометрического состава порошка происходит при горизонтальном расположении оплаиваемой поверхности, при этом диаметр столба плазменной дуги должен перекрывать половину диаметра заготовки от ее центра до кромки.

2. Определены кинетические составляющие процесса: рассчитаны толщина и скорости движения жидкого металла, текущего от центра распыляемой заготовки в радиальном направлении; их зависимость от расхода сплава и угловой скорости вращения заготовки.

3. Рассмотрены различные режимы распыления в зависимости от интенсивности процесса и объема жидкого металла на торце стержня, определено влияние на каплеобразование жидкого кольца сплава на кромке заготовки.

4. Расчетным путем установлена математическая зависимость размера частиц от режима термоцентробежного распыления, позволяющая прогнозировать гранулометрический состав получаемого порошка.



1. Жудра А.П., Литвиненко А.И. Некоторые особенности центробежного гранулирования тугоплавких соединений с использованием плазменного переплава // Спец. электротехнология. — 1989. — № 67. — С. 104–106.
2. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. — Л.: Наука, 1972. — С. 237–259.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. — М.; Л.: Изд-во АН ССР, 1945. — С. 103–110.
4. Мусиенко В.Т. Некоторые закономерности формирования гранул при центробежном распылении вращающейся заготовки // Порошковая металлургия. — 1979. — № 8. — С. 1–7.
5. Hinze J., Milborn H. Atomization of liquids by means of a rotating cup // J. of Applied Mechanics. — 1950. — 17, № 2. — P. 145–153.
6. Математическое моделирование процесса получения сферических гранул плавящихся карбидов вольфрама / В.И. Махненко, А.П. Жудра, Е.А. Великоиваненко и др. // Автомат. сварка. — 2004. — № 2. — С. 3–10.
7. Прогнозирование дисперсности гранул и их производительности при центробежном распылении сплавов / В.И. Махненко, А.П. Жудра, Е.А. Великоиваненко и др. // Там же. — 2008. — № 4. — С. 31–33.
8. Получение, структура и свойства распыленных порошков сплавов карбидов вольфрама WC + W₂C / В.М. Волкогон, С.К. Аврамчук, Д.К. Когляр и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. Бакуля НАН Украины, 2010. — Вып. 13. — С. 414–419.

Process of producing powders of steel and fused tungsten carbides with spherical granules by the method of thermal centrifugal spraying was analyzed. Kinetic components of the process were determined, thickness and rate of motion of liquid metal, flowing from the center of billet being sprayed in a radial direction were calculated, their dependence on angular rate of billet rotation, speed of its feeding into the zone of melting and viscosity of material being sprayed was given. Different modes of ingots spraying depending on intensity of process and volume of liquid metal, formed at the ingot end, are studied. Role of a liquid ring of alloy at billet edge and its effect on drop formation during spraying was determined. Peculiar features of thermal centrifugal spraying of eutectic alloy of tungsten carbide WC + W₂C are studied. A significant effect of billet feed speed into the plasma arc zone on stability of the process was noted. It was found that the spraying depending on billet melting speed can proceed in drop, spray or film modes. A drop mode of spraying is preferable for alloys of tungsten carbide. Using calculations, the minimum and maximum powder granules were predicted depending on preset spraying mode. Ref. 8, Tables 3, Figs. 8.

Key words: thermal centrifugal spraying; powder; granule; tungsten carbide; plasma arc; drop formation; surface tension

Поступила 06.02.2013

Ашинские металлурги благодарят НКМЗ за поставленное оборудование и профессиональную работу



25 января на Ашинском металлургическом заводе (Россия, Челябинская обл.) введена в эксплуатацию транспортная линия для передачи грузов массой до 160 т между цеховыми пролетами. Это событие стало возможным благодаря отгрузке транспортной линии с Новокраматорского машиностроительного завода (г. Краматорск Донецкой обл.) на четыре месяца раньше срока.

Главный прокатчик Ашинского металлургического завода В.В. Крюков прислал на НКМЗ благодарственное письмо.

В частности, в нем говорится: «Выражаю искреннюю благодарность руководству ПАО «НКМЗ» за проделанную работу по приближению сроков изготовления и поставки транспортной линии для передачи грузов массой до 160 т между цеховыми пролетами. Совместная работа персонала нашего предприятия и квалифицированных шеф-инженеров ПАО «НКМЗ», курировавших монтаж оборудования, разводку коммуникаций и пусконаладочные работы, позволила 25 января 2013 года подписать акт об успешном вводе оборудования транспортной линии в эксплуатацию. Пуск транспортной линии для передачи грузов массой до 160 т между пролетами позволит обеспечить быструю передачу получаемого на стане толстого листа на склад готовой продукции. Тем самым будут устранены сдерживающие факторы для повышения производительности действующего стана, а также появится возможность передачи других грузов для ведения строительных работ и в последующем монтажа нового оборудования для коренной реконструкции стана».

Пресс-служба НКМЗ
<http://www.nkmz.com>



УДК 669.187.2

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА И СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.М. Задорожнюк, Л.М. Капитанчук, О.Д. Смиян, Е.И. Буткова

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены новые методы, методики и оборудование для металлургических исследований структуры и химической микронеоднородности основного металла и металла сварных соединений. Представителем приборов нового поколения является Оже-микроскоп JAMP-9500F. Даны его технические характеристики, аналитические возможности и полное описание с примерами использования растрового электронного микроскопа, энергодисперсионного спектрометра и Оже-спектрометра. Описаны особенности пробоподготовки. Для получения наилучшего результата при исследовании структуры и химической неоднородности основного металла и сварных соединений разработаны методические рекомендации. Показано, что данный прибор является незаменимым для локальных и сверхточных исследований границ зерен, наноразмерных включений, переходных зон между основным металлом и металлом шва, а также покрытий и наплавов. Ил. 11.

Ключевые слова: металлургические исследования; оборудование; растровый электронный микроскоп; энергодисперсионный спектрометр; Оже-спектрометрия; пробоподготовка; химическая микронеоднородность; наночастицы

Металловедение развивается очень быстрыми темпами. Появляются новые конструкционные материалы и сплавы с заданными свойствами. Современные отрасли авиа-, судо- и ракетостроения предъявляют все более высокие требования к качеству и надежности сварных конструкций.

Это обуславливает необходимость в совершенствовании и применении новых методов, методик и оборудования для исследований и оценки качества металла. Весомыми показателями качества (наряду с химическим составом) являются структурные факторы: тип структуры; размер зерна; наличие, состав и распределение неметаллических включений; химическая микронеоднородность в участках «риска»; фрактографический анализ и др.

В последние годы все больший интерес для материаловедов представляют процессы, протекающие в микрообъемах и связанные с неоднородностью в распределении химических элементов по сечению зерен и субзерен, по границам зерен, по сечению микротрещин и наночастиц и т. д. Для изучения этих объектов уже недостаточно аналитических возможностей имеющихся в лабораториях при-

боров с увеличением в 30...40 тыс. и локальностью Оже-спектрометрии в 10 мкм.

Таким требованиям отвечают приборы нового поколения, среди которых одна из наиболее удачных разработок фирмы JEOL (Япония) — Оже-микроскоп JAMP-9500F с полевым катодом (рис. 1). Эта установка введена в эксплуатацию и успешно используется уже третий год в Центре коллективного пользования приборами ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ для проведения различных металлургических исследований.

JAMP-9500F — это комплексный агрегат, сочетающий в себе несколько следующих приборов высокого класса на базе одной ультравысоковакуумной системы:

сканирующий электронный микроскоп с разрешением во вторичных электронах 3 нм на 24-миллиметровом рабочем отрезке. Можно выполнять снимки при увеличениях от 15 до 500000. Система безмасляной откачки вакуума обеспечивает давление в камере анализа $1 \cdot 10^{-8}$ Па;

Оже-микроскоп, позволяющий не только наблюдать структуру металла в Оже-электронах (физи-

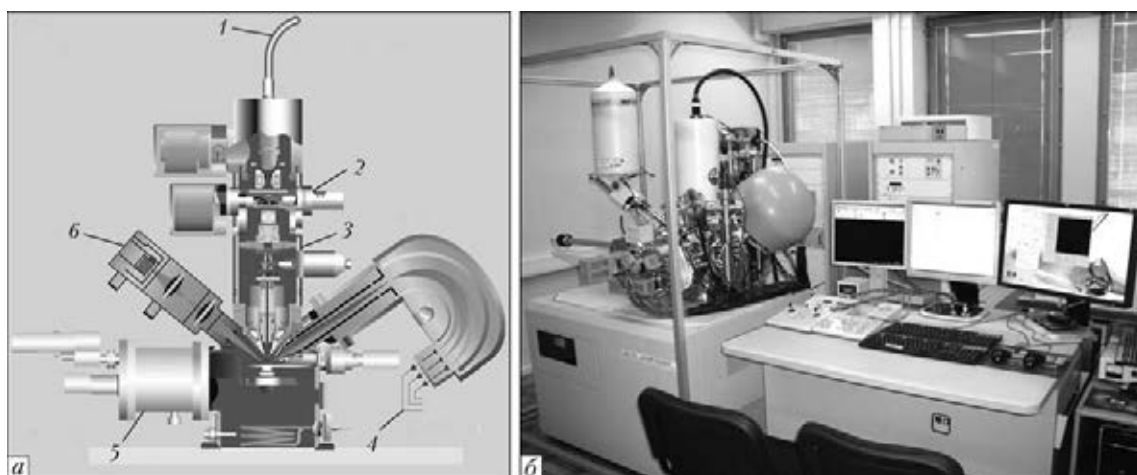


Рис. 1. Многофункциональная установка JAMP-9500F: *a* – схематическое изображение Оже-микронзонда; *b* – общий вид; 1 – электронная оптическая система; 2 – апертурная линза; 3 – детектор; 4 – Оже-анализатор; 5 – большой предметный столик; 6 – ионная пушка

ческая картина), но и строить карты распределения тех или иных химических элементов по поверхности металла и отдельным фазовым составляющим, в том числе и по неметаллическим включениям;

Оже-микронзонд, позволяющий выполнять количественный элементный анализ материала в точке диаметром 8 нм и производить сканирование по линии, площади или глубине (с помощью дополнительного ионного травления) для выявления распределения химических элементов;

энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, позволяющий осуществлять количественный элементный анализ в точке диаметром 1 мкм;

количественный морфологический анализ структур, выполняемый при помощи многофункционального программного обеспечения «Стиман». Для этого производится анализ серии изображений при разных увеличениях, отображающих структурные элементы всех размеров – от самых мелких до крупных.

Рассмотрим некоторые наиболее интересные аппаратные и методические возможности использования перечисленных устройств для исследования

образцов основного металла и металла сварных соединений.

Впервые для исследования микрохимической неоднородности сплавов и дисперсных частиц можно использовать РЭМ с полевым эмиссионным катодом. Полевой эмиссией или автоэлектронной эмиссией называется явление испускания электронов в вакуум с поверхности твердого тела под действием очень сильного электрического поля напряженностью $E = 10^7 \dots 10^8$ В/см. Для создания таких сильных электрических полей к обычным катодам необходимо прикладывать напряжения в десятки миллионов вольт. Автоэлектронную эмиссию можно возбудить при гораздо меньших напряжениях, если придать катоду форму тонкого острия с радиусом вершины в десятые или даже сотые доли микрона. Для того, чтобы электрон мог покинуть поверхность катода, согласно представлениям классической физики, его энергия обязательно должна быть больше высоты потенциального барьера. Однако есть физические ситуации, в которых электрон может освободиться, не перепрыгивая через барьер, а проходя сквозь него. Это возможно в том случае, когда барьер на границе очень тонкий. Такой очень тонкий барьер может быть создан сильным элек-

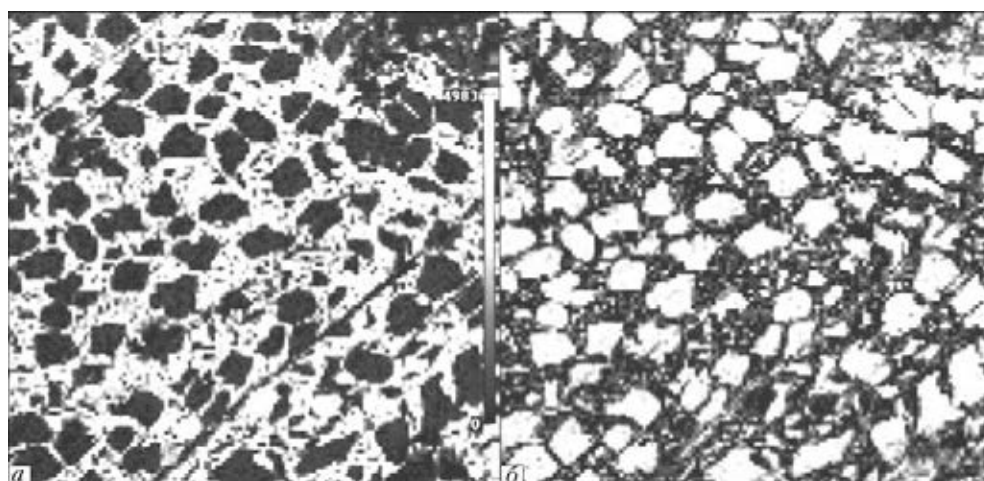


Рис. 2. Карта распределения серебра (*a*) и меди (*b*) в сплаве CuAg; $\times 1000$; режим Оже-электронов



Рис. 3. Ракурс ЭДС OXFORD EDS INCA Energy 350

трическим полем. Процесс просачивания электрона сквозь потенциальный барьер называется туннелированием. Именно в результате этого туннельного эффекта и осуществляется автоэлектронная или полевая эмиссия.

В данной установке полевой эмиссионный катод находится в ванночке из оксида циркония с подогре-

вом. Таким образом, мы одновременно имеем дело и с термо- и автоэмиссией, что уменьшает работу выхода электронов.

Данный прибор позволяет получать изображение в обратнорассеянных электронах для контраста по атомному номеру элемента. Можно осуществлять так называемый «мэпинг» или картирование для максимально удобного и наглядного отображения распределения элементов по поверхности исследуемого образца (рис. 2).

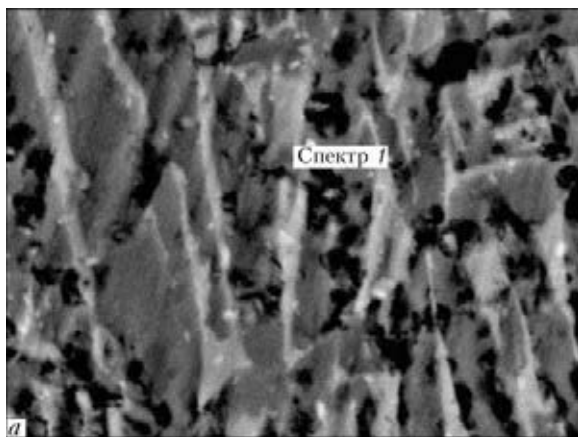
Установка JAMP-9500F оснащена энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OXFORD EDS INCA Energy 350 (рис. 3) для анализа элементов — от бериллия до урана. Ее энергетическая разделяющая способность составляет 133 эВ. Приставка позволяет определять массовую и атомную долю (концентрацию) химических элементов в образцах методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием эталонов и без.

Энергодисперсионный спектрометр обеспечивает проведение таких операций:

- качественный и количественный рентгеновский микроанализ (по списку элементов, выбранных оператором) с выбором точки или области анализа на экранах микроскопа и ЭДС;

- редактирование названия пиков;

- получение и распечатывание цифровых изображений, включая выполненные с помощью программы Sameo+, позволяющей производить наложение рентгеновских карт характеристического излучения



Элемент	Мас. %	Ат. %
C K	1,62	6,61
O K	0,00	0,00
Al K	4,64	8,45
Si K	4,54	7,94
Ti K	60,55	62,12
V K	0,00	0,00
Zr L	20,75	11,18
Nb L	3,13	1,65
Mo L	0,64	0,33
Sn L	4,13	1,71
Итого	100,00	

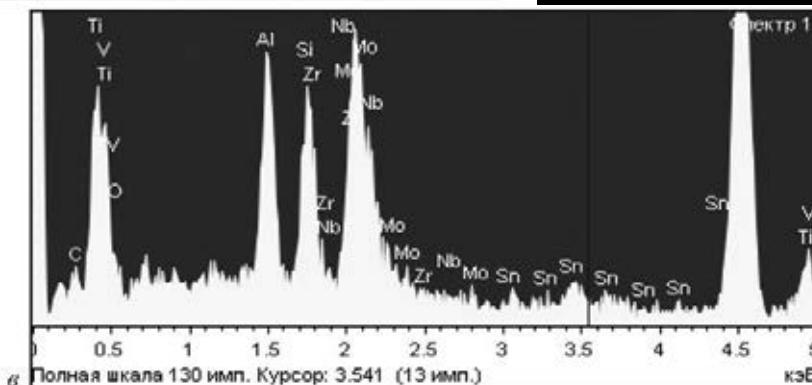


Рис. 4. Микроструктура (а), химический состав (б) и спектр дисперсного включения в сплаве Ti-1100 (в)

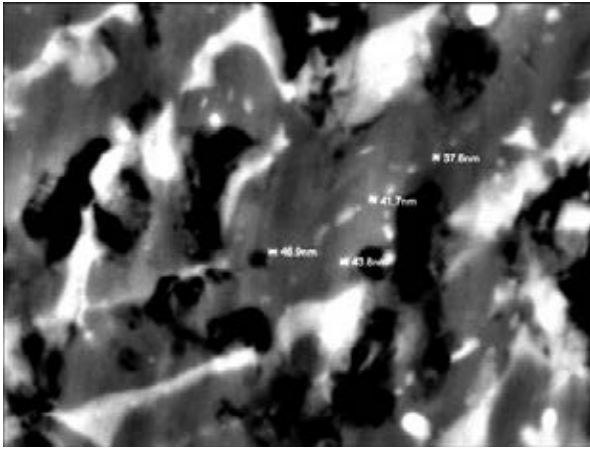


Рис. 5. Наноразмерные упрочняющие включения в сплаве Ti-1008 (режим обратнорассеянных электронов); $\times 30000$

на снятые изображения во вторичных электронах;

получение и хранение спектров с отдельных точек или площадей образца, вдоль линии и/или по сетке на выбранной площадке;

выбор рентгеновских линий для количественного анализа и картирования;

получение карт распределения элементов;

выполнение отчетов по результатам анализа с использованием набора шаблонов или конструирование собственных шаблонов с помощью редактора шаблонов.

По характеристическому спектру можно определить химический состав в атомных и массовых процентах (рис. 4) мелкодисперсных и наноразмерных включений (рис. 5).

Оже-микронзонд JAMP-9500F с полевым эмиссионным (или автоэмиссионным) катодом — это не только растровый электронный микроскоп с отличной пространственной разделяющей способностью в 3 нм и ЭДС, но и Оже-спектрометр (рис. 6) для анализа поверхностных слоев материала с пространственной разделяющей способностью в 2,5...3,0 нм в глубину, высокой чувствительностью и энергетической разделяющей способностью на уровне рентген-фотоэлектронной спектроскопии $\Delta E/E = 0,005...0,6\%$.

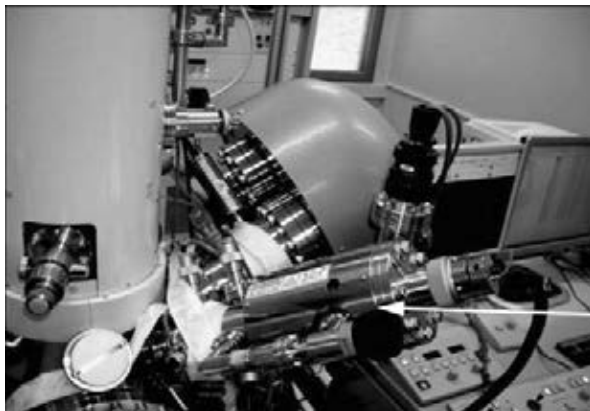


Рис. 6. Ракурс Оже-спектрометра с ионной пушкой (ионная пушка указана стрелкой)

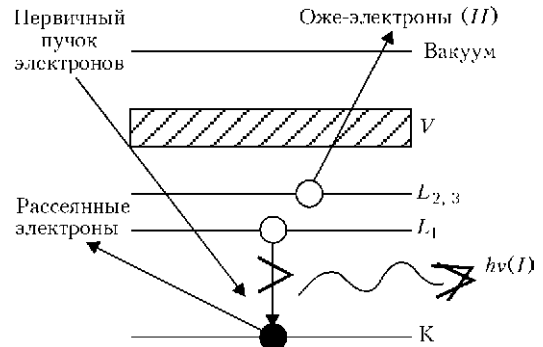


Рис. 7. Схема выхода Оже-электронов

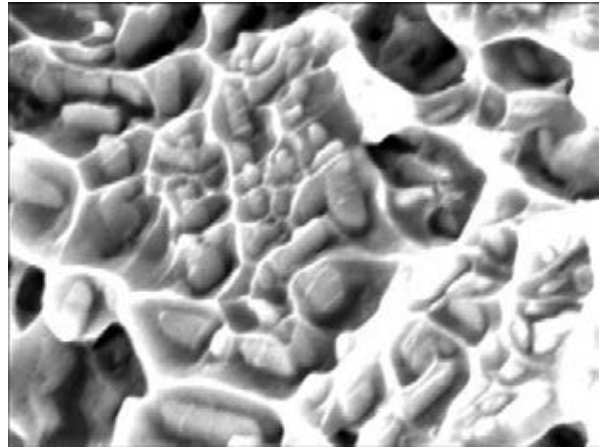


Рис. 8. Поверхность излома сплава Ti-1100; $\times 20000$

Схема выхода Оже-электронов представлена на рис. 7.

Система безмасляной откачки Оже-микронзонда обеспечивает в камере анализа вакуум на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Устройство для охлаждения и скола дает возможность разрушать образец в ультравысоком вакууме и исследовать ювенильную поверхность излома. Пример поверхности излома приведен на рис. 8.

Помимо изломов, существует необходимость исследовать шлифы образцов (рис. 9). Для прецизионного анализа требуется их соответствующая подготовка.

Шлифовку нужно проводить вручную на шлифовальном станке. После этого заготовки полируют механически в два этапа: на первом — на кругах,

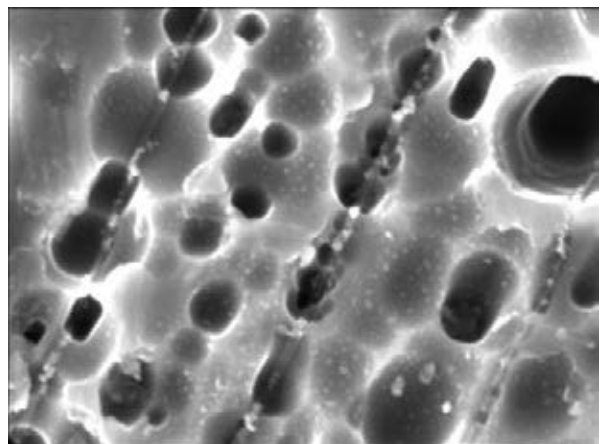


Рис. 9. Поверхность шлифа сплава Ti-1100; $\times 20000$

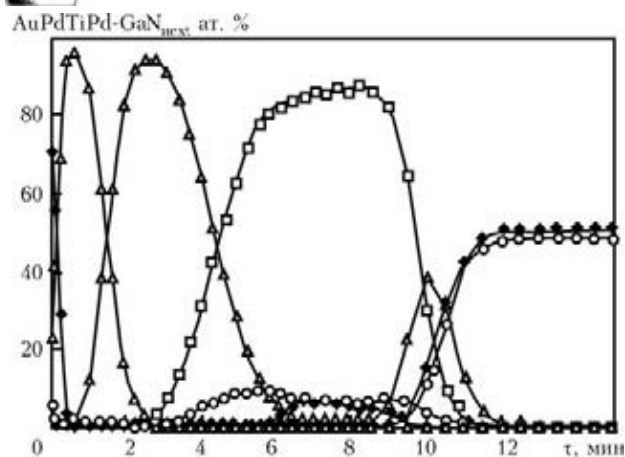


Рис. 10. Профилирование по глубине пленки Au Pd Ti Pd на подложке GaN: \blacklozenge – C; \circ – O; \blacktriangle – Pd; \square – Ti; Δ – Au; \bullet – Ga; \blacklozenge – N; τ – время травления

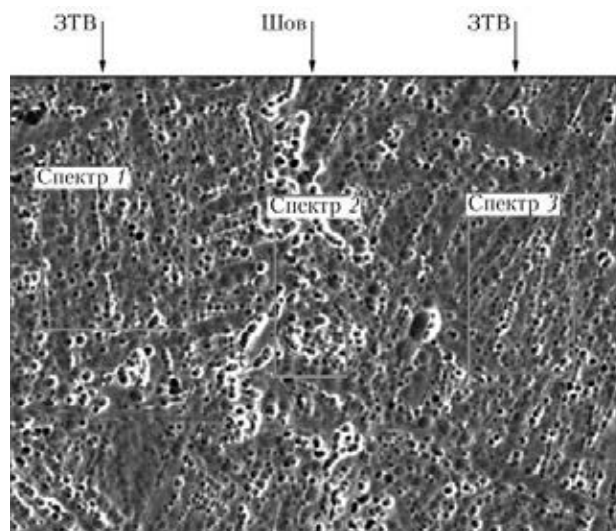
обтянутых сукном с помощью алмазных паст различной зернистости; на втором – с применением водной суспензии окиси хрома Cr_2O_3 до зеркального блеска. Затем шлифы промывают под струей воды и высушивают с помощью фильтровальной бумаги.

Химическое травление микрошлифов сплавов проводят в различных реактивах в зависимости от состава сплавов и выявления микроструктуры; ионное – с помощью установки ВУП-5. Помимо травления, образцы необходимо подвергать финишной чистке ультразвуком в растворе гексана.

Подготовленный образец помещают в камеру установки JAMP-9500F с целью предварительной откачки вакуума. Для снятия адсорбированного слоя образца установка оснащена встроенной ионной пушкой (рис. 6) с минимальным диаметром ионного зонда 200 мкм. Скорость травления ионами аргона может достигать 130 нм/мин.

С помощью ионной пушки можно производить послойное стравливание для профилирования (распределение химических элементов в образцах от поверхности в глубину) (рис. 10).

Установка укомплектована моторизованным гониометричным объектным столиком с пятью степенями свободы, который позволяет исследовать образцы с диаметром до 95 мм, что важно для исследований сварных соединений. Пример анализа химического состава сварного соединения (ЗТВ и линия соединения) приведен на рис. 11.



Номер спектра	C	Al	Si	Ti	Zr	Итого
Спектр 1	0,66	6,94	0,85	87,23	4,33	100,00
Спектр 2	0,84	6,29	1,19	86,87	4,81	100,00
Спектр 3	0,62	6,80	0,66	88,08	3,84	100,00

Рис. 11. Линия соединения и ЗТВ сварного соединения псевдо α -Ti сплава Ti-1100 после ЭЛС; $\times 3000$

Для получения наилучшего результата при исследовании структуры и химической неоднородности основного металла и металла сварных соединений разработаны методические рекомендации.

Заклучение

Объединение взаимодополняющих друг друга аналитических методов (Оже-спектрометрии и рентгеновского микроанализа) с возможностью исследования образцов в сверхвысоком вакууме обеспечивает огромное преимущество установки JAMP-9500F над другими приборами в определении содержания и распределения в материалах как тяжелых элементов, так и легких, особенно углерода, кислорода и азота. Этот прибор является незаменимым в локальных и сверхточных исследованиях границ зерен и наноразмерных включений, переходных зон между основным металлом и металлом шва, а также покрытий и наплавков.

New methods, procedures and equipment for metals science investigations of structure and chemical microheterogeneity of base metal and metal of welded joints are described. The representative of devices of the new generation is Auger-microprobe JAMP-9500F. Its technical characteristics, analytical capabilities and full description with examples of application of scanning electron microscope, energy-dispersed spectrometer and Auger-spectrometer are given. Peculiarities of sample preparation are described. To obtain the best result in examination of structure and chemical heterogeneity of base metal and welded joints, the methodical recommendations are worked out. It was shown that the given device is indispensable for local and high-precise investigations of grain boundaries of nanosized inclusions, transition zones between the base metal and weld metal, as well as coatings and deposits. Figs. 11.

Key words: metals science investigations, equipment, scanning electron microscope, energy-dispersion spectrometer, auger-spectrometry, sample preparation, chemical heterogeneity, nanoparticles

Поступила 10.04.2013



УДК 539.234+536.4

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МНОГОСЛОЙНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ Ti/Al

Т.В. Мельниченко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциального термического анализов изучены закономерности структурных и фазовых превращений при нагреве многослойной фольги Ti/Al, полученной способом электронно-лучевого осаждения из паровой фазы. Показано, что особенности формирования структуры многослойной фольги Ti/Al при послойном осаждении компонентов из паровой фазы обеспечивают объемную диффузию атомов титана в алюминий и зернограничную диффузию атомов алюминия в титан при термической обработке фольги и влияют на характер формирования ее структурно-фазового состояния. Установлено, что морфологические особенности формирования структуры фольги в условиях ее медленного нагрева определяются периодом чередования слоев и соотношением интенсивностей объемной и зернограничной диффузии. Уменьшение периода чередования слоев обеспечивает интенсивную фрагментацию слоев титана при термообработке фольги Ti/Al. Проведен анализ объемных изменений в фольге при протекании фазовых превращений. Показано, что большинство твердофазных реакций сопровождается уменьшением удельного объема фаз. Изменение объема при протекании твердофазных реакций приводит к формированию пустот в материале фольги и увеличению ее дефектности. Установлено, что формирование структурно-фазового состояния многослойной реакционной фольги при нагреве обеспечивается ее структурной самоорганизацией. Особенности формирования структуры многослойной фольги Ti/Al при нагреве будут влиять на формирование ее физических свойств и возможность практического использования. Библиогр. 21, табл. 2, ил. 7.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; многослойная фольга; титан; структура; алюминий; термическая обработка; фазовые превращения; объемный эффект; пористость

Многослойные фольги, состоящие из чередующихся слоев разнородных металлов, представляют интерес благодаря сочетанию уникальных механических и физических свойств, получить которые трудно в обычных композиционных материалах. Характерной особенностью многослойных материалов независимо от способа получения (прокатка, электролитическое осаждение, осаждение из паровой фазы, химическое газофазовое осаждение) является значительный запас внутренней энергии — избыток химической энергии и упругого напряжения слоев, свободной энергии межфазных границ [1].

Особым классом многослойных материалов являются фольги, состоящие из слоев интерметаллидообразующих компонентов, способных при нагреве реагировать в самоподдерживающемся режиме с выделением большого количества тепла [2, 3]. Характер фазовых и структурных превращений, происходящих в многослойных фольгах при нагреве, определяется их метастабильностью и наличием большого количества структурных дефектов, что обусловлено формированием таких материалов при низкой температуре [4, 5]. Скорость протекания твердофазных реакций и уровень тепловыделения в значительной степени зависят от толщины слоев

компонентов и состояния границы между слоями — наличия диффузионной зоны, структурных дефектов, прослоек интерметаллидных фаз вдоль границ слоев компонентов [6–8].

Реакционность многослойных систем может быть реализована при диффузионной сварке трудносвариваемых материалов [9–12] и низкотемпературной пайке [13–17]. Так, использование реакционной фольги в качестве источника тепловой энергии при низкотемпературной пайке обеспечивает локальный нагрев зоны соединения материалов, что позволяет свести к минимуму дополнительное температурное воздействие на их структуру и свойства.

Использование многослойной фольги в качестве промежуточной прослойки при диффузионной сварке трудносвариваемых материалов позволяет получать неразъемные соединения с высоким уровнем прочности. В данном случае прохождение твердофазных реакций и большая объемная доля структурных границ в фольге обеспечивают интенсификацию диффузионных процессов в зоне соединения с участием компонентов свариваемых материалов. В случае, когда химический состав фольги близок к составу свариваемых материалов (например, использование многослойной фольги Ti/Al в качестве

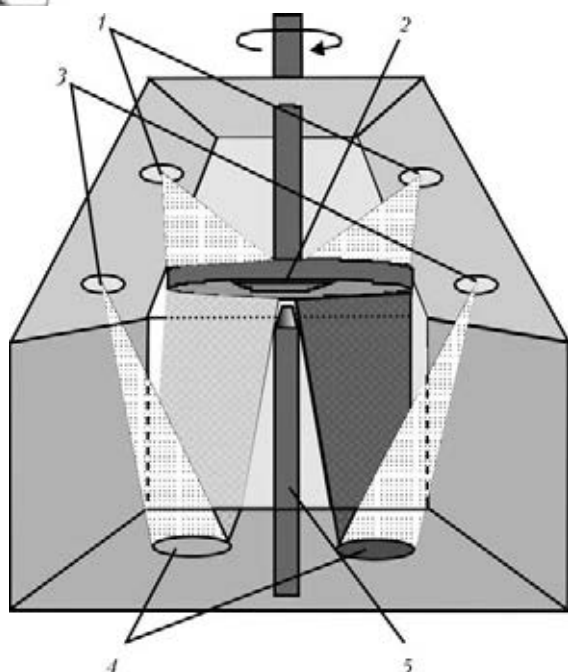


Рис. 1. Схема процесса электронно-лучевого осаждения многослойных фольг: 1 — нагревные электронно-лучевые пушки; 2 — подложка; 3 — испарительные электронно-лучевые пушки; 4 — тигли для испарения со слитками; 5 — разделительный непроницаемый экран

промежуточной прослойки при диффузионной сварке образцов сплава на основе γ -TiAl [11]), можно получить зону соединения с микроструктурой, аналогичной микроструктуре основного сплава. Таким образом, выбору многослойной фольги с необходимыми свойствами для использования в качестве промежуточной прослойки при сварке должен предшествовать анализ особенностей фазовых превращений и формирования структуры в фольге при ее нагреве.

В данной работе проведен анализ термической стабильности, структурных и фазовых изменений, происходящих при нагреве многослойной фольги Ti/Al, полученной в процессе послойного осаждения компонентов из паровой фазы на водоохлаждаемую подложку.

Способ получения и исследования многослойных фольг. Многослойные фольги Ti/Al получали способом электронно-лучевого испарения металлов в вакууме [18] с последующим чередующимся осаждением их паровых потоков на водоохлаждаемую подложку с предварительно нанесенным на нее антиадгезионным слоем NaCl. Принципиальная схема осаждения фольг приведена на рис. 1. Испарение металлов осуществляли с помощью испарительных электронно-лучевых пушек из двух слитков, размещенных в медных водоохлаждаемых тиглях, расположенных в камере, разделенной сплошным экраном на две равные части. В верхней части камеры крепили вращающуюся водоохлаждаемую подложку, на которую производили послойное осаждение паровых потоков металлов. Толщина слоев компонентов и их соотношение (химический состав фольги) определяется скоростью вращения подложки и интенсивностью испарения слитков. Температуру подложки поддерживали такой, чтобы предотвратить диффузионное взаимодействие компонентов слоев во время осаждения.

Описанным способом получены многослойные фольги толщиной до 100 мкм состава, соответствующего интерметаллиду TiAl, с периодом чередования слоев (сумма толщин слоев титана и алюминия) 40...1000 нм. Образцы фольг размером 10×10 мм помещали между пластинами медной фольги толщиной 100 мкм (способ с разбавителем [19]) и нагревали в установке ВДТА-8 в атмосфере гелия с постоянной скоростью $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Некоторые образцы отжигали при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме 20 мин. Для металлографического анализа образцы фольги в исходном состоянии и после отжига готовили по стандартной методике на шлифовально-полировальном станке Abramin фирмы «Struers». Для определения структуры, химического и фазового составов фольги использовали методы сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) (сканирующий микроскоп CamScan, оснащенный энергодисперсионной системой локального анализа Energy 200, и электронный микроскоп Hitachi H-800, ускоряющее напряжение

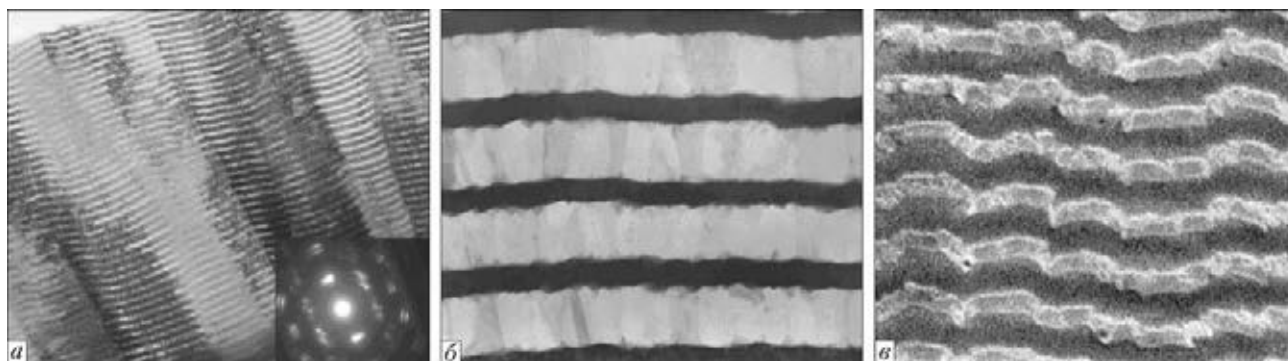


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения образцов фольги Ti/Al после осаждения: а — электронно-микроскопическое изображение (ТЭМ) и электронная микродифракция фольги с периодом чередования слоев 40 нм; б — электронно-микроскопическое изображение (ТЭМ) фольги с периодом чередования слоев 1000 нм; в — электронно-микроскопическое изображение (СЭМ) фольги с периодом чередования слоев 800 нм; а — $\times 30000$; б — $\times 10000$; в — $\times 5000$

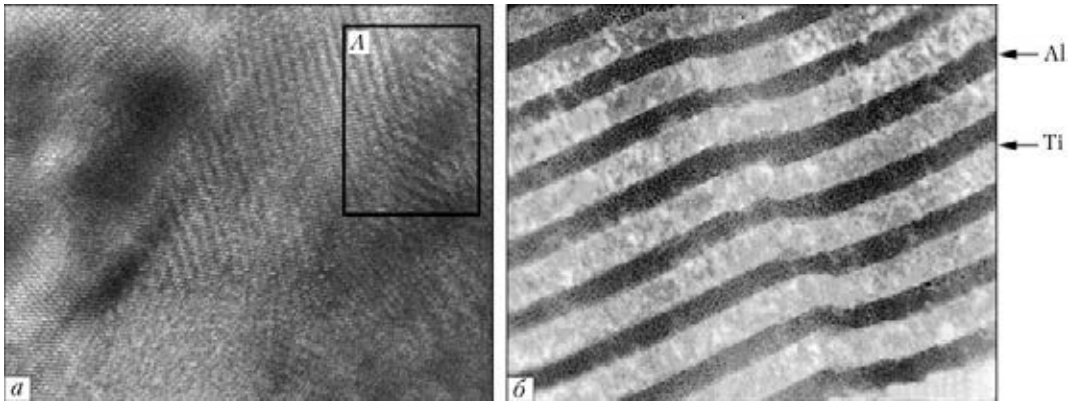


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение границы между слоями титана и алюминия в режиме высокого разрешения (а) и электронно-микроскопическое изображение (ТЭМ) в режиме светлого поля поперечного сечения образцов фольги Ti/Al с периодом чередования слоев 40 нм после осаждения (б); а – $\times 1000000$; б – $\times 200000$

200 кВ), дифракции рентгеновских лучей (ДРОН-4, излучение $\text{CuK}\alpha$).

Структура многослойной фольги после осаждения. Микроструктура поперечного сечения многослойной фольги Ti/Al показана на рис. 2, из которого видно, что фольга состоит из непрерывных чередующихся слоев компонентов и имеет столбчатую структуру (рис. 2, а). Столбчатые кристаллиты ориентированы поперек фольги, имеют толщину 1...2 мкм и длину, равную толщине фольги. Подобная столбчатая структура характерна для конденсатов, полученных путем осаждения из паровой фазы при температуре $< 0,3T_{\text{пл}}$ [5]. Столбчатые кристаллиты состоят из чередующихся слоев титана и алюминия, которые непрерывно пересекают кристаллиты фольги и состоят из зерен, размер которых соизмерим с толщиной слоя (рис. 2, б).

Хорошее кристаллографическое и размерное соответствие титана и алюминия обеспечивает когерентность сопряжения зерен в соседних слоях (рис. 3, а, А). Между компонентами слоев отсутствуют перемешивание, а на границах между слоями – признаки выделения каких-либо фаз (рис. 3, б).

Об этом также свидетельствует отсутствие отражений от интерметаллидных фаз на рентгendifрак-

ционной картине (рис. 4) и электронограмме (рис. 2, а), полученных от образцов фольги после осаждения.

Следует отметить, что столбчатые кристаллиты в фольге и зерна в слоях ориентированы в направлении, перпендикулярном поверхности фольги (рис. 2, а, б). Относительная интенсивность дифракционных линий для α -титана и алюминия свидетельствует о наличии кристаллографической текстуры слоев. Результаты текстурного рентгendifракционного анализа показали наличие текстуры аксиального типа в слоях титана и алюминия, при этом выполняется ориентационное соотношение $(001)\text{Ti} \parallel (111)\text{Al}$ (рис. 4, б), т. е. атомные плоскости алюминия и титана с плотнейшей упаковкой располагаются параллельно плоскости фольги.

Характерной особенностью многослойных фольг Ti/Al является значительная «шероховатость» поверхности слоев и наличие желобков в местах пересечения границ зерен в слоях титана с границей между слоями (рис. 2, в). Угол раскрытия таких желобков определяется отношением удельной энергии межзеренных границ в слоях к удельной энергии границы между слоями [1]. В свою очередь, энергия межзеренных границ зависит от температуры плавления материала и ориентации зерен [20] – чем выше температура плавления материала

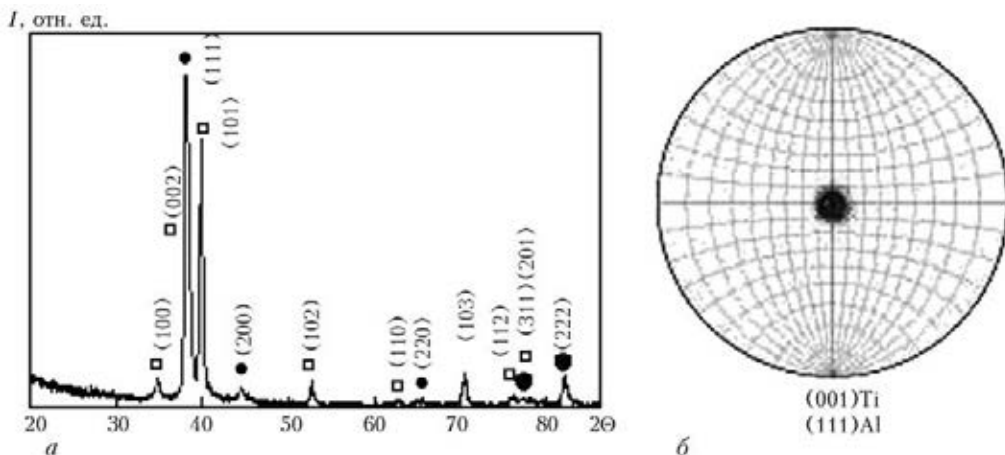


Рис. 4. Рентгendifракционная картина (а), распределение плотности полюсов (001) титана и (111) алюминия (б) для образца фольги Ti/Al после осаждения; ● – алюминий; □ – титан; I – интенсивность

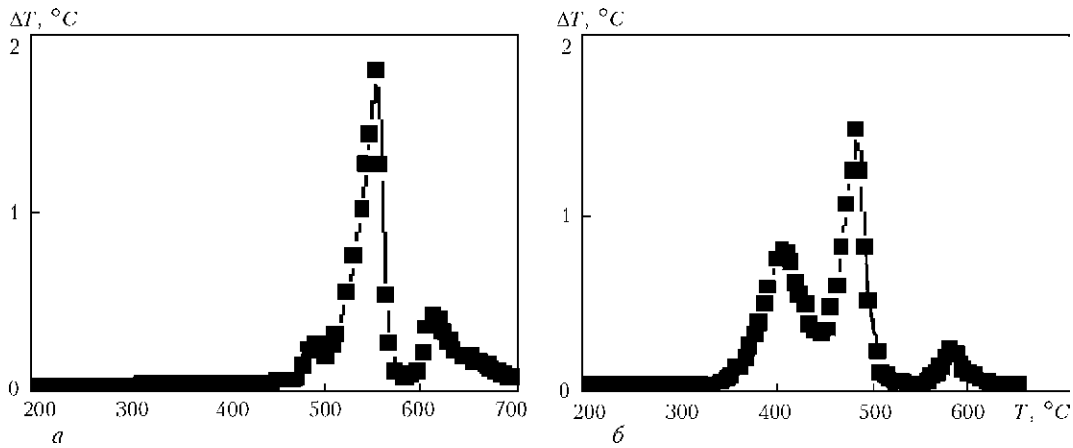


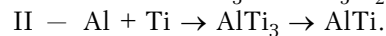
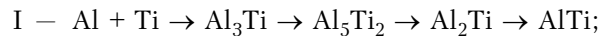
Рис. 5. Кривые ДТА, полученные при нагреве со скоростью 50 °С/мин многослойных фольг Ti/Al эквиатомного состава с периодом чередования слоев 800 (а) и 40 нм (б)

ла, тем больше свободная энергия его межзеренных границ. Можно предположить, что для многослойной фольги Ti/Al большее раскрытие желобков в области границы зерна будет происходить в слоях титана.

Формирование структуры многослойной фольги при нагреве. Нагрев многослойной фольги, состоящей из интерметаллидообразующих компонентов, приводит к активизации процессов реакционной диффузии на границе слоев и протеканию твердофазных реакций синтеза интерметаллических фаз. Согласно результатам дифференциального термического анализа образцов фольги с разным периодом чередования слоев (рис. 5) в процессе нагрева с постоянной скоростью 50 °С/мин в фольгах происходят экзотермические фазовые превращения. Температурный интервал превращений и интенсивность их протекания существенно зависят от периода чередования слоев. При уменьшении толщины слоев температура начала превращений смещается в сторону более низких значений (рис. 5, б). Подробный анализ фазовых превращений, происходящих при нагреве многослойной фольги Ti/Al, представлен в работе [21]. В табл. 1 приведен фазовый состав многослойной фольги Ti/Al, нагретой до разных температур, полученный рентгендифракционным методом.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при нагреве образцов многослойной фольги Ti/Al с химическим составом, близким к эквиатомному, в интервале значений температуры

250...650 °С реализуются две схемы фазовых превращений:



Последовательность фазовых превращений не зависит от периода чередования слоев фольги. Однако формирование каждой из фаз в фольге с наноразмерным периодом чередования слоев происходит при более низких температурах, по сравнению с фольгой с субмикронными слоями, что коррелирует с данными ДТА. Кроме того, в фольге с наноразмерным периодом чередования слоев не обнаружено формирование фазы Ti_3Al . Структурные изменения многослойной фольги, подвергнутой медленному нагреву в интервале значений температуры 250...650 °С, соответствуют отмеченным последовательностям фазовых превращений. Так, при нагреве сохраняется слоистость фольги, однако уменьшается толщина слоев титана (рис. 2, в и 6, а), что свидетельствует об активизации диффузии между компонентами слоев и образовании интерметаллидов на границе раздела слоев. Кроме того, в слоях титана формируются перемычки, перпендикулярные плоскости слоев, фазовый контраст которых свидетельствует о том, что они обогащены алюминием, в отличие от материала слоя (рис. 6, а). По-видимому, обнаруженные перемычки формируются в области границ зерен в слоях титана. При уменьшении периода чередования слоев интенсивность формирования перемычек увеличивается (рис. 6, б), что является следствием увеличения количества границ зерен в слоях титана при уменьшении их толщины. Анализ структуры фольги, сформированной в условиях быстрого нагрева в режиме реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), показал, что слои в фольге с периодом чередования 40 нм фрагментированы в большей степени, чем в фольге с периодом чередования слоев 800 нм (рис. 6, в, г). Таким образом, можно утверждать, что фазовые и структурные превращения в многослойной фольге Ti/Al обусловлены двумя диффузионными процессами — объемной диффузией атомов титана в алю-

Таблица 1. Фазовый состав многослойной фольги Ti/Al после нагрева

Температура нагрева, °С	Фазовый состав
300	Al, Ti
350	Al, Ti, Al ₃ Ti
450	Al, Ti, Al ₅ Ti ₂
550	Al, Ti, Al ₅ Ti ₂ , AlTi ₃
650	Al ₂ Ti, AlTi

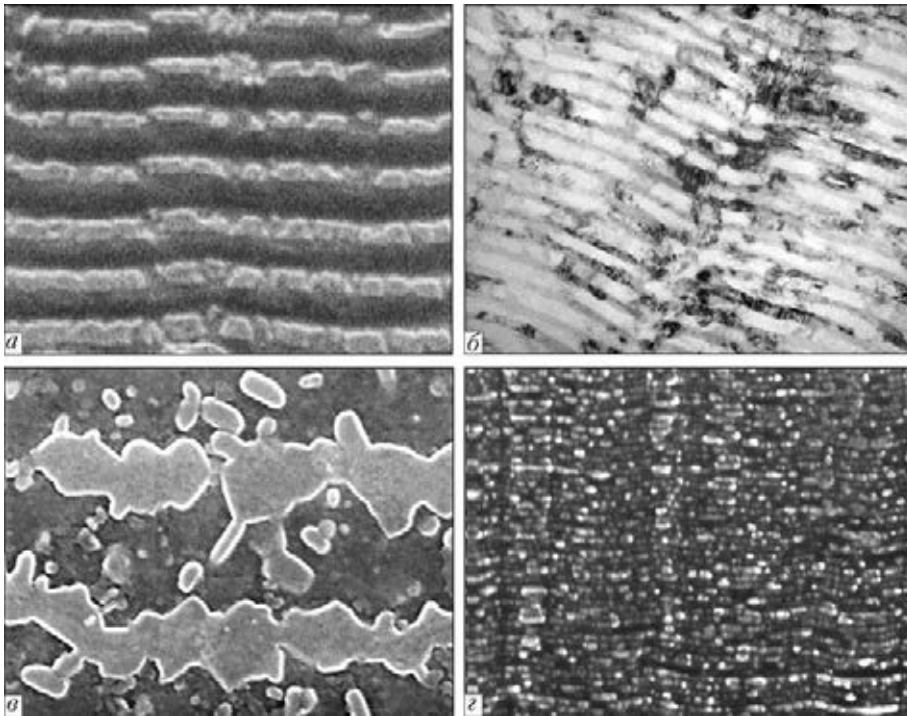
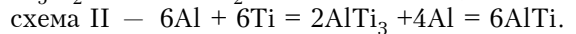
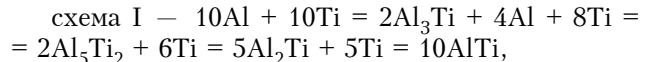


Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения образцов фольги Ti/Al с периодом чередования слоев 800 (а, в) и 40 нм (б, з), подвергнутых медленному нагреву до 350 °С и быстрому нагреву в режиме CBC; а – ×5000; б – ×60000; в, з – ×20000

миний и зернограничной диффузией атомов алюминия в титан.

Фазовые превращения, проходящие в многослойной фольге при ее нагреве, способствуют формированию пор (рис. 7). Следует отметить, что такая особенность формирования структуры фольги может быть обусловлена в значительной степени способом ее получения из паровой фазы при температуре ниже $0,3T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления алюминия. Такие условия осаждения способствуют формированию высокой концентрации дефектов вакансионного типа как в объеме материала, так и на границах зерен. Кроме того, появлению пористости будет способствовать наличие желобков в местах пересечения границ зерен в слоях титана с границей между слоями. С другой стороны, формирование интерметаллических соединений может сопровождаться объемными изменениями материала фольги. Рассмотрим последовательность твердофазных реакций, проходящих в многослойной фольге в соответствии с двумя предложенными схемами фазовых превращений:



В табл. 2 приведен удельный объем исходных реагентов и продуктов реакции с учетом всех атомов, участвующих в процессе формирования равновесной интерметаллидной фазы TiAl. При расчете исходили из удельного объема, приходящегося на один атом компонентов, вступающих в реакцию, и продуктов реакции с учетом их кристаллической структуры при комнатной температуре. Большинство твердофазных реакций сопровождается уменьшением удельного объема фаз, что должно приводить к увеличению несплошностей в фольге. Исключение составляет только реакция образования Al_2Ti (схема I), прохождение которой сопровождается увеличением удельного объема.

Представленные результаты дают основание утверждать, что особенности формирования структуры многослойной фольги Ti/Al, полученной способом осаждения из паровой фазы, влияют на характер фазовых и структурных превращений фоль-

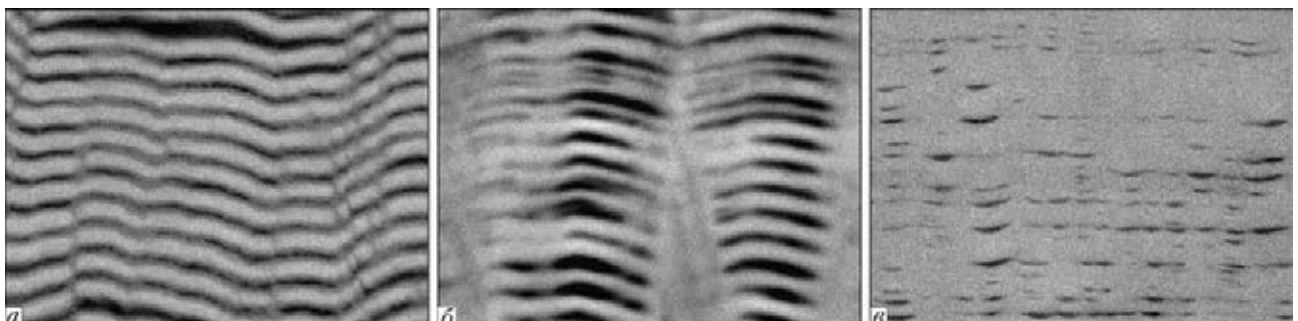


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение (×10000) поперечного сечения многослойной фольги Ti/Al с периодом чередования слоев 800 (а), 80 (б) и 40 (в) нм после нагрева до 600 °С в вакууме



Таблица 2. Удельный объем реагентов и продуктов твердофазных реакций, проходящих в многослойной фольге Ti/Al при ее нагреве

Температурный интервал, °С	Тип реакции	Удельный объем	
		исходных реагентов	продуктов реакции
300...350	$10Al + 10Ti = 2Al_3Ti + 4Al + 8Ti$ (схема I)	0,34348	0,24035
350...450	$2Al_3Ti + 4Al + 8Ti = 2Al_5Ti_2 + 6Ti$ (схема I)	0,24035	0,13824
450...550	$2Al_5Ti_2 + 6Ti = 5Al_2Ti + 5Ti$ (схема I)	0,13824	0,16855
	$6Al + 6Ti = 2AlTi_3 + 4Al$ (схема II)	0,2061	0,1
550...650	$5Al_2Ti + 5Ti = 10AlTi$ (схема I)	0,16855	0,163
	$2AlTi_3 + 4Al = 6AlTi$ (схема II)	0,1	0,0978

ги при нагреве. Вакансионная насыщенность вакуумных конденсатов способствует протеканию фазовых превращений в фольге Ti/Al при нагреве и обеспечивает их многостадийность. Дефекты структуры увеличивают диффузионную подвижность компонентов фольги, что способствует формированию интерметаллических соединений при относительно низких значениях температуры нагрева фольги. Появление желобков на поверхности слоев титана приводит к формированию пор в области границ зерен, что облегчает диффузию алюминия по границам титановых зерен и формирование интерметаллидной фазы Ti_3Al .

При уменьшении периода чередования слоев и соответствующем увеличении объемной доли границ зерен в слоях титана интенсивность фазообразования возрастает, что при нагреве фольги с наноразмерным периодом чередования слоев сопровождается фрагментацией слоев, обогащенных титаном. Большое количество пор в области границ способствует ускорению прохождения твердофазных реакций по схемам, приведенным выше. В связи с этим сложно экспериментально обнаружить признаки формирования фазы Ti_3Al в фольге с наноразмерным периодом чередования слоев при медленном нагреве. С другой стороны, положительный объемный эффект твердофазных реакций приводит к формированию пустот в материале фольги. Это проявляется в образовании продольных пор на границах между слоями (рис. 7, а), что может способствовать дальнейшему расслоению фольги и ее разрушению.

Следует отметить, что при уменьшении периода чередования слоев в фольге их интенсивная фрагментация тормозит распространение продольных несплошностей на границах между слоями, что приводит к формированию закрытой пористости в фольге (рис. 7, б, в). Таким образом, при нагреве многослойной реакционной фольги протекает процесс своеобразной структурной самоорганизации: исходная вакансионная насыщенность фольги предопределяет характер фазовых превращений, а возникающая в ходе твердофазных реакций дефектность структуры обеспечивает ускоренное их протекание. Обнаруженные особенности формирования структуры многослойной фольги Ti/Al при на-

греве будут влиять на формирование ее физических свойств и возможность практического использования.

Выводы

1. Особенности формирования структуры многослойной фольги Ti/Al при послойном осаждении компонентов из паровой фазы (вакансионная насыщенность конденсатов, значительная шероховатость поверхности слоев титана) способствуют ускорению объемной диффузии атомов титана в алюминий и зернограничной диффузии атомов алюминия в титан.

2. Морфологические особенности формирования структуры фольги в условиях ее медленного нагрева определяются периодом чередования слоев и соотношением интенсивностей объемной и зернограничной диффузии.

3. Протекание твердофазных реакций в многослойной фольге Ti/Al в условиях ее медленного нагрева приводит к увеличению дефектности фольги.

1. Lewis C., Josell D., Weihs T.P. Stability in thin film multilayers and microlaminates: the role of free energy, structure, and orientation at interfaces and grain boundaries // Scripta Materialia. — 2003. — V. 48. — P. 1079–1085.
2. Ma E., Thompson C.V., Clevenger L.A. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni thin films // Appl. Phys. Lett. — 1990. — V. 57. — P. 1262–1264.
3. Рогачев А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. — 2008. — № 77. — С. 22–38.
4. Crone J.C., Knap J., Chung P.W. Role of microstructure in initiation of Ni–Al reactive multilayers // Appl. Phys. Lett. — 2011. — V. 98. — P. 1–3.
5. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. — 1969. — 28, № 4. — С. 653–660.
6. Gavens A.J., Heerden D.V., Mann A.B. Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 87. — P. 1255–1263.
7. Adams D.P., Hodges V.C., Bai M.M. Exothermic reactions in Co/Al nanolaminates // Ibid. — 2008. — V. 104. — P. 043502(1-7).
8. Adams D.P., Rodriquez M.A., McDonald J.P. Reactive Ni/Ti nanolaminates // Ibid. — 2009. — V. 106. — P. 093505(1-8).
9. Duarte L.I., Viana F., Ramos A.S. Diffusion bonding of gamma-TiAl using modified Ti/Al nanolayers // J. of Alloys and Compounds. — 2012. — V. 536. — P. 424–427.
10. Ищенко А.Я., Фальченко Ю.В., Устинов А.И. Диффузионная сварка композитов $AMr_5 + 27\% Al_2O_3$ с приме-



- нением нанослойной фольги Ni/Al // Автомат. сварка. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
11. *Ustinov A.I., Falchenko Yu.V., Ishchenko A.Ya.* Diffusion welding of γ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system // Intermetallics. — 2008. — **16**, № 8. — P. 1043–1045.
 12. *Cao J., Feng J.C., Li Z.R.* Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils // J. of Alloys and Compounds. — 2008. — V. 466. — P. 363–367.
 13. *Wang J., Besnoin E., Duckam A.* Room-temperature soldering with nanostructured foils // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **83**, № 19. — P. 3987–3989.
 14. *Swiston Jr.A.J., Hufnagel T.C., Weihs T.P.* Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils // Scripta Mater. — 2003. — **48**, № 12. — P. 1575–1580.
 15. *Duckam A., Spey S.J., Wang J.* Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium // J. Appl. Phys. — 2004. — V. 6. — P. 2336(1-7).
 16. *Wang J.J., Besnoin E., Duckham A.* Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils // Ibid. — 2004. — **95**, №1. — P. 248–256.
 17. *Tong M.S., Sturgess D., Tu K.N.* Solder joints fabricated by explosively reacting nanolayers // Appl. Phys. Lett. — 2008. — **92**, № 14. — P. 144101(1-3).
 18. *Paton B.E., Movchan B.A.* Composite materials deposited from the vapour phase in vacuum // Soviet technology reviews. Section C, Welding and surfacing reviews. — 1991. — V. 2. — P. 43–64.
 19. *Шишкин А.Е., Шишкин Е.А., Устинов А.И.* Термический анализ микрослойных присадок на основе интерметаллидообразующих элементов // Автомат. сварка. — 2007. — № 12. — С. 30–34.
 20. *Murr L.E.* Interfacial phenomena in materials and alloys. — Massachusetts: Addison-Wesley; 1975. — 376 p.
 21. *Устинов А.И., Олиховская Л.А., Мельниченко Т.В.* Твердофазные реакции при нагреве многослойных фольг Al/Ti, полученных способом электронно-лучевого осаждения // Современ. электрометаллургия. — 2008. — № 2. — С. 19–26.

Using the methods of electron microscopy, X-ray-phase and differential thermal analysis the regularities of structural and phase transformations were studied in heating of multilayer foil Ti/Al, produced by the method of electron beam deposition from vapor phase. It was shown that peculiarities of formation of structure of multilayer foil Ti/Al at layer-by-layer deposition of components from vapor phase provide the volume diffusion of titanium atoms into aluminium and grain-boundary diffusion of aluminium atoms into titanium at heat treatment of foil and influence the nature of formation of its structural-phase state. It was found that morphological features of formation of foil structure under conditions of its slow heating are defined by a period of layers alternation and ratio of intensities of volume and grain-boundary diffusion. The decrease in period of layers alternation provides intensive fragmentation of titanium layers at heat treatment of foil Ti/Al. Analysis of volume changes in foil during proceeding of phase transformation was carried out. It was shown that most solid-phase reactions are accompanied by decrease in specific volume of phases. The change of volume during proceeding of solid-phase reactions leads to the formation of voids in foil material and increase in its defectiveness. It was found that formation of structural-phase state of multilayer reaction foil during heating is provided by its self-organizing. Peculiarities of formation of structure of multilayer foil Ti/Al during heating will influence the formation of its physical properties and possibility of practical application. Ref. 21, Tables 2, Figs. 7.

Key words: *electron beam deposition; multilayer foil; titanium; structure; aluminium; heat treatment; phase transformations; volume effect; porosity*

Поступила 01.04.2013



НКМЗ удостоен диплома главной выставки Узбекистана

Новокраматорский машиностроительный завод (г. Краматорск Донецкой обл.) принял участие в V международном промышленном форуме «Uzbekistan Industrial Forum-2013», проходившем в Ташкенте.

По результатам работы форума НКМЗ награжден дипломом «За поставку инновационного оборудования высокого качества для предприятий горно-металлургического комплекса Узбекистана», сообщает пресс-служба завода.

Комплекс ЦПТ-Руда особо заинтересовал посетителей экспомодуля НКМЗ. Положительные отзывы о продукции НКМЗ высказали российский и белорусский послы в Узбекистане. Украинский посол Юрий Савченко пообещал всемерное содействие ее продвижению на рынке Республики Узбекистан. По результатам работы форума НКМЗ награжден дипломом «За поставку инновационного оборудования

Пресс-служба НКМЗ
<http://www.nkmz.com>



УДК 621.791.92:526.001.4

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ РАБОЧИХ ЛОПАТОК С ПРИМЕНЕНИЕМ АРГОНОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ И НАНЕСЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ. Часть 2

А.Ф. Белявин, Д.А. Федотов, В.В. Куренкова, Д.П. Хомич

ИЦ «Пратт и Уитни-Патон».
03150, г. Киев, ул. Горького, 68. E-mail: vkurenkova@pwpaton.com

Исследован выбор присадочного материала для восстановления торцевых кромок пера рабочих лопаток из монокристалльного сплава CMSX-4 способом аргонодуговой наплавки. Наплавляемый материал (сплав IN625) обеспечивает торцевой кромке пера рабочей лопатки необходимые стойкость против окисления и коррозии, а также сопротивление ползучести при рабочей температуре, позволяет формировать наплавленные швы без горячих трещин с минимальным количеством зерен случайной ориентации. Разработан подход к комплексному ремонту рабочих лопаток из сплава CMSX-4, включающий восстановление торца пера наплавкой и нанесение на изделие способом электронно-лучевого осаждения жаростойкого подслоя и теплозащитного покрытия, включая проведение всех необходимых видов термомеханической обработки для продления срока службы ответственных изделий ГТД. Библиогр. 4, табл. 2, ил. 7.

Ключевые слова: монокристалльный сплав; ориентация; зерна случайной ориентации; дисперсионно-упрочняемые сплавы; зона термического влияния; дендритный рост; наплавленный металл; жаростойкое покрытие; диффузионная зона; теплозащитное покрытие

Структура монокристалльного сплава CMSX-4 представляет собой матричный γ -раствор, упрочненный γ' -фазой. При длительных высокотемпературных испытаниях частицы упрочняющей γ' -Ni₃Al фазы коагулируют с изменением морфологии и образованием так называемой рафт-структуры. При приложенном извне напряжении вдоль оси монокристалла с ориентацией $\langle 001 \rangle$ частицы γ' -фазы срстаются друг с другом, образуя пластины, ориентированные перпендикулярно направлению приложенного напряжения (оси Z лопатки) [1]. Для моделирования процесса восстановления торцевой кромки пера рабочей лопатки из монокристалльного сплава CMSX-4 способом ТИГ применяли два типа присадочного материала — сплавы Rene-41 и IN625. Непосредственно после наплавки ТИГ структуру многопроходных швов изучали в различных сечениях в поперечном и продольном направлениях (рис. 1).

В процессе наплавки с применением проволоки из сплава IN625 сформирована достаточно плотная структура многопроходного шва. При этом отмечено сохранение направления роста монокристалльной

основы. Почти 3/4 высоты валика шва имело дендритное строение. При плоском фронте кристаллизации и поэтапном наплавлении присадки в каждом из последующих проходов область с зернами случайной ориентации (ЗСО) смещалась в верх шва, уступая место строго ориентированной структуре (рис. 1, а-г). Следовательно, происходило замещение нежелательной зоны с ЗСО монокристалльной областью, а большеугловые границы зерен обнаружены лишь на высоте 2,8...3,0 мм от линии сплавления шва.

Таким образом, при аргонодуговой импульсной наплавке в случае однонаправленного теплоотвода происходило формирование относительно совершенной направленной ростовой структуры металла шва. При равномерном распределении дислокаций в центре наплавленного шва образовалась субзеренная структура с малыми углами разориентировки между элементами структуры, т. е. полученная структура была близка к монокристалльной [2].

На рис. 1, д, е показано поперечное сечение шва, наплавленного по торцу пера фрагмента лопатки с

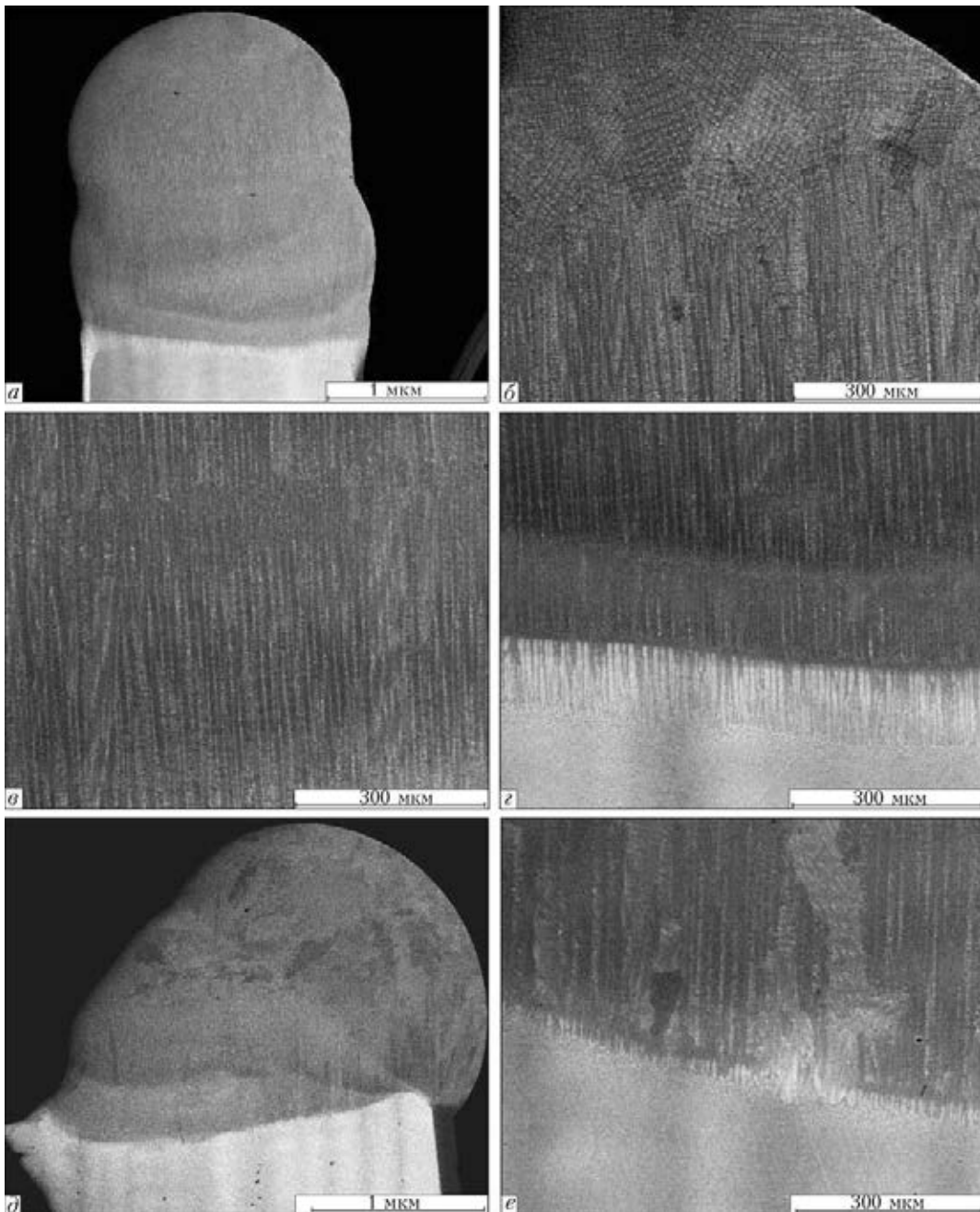


Рис. 1. Микроструктуры многопроходных наплавленных швов, сформированных по торцу лопатки с применением присадочного материала IN625 (а-г) и Rene-142 (д, е); а, д — общий вид; г, е — линии сплавления; б, в — верхняя и средняя часть швов

применением присадочной проволоки из сплава Rene-41. Очевидно, что неплоский фронт кристаллизации, глубокая ванна, несовершенство структуры подложки (наличие на боковой поверхности остатков жаростойкого покрытия) и изменение плоскости движения источника наплавки способствовали формированию ЗСО как вдоль линии сплавления, так и по центру шва. Следовательно, при нарушении симметричных условий кристаллизации происходила асимметричная кристаллизация металла шва [3]. В центральной и верхней части шва образовалась зона равноосных кристаллов, формирующихся в условиях естественной кристаллизации со значительной ликвационной неоднородностью.

На структурообразование в кристаллизующемся металле шва влияет химический состав присадоч-

ного материала. В случае применения сплава Rene-41 с содержанием $\Sigma Al + Ti = 4,75$ мас. % наличие ЗСО нежелательно ввиду восприимчивости данного сплава к возникновению трещин дисперсионного твердения [3]. Наличие в составе данного присадочного материала 3,14 мас.% Ti не являлось позитивным при наплавке торцевой кромки, поскольку титан, отличаясь большим сродством к кислороду, образует нестойкую оксидную пленку TiO_2 , снижая окалинотойкость материала.

Применение для наплавки сплава IN625 позволило не только обеспечить коррозионную стойкость и жаростойкость при высокой температуре наплавленному материалу торцевой кромки. Химия сплава дает возможность разбавить высоколегированную



сварочную (наплавочную) ванну никелем и хромом, уменьшая при этом количество элементов, стабилизирующих γ' -Ni₃Al фазу. Минимальная массовая доля углерода в IN625 ($\leq 0,05\%$) благоприятно влияет на совместимость монокристалльной подложки и наплавляемого материала и предотвращает образование в металле наплавки вторичных фаз типа карбидов в междендритных областях. Большая однородность шва отмечается именно в случае применения в качестве материала наплавки сплава IN625, что наглядно следует из распределения микротвердости по глубине шва [4].

Импульсный режим ведения наплавки позволяет осуществлять регулируемое тепловложение, управлять режимом плавления, формированием структуры металла шва и зоны термического влияния. При использовании импульсной технологии сварки в зоне сварного соединения формируются более дисперсные структуры, чем при стационарном режиме ТИГ. Снижение до минимума погонной энергии за счет создания импульсной дуги и сокращение скорости сварки — основные технологические способы создания плоского фронта кристаллизации в процессе наплавки.

В ходе экспериментов по наплавке образцов и сегментов лопаток из монокристалльного сплава CMSX-4 оптимизированы основные параметры процесса. Необходимую высоту наплавки получали

в результате оптимального количества присадочно-го материала и скорости ведения процесса 2,4 м/ч. При выбранных параметрах процесса аргонодуговой сварки во всех шести пробных наплавленных образцах и готовой лопатке сохранялась кристаллографическая ориентация исходной детали: в нижней части швов формировалась монокристалльная структура наплавленного материала. Капиллярный контроль подтвердил отсутствие в наплавленных швах поперечных сварочных трещин, характерных для швов на монокристалльных сплавах.

Наплавка торца рабочей лопатки 1-й ступени турбины. Оптимизации режимов аргонодуговой наплавки на монокристалле завершили проведение комплексного ремонта рабочей лопатки 1-й ступени ГТД. Ремонтная лопатка поступила на восстановление после эксплуатации приблизительно 24...32 тыс. ч в составе турбины. На торцевой кромке пера отмечен износ за счет контакта с лабиринтным уплотнением сектора, имелись также коррозионно-эрозионные повреждения основы (рис. 2, *a*). Ремонт изделия заключался в восстановлении поврежденного торца способом наплавки ТИГ с применением материала, характеризующегося удовлетворительным сопротивлением против окисления и сульфидно-оксидной коррозии при рабочей температуре.

На поступившем изделии выполнен полный цикл механических операций по удалению повреж-

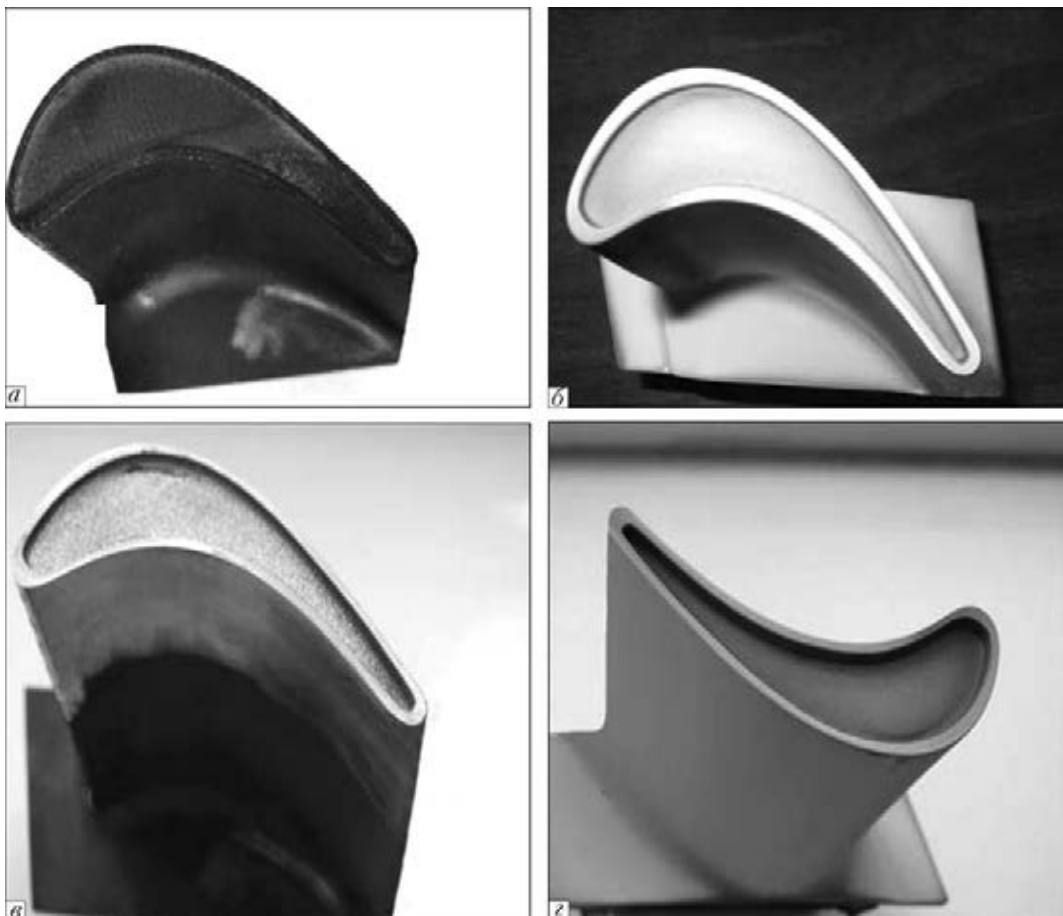


Рис. 2. Внешний вид рабочей лопатки энергетической турбины на различных этапах восстановления: *a* — после эксплуатации с повреждением торцевой кромки; *b*, *c* — после нанесения теплозащитного покрытия; *d* — после наплавки и шлифовки

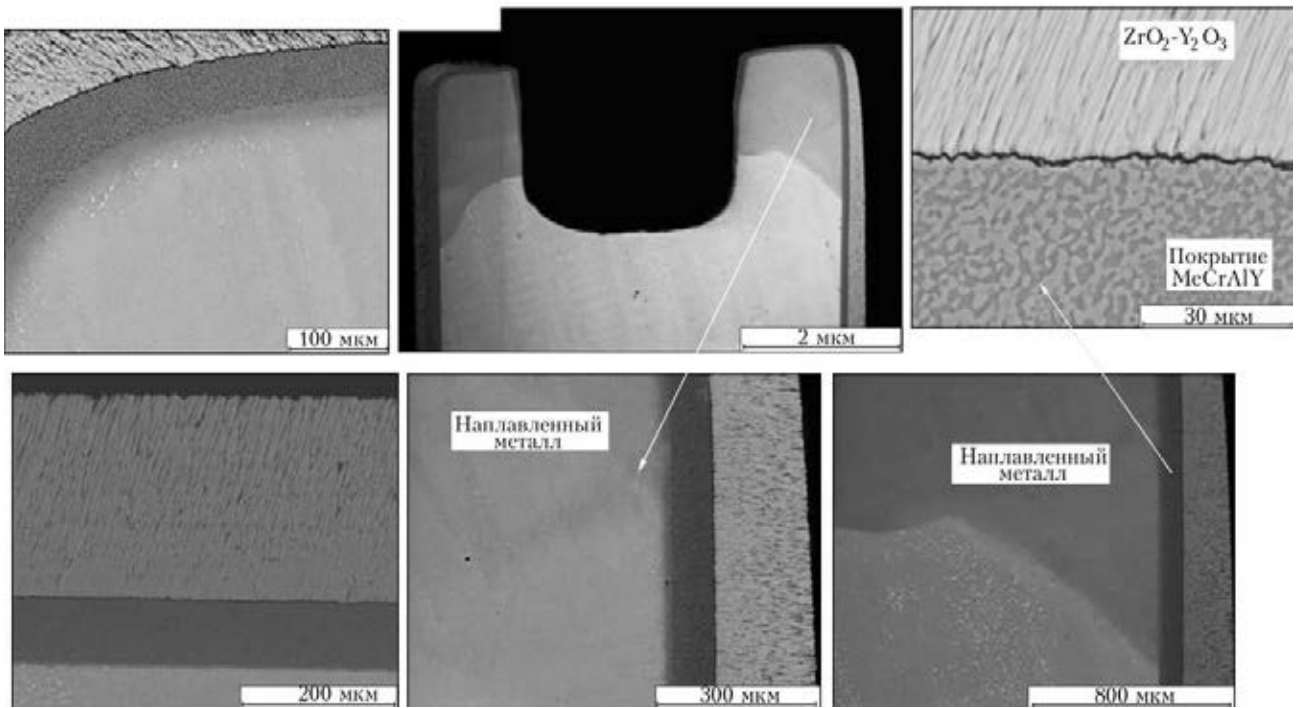


Рис. 3. Микроструктура межфазных границ в области ремонтной зоны с осажженным покрытием NiCoCrAlY\ZrO₂(Y₂O₃) после отжига при 870 °С (20 ч) на торцевой кромке пера рабочей лопатки

денного материала и подготовке поверхности (шлифованием). Восстановительную наплавку выполняли способом ТИГ в аргоне (сварочный источник «НОВАРТ 120») при скорости 2,4 м/ч.

В качестве присадочного материала использовали проволоку, соответствующую сплаву IN625. После многопроходной наплавки (высота шва до 3 мм) изделие обрабатывали в размер и формировали требуемую конфигурацию профиля торца с применением электроэрозионного и плоскошлифовального видов обработки. Высота наплавленного слоя после обработки на шлифовальном станке составляла 1,5...1,8 мм (рис. 2, б). Капиллярный контроль сформированного торца лопатки показал наличие двух линейных дефектов на межфазной границе перфорационного отверстия со сварочным швом и точечный дефект в углублении торца (реборды пера) лопатки.

Затем на трактовую поверхность лопатки способом электронно-лучевого осаждения в вакууме на-

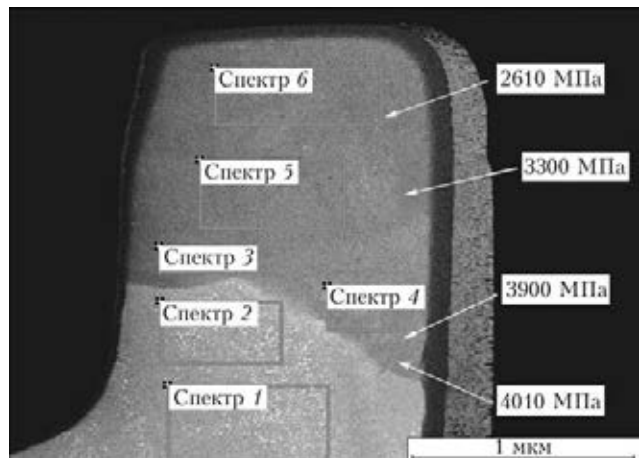


Рис. 4. Микроструктура и микротвердость металла, наплавленного с применением присадочной проволоки IN625 и нанесенным ТПЗ

носили жаростойкое покрытие NiCoCrAlY и теплозащитный слой ZrO₂-7 % Y₂O₃ (рис. 2, в, г).

Таблица 1. Химический состав наплавленного металла шва на рабочей лопатке, сформированный с применением присадочной проволоки IN 625 и нанесенным ТПЗ

№ спектра	Массовая доля компонентов, %									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Re
Спектр 1	5,27	–	0,91	6,73	9,69	60,50	–	5,57	8,25	3,06
Спектр 2	4,96	–	0,88	6,50	10,05	59,79	–	5,91	7,14	4,77
Спектр 3	1,57	0,61	0,53	19,77	2,37	65,44	5,32	1,25	1,53	1,61
Спектр 4	2,49	0,64	0,53	16,52	4,07	64,98	4,01	1,99	2,44	2,32
Спектр 5	1,27	0,40	0,40	20,53	1,60	66,78	5,85	0,49	1,94	0,75
Спектр 6	0,59	–	–	22,93	0,22	67,82	6,57	0,54	1,05	0,28

Таблица 2. Химический состав металла в окрестности межфазной границы CMSX-4/IN625/NiCoCrAlY в отреставрированной лопатке

№ спектра	Массовая доля компонентов, %								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Re
Спектр 1	5,5	1,11	6,22	9,88	60,51	–	6,68	7,14	2,95
Спектр 2	5,16	1,08	6,75	9,67	59,74	–	6,33	7,45	3,81
Спектр 3	2,33	0,57	17,25	3,57	62,95	4,66	3,05	3,1	2,52
Спектр 4	2,46	0,85	16,25	3,83	64,93	4,64	2,62	4,43	–
Спектр 5	10,78	–	14,31	22,98	51,36	–	–	0,58	–
Спектр 6	5,48	–	18,1	24,25	49,36	0,47	0,48	1,29	0,57

После нанесения связующего металлического покрытия, обработки его поверхности на пневмодинамической установке микрошариками и отжига в вакууме по штатному режиму никаких дефектов на металле восстановленной кромки не выявлено, как и после полного цикла нанесения ТЗП с последующим окончательным старением при 870 °С (20 ч).

Структурные исследования по оценке состояния и качества ремонтной зоны, наплавленной ТИГ, производили в состоянии после наплавки, нанесения ТЗП и старения. Микроструктура шва отличалась достаточной плотностью, бездефектностью и сохраняла преимущественно ориентацию роста монокристалльной основы (рис. 3). Кристаллизационные трещины или какие-либо другие сварочные дефекты в структуре наплавленного металла отсутствовали.

Химический состав наплавленного металла шва соответствовал композиции наплавляемых сплавов IN625 и CMSX-4. В результате нанесения ТЗП и финишной термообработки состав металла ремонтной зоны выравнивался, но химический состав металла вершины шва соответствовал сплаву IN625, микротвердость которого составляла приблизительно 2650 МПа (табл. 1, рис. 4).

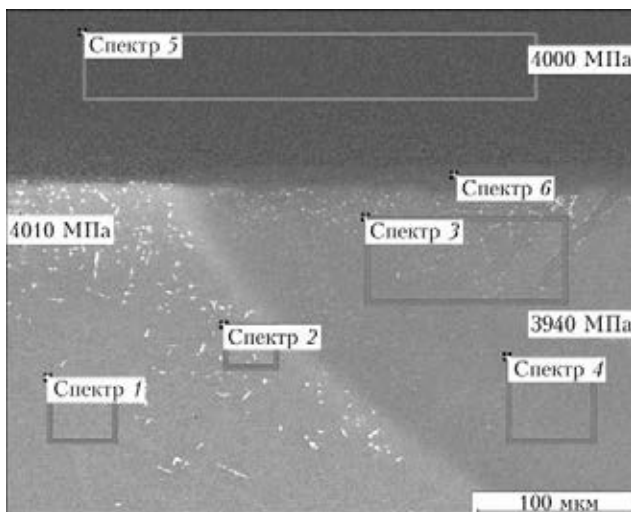


Рис. 5. Микроструктура и микротвердость металла в окрестности межфазной границы CMSX-4/IN625/NiCoCrAlY в отреставрированной лопатке

Металлографические исследования показали хорошую совместимость материалов основы, наплавки и жаростойкого покрытия, обусловленную близостью значений термических коэффициентов линейного расширения $(12,4...13,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (рис. 3, 5, табл. 2). Диффузионная зона между материалом наплавки и покрытием NiCoCrAlY на основе γ -матричного раствора и интерметаллида β -(Ni, Co)Al не превышала 10...15 мкм и не содержала грубых вторичных фаз или эвтектик. Зона термического влияния в CMSX-4 в результате наплавки торца составляла 200...450 мкм и не имела каких-либо дефектов типа рекристаллизации основы, пористости, наличия горячих трещин и др.

Результаты измерения микротвердости наплавленного металла шва непосредственно после ТИГ и полного цикла нанесения ТЗП, а также окончательного старения показаны на рис. 6. После ТИГ в наплавленном шве на границе сплавления присутствовала зона металла с повышенной микротвердостью и максимальными термическими напряжениями.

В результате термообработки (отжиг при 1080 °С, 4 ч и старение при 870 °С, 20 ч) остаточные сварочные напряжения уменьшаются, структура шва выравнивается, из пересыщенного твердого раствора выделяется γ' -фаза, упрочняющая никелевый жаропрочный сплав. Это приводит к снижению

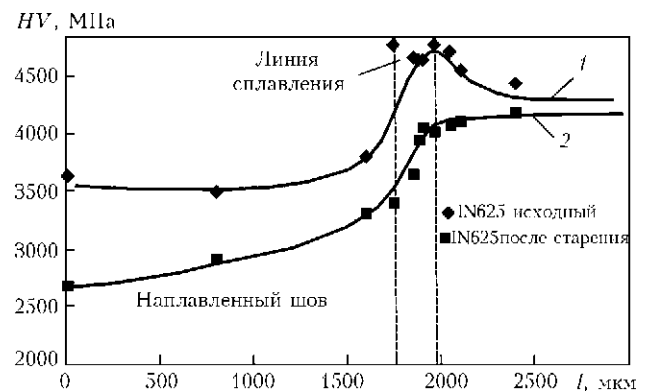


Рис. 6. Распределение микротвердости HV в наплавленном шве, сформированном на сплаве CMSX-4 при импульсном режиме ТИГ с применением присадочного сплава IN625 по глубине шва: 1 – после наплавки; 2 – после нанесения ТЗП и старения при 870 °С (20 ч); l – расстояние от поверхности наплавленного шва

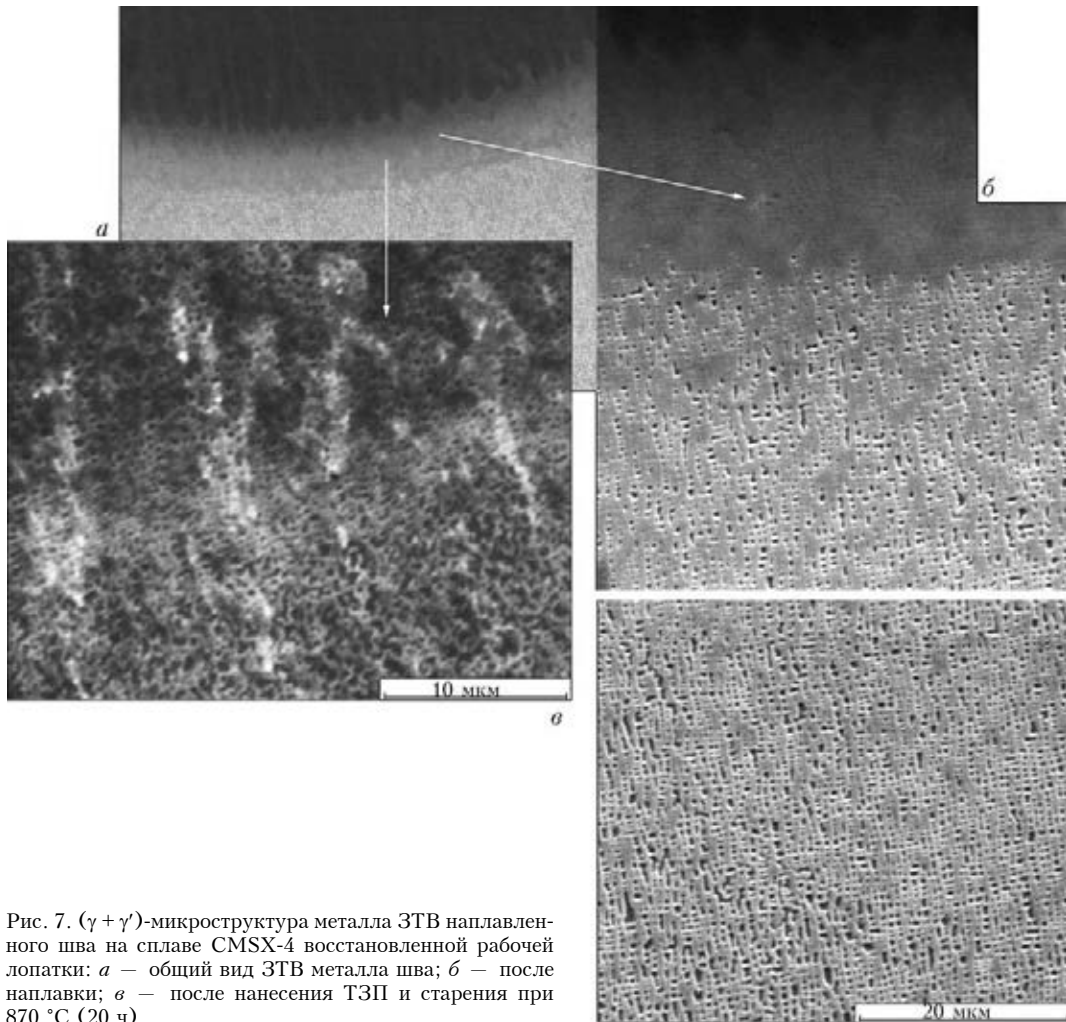


Рис. 7. $(\gamma + \gamma')$ -микроструктура металла ЗТВ наплавленного шва на сплаве CMSX-4 восстановленной рабочей лопатки: *a* – общий вид ЗТВ металла шва; *б* – после наплавки; *в* – после нанесения ТЗП и старения при 870 °С (20 ч)

микротвердости металла шва, ЗТВ и уровня введенных при наплавке термических напряжений.

На рис. 7 показано выделение в процессе термообработки в металле ЗТВ регулярных частиц субдисперсной упрочняющей γ' -фазы, наличие которой на линии сплавления и в горячих участках ЗТВ обеспечивает необходимую жаропрочность металлу ремонтной зоны и материалу основы.

Незначительная развитость межфазных границ основа/NiCoCrAlY/IN625 без каких-либо дефектов или выделений хрупких фаз, или эвтектик свидетельствует об относительной термической стабильности системы (рис. 3). Отмечена высокая адгезионная прочность металлического подслоя с базовым монокристалльным сплавом и материалом ремонтной зоны – IN625 (рис. 3).

Достаточно большой размер зерен металла восстановленной наплавкой ТИГ ремонтной зоны способствует росту сопротивления ползучести торца лопатки при эксплуатации.

Выводы

1. Разработаны подходы к комплексному ремонту рабочих лопаток из монокристалльного жаропрочного никелевого сплава CMSX-4, включающие восстановление торцевой кромки пера способом арго-

нодуговой наплавки и нанесение на восстановленное изделие ТЗП.

2. Управлением формой сварочной ванны при аргонодуговом процессе ТИГ можно создавать плоский фронт кристаллизации, что обеспечивает эпитаксиальный рост монокристалла в материале наплавленного шва. Для предотвращения образования на фронте кристаллизации ЗСО и межкристаллитных трещин необходимо вести процесс при минимальной скорости импульсной аргонодуговой наплавки и вкладываемой мощности процесса. Создание условий направленной кристаллизации позволяет сохранить преобладающее направление роста монокристалла в нижней части наплавки как минимум на высоту $1/2 \dots 2/3$ полного шва.

3. Применение присадочного материала в виде сварочной проволоки IN625 позволило сформировать швы без горячих трещин в области ЗТВ и наплавленного металла с минимальным количеством ЗСО. Благодаря использованию проволоки IN625 с массовой долей $(Al + Ti) \leq 0,8 \%$ получены швы, исключая горячие микротрещины, вызванные дисперсионным твердением. Малый диаметр проволоки определяет меньшие вкладываемую мощность процесса наплавки и глубину формирующейся сварочной ванны, а также плоский фронт кристаллизации. Наплавленный материал IN625 обе-



спечивает ремонтной зоне необходимую стойкость против окисления и коррозии, а также сопротивление против ползучести при рабочей температуре и т. д. При относительно невысокой твердости *HRC* 25...30 наплавка из сплава IN625 достаточно технологична и легко обрабатывается. Присадочная проволока IN625 дает возможность разбавления высоколегированной сварочной ванны благодаря уменьшению количества γ' -образующих элементов и карбидных фаз (минимальное содержание углерода), что снижает гетерофазность металла наплавленного шва и повышает сопротивление против межкристаллитного разрушения.

4. Отработанная на замковых частях монокристалльных деталей технология аргонодуговой наплавки апробирована при восстановлении сегментов пера лопатки после эксплуатации в составе турбины. Оптимизированные подходы и режимы аргонодуговой импульсной наплавки реализованы в процессе ремонта торца пера лопатки 1-й ступени двигателя (сплав CMSX-4). Выбранные режимы наплавки ТИГ, малая вкладываемая мощность процесса и скорость сварки 2,4 м/ч при превалирующем росте монокристалла в направлении $\langle 001 \rangle$, а также и плоскости наплавки (110) обеспечили формирование плоского фронта кристаллизации с минимальным количеством ЗСО и отсутствием горя-

чих кристаллизационных трещин. Формирование качественной монокристаллической структуры достигнуто с применением многопроходной наплавки по торцам восстанавливаемой лопатки.

5. Теплозащитное покрытие, нанесенное на лопатку, позволяет сохранить характеристики и свойства монокристалльного сплава и металла ремонтной зоны, восстановленной ТИГ и, таким образом, продлить срок ее дальнейшей эксплуатации. Совместимость жаростойкого покрытия NiCoCrAlY, наплавки IN625 и монокристалльного сплава CMSX-4 способствует термической стабильности отреставрированной лопатки и обеспечивает ее функциональную надежность.

1. Barabash O.M., Horton J.A., Babu S.S. Multiscale characterization of deformation mechanisms in the weld joint of a nickel-based superalloy // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2005. — Vol. 882E: — P. EE4.11.1–EE4.11.6.
2. Толорая В.Н., Орехов Н.Г., Чуварова Е.Н. Безуглеродистые Re-содержащие никелевые сплавы для турбинных лопаток // Литейн. пр-во. — 2012. — № 6. — 16 с.
3. DuPont J.N., Lippold J.C., Kiser S.D. Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys. — New Jersey, 2009. — P. 298–326.
4. Восстановление монокристалльных рабочих лопаток с применением аргонодуговой наплавки и нанесением теплозащитного покрытия. Часть I / А.Ф. Белявин, Д.А. Федотов, В.В. Куренкова, Д.П. Хомич // Современ. электротехнология. — 2013. — № 1. — С. 49–57.

Selection of filler material for restoration of edge end of blade airfoil of single-crystal alloy CMSX-4 by the method of argon arc surfacing was investigated. The material being deposited (alloy IN625) provides the required resistance against oxidation and corrosion for the edge end of blade airfoil and also creep resistance at operating temperature and allows formation of deposited metal without hot cracks at minimum amount of grains of random orientation. Approach was developed for the integrated repair of blades of alloy CMSX-4, including restoration of airfoil end by surfacing and deposition of heat-resistant sublayer and heat-protective coating on the product by the method of electron beam deposition, including all the necessary types of thermomechanical treatment for extension of service life of critical products of GTE. Ref. 4, Tables 2., Figs. 7.

Key words: single-crystal alloy; orientation; grains of random orientation; dispersion-strengthened alloys; heat-affected zone; dendritic growth; deposited metal; heat-resistant coating; diffusion zone; heat-protective coating

Поступила 12.03.2013



УДК 669.117.56

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ. ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ ИЛИ РАСХОДУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД*

К.А. Цыкуленко

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Рассмотрены основные технологические схемы электрошлаковой выплавки слитков — классическая и двухконтурная схемы переплава расходуемого электрода, а также схема с заливкой жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор. Отмечены проблемы, возникающие при использовании той или другой схемы, их преимущества и недостатки, в частности, подача металлического расплава в токоподводящий кристаллизатор и необходимость разработки соответствующих для этого устройств. С учетом требований к качеству металла и конечной стоимости электрошлакового слитка, в значительной степени обусловленной затратами на изготовление расходуемых электродов, а также ценой оборудования в целом, высказано предположение о наиболее целесообразных областях применения каждой из технологических схем. Указано, для каких классов материалов и типоразмеров слитков рациональнее применять ту или иную технологию электрошлаковой выплавки. Отмечено, что для электрошлаковой выплавки крупных и сверхкрупных (100 т и более) слитков, а также длинномерных полых заготовок необходимо использовать технологические схемы с заливкой жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор. При этом конструкция такой электрошлаковой печи, в отличие от уже существующих, может быть упрощена, а ее высота существенно снижена. Библиогр. 10

Ключевые слова: электрошлаковый переплав и выплавка слитков; расходуемый электрод; двухконтурная схема переплава; токоподводящий кристаллизатор; заливка жидкого металла; качество металла; технологическая схема выплавки слитка; электрошлаковые печи

В настоящее время существует множество электрошлаковых технологий выплавки слитков. Применяемое для реализации того или иного электрошлакового процесса оборудование может существенно отличаться не только габаритными размерами и грузоподъемностью, но и комплектацией, типом и количеством необходимых устройств. Это не может не сказаться на конечной стоимости полученного электрошлакового слитка. При выборе технологической схемы выплавки, а следовательно, и комплекта необходимого оборудования прежде всего следует учитывать требуемые размеры слитка, химический состав сплава, из которого он будет изготовлен, и (что особенно важно) уровень требований, предъявляемых к качеству будущего слитка, прежде всего к металлургическому качеству металла.

С появлением таких технологических решений, как двухконтурная схема электрошлакового переплава расходуемого электрода [1] и заливка жидкого металла [2] в токоподводящий кристаллизатор, возникла необходимость проанализировать их возможности, оценить преимущества перед ранее известными схемами переплава. Требуется также определить наиболее эффективные области применения указанных схем (для какого класса материалов и для какого типоразмера слитков рациональнее применить ту или иную технологическую схему электрошлаковой выплавки).

Классическая схема электрошлакового переплава расходуемого электрода характеризуется рядом ограничений. Так, например, увеличение диаметра слитка, а следовательно, и глубины металлической ванны приводит к снижению металлургического качества металла; все большее развитие получают ликвационные процессы, появляются сегрегации, укрупняется структура. Именно поэтому для обеспечения требуемого уровня качества металла слитка при использовании сплава с широким температур-

* Данная статья представлена в соответствии с приглашением редколлегии журнала, опубликованном в № 1 за 2013, к обсуждению проблемы крупного слитка.



ным интервалом кристаллизации приходится уменьшать допустимый диаметр выплавляемого электрошлакового слитка, а для обеспечения требуемой массы слитка — увеличивать его высоту, что способствует увеличению габаритов установки, в первую очередь высоты колонны печи.

При классической схеме переплава расходоуемого электрода высота колонны печи ЭШП может превышать в 2...5 раз высоту слитка, получаемого на этой установке [3]. Поэтому печь для выплавки крупных и сверхкрупных (100 т и более) слитков может представлять собой довольно внушительную конструкцию высотой в несколько десятков метров. Кроме того, при переплаве длинномерных расходоуемых электродов эффективность короткой сети и коэффициент мощности печи снижаются.

Для уменьшения высоты установки можно использовать схему со встречным движением кристаллизатора и расходоуемого электрода, а также систему попеременной подачи электродов. Однако схема со встречным движением не предполагает автономности приводов тележек, что лишает печь гибкости. Смена расходоуемых электродов вызывает необходимость строгой регламентации времени их замены, усложнение процесса плавки и уменьшение эксплуатационной надежности печи, что особенно проявляется при увеличении диаметра электрода.

При производстве крупных и сверхкрупных слитков могут быть использованы уширенные (Т-образные) кристаллизаторы, когда сечение расходоуемых электродов близко к сечению получаемого слитка или превосходит его. Использование крупных массивных электродов позволит уменьшить высоту установки в целом, но с увеличением тоннажа выплавляемого слитка существенно возрастут нагрузки на механизм подачи расходоуемого электрода и колонну печи ЭШП. Кроме того, для переплава расходоуемых электродов большого диаметра потребуются существенно более мощные источники питания.

Уширенный кристаллизатор также может быть использован при выплавке полых заготовок. Однако при увеличении длины полой заготовки, когда способ электрошлаковой прошивки уже не может быть применен из-за увеличивающейся разностенности, необходимо использовать не один массивный электрод, а несколько значительно меньшего диаметра, установленных в зазоре между кристаллизатором (пусть даже и уширенным) и дорном. В результате этого коэффициент заполнения кристаллизатора снижается, а необходимая высота печи возрастает. Так, в работах [4–6] сообщалось о созданной в России печи ЭШП, представляющей внушительную порталную конструкцию высотой более 24 м. Сборку конструкции производили в горизонтальном положении, а для ее кантования и установки на опоры потребовалось применение специальной технологической оснастки и траверсы [4]. На такой печи могут быть получены полые заготовки длиной до 9,5 и диаметром до 960 мм. Кроме того,

при разработке конструкции печи предусмотрена возможность выплавки сверхкрупных сплошных слитков массой до 120 т, диаметром до 2000 мм [5].

Альтернативой подобным конструкциям печей ЭШП для выплавки длинномерных полых и сверхкрупных слитков могла бы служить конструкция печи, предусматривающая вместо переплава расходоуемых электродов заливку жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор. При этом высота печи может быть существенно (примерно в два раза) снижена.

Возможность электрошлаковой выплавки слитков с использованием жидкого металла появилась благодаря разработке Институтом электросварки НАН Украины различных конструкций токоподводящих кристаллизаторов, как правило, состоящих из нескольких секций, при этом одни секции служат для кристаллизации металла и формирования слитка, а другие — для подвода требуемой электрической мощности к шлаковой ванне. Токоподводящие элементы такого кристаллизатора являются нерасходоуемыми электродами.

Основное преимущество технологической схемы выплавки слитков с заливкой жидкого металла в кристаллизатор состоит в управлении температурными параметрами процесса независимо от скорости поступления расплавленного металла на зеркало металлической ванны формируемого слитка, возможности в более широких пределах регулировать размер, а также форму металлической ванны, что позволит повысить качество металла слитка или увеличить его диаметр при сохранении прежнего уровня качества.

Основная проблема при использовании технологии выплавки слитка с заливкой жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор заключается в отсутствии соответствующего оборудования для хранения и разлива жидкого металла с требуемой скоростью [7, 8]. В настоящее время подача жидкого расплава в токоподводящий кристаллизатор реализована в промышленности пока только с помощью магнитодинамических насосов [9]. Магнитодинамический насос, имеющий керамическую футеровку, накладывает определенные ограничения на температуру плавления стали. Таким образом, проблема подачи металлического расплава в токоподводящий кристаллизатор и разработка необходимых для этого устройств остаются по-прежнему актуальными. Необходимо отметить, что наиболее остро эта проблема ощущается при производстве слитков массой до 20...40 т, когда требуемые массовые скорости разлива составляют килограммы в час. При производстве крупных и сверхкрупных слитков массовая скорость разлива существенно возрастет. Предполагается, что в этом случае будет возможно (при условии некоторой модернизации) использовать уже существующие в металлургической промышленности устройства (миксеры, печи-ковши, качающиеся индукционные печи и другое оборудование).



Преимущество одной технологической схемы электрошлаковой выплавки слитка перед другой далеко неоднозначно. В общем случае необходимый для формирования слитка металлический расплав может быть получен, например, в конвертере или дуговой печи. Затем этот расплав используют при производстве заготовок, предназначенных для последующего передела, а затем передела или непосредственно передают с помощью специальных устройств для заливки в токоподводящий кристаллизатор.

Заготовки, предназначенные для последующего передела, могут быть выполнены путем заливки металлического расплава в изложницы соответствующей конфигурации или разлиты на МНЛЗ. В свою очередь, литые заготовки, полученные в изложницах, можно использовать как для непосредственного изготовления расходных электродов, так и для дополнительных переделов —ковки и прокатки на крупносортовых станах. Однако любой дополнительный передел увеличивает стоимость расходного электрода. Так, электроды, полученные способом литья в изложницу, самые дешевые, далее идут электроды, произведенные на МНЛЗ, затем катаные и кованные.

Стоимость электрошлакового металла в значительной степени обусловлена затратами на изготовление расходных электродов, которые составляют 65...85 % общей стоимости выплавляемого слитка [10]. С учетом этого факта схема выплавки электрошлаковых слитков с заливкой жидкого металла непосредственно в кристаллизатор без трудоемкого и дорогостоящего процесса изготовления расходных электродов кажется весьма привлекательной. Однако не стоит забывать, что расходный электрод можно считать своеобразным устройством для хранения и получения требуемого количества жидкого металла. При этом обеспечивается защита разливаемого металла от вторичного окисления, что особенно актуально при выплавке слитков из сталей и сплавов, склонных к образованию флокенов, имеющих в своем составе легкоокисляющиеся элементы, например титан и алюминий.

Применение схемы выплавки электрошлакового слитка с использованием жидкого металла может быть целесообразно только в двух случаях: затраты, связанные с транспортировкой, хранением и заливкой жидкого металла в кристаллизатор не превышают затрат на изготовление расходных электродов, необходимых для выплавки слитка аналогичной массы; требуемое металлургическое качество металла слитка уже не может быть обеспечено с использованием классической схемы переплава расходного электрода, например при выплавке слитков диаметром 500 мм и более из сплава типа 718 Инконель.

Удельные затраты, связанные с хранением жидкого металла и обеспечением требуемой температуры заливки, по всей видимости, будут снижаться с увеличением массы. Кроме того, с повышением мас-

совой скорости разлива сократится время, необходимое для хранения в разливочном устройстве требуемой порции жидкой стали. Поэтому эффективность электрошлаковой выплавки с использованием жидкого металла будет повышаться с увеличением массы получаемого слитка. Наиболее целесообразно использовать эту технологию при выплавке крупных и сверхкрупных (100 т и более) слитков.

Для слитков, массой примерно 10...40 т, если затраты, связанные с хранением и разливкой жидкого металла могут быть соизмеримы или даже превышать затраты на изготовление расходных электродов, хорошим компромиссом между заливкой жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор и переплавом расходного электрода в обычных (не токоподводящих) кристаллизаторах может служить двухконтурная схема переплава расходного электрода. В этой схеме предусматривается использование токоподводящего кристаллизатора в качестве элемента второго контура электрической цепи [1]. Расходные электроды служат источником жидкого металла, необходимого для выплавки слитка требуемой массы, а токоподводящий кристаллизатор обеспечивает возможность управлять температурными параметрами процесса плавки, влияя на скорость плавления электродов и форму металлической ванны.

Скорость плавления расходного электрода можно поддерживать как угодно малой, не нарушая при этом температурных условий формирования вытягиваемого из кристаллизатора слитка. Это позволяет получить такие параметры кристаллизации металлической ванны, которые предотвращают появление в металле слитков кристаллизационных дефектов, обусловленных ликвационными явлениями. Кроме того, использование двухконтурной схемы переплава дает возможность упростить и облегчить конструкцию колонны печи, поскольку эта схема позволяет без затруднений и нарушения условий формирования слитка производить смену расходных электродов.

Для слитков массой в несколько тонн и менее, по всей видимости, наиболее целесообразным будет применение классической схемы переплава расходного электрода. Такой вывод вытекает из указанных сложностей, связанных с хранением и заливкой с малой скоростью относительно небольших масс жидкого металла, отсутствием для этого соответствующих устройств. Применение двухконтурной схемы переплава для выплавки небольших слитков целесообразно лишь, когда классическая схема переплава не может обеспечить требуемый уровень качества металла. В остальных случаях с учетом существенного уменьшения габаритов печей при выплавке таких слитков нет необходимости производить смену электродов, использование токоподводящего кристаллизатора становится малоэффективным. Следует отметить, что применение токоподводящего кристаллизатора целесообразно



при электрошлаковой наплавке любых заготовок, в том числе и слитков указанной массы, когда требуется предварительно подготовить наплавляемую поверхность. Однако в рамках данной статьи процессы наплавки не рассматриваются.

Необходимо отметить, что для углеродистых и низколегированных сталей основной технологической схемой выплавки слитка следует считать классическую схему переплава расходного электрода, а при больших диаметрах — двухконтурную. Для высоколегированных сталей и специальных сплавов, особенно имеющих в своем составе легкоокисляющиеся элементы, преобладающими технологическими схемами будут двухконтурная и схема с заливкой жидкого металла, потребность в использовании которых будет возрастать с увеличением диаметра слитка.

Выводы

1. Выбор схемы выплавки зависит прежде всего от диаметра будущего слитка, состава сплава и требований, предъявляемых к металлургическому качеству слитка.

2. Чем выше диаметр выплавляемого слитка, тем эффективнее использование токоподводящего кристаллизатора, а следовательно, и двухконтурной схемы переплава расходного электрода и схемы с заливкой жидкого металла.

3. Необходимость применения технологических схем электрошлаковой выплавки слитка с использованием токоподводящего кристаллизатора возрастает с увеличением температурного интервала кристаллизации используемого сплава.

4. Для электрошлаковой выплавки крупных и сверхкрупных (100 т и более) слитков, а также длинномерных полых заготовок необходимо использовать технологические схемы с заливкой жидкого металла в токоподводящий кристаллизатор. При этом конструкция такой электрошлаковой печи, в отличие от уже существующих, может быть упрощена, а ее высота существенно снижена.

1. Цыкуленко А.К., Ланиман И.А., Медовар Л.Б. Двухконтурная схема электрошлакового переплава // Пробл. спецэлектрометаллургии. — 2000. — № 3. — С. 16–20.
2. Медовар Б.И., Цыкуленко А.К., Медовар Л.Б. Электрошлаковые процессы без расходных электродов // Там же. — 1997. — № 2. — С. 12–16.
3. Электрошлаковые печи / Под ред. Б.Е.Патона и Б.И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1976. — 415 с.
4. Уникальная печь электрошлакового переплава устанавливается на Атоммаше // sdelanounas.ru/blogs/3374.
5. Универсальная двухмодульная печь электрошлакового переплава. — 2012. // www.ormeto-yumz.ru/...
6. Многоцелевая печь ЭШП для современного энергетического и тяжелого машиностроения / А.В. Дуб, В.С. Дуб, Ю.Н. Кригер и др. // Электрометаллургия. — 2011. — № 9. — С. 2–8.
7. Проблемы разлива жидкой стали с малой скоростью / А.К. Цыкуленко, Б.Б. Федоровский, В.Б. Смоляро и др. // Современ. электрометаллургия. — 2009. — № 3. — С. 9–14.
8. Цыкуленко К.А. Устройства для разлива жидкого металла. Требования к таким устройствам для ЭШТ ЖМ // Пробл. спецэлектрометаллургии. — 2002. — № 2. — С. 12–14.
9. Применение магнитодинамической установки в технологии электрошлаковой наплавки жидким металлом стальных прокатных валков / В.И. Дубоделов, В.К. Погорский, В.К. Шнурко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2002. — № 4. — С. 8–10.
10. Иванов И.Н., Воробьева Л.Ф., Бергауз Г.В. Экономика производства расходных электродов для электрошлакового переплава // Пробл. спецэлектрометаллургии. — 1976. — № 4. — С. 69–71.

Main technological schemes of electroslag melting of ingots: classic and two-circuit schemes of remelting of consumable electrode, and also the scheme with pouring of liquid metal into a current-carrying mould were studied. The problems were outlined, occurring in application of these schemes, their advantages and drawbacks, in particular the feeding of metallic melt into the current-carrying mould and need in design of devices for this realizing. Taking into account the requirements to the metal quality and final cost of electroslag ingot, greatly depended on expenses for manufacture of consumable electrodes, as well as on cost of equipment as a whole, proposals were made about the most rational fields of application of each of the technological schemes. It was shown, which of technologies of electroslag melting is rational to apply for definite classes of materials and ingot types and sizes. It was noted, that for electroslag melting of large and super-large ingots (100 t and more), and also long hollow billets it is necessary to use the technological schemes with pouring of liquid metal into the current-carrying mould. In this case the design of such electroslag furnace, unlike the already existing furnaces, will be simplified, and its height will be greatly reduced. Ref. 10.

Key words: *electroslag remelting and melting of ingots; consumable electrode; two-circuit scheme of remelting; current-carrying mould; pouring of molten metal; metal quality; technological scheme of ingot melting; electroslag furnaces*

Поступила 26.03.2013



Представляем рефераты научно-исследовательских работ, выполненных в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины по бюджетной тематике в период 2009–2012 гг.

Рефераты отчетов по трехгодичным темам, завершенным в 2012 году, по направлению «Металлургия и материаловедение»

Тема 6.38/5 «Исследовать влияние технологических параметров на физико-химические процессы при новых способах сварки, пайки, плазменного нанесения покрытий и обработки поверхности и разработать ресурсосберегающие технологии изготовления деталей ответственного назначения для машиностроения»

Руководитель канд. техн. наук М.А. Полещук

По теме выполняли комплекс технологических, аналитических и материаловедческих работ.

В технологических работах применяли способы импульсно-плазменного и плазменно-дугового напыления покрытий, автовакуумной пайки, магнитоуправляемой электрошлаковой плавки. Для металлографических исследований привлекали способы световой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, оже- и масспектрометрии. При исследовании фаз и фазовых превращений использовали способы рентгеновской дифракции, рентгеноструктурный, дифференциальный термический анализ и дилатометрию.

Работы по теме выполняли по четырем разделам.

Раздел 1. Исследование нестационарных электрогазодинамических процессов и разработка энергосберегающих технологий для напыления изделий.

Цель исследований заключалась в оптимизации энергосберегающих технологий, основанных на использовании нестационарных процессов преобразования энергии в электрогазодинамических устройствах для упрочняющей обработки рабочих поверхностей деталей машин и инструмента за счет взаимодействия металлоемких плазменных струй с повер-

хностью подложки из металлических сплавов и формирование локальных слоев, легированных комплексом элементов, имеющих нано- или микрокристаллическую структуру, а также комплексной импульсной обработки, при которой осуществляются нестационарные процессы циклического нагрева поверхности с одновременным воздействием импульсных магнитного, упругодеформационного и электромагнитного физических полей.

Экспериментально и теоретически проверена возможность эффективного формирования высокоскоростной струи продуктов сгорания в специально профилированных камерах, что позволяет создавать многофункциональный высокоскоростной поток продуктов детонационного сгорания, эффективно взаимодействующий с частицами порошкового материала. С учетом того, что размер и объем дополнительных камер можно изменять в широких пределах, суммарная энергия продуктов сгорания может быть разной.

Возможна регулировка состава горючей смеси в широком диапазоне. Кроме того, высокая частота инициирования сгорания обеспечивает возможность осуществления квазинепрерывной технологии нанесения покрытий, позволяет использовать



стандартные устройства для подачи порошков и газов. Низкая тепловая мощность продуктов сгорания формирует покрытия с небольшой дистанции (10...60 мм), что существенно повышает эффективность напыления, снижает окисление и потери напыляемого материала.

Испытания макетов устройств для ускорения порошков показали, что сформированные покрытия имеют хорошие качественные характеристики при минимальных затратах энергии на их получение. С использованием разработанных способов возможно создание нанокристаллических материалов на поверхности изделий из стандартных порошков, получение плотных многофазных слоев, имеющих плавный градиент твердости от поверхности к подложке, из керамических порошковых материалов, формирование из порошков титана высококачественных покрытий, состоящих из деформированных частиц титана и его соединений и имеющих высокую адгезию к подложке.

В результате детонации горючей газовой смеси в электромагнитном поле, образованном между двумя коаксиальными электродами в реакционной камере, создан эффективный способ комплексной импульсной обработки высокоэнергетической струей поверхностных слоев покрытий. Обработка покрытий импульсной плазмой и электронным лучом способствует изменению служебных характеристик изделий, уменьшению размеров зерна — от десятков до единиц микрон (и сотен нанометров), заживлению пор, увеличению адгезии покрытия к подложке.

Нанесение порошковых покрытий на основе Ni—Cr и Co—Cr с добавками кремния, бора, железа, вольфрама, молибдена приводит к формированию многофазных плотных покрытий. Повторное оплавление поверхностного (или приповерхностного) слоя покрытий вызывает перераспределение разделения элементов, составляющих покрытия и подложки, более плотное и равномерное распределение микро- и нанотвердости (без пор), насыщение поверхностного слоя за счет эрозии электрода такими элементами, как молибден и вольфрам, повышение коррозионной стойкости, а также увеличение износостойкости в результате как фазовых превращений, так и образования оксидов молибдена на поверхности покрытий. Покрытия из Ni—Cr и Co—Cr можно использовать для защиты запорной арматуры, изделий, работающих в агрессивных средах.

Раздел 2. Исследование процессов, влияющих на прочность соединений массивных изделий при автовакуумной пайке и разработка ресурсосберегающих технологий изготовления этим способом изделий ответственного назначения, в том числе композиционных.

Цель работы состояла в исследовании и разработке припоев, предназначенных для заполнения минимальных зазоров на нужную глубину, а также способов воздействия на изотермическую кристаллизацию припоя, разработке технологических про-

цессов автовакуумной пайки (АВП) массивных изделий ответственного назначения.

Актуальность работы заключается в том, что способ АВП можно эффективно применять для изготовления композиционного оборудования, имеющего корпус из конструкционной стали с коррозионностойким покрытием из высоколегированной стали. При этом значительно снижаются энергетические затраты при производстве целого ряда крупногабаритных массивных деталей ответственного назначения.

Изучали влияние различных факторов на прочность соединений при автовакуумной пайке:

возможность повышения прочности соединения путем использования при АВП припоев с поверхностно-активными элементами, позволяющими получать паяные швы минимальной толщины;

возможность повышения прочности путем стимулирования развития при АВП процесса изотермической кристаллизации припоя при его взаимодействии с основным металлом;

возможности повышения прочности путем развития изотермической кристаллизации припоя под действием контактной разности потенциалов при АВП разнородных материалов;

влияние конструктивных особенностей формы паяльного зазора и технологических вставок на прочность соединения.

В результате исследования механизма удаления оксидных пленок и образования вакуума при нагревании в герметизированном зазоре установлено, что при пайке с некапиллярными зазорами необходимо применять предварительное вакуумирование полости, подвергаемой пайке. При применении капиллярных зазоров пайку можно проводить без предварительного вакуумирования.

Обоснована возможность создания нового типа неразъемных соединений при изготовлении крупногабаритных фасонных изделий. Подтверждена возможность получения паяных резьбовых соединений из конструкционных сталей. Установлено, что в резьбовых паяных соединениях стали 12Х18Н10Т со сталью 40Х сопротивление на отрыв значительно превосходит предел текучести нержавеющей стали.

На макетах корпусов высокопрочных задвижек, предназначенных для добычи природного газа с вредными примесями, отработана технология АВП. Определены основные параметры процесса, необходимые для получения качественных композиционных корпусов задвижек. Новая технология позволит простыми средствами наносить на стенки рабочего канала коррозионностойкий слой гарантированной толщины с необходимым химическим составом.

Раздел 3. Исследование и оптимизация технологии и оборудования плазменно-дугового нанесения покрытий с использованием порошков и проволок, содержащих аморфные и мелкокристаллические составляющие.



Цель исследований физико-химических процессов, происходящих при нанесении покрытий, заключалась в создании новых высокоэффективных, недорогих, аморфных и мелкодисперсных материалов многофункционального назначения, которые отличаются комплексом высоких значений прочности и физических свойств, для применения в технологических процессах сварки, наплавки и напыления. Работы осуществляли путем разработки и изготовления новых порошковых материалов и проволок, содержащих максимальное количество аморфных и мелкодисперсных сплавов, исследования эффективных процессов плазменно-дугового напыления в аргоне и смеси аргона с гелием и создания соответствующего оборудования для обеспечения однородности микроструктуры при напылении.

Создано оборудование для производства мелкодисперсных порошковых материалов и напыления покрытий из сплошных и порошковых проволок.

Разработан электродуговой плазматрон с выносным анодом, что позволяет уменьшить затраты электроэнергии при напылении 1 кг порошковой проволоки на 30...40 %, по сравнению с плазменным порошковым напылением. Разработаны схема и узлы подачи нейтральных проволок с целью создания новых композиций, максимального использования мощности плазматрона и увеличения его производительности.

Разработаны схема и узлы подачи порошковых материалов, в том числе керамических, в дугу плазматрона с использованием дозатора тарельчатого типа для получения композиционных покрытий. Создана технология нанесения никелевых и молибденовых покрытий на медные плиты кристаллизаторов МНЛЗ через подслей, нанесенный электроискровым способом. Прочность сцепления получаемых покрытий никеля и молибдена на меди превышает 60 МПа.

Разработана технология нанесения покрытий из сплошных порошковых проволок на детали железнодорожного транспорта, таких как оси вагонов, в соответствии с требованиями технологической документации Укрзалізниця.

Раздел 4. Исследование дискретного электромагнитного воздействия на структуру интерметаллидных слитков и разработка ресурсосберегающей технологии магнитоуправляемой плавки гомонизированных γ -алюминидов титана.

Цель работы заключалась в изучении процессов при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке (МЭП) титана и разработке новых механизмов влияния на плавление и кристаллизацию интерметаллидных слитков а также совершенствовании качества γ -алюминидов титана (γ -TiAl) для дальнейшего увеличения объемов изготовления из них подвижных и неподвижных деталей машин.

В результате проведенных работ установлено влияние импульсного продольного магнитного поля на технологические и металлургические особенности электрошлаковой выплавки γ -TiAl, определены закономерности формирования кристаллической структуры слитков под действием импульсного магнитного поля. Показана возможность измельчения структуры металла и повышения его гомогенности путем гидродинамического воздействия на металлургическую ванну. Разработаны технологические основы процесса МЭП γ -TiAl, включая металлургический флюс, а также процесса изготовления расходных электродов, получены опытные образцы слитков. Показано, что процесс МЭП позволяет получать слитки γ -TiAl с качественным формированием боковой поверхности, плотной макроструктурой, без газовых пор, шлаковых включений и других дефектов формирования.

Тема 20/1 «Исследовать физико-химические особенности рафинирования металлургического кремния, полученного из отечественного минерального сырья, и разработать технологические основы его очистки до требований регламента на материалы солнечной энергетики»

Руководитель д-р техн. наук В.А. Шаповалов

Во многих промышленно развитых странах ведутся работы по усовершенствованию процессов и технологий рафинирования кремния для нужд солнечной энергетики с целью повышения его качества и снижения стоимости преобразователей солнечной энергии. Украина возрождает технологическую цепочку

производства кремния на основе имеющейся минеральной сырьевой базы и производственных мощностей для производства конкурентоспособной на мировом рынке продукции.

С целью более экономичной и экологически безопасной очистки кремния в данной работе взамен



хлорсилановых технологий предлагается применять процессы на базе индукционных источников нагрева, не загрязняющих обрабатываемый материал. Принудительное перемешивание расплавленного кремния, которое обеспечивает индукционный нагрев, улучшает кинетические условия рафинирования кремния от вредных примесей при контролируемой атмосфере.

Цель работы состояла в исследовании физико-химических особенностей и закономерностей рафинирования металлургического кремния и разработки технологических основ его очистки.

При выполнении работы разработаны методика исследований и осуществлена модернизация лабораторной установки для плавки образцов кремния массой 2...3 г во взвешенном состоянии. Разработаны техническое задание и проект лабораторной установки для серийной плавки (четыре образца в серии) образцов кремния во взвешенном состоянии.

Для рафинирования кремния и получения слитков создана лабораторная установка для индукционной плавки в секционном кристаллизаторе, оснащенная графитовым нагревателем газа и кристаллизатором с демпфирующей стенкой. Показано, что

применение секционного графитового нагревателя в стартовый период плавки сокращает длительность наведения ванны на 15...20 %.

Установлено, что в результате перегрева и интенсивного перемешивания расплава кремния в условиях индукционной плавки в секционном кристаллизаторе в нем происходит снижение на порядок содержания фосфора за 10 мин. Плавка при разреженной атмосфере позволяет интенсифицировать процесс очистки кремния от фосфора.

Установлено, что снижение концентрации бора до регламентированных значений при обдуве расплава кремния аргоно-водородной смесью или увлажненным аргоном наступает через 3...4 ч. Оптимизация технологических параметров позволит уменьшить продолжительность очистки.

Для промышленного рафинирования кремния до требований регламента на материалы солнечной энергетики рекомендуется применять индукционную плавку в секционном кристаллизаторе с обработкой расплава различными газореагентными смесями, в том числе нагретым до температуры не менее 1000 °С увлажненным аргоном.



Group DF развернет на «ЗТМК» новое титановое производство и усилит позиции Украины на мировых рынках



Группа компаний Group DF построит на «Запорожском титано-магнелиевом комбинате» (ООО «ЗТМК») два новых производства — по выпуску титанового шлака мощностью 150 тыс. т в год и титановой губки мощностью 40 тыс. т в год (20 тыс. т — 1-я очередь, 20 тыс. т — 2-я очередь). Это позволит усилить позиции Украины на мировом титановом рынке. Об этом сообщил председатель совета Group DF Дмитрий Фирташ в ходе пресс-конференции, проведенной на предприятии.

По словам бизнесмена, на первом этапе реализации инвестиционной программы, согласованной с ФГИ, инвестиции в «ЗТМК» составят 110 млн долл. США, из которых 63,5 млн будут непосредственно направлены на

строительство новых мощностей по производству титанового шлака. Кроме того, в рамках первого этапа реализации инвестиционной программы будет также разработано ТЭО создания мощностей по производству высококачественной титановой губки.

В 2012 г. «ЗТМК» выпустил всего 44,6 тыс. т титанового шлака (в т. ч. товарного — 20,2 тыс. т) и 10,3 тыс. т титановой губки. По прогнозам Group DF, введение в строй новых мощностей по производству титанового шлака позволит увеличить долю Украины в его мировом производстве с нынешних 0,66 до 4 %.

По завершению строительства второй очереди нового производства титановой губки суммарная мощность предприятия увеличится до 40 тыс. т в год. Это потенциально позволит Украине увеличить свою долю в мировом производстве титановой губки с нынешних 5 до 14 %. Таким образом, Украина может войти в тройку мировых лидеров на этом высокотехнологичном рынке.

www.ztmc.zp.ua



В.Я. САЕНКО — 75



20 апреля 2013 г. исполнилось 75 лет со дня рождения ведущего научного сотрудника Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, доктора технических наук Владимира Яковлевича Саенко.

Свою трудовую деятельность в Институте электросварки Владимир Яков-

левич начал в 1960 г. после окончания Киевского политехнического института. В.Я. Саенко прошел путь от инженера-новичка до доктора технических наук, ведущего научного сотрудника отдела № 9, в котором работает уже 53 года, а сегодня отметил свой юбилей.

В.Я. Саенко лауреат Государственной премии, Заслуженный изобретатель Украины, Лучший изобретатель Академии наук, удостоен ордена «Знак почета» и медалей. В апреле 2013 г. награжден знаком отличия НАН Украины «За научные достижения».

В.Я. Саенко является автором семи монографий, более 320 научных статей и свыше 380 авторских свидетельств и патентов на изобретения по основным направлениям разнообразной научной дея-

тельности, прежде всего в области физико-металлургических проблем электрошлаковых технологий — переплава, литья, сварки, наплавки высокочистых металлов и специальных сплавов, исследования свариваемости и создания многослойных конструкционных материалов и изделий с регламентированными свойствами.

Высокий уровень знаний, талант исследователя, глубина и всестороннее изучение процессов позволили В.Я. Саенко стать высококвалифицированным специалистом, признанным ученым в области металлургии и технологии металлов как в Украине, так и за ее пределами.

Отметим, что юбиляр — один из ярких представителей второго поколения Патоновской школы. Вся его жизнь была и остается тесно связанной с ведущими направлениями работ института. Это биметаллы, трубы, броневые стали, и, конечно, электрошлаковый процесс. В.Я. Саенко — один из любимых учеников академика Б.И. Медовара, привившего ему любовь к металлу на всю жизнь.

Своими знаниями, творческими способностями, профессионализмом В.Я. Саенко заслужил уважение в институте. Коллеги высоко ценят Владимира Яковлевича за человечность, искренность, доброжелательность, готовность прийти на помощь, умение делиться своим бесценным научным опытом с молодыми сотрудниками.

Сердечно поздравляем юбиляра, желаем ему доброго здоровья, творческого долголетия, счастья и благополучия.



«ВСМПО-Ависма» в 2012 году поставила рекорд по выпуску губчатого титана

Как сообщает пресс-служба ОАО «Корпорация ВСМПО-Ависма», в 2012 г. верхнесалдинское предприятие выпустило свыше 42 тыс. т титановой губки, превысив свой исторический максимум (38,950 тыс. т), достигнутый в 1990 г.

В 2013 г. объем производства губчатого титана планируется довести до 43 тыс. т. Для этого завезут свыше 100 тыс. т ильменитового концентрата. Под сырье используют новый склад вместимостью 26 тыс. т.

Кроме того, на 2013 г. намечены капитальный ремонт печи в плавильном цехе, строительство установки тонкой очистки газов, завершение перевооружения аргонной станции и другие мероприятия.

www.vsm-po.ru



ЮБИЛЕЙНАЯ СЕССИЯ ОБЩЕГО СОБРАНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ

12 марта 2013 г. исполнилось 150 лет со дня рождения гениального ученого, выдающегося общественного деятеля и организатора науки, первого президента Украинской академии наук академика Владимира Ивановича Вернадского. В этот день состоялась юбилейная сессия Общего собрания Национальной академии наук Украины, посвященная чествованию памяти В.И. Вернадского.

Программа сессии включала вступительное слово президента НАН Украины академика НАН Украины Б.Е. Патона, доклад главы Комиссии НАН Украины по научному наследию академика В.И. Вернадского академика НАН Украины А.Г. Загороднего, выступления генерального директора Национальной библиотеки Украины им. В.И. Вернадского НАН Украины академика НАН Украины А.С. Онищенко, и директора Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины академика НАН Украины С.В. Волкова, а также вручение Золотых медалей им. В.И. Вернадского НАН Украины академику НАН Украины М.В. Багрову и академику РАН Н.П. Лавёрову, телемост с антарктической станцией Украины им. В.И. Вернадского, премьеру видеofilма о жизни и деятельности академика В.И. Вернадского.



Владимир Иванович Вернадский — всемирно известный ученый, выдающийся общественный деятель, организатор и первый президент Украинской академии наук — родился 12 марта 1863 г. в Петербурге. Основательные знания Владимир Иванович получил на естественном отделении физико-математического факультета

Петербургского университета.

Владимир Иванович принадлежит к выдающимся фигурам XX столетия. Его всесторонняя деятельность оставила глубокий след в истории мировой науки. Академик В. И. Вернадский обогатил естественные науки глубокими идеями, которые стали основой для новых ведущих направлений в современной геологии, минералогии, гидрогеологии; обосновал ряд научных проблем, имеющих практическое значение.

Владимир Иванович — основоположник науки о биосфере и ноосфере, он основал всемирно известные школы минералогов и геохимиков, был первым исследователем основных биогеохимических закономерностей строения и состава Земли. Особое внимание уделял вопросам химического состава земной коры, атмосферы и гидросферы.

Работы ученого послужили платформой для новых наук и научных направлений в гео-, био-, космо- и радиохимии, радио- и гидрогеологии. Он является автором свыше 400 научных работ.

С именем Владимира Ивановича Вернадского тесно связано основание Украинской академии наук. Он раскрыл весомое значение академической

формы организации национальной науки в новых условиях, когда возросло значение развития естественных наук для экономического прогресса государства и гуманитарных наук — для национального самоутверждения. Такой взгляд объективно был нацелен на утверждение Украины как независимого государства.

Владимир Иванович разработал концептуальные тезисы относительно создания академии как общенационального масштабного научного центра, мощного объединения государственных научных учреждений. Среди них библиотека, архив, геологические учреждения, национальные музеи, институты для природоведческих и гуманитарных наук. При его непосредственном участии подготовлен первый проект Устава Украинской академии наук. Он же стал первым президентом академии. Благодаря В. И. Вернадскому уже на начальном этапе создания и функционирования Украинской академии наук был заложен мощный потенциал для дальнейшего развития академической науки в Украине. Начиная с 1973 г. в НАН Украины учреждена Премия им. В. И. Вернадского.

Владимир Иванович Вернадский был и навсегда останется в истории человечества гениальным ученым, не только человеком Земли и Космоса, а большим Сыном украинского народа, Человеком, чье имя навечно вписано в историю Национальной академии наук Украины.

Пресс-релиз



СЕССИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ ПРИ КОМИТЕТЕ ПО ЕСТЕСТВЕННЫМ НАУКАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ АКАДЕМИЙ НАУК

16–17 мая 2013 г. в Киеве в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины состоялась 18 сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (МААН). Тематика сессии — «Нанотехнологии и наноматериалы».

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

16 мая, в первый день работы Научного совета, прошли заседания секций «Полимерные материалы» и «Конструкционные и функциональные наноматериалы для медицины». На секциях были заслушаны и обсуждены научные доклады, 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.

17 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. Борис Евгеньевич напомнил, что в сентябре 2013 г. исполняется 20 лет со дня учреждения Международной ассоциации академий наук. За два десятилетия МААН стала авторитетной в СНГ и мире организацией. Она имеет официальные партнерские отношения с ЮНЕСКО, статус наблюдателя при Межпарламентской ассамблее СНГ. Инициативы МААН по развитию научного сотрудничества в СНГ в области фундаментальной и прикладной науки, созданию в Содружестве общего научного пространства рассматривались на саммитах СНГ. Одним из важных направлений в деятельности МААН является взаимовыгодное сотрудничество ученых стран СНГ в области медицины.

При МААН создано 12 научных советов по отдельным проблемам и направлениям. Следует отметить, что первым в 1995 г. был создан Научный совет по новым материалам.

Далее академик Б.Е. Патон ознакомил участников сессии с программой и регламентом работы пленарного заседания, на которой представлено 10 докладов.

Академик РАН В.М. Иевлев (Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация) выступил с докладом «Создание мембранных элементов глубокой очистки водорода методами вакуумных технологий и нанотехнологий».

Цель работы, как следует из ее названия, заключалась в создании основ технологии изготовления высокоэффективных мембранных элементов для устройств глубокой очистки водорода. В процессе выполнения работы исследованы закономерности формирования структуры и свойств сверхтонкой (до 10 мкм) фольги мембранных сплавов на основе палладия с помощью вакуумных технологий, а также возможности создания композиционных гетероструктур (мембранный сплав/пористая керамика) для изготовления мембранных элементов.

Чл.-кор. НАН Украины А.В. Рагуля (Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина) ознакомил присутствующих с технологиями получения наночастиц и масштабами их применения в мире и странах СНГ. По некоторым данным, в 2012 году объем рынка нанотехнологий составил 294,5 млрд дол. США. На полученную с использованием нанотехнологий продукцию приходится около 0,01 % мирового ВВП. Ожидается, что к концу 2013 г. она возрастет до 0,5 %. При этом в мире по объему коммерческого рынка и количеству публикаций и патентов в области нанотехнологий (40 % патентов) лидируют США, интенсивно развивается производство и применение нанопорошков в ЕС, Китае, Республике Корея. Нанопорошки применяются в качестве катализаторов (26,6 % общего объема производства), конструкционных материалов (28,4 %), в энергетике (45,0 %). В мире четко прослеживается тенденция замены микроразмерных порошков наноразмерными. В Институте разработаны технологии получения наночастиц на основе мокрого химического синтеза, газопламенного синтеза и некоторых других. Создана вращающаяся печь непрерывного действия для производства 25...30 т нанопорошков в год.

С докладом «Наноструктуры в полимерных системах» выступил чл.-кор. РАН С.С. Иванчев



(Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Бореского, Российская Федерация). Известно, что полимеры представляют собой особый класс материалов, структура которых отличается необыкновенным многообразием (клубок, пачка, глобула, кристаллит). Физико-механические свойства полимерных систем в первую очередь зависят от молекулярного строения. Макромолекулярные образования и полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами. Новые типы полимерных волокон нашли применение в индивидуальных и коллективных средствах бронезащиты (пуленепробиваемые и противоосколочные бронезилеты, боевые шлемы, бронепластины, пуленепробиваемые панели), авиа- и ракетостроении (элементы конструкций ракет и самолетов, парашютное оснащение, авиационные ремни и тросы), судостроении (корпуса катеров и яхт, надувные лодки, якорные и причальные канаты, буксировочные тросы, парусное оснащение, такелаж) и др.

Доклад чл.-кора НАН Беларуси Ю.М. Плещачевского посвящен проблемам компьютерного дизайна и инженерии полимерных микро- и нанокомпозитов для техники и медицины. Цель исследований — создание функциональных полимерных композитов с дисперсными и волокнистыми армирующими включениями на основе современных представлений о механизмах деформирования, трения и разрушения полимеров, компьютерного дизайна структуры и нанотехнологий модифицирования материалов. По мнению докладчика, компьютерный дизайн полимерных материалов равноэффективен в широком диапазоне дисперсности наполнителя: от нано- и микрометров (ультрадисперсные наполнители, макромолекулы полимеров, биологические клетки) до миллиметров и сантиметров (гравий, щебень). Учет реальной геометрии, деформационных свойств и взаимодействия компонентов методами физической мезомеханики позволяют адекватно моделировать деформирование и разрушение микро- и нанокомпозитов, а затем прогнозировать прочностные и триботехнические характеристики изделия на их основе. Непосредственный выход на оптимальные рецептуры материа-

ла и управление свойствами являются решающим преимуществом технологии компьютерного дизайна и инженерии материалов.

Академик НАН Украины Б.А. Мовчан (ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, Киев, Украина) ознакомил присутствующих с работами по нанесению на порошки неорганических и органических веществ наноструктурных дискретных металлических покрытий, осаждаемых из паровой фазы в вакууме. Электронно-лучевая технология испарения и конденсации различных веществ в вакууме открывает большие возможности для получения композиционных структур с металлическими (оксидными) наночастицами в виде дискретных покрытий на порошках неорганических и органических веществ. Докладчик выделил два основных направления исследований и разработок: неорганические и органические порошки и гранулы с дискретными или сплошными пористыми или слоистыми покрытиями, представляющими конечный продукт; неорганические и органические порошки и гранулы с наноструктурными одно- и многофазными покрытиями, представляющими собой полуфабрикаты (субстанции), нуждающиеся в различных последующих обработках, включая консолидацию с другими веществами или растворение, т. е. «освобождение» наночастиц при получении коллоидных систем.

В докладе чл.-кора НАНУ И.С. Чекмана (Национальный медицинский университет им. Богомольца, Киев, Украина) рассмотрено состояние научных исследований, внедрение результатов в медицинскую практику в области нанофармакологии. 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. Наночастицы могут легко проникать в организм человека и, кроме того, из-за большой площади поверхности могут быть биологически очень активными. В настоящее время исследования по фармакологии органических и неорганических наноматериалов интенсивно проводятся во многих странах. 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.

В.Т. Бурцев (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Российская Федерация) представил на сессии доклад «Физикохимия металлических модельных расплавов никеля и железа, содержащих наноразмерные экзогенные частицы тугоплавких фаз и ПАВ». Цель работы — физико-химическое обоснование и анализ взаимодействия наночастиц тугоплавких фаз (НТФ) с поверхностно-активным веществом



(ПАВ) в расплавах на основе никеля и железа и экспериментальное исследование гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ; развитие физико-химических закономерностей подготовки композиционного материала и равномерности распределения НЧТФ в этом материале, реализация ввода НЧТФ в жидкий металл; изучение влияния природы и размера НЧТФ, времени пребывания НЧТФ в расплаве и их концентрации на адсорбционное взаимодействие НЧТФ с ПАВ. Используя физико-химические методы исследования (рентгенофазовый и химический анализы, РЭМ, анализ удельной поверхности и дисперсного состава НЧТФ, а также способы механохимии), авторы доклада изучили распределение НЧТФ в композиционном материале для ввода их в металлический расплав. Исследовано также удаление примесей меди и олова из промышленных сплавов (12Х18Н10Т, ЭП708ВД, 10Г2ФБ) при взаимодействии Al_2O_3 с ПАВ расплава. Установлено, что степень удаления меди составляла от 5 до 35 отн. %, а степень удаления олова от — 5 до 25 отн. % в зависимости от времени пребывания НЧТФ в расплаве (5...20 мин) и их концентрации (0,06...0,18 мас. %).

Д-р хим. наук З.Р. Ульберг (Институт биокolloидной химии НАН Украины, Киев, Украина) посвятила свой доклад нанотехнологиям в медицине. Коллоидно-химическими методами в институте получен ряд биобезопасных наночастиц металлов: серебра, золота, железа, меди, висмута, а также наночастицы железа с аскорбиновой кислотой. Биобезопасность всех наночастиц проверена на животных. Синтезированные наночастицы железа не цитотоксичны, не генотоксичны, не мутагены, биобезопасны. Разработан высокоэффективный противоанемийный препарат нового поколения на основе наночастиц железа под торговой маркой «Нанофер» для профилактики и лечения железодефицитной анемии и анемии хронических болезней. По ряду показателей экспериментальный препарат «Нанофер» является более эффективным и безопасным по сравнению с известным препаратом «Мальтофер».

О применении наноматериалов в технологиях механической обработки рассказал д-р техн. наук С.А. Клименко (Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина). В задачи процесса механической обработки входит формирование изделия с требуемыми конфигурацией и размерами при высокой производительности процесса, а также формирование в поверхностном слое изделия состояния, отвечающего условиям эксплуатационного нагружения. Инструменты, разработанные в институте, эффективно применяются промышленными предприятиями для

решения актуальных и наиболее сложных производственных технологических задач обработки различных материалов практически во всех отраслях промышленности.

Чл.-кор. НАНУ В.Б. Молодкин (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев) выступил на сессии с докладом «Физические основы и новые возможности современной диагностики материалов и изделий нанотехнологий». Для диагностики таких материалов авторами доклада создан специальный зонд, который имеет повышенную на 3...4 порядка чувствительность к характеристикам и типу дефектов, т. е. делает возможными обнаружение и количественную характеристику дефектов при более низких (на 3...4 порядка) их концентрациях, чем предельно возможные для обнаружения традиционными методами дифрактометрии. Зонд впервые позволяет однозначно количественно характеризовать без разрушения весь набор из нескольких типов дефектов, одновременно присутствующих и формирующих необходимый комплекс свойств разрабатываемых материалов. Предложено использование зонда для наблюдения и адекватного описания фазово-контрастных изображений в биомедицине. Этот зонд позволяет не только наблюдать, но и адекватно количественно описывать известные фазовоконтрастные изображения в биомедицине (с повышенной в тысячи раз чувствительностью за счет использования преломления вместо поглощения).

В заключение работы сессии выступил академик Б.Е. Патон. Он отметил, что в сентябре 2013 г. планируется проведение юбилейной сессии МААН. В мире сейчас большое внимание уделяется развитию фундаментальных исследований в медицине. Для МААН, по-видимому, такие исследования должны тоже стать приоритетными. Необходимо сосредоточить усилия и средства на главных, наиболее важных направлениях, что позволит нам выйти на передовые позиции в мире хотя бы по некоторым направлениям. Б.Е. Патон поблагодарил докладчиков и участников сессии за плодотворную работу и пожелал им успехов в дальнейшей работе.

Участники сессии имели возможность в ходе дискуссии обменяться мнениями о прочитанных докладах, 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.

И.А. Рябцев

**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.	30 дол. США	60 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», «Информнаука», «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)

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 IBM PC

- 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 23.05.2013. Формат 60×84/8. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 8,4. Усл. кр.-отг. 7,3. Уч.-изд. л. 9,4.

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