

**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

Махненко В.И., Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Полишко А.А., Федоровский Б.Б., Григоренко С.Г., Зайцев В.А. Моделирование процесса изготовления крупных полых слитков из высоколегированных сталей и сплавов способом ЭШН ЖМ 3

Протокивилон И.В., Петров Д.А., Порохонько В.Б., Бабич Л.М. Изготовление расходуемых электродов для магнитоуправляемой электрошлаковой плавки титана 8

Медовар Л.Б., Стовпченко А.П., Головачев А.Н., Федоровский Б.Б. ЭШП и современные подходы к управлению затвердеванием крупного кузнечного слитка 12

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Березос В.А. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния 19

Яковчук К.Ю., Рудой Ю.Э., Нероденко Л.М., Оноприенко Е.В., Микитчик А.В. Исследование сопротивления слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ конденсационных покрытий против воздействия оксидов кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS) 24

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Колета В.Н., Шаповалов В.А., Биктагиров Ф.К., Бурнашев В.Р. Оптимизация плазменно-дуговой выплавки ферросплавов из отходов тугоплавких и высокорекрационных металлов на дисперсной подложке 33

Петров С.В. Плазменный процесс получения «солнечного» кремния 37

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Крикент И.В., Кривцун И.В., Демченко В.Ф., Пиптюк В.П. Численное моделирование силовых параметров дугового разряда в установке ковш–печь постоянного тока 45

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Никитюк Ю.Н., Григоренко Г.М., Зеленин В.И., Зеленин Е.В., Полещук М.А. Технология восстановительного ремонта слябовых кристаллизаторов МНЛЗ способом наплавки трением с перемешиванием 51

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Григоренко Г.М., Таранова Т.Г., Ахонин С.В., Задорожнюк О.М., Сабокарь В.К. Поведение силицидов системы Ti–Zr–Si и их влияние на свойства сварных соединений жаропрочных титановых сплавов, полученных способом прессовой сварки 56

ИНФОРМАЦИЯ

Ахонин С.В., Березос В.А. XI Международная конференция «Ti–2013 в СНГ» 64

Клочков И.Н. VII научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Сварка и родственные технологии» 65

Н.Т. Шевченко — 75 67

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. Akhonin, 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

- Makhnenko V.I., Medovar L.B., Saenko V.Ya., Polishko A.A.,
Fedorovsky B.B., Grigorenko S.G., Zaitsev V.A.** Modeling of process of
manufacture of large hollow ingots of high-alloy steels and alloys by ESS LM
method 3
- Protokovilov I.V., Petrov D.A., Porokhonko V.B., Babich L.M.** Manufacture
of consumable electrodes for magnetically-controlled electroslag melting of
titanium 8
- Medovar L.B., Stovpchenko A.P., Golovachev A.N., Fedorovsky B.B.** ESR
and modern approaches to control of solidification of large forge ingot 12

ELECTRON BEAM PROCESSES

- Berezos V.A.** Electron beam purification of crystalline silicon 19
- Yakovchuk K.Yu., Rudoj Yu.E., Nerodenko L.M., Onoprienko E.V.,
Mikitchik A.V.** Study of resistance of ZrO₂-8 % Y₂O₃ layer of condensation
coatings against the effect of oxides of Ca, Mg, Al, Si (CMAS) 24

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

- Koleda V.N., Shapovalov V.A., Biktagirov F.K., Burnashev V.R.** Optimization
of plasma-arc melting of ferroalloys from wastes of refractory and highly-
reaction metals on dispersed substrate 33
- Petrov S.V.** Plasma process of producing a «solar» silicon 37

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

- Krikent I.V., Krivtsun I.V., Demchenko V.F., V.F. Pipyuk V.P.** Numerical
modeling of high-current arc discharge in DC ladle-furnace unit 45

ENERGY- AND RESOURCES SAVING

- Nikityuk Yu.N., Grigorenko G.M., Zelenin V.I., Zelenin E.V.,
Poleshchuk M.A.** Technology of restoration repair of slab moulds of machines
for continuous casting of billets by friction stir surfacing 51

NEW MATERIALS

- Grigorenko G.M., Taranova T.G., Akhonin S.V., Zadorozhnyuk O.M.,
Sabokar V.K.** Behavior of silicides of Ti-Zr-Si system and their effect on
properties of welded joints of heat-resistant titanium alloys, produced by press
welding 56

INFORMATION

- Akhonin S.V., Berezos V.A.** XI International Conference «Ti-2013 in CIS» 64
- Klochkov I.N.** VII Scientific-Technical Conference of young scientists and
specialists «Welding and Related Technologies» 65
- N.T. Shevchenko is 75 67

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal (*Electrometallurgy Today*)
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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРУПНЫХ ПОЛЫХ СЛИТКОВ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ СПОСОБОМ ЭШН ЖМ

В.И. Махненко, Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко,
А.А. Полишко, Б.Б. Федоровский, С.Г. Григоренко, В.А. Зайцев

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

Производство толстостенных корпусов реакторов для атомной энергетики и нефтеперерабатывающей промышленности характеризуется длительным рабочим циклом, значительной трудоемкостью, большим расходом корпусного легированного металла и сварочных материалов. Для его реализации требуется уникальное кузнечно-прессовое, прокатное и сварочное оборудование. Для изготовления корпусов как ковано-, так и штампованных необходимы слитки массой 100...200 т и более, а выход годного иногда не превосходит 30...40 %. Новые возможности для получения полых высококачественных заготовок для корпусов реакторов открываются благодаря разработанному в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины технологическому процессу получения крупных слитков, основанному на электрошлаковой наплавке жидким металлом (ЭШН ЖМ). Представлены результаты моделирования процесса изготовления крупных полых слитков из высоколегированной стали типа AISI 316 способом ЭШН ЖМ. Математическое моделирование показало, что путем кольцевого наплавления слоев металла можно получать не только сплошные слитки, но и полые. Количество наплавляемых слоев зависит от заданных размеров и массы слитков. Металлографические исследования на модельных слитках подтвердили высокую структурную и химическую однородность зоны сплавления металла. При этом ЭШН ЖМ позволяет получать полые слитки как одного химического состава, так и гетерогенные. Библиогр. 11, ил. 5.

Ключевые слова: ЭШН ЖМ; энергетическое машиностроение; нефтехимическое машиностроение; корпус реактора; математическое моделирование; полый слиток; высоколегированная сталь; модельный слиток; зона сплавления

Корпуса атомных энергетических и нефтехимических реакторов изготавливают с применениемковки, вальцовки, штамповки. В зависимости от способа применяют кузнечные слитки или толстолистовой прокат [1–4].

Производство корпусов реакторов включает два технологических варианта — ковано- и штамповарные. Для производства кованосварных корпусов, во-первых, необходимо отливать слитки массой 100...200 т и более, а значит, и большого диаметра, что сопровождается образованием в слитках дефектов ликвационного происхождения, недопустимых при производстве заготовок для корпусов реакторов. Во-вторых, эти слитки подлежат сложному переделу для изготовления полых заготовок (биллетировка, осадка, прошивка, раскатка или расовка

полой заготовки). Это приводит к нерациональному расходу металла, отличается значительной трудоемкостью и, главное, требует уникального кузнечно-прессового оборудования. При этом коэффициент использования металла (КИМ) иногда не превышает 30...40 % (рис. 1).

Толстостенные обечайки (толщина стенки 50...150 мм) выполняют с применением штамповки или вальцовки плоских заготовок из толстолистового проката. Существенным недостатком штамповарного варианта производства корпусов является наличие двух продольных сварных швов, что недопустимо в корпусах современных атомных энергетических реакторов. Обечайки с толщиной стенки свыше 150 мм обычно изготавливают способамиковки

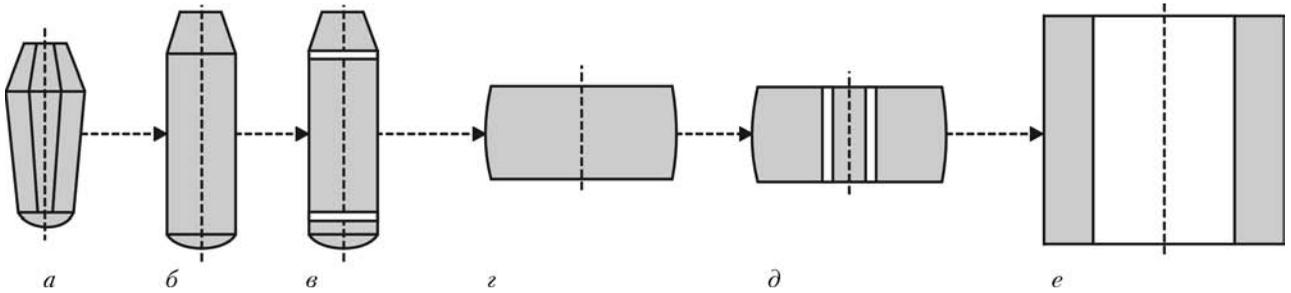


Рис. 1. Схема производства кованных полых заготовок: *a* – исходный слиток; *b* – билетировка; *c* – отрубка прибыльной и донной частей слитка; *d* – осадка слитка; *e* – прошивка (удаление центральной части); *e* – заготовка после продольной протяжки

стальных слитков массой 100...200 т и более, для чего требуется уникальное оборудование [5–7].

Обечайку куют на прессах мощностью 3000...12000 т и более, возможна в перспективе и раскатка на кольцевом стане*.

Ковано- и штампосварные технологические варианты характеризуются длительным рабочим циклом, значительной трудоемкостью, большим расходом корпусного легированного металла и сварочных материалов, требуют для своей реализации использование уникального кузнечно-прессового, прокатного, кузнечно-штамповочного и сварочного оборудования. Стоимость кованных корпусов реакторов огромна, изготовление их под силу только весьма крупным машиностроительным предприятиям, имеющим мощную металлургическую базу.

Корпус реактора является одним из важнейших критических элементов, определяющих ресурс атомных энергетических установок. При этом надо

учитывать, что в процессе эксплуатации изменяются свойства металла корпуса, обусловленные радиационным и тепловым воздействием рабочей среды, прежде всего повышается критическая температура хрупкости металла [8].

Новые возможности для получения полых высококачественных заготовок для нужд энергетического и нефтехимического машиностроения предоставляет разработанный в ИЭС им. Е.О. Патона новый технологический процесс получения крупных слитков способом кольцевого электрошлакового наплавления жидким металлом (ЭШН ЖМ) [9] на центральный слиток, который может быть как сплошного сечения, так и полым (рис. 2). Способом ЭШН ЖМ возможно изготовление слитков и одного химического состава, и гетерогенных [10].

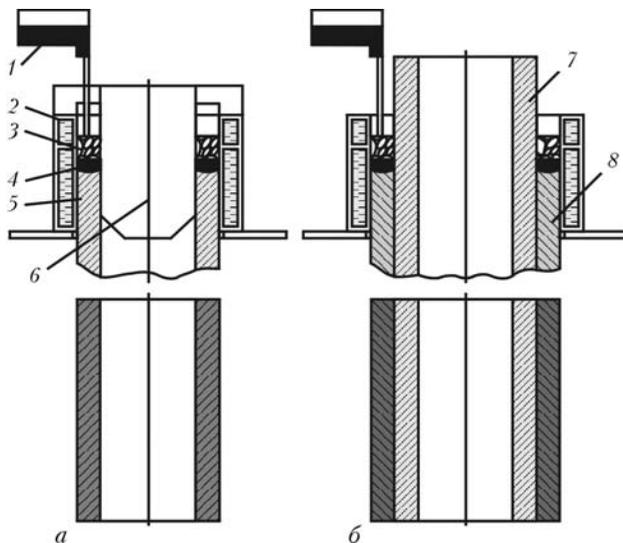


Рис. 2. Схема получения полых слитков способом ЭШН ЖМ: *a* – центральный слиток под наплавление; *b* – полая заготовка после наплавления ЭШН ЖМ: 1 – заливочное устройство для подачи жидкого металла в кристаллизатор; 2 – токоподводящий кристаллизатор; 3 – шлаковая ванна; 4 – металлическая ванна; 5 – водоохлаждаемый дорн для формирования полого слитка; 6 – стенка полого слитка, наплавленного на сплошной слиток; 7 – центральный полый слиток (труба); 8 – слой металла, наплавленный на трубу (КИМ может превышать 80%)

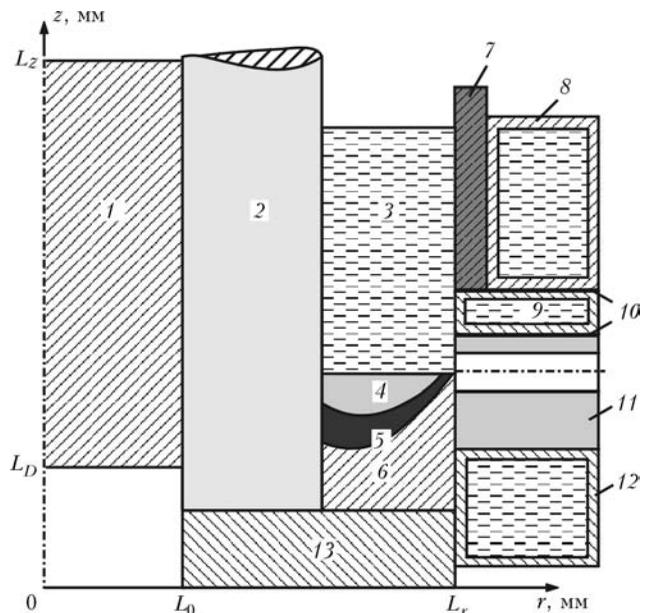


Рис. 3. Схема расчетной области при моделировании процесса изготовления полых слитков способом ЭШН ЖМ: 1 – водоохлаждаемый дорн; 2 – центральная заготовка (стенка трубы); 3 – ванна жидкого шлака; 4 – ванна жидкого металла; 5 – двухфазная зона; 6 – наплавленный слой; 7 – графитовая футеровка; 8, 9, 12 – токоподводящие водоохлаждаемые секции кристаллизатора; 10 – изолятор; 11 – канал датчика уровня металлической ванны; 13 – затравка

* От редакции.

Эта статья была подготовлена академиком В.И. Махненко незадолго до смерти. Соавторы и редколлегия просят читателей обратить внимание на появившуюся частную информацию от Ю.И. Уточкина (ОАО «Объединенные машиностроительные заводы», Россия) о пуске в эксплуатацию в Италии кольцевом стане, способного раскатывать кольца массой до 200 т.

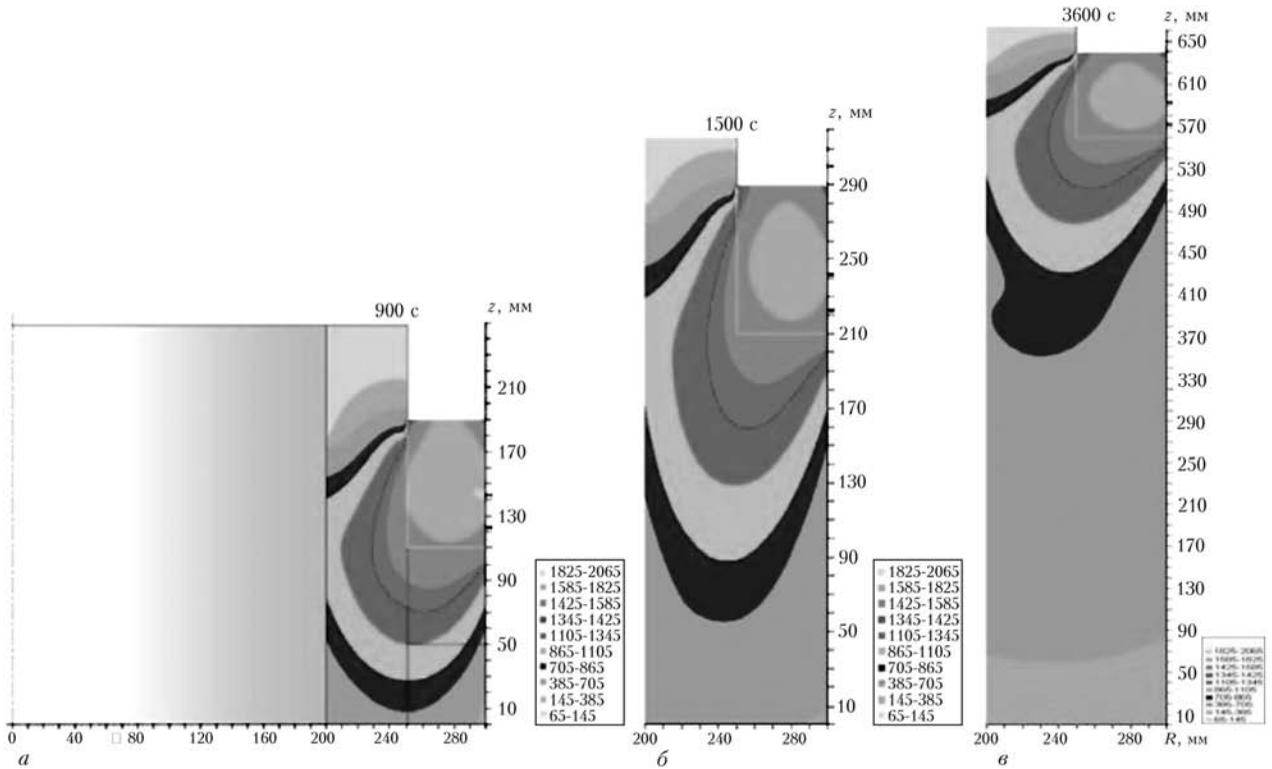


Рис. 4. Распределение температуры в слитке: а – через 900 с от начала процесса; б – через 1500 с; в – через 3600 с

При формировании наплавленного слоя в процессе получения крупного полого слитка технологический режим ЭШН ЖМ выбирают таким образом, чтобы обеспечить минимальное и равномерное проплавление по сечению и высоте центрального слитка или трубы.

В связи с тем, что выплавка крупных полых слитков экспериментальным путем на стадии разработки нового способа ЭШН ЖМ в лабораторных условиях невозможна из-за отсутствия соответствующего оборудования, а также требует больших затрат, особенно с учетом стоимости материала и электрической энергии, применили методы математического и физического моделирования.

Ниже показаны результаты математического моделирования согласно схеме, приведенной на рис. 3, и распределения значений температуры (рис. 4) в процессе ЭШН ЖМ при наплавлении на трубу из стали X18H9T диаметром 500 мм с толщиной стенки 50 мм металлом того же химического состава слоя толщиной 50 мм и высотой 700 мм.

Математическая модель процесса состоит из нескольких задач, формулировка которых соответствует характерным физическим явлениям, связанным друг с другом:

определение поля электрического потенциала в жидкой шлаковой ванне и соответствующего тепловыделения;

расчет температурного поля в шлаковой и металлической ваннах с учетом порционного поступления жидкого присадочного металла;

определение параметров двухфазной зоны, на основе которых по Балантайну можно судить о степени неблагоприятного проявления ликвационных процессов в слитке.

Подробное описание расчетных схем, основанных на теории теплопроводности. Задача распределения тепловой мощности в шлаковой ванне не отличается от подобной задачи для случая получения сплошного слитка способом ЭШН ЖМ. Вместе с тем для определения температурного поля $T(r, z, t)$ в полой слитке область решения $0 < z < LZ$; $L_0 < r < LR$ не является симметричной. Кроме того, внутри трубы располагается водоохлаждаемый дорн, который дополнительно отводит тепло.

Поэтому температура $T(r, z, t)$, определяется в результате решения дифференциального уравнения

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + W = rc\gamma \frac{\partial T}{\partial t},$$

где тепловыделение

$$W(r, z, t) = \frac{r}{\rho(T)} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 \right]$$

при условиях $t = 0 \quad T = T(r, z)$;

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_B(T - T_B) \text{ для } r = L_0, L_D < z < L_Z;$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_1(T - T_{cp}) \text{ для } r = L_0, 0 < z < L_D;$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_1(T - T_{cp}) \text{ для } z = 0, z = L_Z,$$

здесь α_1 – коэффициент теплообмена между стенкой трубы и воздухом с температурой T_{cp} ; α_B –

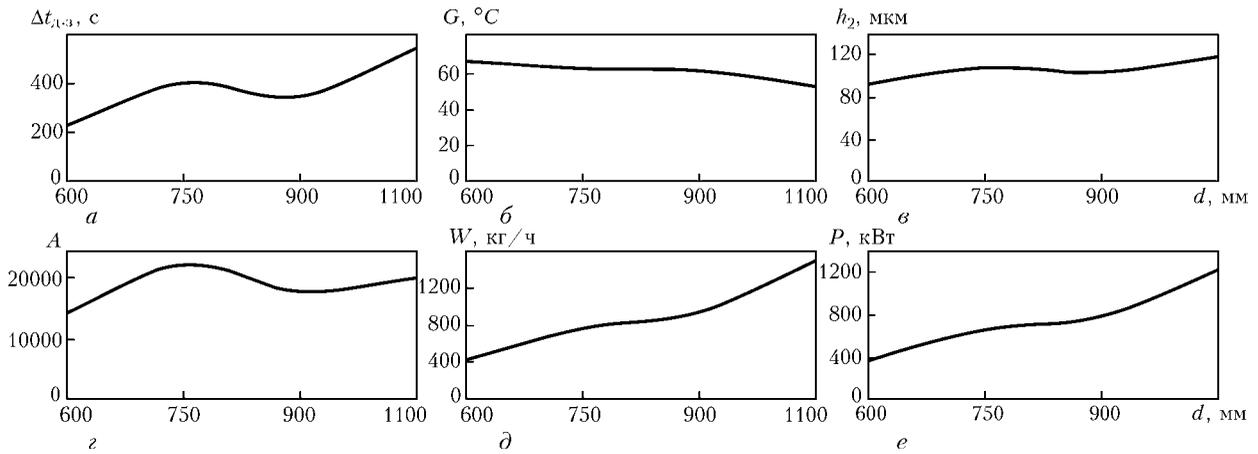


Рис. 5. Качественные и энергетические параметры процесса ЭШН ЖМ при увеличении диаметра полых слитков в процессе ЭШН ЖМ: *a* – время пребывания металла в двухфазной зоне; *b* – градиент температур; *c* – расстояние между вторичными осями дендритов; *z* – параметр Балантайна *A*; *d* – производительность процесса ЭШН ЖМ; *e* – мощность *P* процесса ЭШН ЖМ; *d* – диаметр слитка

коэффициент теплообмена между стенкой трубы и дорном с температурой T_B . Как и для случая сплошного слитка, решение электрической и тепловой задач определяется численным способом.

Параметром, характеризующим качество металла наплавленного полого слитка, является градиент температуры в двухфазной зоне:

$$G = \frac{\partial T}{\partial n} = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2}.$$

Расстояния между осями дендритов второго порядка по Балантайну и Митчеллу определяются формулой:

$$h_2 \approx 20,2\Delta t_{д,з} = 0,28,$$

где $\Delta t_{д,з} = [T_L - T_S]$ – время пребывания металла в двухфазной зоне.

Влияние водоохлаждаемого дорна в схеме процесса сказывается на глубине проплавления стенки трубы; при расчетах этого варианта без дорна проплавление было бы значительно больше.

Характерный параметр *A*, малое значение которого характеризует равноосный тип кристаллизации, а большое свидетельствует о наличии дендритной столбчатой структуры, выражается формулой

$$A = \frac{G}{V} = \frac{G^2 \Delta t_{д,з}}{T_L - T_S}.$$

Выполнена оценка энергетических и качественных характеристик процесса получения полого слитка диаметром до 1100 мм (рис. 5).

Изучали зону сплавления, присущую как сплошным, так и полым слиткам независимо от диаметра слитка. Металлографические исследования зоны сплавления модельного двухслойного слитка диаметром 110/180 мм из высоколегированной стали типа AISI 316 свидетельствуют о наличии однородной плотной структуры, высокой химической однородности, отсутствии дефектов усадочного и

ликвационного характера. Литой металл ЭШП отличается высоким стабильным уровнем и изотропностью физико-механических свойств в диапазоне требований, предъявляемых к деформированному металлу традиционных способов выплавки [11].

Выводы

Применение способов математического и физического моделирования, а также результатов металлографических исследований зоны сплавления слоев одного химического состава модельного двухслойного слитка диаметром 110/180 мм из высоколегированной стали AISI типа 316 позволило оценить эффективность процесса ЭШН ЖМ при получении крупных полых слитков диаметром до 1100 мм способом ЭШН ЖМ.

1. *Механіка матеріалів і міцність матеріалів: Довідн. посібник. Т. 8: Міцність матеріалів і довговічність елементів конструкцій атомних електростанцій / О.І. Балицький, О.В. Махненко, О.О. Балицький та ін. – Київ: Академперіодика, 2005. – 544 с.*
2. *Манько П.А., Соловйський Б.Е. Производство судовых реакторов и парогенераторов. – М.: Судостроение, 1969. – 220 с.*
3. *Стольный В.И., Бережко Б.И., Бушуев С.В. Технологические особенности изготовления крупногабаритных полуфабрикатов из жаропрочных сплавов для высокотемпературных ядерных газовых реакторов // Прогрессивные материалы и технологии. – 1999. – № 3. – С. 88–91.*
4. *Перспективы производства сварных толстостенных биметаллических корпусов сосудов высокого давления / Б.Е. Патон, А.Д. Чепурной, В.Я. Саенко, Л.Б. Медовар // Автомат. сварка. – 2004. – № 1. – С. 30–39.*
5. *Концептуальная оценка технических и экономических преимуществ производства крупногабаритных поковок из полого слитка / Б.И. Бережко, В.Н. Орлова, О.Н. Романов, А.А. Хохлов // Вопросы материаловедения. – 2000. – № 1. – С. 17–22.*
6. *Колчишон Э.Ю., Уточкин Ю.И. Производство крупных изделий ответственного назначения для энергомашиностроения // Электрометаллургия. – 2004. – № 5. – С. 43–46.*
7. *Митчелл А. Об изготовлении крупных поковок из сплавов, чувствительных к сегрегации // Современ. электрометаллургия. – 2005. – № 2. – С.3–8.*
8. *Исследование качества крупногабаритной обечайки из 360-тонного слитка стали 15X2НМФА для атомного реактора / В.А.Дурынин, Т.И. Титова, Г.П. Матвеев, С.Ю. Баландин // Электрометаллургия. – 2003. – № 8. – С. 45–48.*



9. *Новый* технологический процесс получения сверхкрупных стальных слитков способом ЭШН ЖМ / Б.Е. Патон, Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 1. — С.3–7.
10. Пат. 94333 Україна МПК В22D 19/16; С22В 9/18; В23К 25/00; С23С 6/00. Спосіб виготовлення великотоннажного металевого зливка / Л.Б. Медовар, Г.П. Стівченко, В.Я. Саенко та ін. — Опубл. 26.04.2011; Бюл. № 8.
11. *Полишко Г.О.* Особливості укрупнення зливоків послідовним кільцевим електрошлаковим наплавленням: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 2011. — 19 с.

Manufacture of thick-walled bodies of reactors for nuclear power engineering and oil-refining industry is based on the methods of forging, expansion, stamping and characterized by a long working cycle, significant labor consumption, large consumption of body alloyed metal and welding consumables, a unique forge-pressing, rolling, stamping and welding equipment is required for its realization. To manufacture bodies, both forge-welded and also stamp-welded ones, the ingots of 100...200 t mass and more are required. The new opportunities for producing hollow high-quality billets for reactor bodies are open due to technological process, developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, for producing large ingots by the method of a circumferential electroslag surfacing with liquid metal (ESS LM) of one or more layers on central ingot, which can be both of solid section and hollow. In formation of the deposited layer of the large hollow ingot, the technological condition of ESS LM is selected so that to provide the minimum and uniform melting of the central hollow billet (pipe). Results of modeling of process of manufacture of large hollow ingots of high-alloy steel AISI of 316 type using the method of circumferential ESS LM are presented. Mathematical modeling showed that it is possible to produce not only solid, but also hollow ingots by the circumferential surfacing of metal layers. The number of layers being deposited depends on sizes and mass of the ingots. Metallographic examinations on model ingots confirmed the high structural and chemical homogeneity of the metal fusion zone. Here, the ESS LM allows producing hollow ingots both of similar chemical composition and also heterogeneous ones, Ref. 11, Figs. 5.

Key words: *ESS LM; power machine building; petrochemical machine building; reactor body; mathematical modeling; hollow ingot; high-alloy steel; model ingot; fusion zone*

Поступила 24.12.2012

УКРАИНСКИЕ КРИСТАЛЛЫ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ В ПЕРЕДОВЫХ ВОЕННЫХ РАЗРАБОТКАХ ВЕДУЩИХ ОБОРОННЫХ КОМПАНИЙ

Уже давно не секрет, что ученые Государственного научного учреждения «Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» (Харьков) разработали технологию производства прозрачной тонкой брони, способной выдержать попадание бронебойной пули из снайперской винтовки.

Технология «прозрачной брони» заключается в использовании принципа «трехслойный бутерброд» из стекла, пластмассы и сапфира. Задача сапфира — превратить конусную пулю в цилиндрическую. А задача следующих слоев — задержать ее в пределах своей толщины.

Сапфиры, которые используют в Институте монокристаллов для прозрачной брони, — искусственные, однако по твердости уступают только алмазу. При ударе о слой сапфира пуля сплющивается, а значит, удар уже ослаблен, и его сможет выдержать даже не толстое стекло.

Производство «прозрачной брони» из сапфира было освоено институтом в рамках гранта НАТО. Испытания, которые провели военные НАТО, показали, что броня выдерживает попадание бронебойной пули.

Помимо этого, украинские кристаллы используются в оптических приборах, лазерных установках и микроэлектронике. В рамках выполнения программы «Разработка и освоение микроэлектронных технологий, организация серийного выпуска приборов и систем на их основе» в 2012 году разработаны технологии выращивания объемного сапфира весом до 60 кг методом Киропулоса, выращивания сапфировых пластин методом Степанова шириной 120 мм и технология получения высококачественных подложек для структур «кремний на сапфире», светодиодов и других комплектующих приборов микроэлектроники.

Определены и отработаны тепловые условия выращивания методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) кристаллов сапфира высокого оптического качества и структурного совершенства с рекордной для ГНК толщиной пластин — 80 мм. При общем размере кристалла 350x170x80 мм³ эта разработка более, чем в 2 раза, повышает экономическую эффективность традиционного метода ГНК, обеспечивает по сравнению с методом Киропулоса его конкурентоспособность и дает возможность выхода Украины на мировой рынок 6-10 дюймовых подложек из сапфира для современной микро- и оптоэлектроники.

<http://vpk.name>



УДК 669.187.56.002.2

ИЗГОТОВЛЕНИЕ РАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОЙ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ПЛАВКИ ТИТАНА

И.В. Протокивиллов, Д.А. Петров, В.Б. Порохонько, Л.М. Бабич

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

Разработаны оснастка и режимы прессования расходоуемых электродов, используемых для получения титановых слитков способом магнитоуправляемой электрошлаковой плавки. Прессование исходных шихтовых компонентов в виде губчатого титана и легирующих добавок осуществляется на гидравлическом прессе в конусную проходную матрицу с получением цилиндрических электродов требуемой длины. Удельное усилие прессования составляет $2,8...3,6 \text{ т/см}^2$, плотность полученных из губчатого титана электродов — $3,4...3,8 \text{ г/см}^2$. Предложен новый способ приварки инвентарной головки к расходоуемому электроду, не требующий использования дополнительного сварочного оборудования и оснастки. Способ основан на нагреве свариваемых поверхностей электрическим током, питаемым от трансформатора электрошлаковой печи, их оплавлении электрической дугой и последующей осадке. Указанные операции осуществляются в камере электрошлаковой печи в условиях форвакуума. Разработанные технологические процессы обеспечивают получение электродов заданного химического состава с равномерным распределением легирующих добавок, выдерживающих механические, тепловые и электрические нагрузки в процессе магнитоуправляемой электрошлаковой плавки. Снижение трудоемкости изготовления электродов повышает эффективность применения указанного способа для получения слитков титановых сплавов. Библиогр. 15, ил. 4.

Ключевые слова: титан губчатый; прессование; расходоуемый электрод; магнитоуправляемая электрошлаковая плавка; инвентарная головка; контактная сварка; камерная печь ЭШП

Исходными шихтовыми материалами при производстве титановых сплавов являются губчатый титан и легирующие добавки [1, 2]. Современные способы специальной металлургии, использующие независимые источники нагрева (электронные пушки, плазмотроны, высокочастотные магнитные поля, токоподводящие кристаллизаторы и др.) позволяют получать титановые слитки непосредственно из некомпактной шихты [3–6]. Однако значительная разница в значениях плотности, температур плавления, формы и размеров шихтовых компонентов, а также особенности плавления губчатого титана, характеризующегося бурным газовыделением и разбрызгиванием, затрудняют получение титановых сплавов, особенно высоколегированных, непосредственно из некомпактной шихты. В связи с этим большинство технологических процессов производства слитков первого передела предусматривают компактирование кусковой шихты с получением расходоуемых электродов (заготовок, брикетов), которые затем переплавляют в вакуумно-дуговых, электронно-лучевых, электрошлаковых, плазменно-дуговых и других печах [1, 2, 7–10]. При этом дозированное равномерное распределение легирующих компонентов в расходоуемом электроде являет-

ся залогом получения однородных по химическому составу слитков.

В настоящее время для производства расходоуемых электродов используют различные способы, основанные на процессах спекания шихты, холодного и горячего прессования на гидравлических прессах, прессования взрывом, изостатического прессования и др. [1, 2, 10–13]. Наибольшее распространение получил способ прессования электродов на гидравлических прессах в глухондную или проходную пресс-формы (матрицы) [1]. В первом случае получают отдельные цилиндрические блоки относительно небольшой высоты, которые затем сваривают между собой в длинномерную заготовку. Во втором, прессование осуществляется полунепрерывно с получением электродов необходимой длины.

Основными преимуществами прессования электродов в проходную матрицу являются высокая производительность процесса (в 4...5 раз выше, чем при прессовании в глухондную матрицу), возможность получения электродов требуемой длины и исключение необходимости дополнительной трудоемкой операции сварки блоков между собой.

В ИЭС им. Е.О. Патона разработана оснастка и освоена технология прессования электродов из

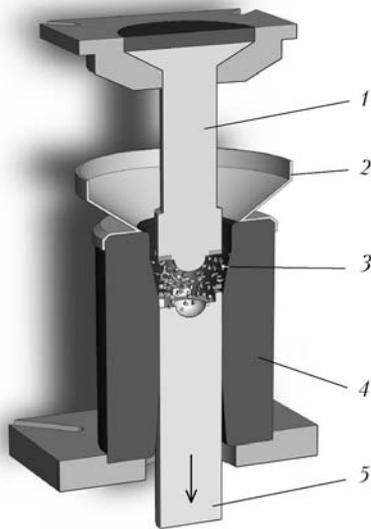


Рис. 1. Схема процесса прессования электродов: 1 – пуансон; 2 – приемная воронка; 3 – шихта; 4 – конусная проходная матрица; 5 – электрод

губчатого титана диаметром 35, 45, 75, 100 мм, используемых при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке (МЭП) титановых сплавов [14].

Прессование осуществляют на гидравлическом прессе в конусную проходную матрицу (рис. 1). Перед началом процесса в нижней части матрицы устанавливают заглушку, позволяющую спрессовать первые порции шихты. Затем заглушку удаляют и дальнейшее прессование осуществляют на проход. Усредненные шихтовые компоненты расчетного состава подают в приемную воронку и далее в цилиндрическую часть матрицы. Пуансон опускают и по мере его продвижения происходит уплотнение, деформация и сцепление шихтовых компонентов. После достижения максимальных усилий прессования происходит перемещение спрессованной массы в матрице вместе с ранее отпрессованными порциями. Далее пуансон поднимают, засыпают очередную порцию шихты и цикл прессования повторяют. Рабочая поверхность пуансона имеет специальную форму, обеспечивающую плотное сцепление отдельных порций шихты между собой. После достижения необходимой длины электрода в матрице устанавливают прокладки, способствующие его отделению от следующих порций спрессованной шихты. При необходимости в состав шихты вво-



Рис.3. Внешний вид сварных соединений инвентарной головки и прессованного электрода, выполненных аргонодуговой (а) и контактной (б) сваркой

дят флюс, обеспечивающий пополнение шлаковой ванны при переплаве электрода.

Разработанный технологический процесс позволяет получать электроды заданного химического состава с равномерным распределением легирующих добавок по их сечению и высоте, выдерживающие механические, тепловые и электрические нагрузки в процессе МЭП (рис. 2). Максимальное удельное усилие прессования достигает 2,8...3,6 т/см². Плотность электродов, полученных из губчатого титана, составляет 3,4...3,8 г/см² (75...85 % теоретической), удельное электросопротивление — 3,8...4,2·10⁻⁴ Ом·см, прочность на разрыв — 3...8 МПа.

С увеличением диаметра электрода требуется существенно увеличивать усилие прессования и, соответственно, мощность используемого прессового оборудования. Поэтому при плавке слитков большого диаметра целесообразно использовать составной электрод, собранный в пучок из электродов меньшего диаметра.

Следующим этапом подготовки электрода к плавке является приварка инвентарной головки, при помощи которой осуществляется его крепление к механизму вертикального перемещения. Инвентарные головки изготавливают из технического титана или сплава, аналогичного переплавляемому электроду. Для их крепления к электроду можно



Рис. 2. Внешний вид прессованных электродов диаметром 75 мм (а) и макротемплет поперечного сечения электрода (б)

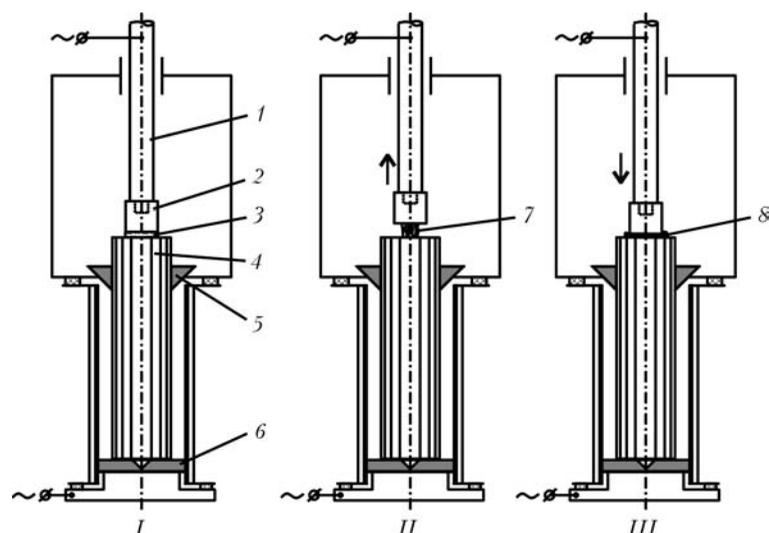


Рис. 4. Схема приварки инвентарной головки к расходуемому электроду (*I* — нагрев соединяемых поверхностей проходящим током; *II* — оплавление поверхностей электрической дугой; *III* — осадка): 1 — шток вертикального перемещения электрода; 2 — инвентарная головка; 3 — токопроводящая прослойка; 4 — расходимый электрод; 5, 6 — соответственно центрирующие клинья и втулка; 7 — электрическая дуга; 8 — сварное соединение

использовать аргонодуговую сварку, обеспечивающую необходимые прочность и электропроводность сварного соединения (рис. 3, *a*). Однако данный процесс требует применения дополнительного сварочного оборудования и специальной оснастки для получения строгой соосности электрода и головки.

При вакуумно-дуговом переплаве титана используют эффективный способ приварки инвентарной головки, основанный на нагреве и оплавлении свариваемых поверхностей электрической дугой с последующей осадкой [1]. Процесс осуществляют в камере вакуумно-дуговой печи, что не требует использования дополнительного оборудования.

Реализация данного способа применительно к процессу МЭП связана с определенными трудностями, обусловленными характеристиками электрошлаковых источников питания. В отличие от выпрямителей вакуумно-дуговых печей, рассчитанных на работу в дуговом режиме, трансформаторы для электрошлаковых печей имеют жесткую вольт-амперную характеристику, не позволяющую получить стабильную электрическую дугу. Соответственно, не удастся достичь равномерного нагрева и оплавления свариваемых поверхностей, а также удовлетворительного сварного соединения электрода с головкой.

В связи с этим с целью повышения эффективности процесса МЭП титановых сплавов разработан способ контактной приварки инвентарной головки с использованием стандартного электрошлакового оборудования непосредственно в камере электрошлаковой печи, суть которого заключается в следующем. Расходуемый электрод устанавливают в печи, центрируют и фиксируют в кристаллизаторе при помощи специальных клиньев и втулки (рис. 4). Последняя обеспечивает плотный электрический контакт между электродом и поддоном. Затем на свариваемую поверхность электрода наносят токопроводящий слой, представляющий собой

усредненную в миксере смесь фтористого кальция и 45...55 мас. % порошка титана. Инвентарную головку устанавливают на штоке и опускают до плотного контакта с расходимым электродом (рис. 4, *I*). Затем печь герметизируют и откачивают воздух. По достижении давления в печи 4,0...6,7 Па ($3...5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), на электрод подают напряжение 5...7 В, обеспечивающее электрический ток в цепи 5000...7000 А (в случае прессованных электродов диаметром 75 мм и длиной 700 мм). Прослойка из смеси фторида кальция и титанового порошка обеспечивает высокое контактное сопротивление и быстрый равномерный нагрев свариваемых поверхностей до значений температуры 700...900 °С. После незначительной выдержки (10...20 с) электрод поднимают на 5...10 мм, одновременно повышая напряжение до 18...24 В, что приводит к образованию непродолжительного электрического разряда, оплавления свариваемых поверхностей (рис. 4, *II*). Затем отключают напряжение и опускают шток, осуществляя осадку и сварку деталей (рис. 4, *III*). Указанные процессы выполняют в вакууме, что исключает насыщение металла сварного соединения и нагретых до высоких температур участков электрода атмосферными газами. После приварки инвентарной головки при необходимости осуществляют процесс дегазации губчатого электрода [15].

Разработанный способ приварки инвентарной головки к расходимому электроду обеспечивает их соосность и позволяет получать сварное соединение, удовлетворяющее по механическим свойствам и электропроводности требованиям МЭП (рис. 3, *b*). Важное преимущество данного процесса заключается в отсутствии необходимости использования дополнительного оборудования и оснастки, в результате чего снижается трудоемкость и затраты на изготовление расходимых электродов.



Выводы

1. В ИЭС им. Е.О. Патона освоен технологический процесс изготовления расходоуемых электродов для МЭП титановых сплавов: разработана и изготовлена оснастка для прессования электродов диаметром 35, 45, 75, 100 мм в конусную проходную матрицу; разработаны техника и режимы прессования электродов из губчатого титана и легирующих добавок; разработан способ контактной приварки инвентарной головки. Указанные процессы позволяют получать прессованные электроды заданного химического состава с равномерным распределением легирующих добавок, выдерживающие механические, тепловые и электрические нагрузки в процессе МЭП.

2. Снижение трудоемкости изготовления электродов повышает эффективность применения способа МЭП для получения слитков титановых сплавов.

1. *Плавка и литье титановых сплавов* / А.Л. Андреев, Н.Ф. Аношкин, К.М. Борзцовская и др. — М.: Металлургия, 1978. — 384 с.
2. *Металлургия титана* / В.А. Гармата, Б.С. Гуляницкий, В.Ю. Крамник и др. — М.: Металлургия, 1968. — 643 с.
3. *Электронно-лучевая плавка недробленых блоков губчатого титана* / Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин, Г.В. Жук и др. // Современ. электрометаллургия. — 2006. — № 4. — С. 6–9.
4. *Реконструкция плазменно-дуговой печи УП-100 для выплавки титановых слитков из некомпактной титановой шихты* / Ю.В. Латаш, В.С. Константинов, В.В. Тэлин и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1990. — № 1. — С. 66–72.
5. *Индукционная плавка металлов — возможности и перспективы применения в специальной электрометаллургии* / И.В. Шейко, Ю.В. Латаш, В.С. Константинов, В.В. Степаненко // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — №3–4. — С.65–69.
6. *ESR for titanium: yesterday, today, tomorrow* / В.Е. Paton, В.И. Medovar, М.С. Ben. et al. // Proc. of 9-th World conf. on Titanium. (St. Petersburg, Russia, June 7–11, 1999). — St. Petersburg, 1999. — P. 175–181.
7. *Исследование состава газовой фазы при плазменно-дуговой плавке титана из прессованной заготовки* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, В.В. Тэлин и др. // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 4. — С. 24–28.
8. *Дереча А.Я., Собко-Нестерук О.Е., Сухин С.А.* Производство титановых слитков и слябов способом ЭЛП на установках, разработанных в МК «Антарес» // Там же. — 2010. — № 1. — С. 15–19.
9. *Рябцев А.Д., Троянский А.А.* Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–32.
10. *Переплав губчатых титановых расходоуемых электродов способами ЭШП и ДШП* / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — № 3–4. — С.7–11.
11. *Анализ технологических схем изготовления прессованной заготовки из некомпактной шихты для получения слитка титана первого перепада* / Ю.В. Латаш, В.Н. Замков, В.С. Константинов и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. — № 2. — С. 35–39.
12. *Получение расходоуемых электродов компактированием титановой губки под током* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, В.С. Константинов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 3. — С. 64–67.
13. *Изченко З.А., Лунев В.В.* Изготовление и использование прессованных титановых брикетов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. — 2010. — № 1. — С. 90–92.
14. *Компан Я.Ю., Протокопилов И.В.* Некоторые технологические аспекты магнитоуправляемой электрошлаковой плавки (МЭП) титановых сплавов // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» (8–9 окт. 2002 г., Киев). — Киев, 2002. — С. 256–262.
15. *Протокопилов И.В.* Дегазация электрода, спрессованного из губчатого титана в процессе вакуумирования камерной печи ЭШП // Современ. электрометаллургия. — 2012. — № 1. — С. 12–15.

Developed are the equipment and conditions of pressing the consumable electrodes, used for producing titanium alloys by the method of magnetically-controlled electroslag melting. The pressing of initial charge components in the form of a spongy titanium and alloying additions is realized in a hydraulic press into a conical through-type matrix, producing cylindrical electrodes of a required length. The specific pressure force is 2.8–3.6 t/cm², density of electrodes, produced of titanium spongy, is 3.4–3.8 g/cm³. The new method was offered for welding-on of an inventory head to the consumable electrode, not requiring application of additional welding equipment and fixture. The method is based on heating of surfaces being welded by electric current, supplied from electroslag furnace transformer, their fusion by electric arc and next upsetting. The mentioned operations are realized in the electroslag furnace chamber under forevacuum conditions. The developed technological processes provide producing electrodes of a preset chemical composition with uniform distribution of alloying additions, withstanding mechanical, thermal and electrical loads during the process of magnetically-controlled electroslag melting. Reduction of labor consumption in manufacture of electrodes increases the efficiency of application of the mentioned method for producing ingots of titanium alloys. Ref. 15, Figs. 4.

Key words: spongy titanium; pressing; consumable electrodes; magnetically-controlled electroslag melting; inventory head; welding; chamber-type ESR furnace

Поступила 24.04.2013



УДК 669.117.56

ЭШП И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ КРУПНОГО КУЗНЕЧНОГО СЛИТКА

Л.Б. Медовар¹, А.П. Стовпченко¹, А.Н. Головачев², Б.Б. Федоровский³

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

²Национальная металлургическая академия Украины.
49600, г. Днепропетровск, пр. Гагарина. E-mail: golar@yandex.ru

³Элмет-Рол. 03150, г. Киев, а.я. 259. E-mail: elmetR@ukr.net

Обсуждены современные представления о некоторых феноменах затвердевания слитка и способах улучшения его качества. Проведено сопоставление устоявшихся теоретических представлений о затвердевании слитка и указаны имеющиеся ограничения описания всех видов сегрегации, проявляющихся при затвердевании слитков. Проанализированы различные технологические приемы воздействия на затвердевающий слиток путем изменения геометрии слитка и без него. Показано влияние изменения отношения высоты слитка к его диаметру на проявление тех или иных видов неоднородности. Рассмотрены возможности изменения перегрева затвердевающего металла над ликвидусом. Выполнено сравнение преимуществ новейших электрошлаковых технологий управления затвердеванием слитка в результате изменения его геометрии при укрупнении и без изменения геометрии в процессе электрошлакового переплава (ЭШП) по двухконтурной схеме. Рассмотрены перспективы применения ЭШП при производстве крупных кузнечных слитков особо высокого качества. Библиогр. 16, ил. 5.

Ключевые слова: крупный кузнечный слиток; кристаллизация; затвердевание; ликвация; структура; ЭШП; ЭШП ЖМ; слиток-матрешка

Получить абсолютно однородный слиток из стали или сплава невозможно. Природа процесса кристаллизации многофазных сплавов такова, что с увеличением массы кристаллизующегося слитка развитие ликвационных дефектов усиливается, а эффективность улучшения структуры при помощи деформационных и диффузионных типов обработки уменьшается.

С каждым новым витком развития тяжелого и энергетического машиностроения проблема получения качественного слитка обостряется, поскольку потребители нуждаются во все более тяжелых поковках из легированных сталей и сплавов. Сейчас мы как раз находимся на очередном этапе увеличения массы слитка и повышения требований к его качеству: уже освоено производство слитков массой 670 т, а следующим шагом станет освоение 700-тонного слитка [1]. Однако только несколько больше 20...25 % исходного слитка используется в конечной продукции. Поэтому актуальность разработки эффективных технических и технологических решений для улучшения качества кузнечного слитка и повышения выхода годного усиливается, что требует углубленного понимания механизма процессов, происходящих при кристаллизации, в частности возникновения структурной и химической неоднородности.

Теоретический анализ причин возникновения ликвационной неоднородности. Любая кристаллизация — неравновесный процесс, поскольку непрерывным условием его протекания является непрерывный отвод тепла системы в окружающую среду. Большинство исследователей придерживаются мнения о несоблюдении условий равновесия при кристаллизации, а рост твердой фазы, особенно кристалла, из расплава начинается только при переохлаждении жидкости [2–7]. Преохлаждение связывают чаще всего с энергетическими трудностями образования зародышей. В то же время при рассмотрении процесса кристаллизации металлов и сплавов обычно используют представления о локальном равновесии на фронте кристаллизации.

Затвердевание сплавов (систем состоящих из двух или более компонентов) сопровождается дополнительными эффектами, усложняющими установление равновесия. Так, помимо тепловых потоков в системе, возникают сопряженные с ними потоки вещества, обусловленные диффузионными процессами перераспределения компонентов. Условие минимума свободной энергии сплава и связанное с ним условие равенства химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах (для получения сплава, близкого к равновесному) определяют непрерывное изменение составов сосуществующих фаз сплава при понижении температуры.

© Л.Б. МЕДОВАР, А.П. СТОВПЧЕНКО, А.Н. ГОЛОВАЧЕВ, Б.Б. ФЕДОРОВСКИЙ, 2013

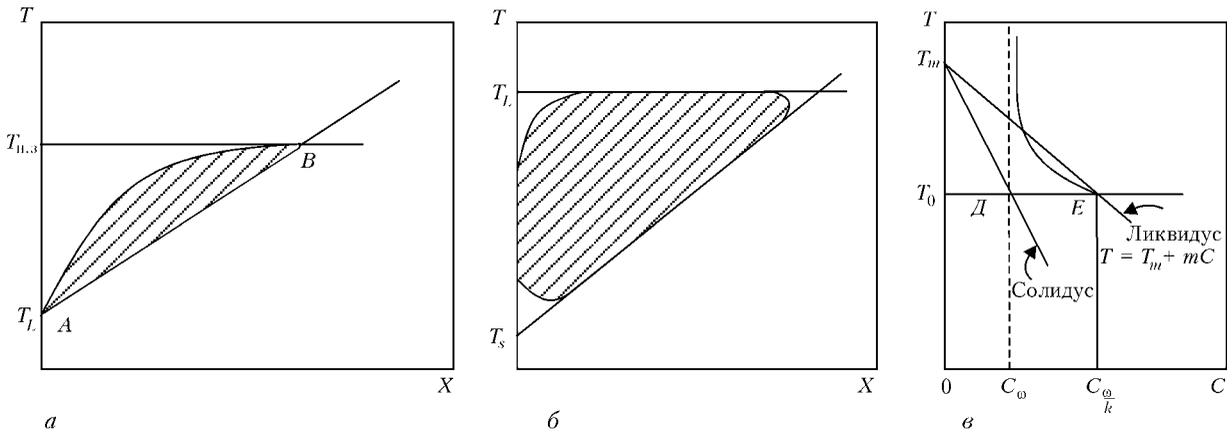


Рис. 1. Схема возникновения концентрационного переохлаждения, приведенная в следующих работах: *a* – [2–4]; *б* – [8]; *в* – [7]; C_∞ – концентрация примеси в твердом состоянии и на бесконечном отдалении от фронта кристаллизации (аналог $C_{исх}$); $T_{н.з.}$ – температура начала затвердевания; T_m – точка плавления

При каждой температуре интервала затвердевания сплава кристаллизующаяся твердая и контактирующая с ней жидкая фаза имеют различный состав, что иллюстрируют диаграммы состояния металлических систем. Кроме того, кинетические условия протекания процесса кристаллизации могут вызывать неравновесные изменения температурного интервала затвердевания, отражаемые обычно линиями неравновесного ликвидуса и солидуса (температура начала и конца кристаллизации) сплава.

Предположение о том, что фактические и равновесные температуры на границе раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации могут отличаться, впервые сделано в работах [2, 3]. Существуют два возможных варианта распределения второго компонента между твердой и жидкой фазой: растворимость в жидкой выше, чем в твердой ($k = C_{ТВ}/C_0 < 1$) или растворимость второго компонента в твердом сплаве выше, чем в жидкости ($k = C_{ТВ}/C_0 > 1$). Однако в обоих случаях фактические и равновесные температуры кристаллизации отличаются, а температура ликвидус жидкой остаточной фазы понижается независимо от характера изменения концентрации второго компонента перед фронтом кристаллизации

Эту особенность процесса кристаллизации сплавов в разных литературных источниках обозначают термином переохлаждение, дополненным определениями диффузионное [2], конституционное/конституциональное [3–5, 7], концентрационное [8]. Обычно в качестве иллюстрации этого понятия приводят схемы как на рис. 1. Заштрихованная область характеризует переохлаждение, связанное с перераспределением примеси [2–4].

В то же время возникает ряд вопросов, ответы на которые данная диаграмма не дает. Как следует из нее, переохлаждение на межфазной границе равно нулю, что соответствует условиям равновесия и, следовательно, отсутствию процесса кристаллизации.

Трудно объяснить физический смысл температурной линии *AB* (гипотетического начала кристаллизации), так как она не характеризует ни мгновенное распределение температур по сечению, ни изменение температуры в точке расплава во време-

ни. Не вполне корректен ход кривой фактической температуры в расплаве, поскольку в обычных условиях такой крутой градиент обеспечить довольно сложно. Все указанные недостатки схем связаны с упрощениями описания процесса, принятыми авторами для наглядности.

На наш взгляд, это приводит к неверным выводам о возникновении концентрационного переохлаждения. Общепринятое определение понятия переохлаждение может быть сформулировано как положительная разность равновесной температуры начала кристаллизации и достигнутой при данной скорости охлаждения (до появления твердой фазы) фактической температуры начала кристаллизации, а также связанное с этим метастабильное состояние жидкости [4, 5, 9].

Подробное рассмотрение позиций авторов в работах [2–6] показывает, что явление, называемое концентрационным переохлаждением, проявляется в снижении фактической температуры начала затвердевания жидкости перед фронтом кристаллизации, по сравнению с равновесной температурой ликвидус диаграммы состояния сплава из-за диффузионного фазового перераспределения компонентов. Так, в работе [10] указывается, что если следить за какой-то определенной точкой жидкости во времени, то соответствующая ей фигуративная точка при приближении фронта кристаллизации будет пересекать линию ликвидус, т.е. фактически концентрационное переохлаждение возникает вследствие обычного термического охлаждения элемента объема. Жидкость переохлаждается из-за приближения холодного фронта кристаллизации [10].

Более правильно отражающим суть явления следует признать термин, предложенный в работе [8]. Поскольку происходит уменьшение разности действительной температуры начала кристаллизации (из-за сегрегации компонентов) и складывающейся перед фронтом кристаллизации фактической (обусловливаемой условиями теплоотвода) отмечается концентрационная депрессия (снижение) переохлаждения.

Как показано на рис. 1, *б*, скрытая теплота кристаллизации требует дополнительного отбора тепла



от границы и может уменьшать степень переохлаждения расплава в приграничной зоне.

В одной из последних работ по теории затвердевания [7] описывается концентрационное переохлаждение (рис. 1, в). При фиксированной температуре поверхности T_0 на поверхности раздела концентрация равна C_s , причем для твердой фазы она составляет C_∞ , а для жидкой — C_L , определяемой как C_∞/k , где k — коэффициент сегрегации. Поскольку ширина межфазной поверхности стремится к нулю, то точки D и E совпадают физически и поэтому отмечается скачок концентрации через поверхность взаимодействия из-за оттеснения примеси, что ведет к понижению характеристической температуры кристаллизации жидкости нового состава ниже температуры ликвидус (рис. 1, в) [7].

В работе [7] показано, что это снижение температуры кристаллизации является конституциональным переохлаждением, которое вместе с капиллярным и кинетическим на поверхности раздела может быть описано уравнением Гиббса–Томпсона.

С учетом кривизны линий ликвидус и солидус линейная форма представления изменения концентрации может быть заменена функцией изменения концентрации (линией ликвидус) более общего вида. Переохлаждение за счет поверхностной энергии в этом уравнении имеет тот же вид, что и для чистых металлов.

Следует отметить, что эффекты межфазного перераспределения компонентов проявляются, с одной стороны, именно благодаря неравновесному характеру кристаллизации, а с другой, их уменьшение и исключение возможно путем создания сверхравновесных условий, когда фиксируется исходный состав (а иногда и структура) жидкого расплава — бездиффузионное затвердевание. Исключим предельные скорости кристаллизации $v_{кр} \rightarrow 0$ (равновесие) и $v_{кр} \rightarrow \infty$ (образование аморфных и наноструктур). Наиболее распространенным в метал-

лургической практике является вариант, когда скорость кристаллизации конечна, но существенно выше скорости диффузии как в твердой (зона I), так и жидкой фазах. В этом случае вблизи границы раздела фаз (зона II) будет скапливаться примесь, что и происходит на практике.

Удаленные от фронта кристаллизации объемы жидкости (зона III) имеют исходный состав и более высокую температуру начала кристаллизации. Следовательно, в этих слоях при достаточном теплоотводе могут создаваться условия для гомогенного образования и роста отдельных кристаллов (рис. 2). В то же время диффузия в жидкой фазе происходит значительно быстрее, чем в твердой, и в реальных слитках ликваты, вытесненные быстро продвигающимся дендритным фронтом, должны ассимилироваться объемом жидкого остатка. Следовательно, температура начала кристаллизации центрального объема слитка понизится и потребуются больший отбор тепла.

Установлено, что подобное накопление примеси вблизи межфазной границы с образованием расплава, имеющего пониженную температуру начала кристаллизации, меняет ее характер. Так, может происходить временная остановка или задержка продвижения плоского фронта кристаллизации, связанная с необходимостью создания дополнительного термического переохлаждения расплава этого состава, или изменение формы фронта кристаллизации на ячеистый и дендритный.

В рассматриваемом варианте это означает, что в пределах диффузионного слоя, где переохлаждение минимально (ввиду снижения переохлаждения из-за сегрегации примесей) вероятность зарождения кристаллов мала, в то время как рост уже существующих кристаллов (особенно вершин дендритов) может продолжаться.

Путем изменения условий тепло- и массообмена, а также гидродинамики движения расплава за счет применения внешних воздействий в значительной мере можно управлять формированием структуры реального стального слитка. Следует учитывать, что плоский фронт кристаллизации в реальных условиях реализуется редко. Кроме того, на поверхности формы всегда присутствуют шероховатости, которые становятся центрами кристаллизации, а затем преимущественного роста кристалла. Вершина образовавшегося кристалла имеет наиболее благоприятные условия роста, поскольку оттесняет примеси в объем окружающей жидкости. Длительное существование жидкости в междендритных пространствах (существование твердо-жидкой зоны) является еще одним подтверждением снижения переохлаждения расплава при накоплении примеси.

Накопление примеси вблизи межфазной границы с образованием расплава с пониженной температурой начала кристаллизации, тормозящее ее, может быть преодолено либо вследствие дополнительного термического переохлаждения расплава, либо путем перемешивания с расплавом, содержащим

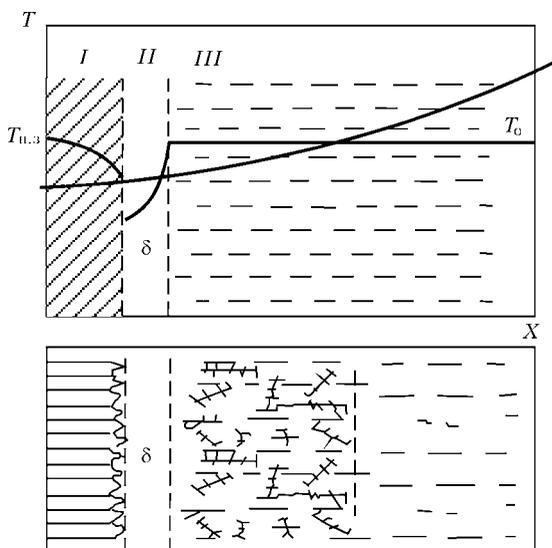


Рис. 2. Мгновенное распределение равновесных температур начала затвердевания в кристаллизующемся объеме сплава (непрерывная линия — реальное распределение температуры расплава по радиусу)



примеси. Последнее реализуется, например, в технологии электрошлакового переплава, преимущества которой при обеспечении качества крупного слитка обсуждаются далее.

Возможности управления затвердеванием при формировании крупного слитка. Основные усилия технологов всегда были направлены на уменьшение перегрева при разливке стали, а также объема жидкометаллической ванны и двухфазной зоны в затвердевающем слитке. Десятилетиями во всем мире пытались усовершенствовать технологию отливки крупных кузнечных слитков, используя продувку металла в изложнице инертным газом, перемешивание, захолаживание внутренними холодильниками (как объемными, так и мелкодисперсными, вплоть до порошков) и другие способы внешних воздействий. Однако получаемые результаты были нестабильными, особенно при отливке крупных слитков.

В настоящее время в промышленности работают три основные технологии получения крупных кузнечных слитков — отливка в изложницу, электрошлаковый переплав и электрошлаковая подпитка. Отливка слитков в изложницу практически доведена до совершенства, поэтому серьезных усовершенствований технологии, видимо, не предвидится, как и в ситуации со способами электрошлаковой подпитки слитков, среди которых наилучшие результаты показывает технология BEST фирмы «Böhler».

Так, подпитка кузнечных слитков BEST высокохромистой стали массой 50...70 т на фирме «Böhler» обеспечивает такое качество поковок роторов паровых турбин на рабочие температуры до 650 °С, которое другие производители достигают только при ЭШП [11].

В технологии ЭШП в последнее время появилось несколько усовершенствований, которые, по нашему мнению, позволяют лучше управлять затвердеванием крупных кузнечных слитков. Следует отметить, что возможность управлять затвердеванием при ЭШП и достигать повышения качества слитков возникла благодаря применению токоподводящего кристаллизатора, предложенного в ИЭС им. Е.О. Патона в 1970-е гг. (рис. 3) [12, 13].

Рассмотрим воздействие некоторых факторов в процессе кристаллизации, их влияние на структуру крупного слитка и выход годного, качество крупного слитка, а также возможность управления этими факторами при ЭШП и разливке стали в изложницу.

Влияние геометрии слитка. Размеры слитка, отношение его высоты к диаметру варьируют в определенных пределах, поэтому их влияние на качество слитка известно. Так, при отношении высоты слитка H к его диаметру D в пределах 1,5...2,5 можно ожидать, что затвердевание в горизонтальном и вертикальном направлениях достигнет верха слитка и его оси одновременно. В случае уменьшения отношения диаметра к высоте слитка до менее 1,5 пре-

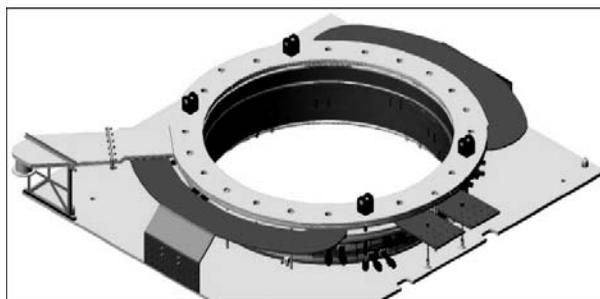


Рис. 3. Модель тоководящего кристаллизатора 3-D диаметром 3200 мм

обладает затвердевание в вертикальном направлении, при этом уменьшаются усадочные дефекты, но усиливается A -сегрегация. При увеличении этого отношения до трех затвердевание в горизонтальном направлении опережает таковое в вертикальном, увеличивается рыхлость, уменьшается химическая неоднородность и A -сегрегация.

У слитков ЭШП отношение H/D может значительно превышать число три, что обеспечивает сокращение доли головной и донной обрезки. Например, при массовом производстве высококачественных слитков ЭШП размерами 1000(4000...6000) мм неизбежная в обычном слитке осевая рыхлость отсутствует за счет постоянного обновления ванны жидкого металла и подпитки затвердевающего слитка.

Идея изменения геометрии слитка для улучшения условий его формирования путем разделения целого слитка на малые объемы не нова. Попытки реализовать ее при отливке слитка в изложницу описаны в работе [14]. Получены отдельные положительные результаты, но в промышленности они не нашли широкого применения, как и идея последовательной отливки слитка-матрешки (малый слиток вставляется в большую изложницу и затем отливается больший слиток и т.д.). Такого рода попытки предпринимали и в специальной электрометаллургии.

В процессе МНКВ [15] эту идею осуществляли по-другому. Отливали большой кузнечный слиток, трепанировали его и центральную часть (пораженную сегрегацией) удаляли, оставшийся полый слиток использовали как кристаллизатор, в нем проводили ЭШП, заправляя центральный объем слитка металлом переплавляемого расходоуемого электрода. В силу ряда причин, включая растягивающие напряжения оболочки составного слитка-матрешки, процесс МНКВ также не прижился в промышленности. Исследования в этом направлении продолжаются и основываются на применении способа электрошлаковой наплавки жидким металлом для укрупнения слитка [16]. Схематически этот способ получения крупного кузнечного слитка представлен на рис. 4.

Наплавку на центральный слиток можно производить без снятия с печи или (для получения дополнительного улучшения свойств) с переворотом вверх дном (паркетное расположение дендритов ос-

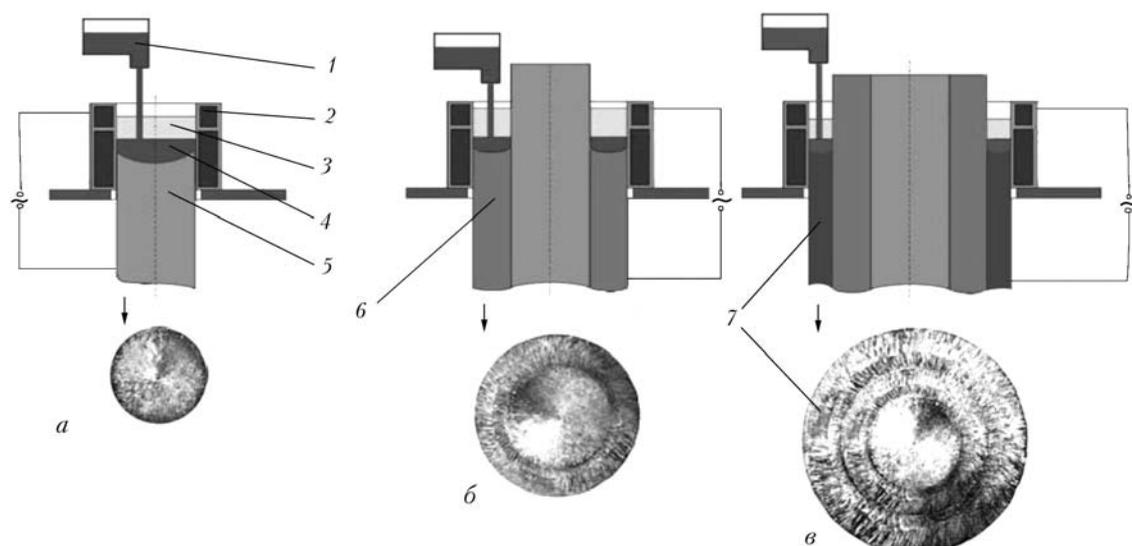


Рис. 4. Многостадийный ЭШП ЖМ (электрошлаковый процесс с жидким металлом) для укрупнения слитка: *a* — первый слиток, выплавленный способом ЭШП ЖМ (может быть получен и традиционным ЭШП); *б* — слиток с кольцевым наружным слоем, полученным способом ЭШП ЖМ; *в* — слиток с двумя кольцевыми наружными слоями, полученными аналогично; 1 — миксер-дозатор; 2 — токоподводящий кристаллизатор; 3 — шлаковая ванна; 4 — металлическая ванна; 5 — слиток; 6 — слиток второй стадии; 7 — слиток третьей стадии

новного и наплавленного слоя). Результаты математического моделирования этого процесса приведены в работе [16]. Рассмотренный при моделировании вариант укрупнения слитка показал, что параметры состояния металла в двухфазной зоне для укрупняемого слитка намного лучше, чем в сплошном слитке того же диаметра — размеры карбидов и расстояния между осями дендритов второго порядка в каждом слое (даже в центральной части) существенно ниже.

Многолетняя промышленная эксплуатация электрошлаковой наплавки при производстве валков прокатных станков на НКМЗ (Украина) подтверждает высокое качество зоны сплавления при электрошлаковой наплавке даже в случае использования разнородных сталей центрального слитка и наплавленного слоя.

Поскольку из-за двухстадийности укрупнение слитков способом наплавки априори дороже, чем при обычном ЭШП, то и применять его целесообразно для более дорогих сплавов. Полагаем, что укрупнение найдет свое применение прежде всего в производстве крупных кузнечных слитков из суперсплавов, поскольку сегодня максимальный диаметр таких слитков ограничен 1000 мм из-за образования пятнистой ликвации. Получение качественного слитка из суперсплавов большего диаметра особенно важно в связи с планами перехода на рабочие температуры пара 700...750 °С в тепловой энергетике.

Уменьшение объема ванны жидкого металла (без изменения геометрии слитка). Следует отметить, что при формировании крупного слитка длительность разливки значительно меньше продолжительности затвердевания, поэтому ванна жидкого металла не намного меньше объема формы. Затвердевание происходит в течение длительного времени,

а перемешивание ограничивается естественной конвекцией, из-за чего образование ликвационных и усадочных дефектов неизбежно.

Ускорить кристаллизацию слитка можно, создав условия для образования равноосных кристаллов. Для этого нужно повысить температуру ликвидус центрального объема слитка, уменьшив содержание ликвирующих примесей и углерода. Такой подход реализован в технологиях отливки крупных слитков, предусматривающих снижение содержания углерода в каждом последующем разливаемом ковше. Однако и в этом случае образующаяся ванна жидкого металла несмотря на более благоприятный с точки зрения ускорения кристаллизации состав имеет весьма большой размер и ее затвердевание сопровождается всеми описанными проблемами.

Применение перемешивания двухфазной зоны, с одной стороны, ускоряет затвердевание, с другой, приводит к усилению зональной неоднородности, в частности шнуровой и пятнистой ликвации. В этих условиях увеличение диаметра и массы слитка автоматически означает ухудшение его металлургического качества.

Совершенно иначе происходит процесс формирования слитка при ЭШП (в любом варианте его реализации). Глубина жидкометаллической ванны при традиционном ЭШП обычно не превышает радиуса слитка, а при новых разновидностях процесса с применением токоподводящего кристаллизатора (ЭШП ДС и ЭШП ЖМ) может быть уменьшена еще существеннее.

Первый способ, который мы хотели бы обсудить в настоящей статье, — это ЭШП ДС (электрошлаковый переplав по двухконтурной схеме) [12]. В ЭШП ДС особенно привлекательно применение двух независимых цепей подачи тока к шлаковой ванне, что позволяет варьировать соотношение мощности на электроде и кристаллизаторе. Послед-

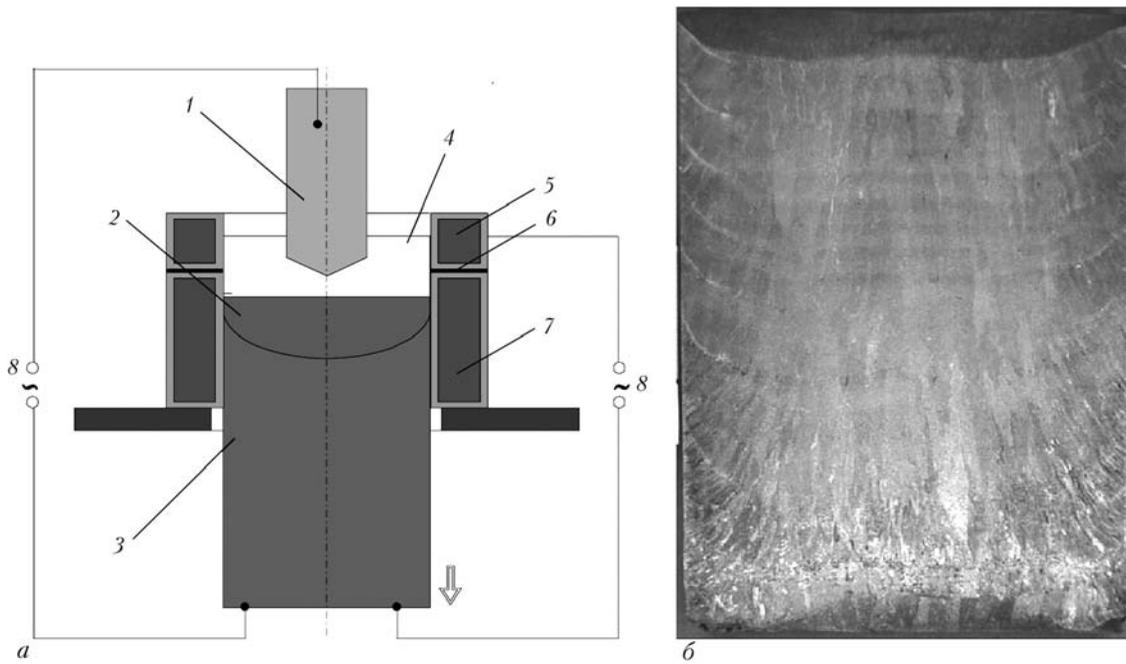


Рис. 5. ЭШП ДС: *а* — схема (два независимых источника тока): 1 — расходный электрод; 2 — ванна жидкого металла; 3 — слиток; 4 — шлаковая ванна; 5-7 — токоподводящий кристаллизатор; *б* — макроструктура слитка ЭШП ДС диаметром 350 мм

нее, в свою очередь, дает возможность в широких пределах изменять производительность переплава (вплоть до остановки формирования слитка без замораживания его верхней части). Это означает, что при ЭШП ДС (как и при холодноподовых электронно-лучевом и плазменнотуговом переплавах) мощность переплава и его производительность практически независимы, поэтому можно сформировать качественный слиток с весьма небольшой жидкометаллической ванной (рис. 5).

Кроме того, при использовании ЭШП ДС картина конвективных потоков в жидкометаллической ванне существенно изменяется, что требует углубленных исследований. Предстоит выяснить, каковы реальные возможности уменьшения скорости плавления расходных электродов и пределы уменьшения глубины жидкометаллической ванны, допустимые с технической точки зрения и рациональные с позиции эффективности.

Процесс ЭШП ДС позволяет существенно снизить глубину металлической ванны, что обеспечивает формирование слитка с малым развитием ликвационных процессов. Схема ЭШП ДС обеспечивает превосходное управление процессом и стабильную работу печи на различных режимах.

Следует также ожидать, что процесс ЭШП ДС будет эффективен для получения крупных слитков сталей и сплавов, где наряду с качеством важны выход годного и экономичность процесса.

Перегрев металла. В электрошлаковых процессах объем металлической ванны при производстве крупного слитка может быть значительно уменьшен. Однако уменьшение производительности процесса приводит к повышению расхода электроэнергии, что снижает эффективность. Поэтому, помимо уменьшения глубины ванны, следует снижать пере-

грев металла, создавая условия для ускорения кристаллизации. Высокий перегрев стали, помимо удлинения времени затвердевания, способствует общему огрублению структуры слитка, усилению зональной ликвации, образованию горячих трещин. Кроме того, при повышении перегрева увеличивается усадка металла в жидком состоянии.

Фактически перегрев — это единственный технологический фактор, который невозможно изменить ни при стандартной разливке стали в изложницу, ни при классическом ЭШП. В первом случае перегрев необходим для обеспечения разливаемости большой массы металла, во втором, — из-за невозможности вести переплав ниже некоторого минимального тепловложения.

Значительное снижение перегрева обеспечивает процесс электрошлакового переплава с жидким металлом (ЭШП ЖМ). В этом случае металл подается из обогреваемого устройства, а путь его до кристаллизатора невелик. Производительность процесса ЭШП ЖМ, в отличие от традиционного ЭШП, определяется не скоростью плавления электрода, а скоростью затвердевания слитка. Кроме того, в электрошлаковых технологиях с использованием жидкого металла можно применять шлаки с пониженным (на 100...200 °С ниже температуры солидус металла) температурным интервалом плавления.

Применение таких шлаков способствует уменьшению удельного расхода электроэнергии и тепловложения в ходе процесса, что является залогом улучшения структуры формирующегося слитка за счет ускорения затвердевания.

Следовательно, применение жидкого металла в процессе ЭШП позволяет существенно расширить возможности управления затвердеванием и, как следствие, повысить металлургическое качество производимых слитков.



Вопросы о граничных пределах массы слитков, изготавливаемых тем или иным способом, а также об экономической эффективности технологий для обоснования использования этого или того способа требуют дополнительной проработки, тем не менее применение ЭШП становится более эффективным чем выше масса выплавляемого слитка.

Выводы

1. Для ускорения кристаллизации двух- (много-) компонентного расплава перед фронтом кристаллизации необходимо дополнительное снижение температуры для преодоления конституционального переохлаждения, возникающего из-за накопления примесей. Это возможно при создании условий для образования равноосных кристаллов, например повышение температуры ликвидус стали центрального объема слитка, в результате уменьшения содержания примесей и углерода. При ЭШП преодоление накопления примесей в центральном объеме («конституциональное» переохлаждение) происходит автоматически при пополнении жидкометаллической ванны металлом постепенно плавящегося электрода.

2. Новые технологии ЭШП (ЭШП ЖМ, ЭШП ДС) дают возможность управлять глубиной жидкометаллической ванны. Это позволяет снизить степень развития ликвационных процессов при затвердевании и получить крупные слитки высокого качества из чувствительных к сегрегации сталей и сплавов. Вопрос о граничной массе слитков и экономической эффективности технологий для детерминированного выбора того или другого способа требует дополнительного изучения.

Discussed are the modern conceptions about some phenomena of ingot solidification and methods of its quality improvement. The comparison is made of steady theoretical conceptions about ingot solidification and existing limitations of description of all types segregation, proceeding in ingot solidification are indicated. Different technological procedures of effect on solidified ingot by change in ingot geometry and without it were analyzed. The effect of changes in ratio of ingot height to its diameter on appearance of either types of heterogeneity is shown. The feasibility of change in solidifying metal overheating above liquidus is shown. Comparison of advantages of the newest electroslag technologies of control of ingot solidification as a result of change of its geometry at enlargement and without change in geometry in the process of electroslag remelting using two-circuit scheme is made. Prospects of ESR application in production of large forge ingots of a super-high quality are considered. Ref. 16, Figs. 5

Key words: large forge ingot; crystallization; solidification; liquation; structure; ESR; ESR LM

Поступила 14.02.2013.

1. Tanaka Y. Recent trends and developments in the heavy open-die forging industry in Japan // Proc. IFM-2011 (Pittsburgh, USA, 2011). — Pittsburgh, 2011. — P. 29–36.
2. Иванцов Г.П. Диффузионное переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава: Докл. АН СССР. — 1951. — № 2. — С. 179–182.
3. Tiller W.A., Rutter J.W. The effect of growth conditions upon the solidification of a binary alloy // Canadian J. of physics. — 1956. — № 34. — P. 96.
4. Голиков И.Н. Дендритная ликвация в стали. — М.: Металлургия, 1958.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.
6. Flemmings M.C. Solidification Processing. — New York: McGraw-Hill, 1974. — 300 p.
7. Stephen D.H. Theory of solidification. — Port Chester: Cambridge University Press, 2001. — 400 p.
8. Оно А. Затвердевание металлов. — М.: Металлургия, 1980. — 152 с.
9. Переохлаждение // <http://en.wikipedia.org/wiki/Undercooling>.
10. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. — М.: Металлургия, 1987. — 224 с.
11. The European COST536 project for the development of new high temperature rotor materials / T.-U. Kern, B. Scarlin, B. Donth et al. // Proc. of Intern. Forgemasters meeting — IFM-2008 (Sant-Ander, Spain, September 2008). — Sant-Ander, 2008. — P. 316–320.
12. ESR with two power sources and process control // L.B. Medovar, V.L. Petrenko, A.K. Tsykoulenko et al. // Proc. of Intern. Symp. On Liquid Metal Processing and Casting LMPC-2005 (Santa Fe, New Mexico, SA, 18–21 Sept. 2005). — Santa Fe, 2005. — P. 131–135.
13. Verification of the theoretical considerations regarding the design challenges of large sized ESR Plants / H. Holzgruber, A. Scheriau, M. Knabl et al. // Proc. of Intern. Forgemasters meeting IFM-2011 (Pittsburgh, USA, 2011). — Pittsburgh, 2011. — P. 189–194.
14. Патон Б.Е., Медовар Б.И. Многослойная сталь в сварных конструкциях. — Киев: Наук. думка, 1984. — 284 с.
15. Mitchel A. The prospects for large forgings of segregation-sensitive alloys // Advances in electrometallurgy. — № 2. — 2005. — P. 2–6.
16. New method of low segregation ESR forging ingots production (computer simulation of the ESR ingot enlargement) // V. Mahnenko, L. Medovar, V. Saenko, T. Korolyova // Proc. of Intern. forgemasters meeting IFM-2008 (Sant-Ander, Spain, Sept. 2008). — Sant-Ander, 2008. — 300 p.



УДК 669.187.526:51.001.57

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОЧИСТКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В.А. Березос

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

Показано, что электронно-лучевая очистка может быть эффективным способом рафинирования кремния от примесей. Разработана схема очистки кристаллического кремния с использованием электронно-лучевой плавки, сочетающей в себе три этапа рафинирования по механизмам вакуумного и окислительного рафинирования, а также зонную перекристаллизацию. Спроектирована кварцевая промежуточная емкость специальной конструкции, позволяющая существенно улучшать условия проведения очистки расплава кремния. Определены оптимальные параметры электронно-лучевой очистки кристаллического кремния в процессе ЭЛП. Показано, что увеличение длительности выдержки положительно влияет на улучшение электрофизических характеристик кристаллического кремния, однако ее превышение более 40 мин не имеет смысла, поскольку дальнейшее снижение удельного электросопротивления не происходит. В результате проведенных экспериментов по очистке кристаллического кремния удалось увеличить его удельное электросопротивление в шесть раз — от 0,03 до 0,175 Ом·см. Библиогр. 9, табл. 3, ил. 5.

Ключевые слова: кремний; бор; примеси; рафинирование; электронно-лучевая очистка; промежуточная емкость; удельное электросопротивление

Для получения чистого кремния используют хлорсилановую технологию производства, разработанную около 35 лет назад и имеющую много недостатков, в том числе высокую энергоемкость, низкий выход кремния и экологическую опасность [1]. Поэтому создание новых низкочастотных технологий, обеспечивающих значительное снижение его стоимости, является первоочередной задачей среди альтернативных технологий в энергетике.

В настоящее время разработка способом получения кремния солнечного качества для фотоэнергетики осуществляется по таким основным направлениям, как усовершенствование традиционного способа, способов прямого получения кремния, минуя газовую фазу очистки, рафинирование дешевого кристаллического кремния [2]. Однако до настоящего времени не существует эффективной технологии повышения качества кристаллического кремния до уровня «солнечного», а применяемые способы включают дорогие и технически сложные высокотемпературные процессы. Таким образом, коммерчески значимого способа получения кремния «солнечного» качества до сих пор не разработано несмотря на большую потребность в таком материале.

Исключение из цикла производства кристаллического кремния хлорсилановой переработки и водородного восстановления позволит существенно уменьшить его стоимость. Одним из путей решения данной проблемы является изучение возможности очистки кремния способами, базирующимися на использовании электронно-лучевых технологий, которые благодаря высокому вакууму и концентрированному источнику нагрева позволяют существенно улучшить качество кристаллического кремния для последующего применения в солнечной энергетике [3].

Опыт применения способа электронно-лучевой обработки материалов в различных областях техники, широкое развитие вакуумной металлургии, создание высокопроизводительных вакуумных насосов дали возможность приступить к исследованиям по рафинированию металлов с применением электронно-лучевого переплава (ЭЛП) исходных материалов, заготовок, шихты и прочего в вакууме [4–7]. ЭЛП позволяет осуществлять такие физико-химические процессы рафинирования, которые при иных способах плавки не успевают проходить полностью или не могут протекать вообще. Следует отметить экологическую чистоту технологического процесса. Указанные особенности ЭЛП дают перспективу для разработки способа рафинирования кристаллического кремния в вакууме.

В ходе очистки кристаллического кремния способом ЭЛП возможно проведение процессов вакуумного рафинирования и зонной перекристаллизации [8]. При электронно-лучевой очистке кристаллического кремния основным механизмом рафинирования является испарение легколетучих примесей и их соединений с высокой упругостью пара. Очистка расплава кремния при ЭЛП от более летучих примесей уменьшается в ряду следующим образом: $P > Mg > Ca > Mn > Al > Cu > Cr > Fe > Ni > Ti$. Однако такая вредная примесь, как бор, практически не испаряется. Удаление этого элемента усложнено в связи с тем, что давление его пара намного ниже давления пара кремния ($1 \cdot 10^{-2}$ для кремния и 0,1 Па для бора). Поэтому целесообразно применять способ окислительного рафинирования. В этой связи очень привлекательной является возможность совмещать очистку кремния в одном цикле вакуумного и окислительного рафинирования на одном типе оборудования — в электронно-лучевых установках.

Способ окислительного рафинирования при ЭЛП заключается в обработке расплава газовой смесью, содержащей окислительные составляющие (смесь кислорода с инертным газом). Уменьшения концентрации примеси бора на поверхности расплава достигают путем образования оксидов бора с высокой упругостью пара (BO , B_2O , B_2O_3) и их удаления с поверхности расплава при электронно-лучевом нагреве. Однако наличие высокого вакуума в установке электронно-лучевого переплава накладывает определенные ограничения на проведение этапа окислительного рафинирования при ЭЛП кремния. Так, недопустимо падение вакуума в установке ниже значения, при котором становится невозможной работа электронно-лучевых пушек, а наличие окислительных составляющих в составе газовой смеси опасно для функционирования паромасляных вакуумных насосов, поскольку может вызвать взрыв паров масла. Поэтому подачу газовой смеси следует строго контролировать.

При рафинировании кремния способом электронно-лучевой плавки возможна реализация процесса направленной кристаллизации. Поскольку для большинства примесей в кремнии характерны

очень низкие значения эффективного коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами ($Al - 2,8 \cdot 10^{-3}$, $Ti - 2 \cdot 10^{-6}$, $Fe - 6,4 \cdot 10^{-6}$), то при кристаллизации они не переходят из жидкой фазы в твердую, а накапливаются в расплаве и перемещаются на торец заготовки.

В ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ разработана схема процесса электронно-лучевой очистки металлургического кремния (рис. 1).

Суть процесса заключается в следующем. Кусковой кристаллический кремний подается в зону действия электронных лучей. Расплав накапливается в промежуточной емкости, затем заливается в изложницу.

Предполагается, что процесс очистки кремния при ЭЛП будет происходить в четырех зонах:

I — в промежуточной емкости на поверхности расплава. Испарение примесных элементов с высокой упругостью пара: фосфор, мышьяк, магний, кальций, марганец, сурьма, олово, цинк, сера и др.;

II — над поверхностью расплава. Процессы окислительного рафинирования осуществляются путем обработки поверхности расплава окислительной газовой смесью для удаления такой вредной примеси, как бор;

III — в промежуточной емкости. Осаждение на дно промежуточной емкости включений высокой плотности — карбид кремния и карбиды металлов, имеющие высокие значения твердости и тугоплавкости;

IV — в изложнице. Зонная очистка от примесей с разной растворимостью в твердой и жидкой фазах (алюминий, медь, железо, титан и др.).

Результат очистки кристаллического кремния и его качество существенно зависят от чистоты не только исходного материала, но и условий очистки. Причем стерильность условий очистки является чрезвычайно важным фактором на каждом из этапов рафинирования кремния [9]. Подготовка исходного материала; уровень чистоты технологической оснастки; глубина вакуума, в среде которого происходит очистка; чистота остаточных газов, адсорбированных на технологическом оборудовании или в вакуумной камере, во многом определяют качество очистки образцов кремния.

Для реализации процесса электронно-лучевой очистки металлургического кремния разработана технологическая оснастка (рис. 2). В качестве материала промежуточной емкости и изложницы использовано кварцевое стекло.

Конструктивно промежуточную емкость поделили на две секции. Такое решение было принято с целью предотвращения попадания кусков кристаллического кремния, подаваемого из нерасходуемого короба, в расплав, прошедший этапы очистки, а также исключения миграции включений высокой плотности, которые могут задерживаться на выступе в донной части промежуточной емкости. Поскольку расплав кремния имеет высокую жидкотекучесть, кварцевую промежуточную емкость оборуду-

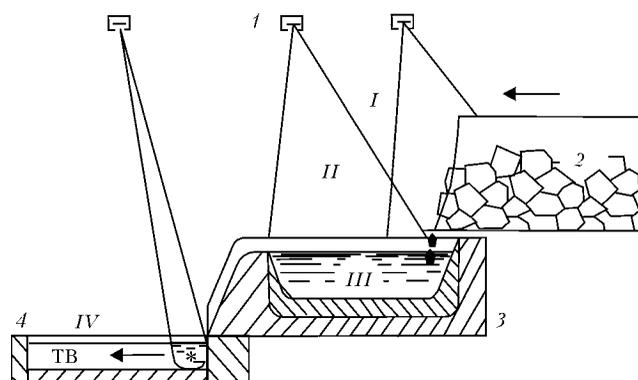


Рис. 1. Схема очистки металлургического кремния: 1 — электронно-лучевые пушки; 2 — кусковой металлургический кремний; 3 — промежуточная емкость; 4 — изложница

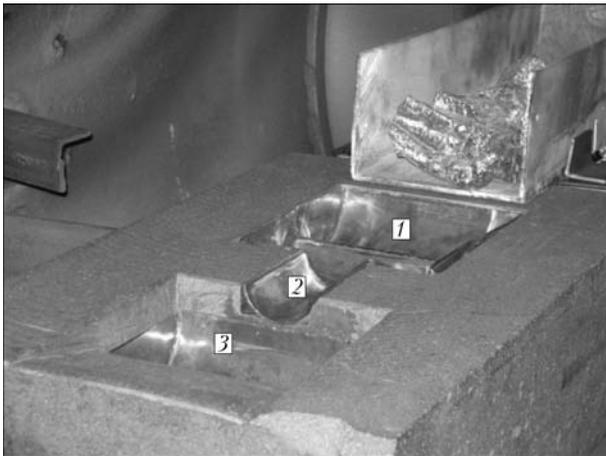


Рис. 2. Двухсекционная промежуточная емкость (1), сливной лоток (2) и изложница (3) из кварцевого стекла в графитовой форме

довали сливным лотком для возможности контроля скорости подачи расплава из промежуточной емкости в кварцевую изложницу (рис. 3).

С целью исключения тепловода через стенки промежуточной емкости и изложницы в качестве обоймы для технологической оснастки использовали мелкозернистый плотный графит марки МПГ (ТУ 48-4807-297-00), применяемый при высоких температурах в тиглях, пластинах, дисках, вакуумных нагревателях, высокочастотных и других электропечах и т. д.

Исследования проводили на электронно-лучевой установке УЭ-208. В качестве исходного материала использовали кристаллический кремний марки Кр0 (ГОСТ 2169-69).

В ходе экспериментов кремний электронными лучами сплавляли в двухсекционную кварцевую промежуточную емкость, где расплав кремния подерживался в жидком состоянии (рис. 4).

Для изучения влияния технологических параметров электронно-лучевой плавки на эффективность очистки кристаллического кремния проведены эксперименты с различной длительностью выдержки образцов под воздействием электронно-лучевого нагрева. Выдержка расплава кремния в изложнице продолжалась 20, в дальнейшем — соответственно 40 и 60 мин. В процессе вакуумного рафинирования плавку кремния и выдержку расплава осуществляли при сохранении постоянного значения мощности. В течение каждого интервала времени выполняли окислительное рафинирование кремния путем напуска через натекатель заданного количества кислорода при падении вакуума до 1 Па. Окислительное рафинирование кремния производили с целью образования оксидов оставшихся примесей (особенно оксидов бора) с высокой упругостью пара и их удаления из поверхности расплава с использованием электронно-лучевой обработки. Окислительное рафинирование выполняли одновременно с вакуумным за один технологический цикл.

Так, после выдержки расплава при температуре около 1500 °С в течение заданного времени в двух-



Рис. 3. Двухсекционная кварцевая промежуточная емкость со сливным лотком

секционной кварцевой промежуточной емкости, а также проведения этапа окислительного рафинирования производили один слив через сливной кварцевый лоток в изложницу из кварцевого стекла. В последней происходила кристаллизация расплава кремния. В процессе формирования образца по поверхности кристаллизующегося расплава выполнялось сканирование электронным лучом в одном направлении вдоль большей стороны кварцевой изложницы со скоростью движения жидкого расплава 3 мм/мин от левого борта кварцевой изложницы к правому. При достижении последнего луч резко возвращался к противоположному краю, в результате чего в каждый момент времени расплавленной становилась некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигалась по образцу с помощью электронно-лучевого нагрева, что приводило к перераспределению примесей между твердой и жидкой фазами. Поскольку у большинства примесей растворимость в жидкой фазе выше, чем в твердой [8], то в зоне кристаллизации примеси в жидком состоянии перемещались в торец образца, где затем находились в твердом состоянии до окончания формирования образца в изложнице. Остывание образца происходило в вакууме, затем его извлекали из кварцевой изложницы. Загрязненный примесями торец отрезали. Из центральной части



Рис. 4. Процесс очистки кристаллического кремния способом ЭЛП



Таблица 1. Результаты элементного анализа примесей

Элемент	Исходный, ppm	После ЭЛП, ppm	Эффективность удаления примесей, %
B	9,13	5,960	34,72
Mg	5,10	0,020	99,60
Al	16,70	0,020	99,88
P	3,30	0,002	99,94
Ca	18,60	0,10	99,46
Ti	0,50	0,09	82,00
Cr	8,10	0,20	97,53
Mn	0,31	0,09	70,97
Fe	13,00	0,30	97,690
Ni	1,10	0,09	91,81
Cu	0,30	0,09	70,00
Si	–	–	–
Всего	76,14	6,96	–
Si, %	99,981	99,998	–

Таблица 2. Содержание бора (исходное — 9,13 ppm) в образцах после различной продолжительности выдержки

Выдержка, мин	Содержание бора, ppm
20	7,23
40	5,96
60	6,11

химического состава твердых и порошкообразных веществ, качественного и количественного анализа примесей в твердом теле. Такой анализ особенно важен для выявления малого содержания примеси, что не доступно для большинства существующих методов.

При расчетах концентрации использовали коэффициенты элементной чувствительности стандартной программы обработки данных установки INA-3.

Результаты элементного анализа примесей приведены в табл. 1. Эффективность рафинирования определяли по следующей формуле:

$$C_{эф} = (C_{исх} - C_{ЭЛП}) \cdot 100 / C_{исх},$$

где $C_{эф}$ — эффективность рафинирования; $C_{исх}$ — концентрация примеси в исходном материале; $C_{ЭЛП}$ — концентрация примеси в материале после ЭЛП.

Анализ химического состава полученных образцов показал, что в процессе электронно-лучевой очистки происходит рафинирование кремния от примесей. Так, эффективность испарения примесей хрома, алюминия, магния, кальция, титана, никеля из расплава кремния при вакуумном рафинировании превышает 80 %.

При удалении из жидкого кремния плохо испаряющихся примесей бора положительные результаты имеет способ окислительного рафинирования. Уменьшение концентрации примеси бора происходит в поверхностном слое расплава путем испарения образовавшихся соединений — оксидов бора (BO , B_2O , B_2O_3), давление пара которых довольно высокое.

Следует отметить, что для более эффективной очистки кристаллического кремния необходимо строго контролировать продолжительность нахождения расплава кремния при электронно-лучевом нагреве и обеспечивать наименьшую толщину жидкой ванны при сохранении высокой температуры

полученного образца отбирали пробы для количественного элементного анализа.

Для проведения количественного анализа изготавливали образцы с плоской областью исследования диаметром 15 мм и шероховатостью поверхности не более 0,2 мм. Изготовить сколы с необходимыми параметрами для измерений не удалось. Поскольку материал представляет собой поликристалл, его скол характеризуется развитой поверхностью с неоднородностями на уровне 0,5...1,0 мм. В неоднородностях скапливаются примеси, которые при измерениях дают значительные погрешности. Поэтому для получения ровной поверхности перед проведением анализа образцы подвергали сухой механической шлифовке с последующим травлением анализируемой поверхности.

Измерения образцов исходного кремния после ЭЛП выполняли на установке INA-3 (Leybold-Heгаues, Германия) способом масс-спектрометрии вторичных пост-ионизированных нейтральных частиц (МСВН), широко применяемых для определения

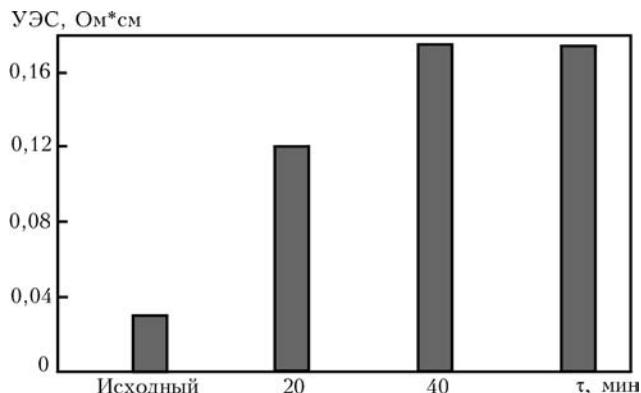


Рис. 5. Изменения УЭС образцов в зависимости от времени выдержки расплава; τ — время выдержки

Таблица 3. Влияние условий переплава на УЭС кремния

Выдержка, мин	УЭС, Ом*см	
	Исходное состояние	После ЭЛП
20	0,03	0,121
40		0,175
60		0,174



для увеличения значения коэффициента диффузии бора к поверхности расплава.

Показано, что увеличение длительности обработки электронным лучом расплава кремния во время окислительного рафинирования приводит к уменьшению наличия бора в расплаве до определенного минимума. Однако при возрастании времени выдержки расплава под действием электронно-лучевого нагрева концентрация бора может незначительно увеличиваться за счет интенсивного испарения самого кремния в виде летучего монооксида кремния SiO (табл. 2).

Минимальное время (40 мин) до достижения минимальной концентрации бора в расплаве при постоянных технологических режимах было определено экспериментально.

Влияние примесей на электрофизические характеристики кремния установили по интегральной характеристике — удельному электросопротивлению (УЭС) — при помощи четырехзондового способа с шагом измерения 1 мм. Для исследования влияния условий плавки на УЭС кремния после очистки способом ЭЛП использовали образцы, полученные при разных режимах плавки. Образцы отбирались от центральной верхней области очищенного кремния, не контактировавшего с технологической оснасткой. В табл. 3 показано влияние времени плавки на УЭС.

Из табл. 3 следует, что в образцах, выплавленных с выдержкой 20 мин, УЭС возрастает в четыре раза, по сравнению с исходными образцами, причем с увеличением времени выдержки до 40 мин возрастает еще больше.

Исследования показали, что после очистки металлургического кремния марки Кр0 (ГОСТ 2169–69) способом ЭЛП значение УЭС повышается в шесть раз, по сравнению с исходными образцами (рис. 5).

Таким образом, увеличение времени выдержки положительно влияет на улучшение электрофизи-

ческих характеристик кремния, однако при превышении его более 40 мин не имеет смысла, поскольку дальнейшее снижение УЭС не происходит.

Выводы

1. Способ ЭЛП позволяет совмещать проведение процессов вакуумного и окислительного рафинирования, а также зонной перекристаллизации для очистки кристаллического кремния за один цикл.

2. Определено, что при переплаве кремния способом ЭЛП происходит эффективное удаление таких примесей, как магний, алюминий, фосфор, кальций, мышьяк и др.

3. В результате проведенных экспериментов по очистке металлургического кремния удалось увеличить его УЭС в шесть раз — от 0,03 до 0,175 Ом·см.

1. *Полупроводниковый кремний: теория и технология производства* / Ю.Н. Таран, В.З. Куцова, И.Ф. Червонный и др. — Запорожье: ЗГИА, 2004. — 344 с.
2. *Наумов А.В.* Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремневого сырья в 2006–2010 гг. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* — 2006. — № 4. — С. 3–8.
3. *Электроннолучевая технология рафинирования поликристаллического кремния для солнечной энергетики* / В.А. Осокин, П.А. Шпак, В.В. Ищенко и др. // *Металлург.* — 2008. — № 2. — С. 69–73.
4. *Электронно-лучевая плавка* / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
5. *Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Куратов Ю.А.* Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1973. — 240 с.
6. *Шиллер З., Гайзик У., Панцер З.* Электронно-лучевая технология. — М.: Энергия, 1980. — 528 с.
7. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 160 с.
8. *Березос В.А., Ерохин А.Г.* Рафинирование кремния способом электронно-лучевой плавки // *Современ. электрометаллургия.* — 2009. — № 3. — С. 29–31.
9. *Аснис Е.А., Пискун Н.В., Статкевич И.И.* Очистка кремния от фоновых и легирующих примесей при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке // *Там же.* — 2011. — № 4. — С. 12–13.

It is shown that electron beam purification can be an effective method of silicon refining from impurities. Scheme of purification of crystalline silicon has been developed using electron beam melting, combining three stages of refining by mechanisms of vacuum and oxidizing refining, as well as a zonal recrystallization. A quartz intermediate crucible was specially designed, allowing improving greatly the conditions of purification of silicon melt. Optimum parameters of electron beam purification of crystalline silicon in the EBR were defined. It is shown that increase in holding duration has a positive effect on improvement of electro-physical characteristics of crystalline silicon, however, its duration for more than 40 min has no sense as the further decrease of specific electric resistance does not occur. As a result of carried out experiments on purification of crystalline silicon it was managed to 6 times increase its specific electric resistance, i.e. from 0.03 up to 0.175 Ohm·cm. Ref. 9, Tables 3, Figs 5.

Key words: silicon; boron; impurities; refining; electron beam purification; intermediate crucible; specific electric resistance

Поступила 13.06.13



ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ СЛОЯ $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРОТИВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ (CMAS)

К.Ю. Яковчук¹, Ю.Э. Рудой², Л.М. Нероденко¹,
Е.В. Оноприенко¹, А.В. Микитчик¹

¹Государственное предприятие «Международный центр электронно-лучевых технологий
ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины».

03680, г. Киев, ул. Горького, 68. E-mail: jakovchuk@paton-icebt.kiev.ua

²Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проанализировано современное состояние исследований по механизму разрушения термобарьерных покрытий с внешним керамическим слоем на основе частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) в результате взаимодействия с оксидами кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS) при высокой температуре. Представлены результаты исследований взаимодействия CMAS с различными вариантами конденсационных покрытий с внешним керамическим слоем YSZ, осажденных по одностадийной электронно-лучевой технологии, в том числе градиентных покрытий с добавками Al_2O_3 , B_2O_3 и Gd_2O_3 в процессе отжига на воздухе при $1210\text{ }^\circ\text{C}$. Исследовано изменение химического состава, микроструктуры и микротвердости внешнего керамического слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ с добавками после отжига. Установлено, что в процессе отжига происходит проникновение расплавленного CMAS по границам столбчатых кристаллитов керамического слоя и его химическое взаимодействие с YSZ, сопровождающееся уменьшением содержания оксида иттрия в YSZ. При этом также отмечена диффузия CMAS к границе раздела с металлическим подслоем и взаимодействие со слоем на основе оксида алюминия, что может привести к преждевременному разрушению покрытия. Показано, что наиболее высоким сопротивлением разрушению под воздействием CMAS характеризуются конденсационные покрытия с внешним керамическим слоем, имеющим градиентное распределение оксида гадолиния. Библиогр. 16, ил. 7.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация в вакууме; градиентные термобарьерные покрытия; внешний керамический слой $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; взаимодействие CMAS с $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ при высокой температуре; повышение долговечности керамического слоя; добавки Al_2O_3 , B_2O_3 , Gd_2O_3 в $ZrO_2-Y_2O_3$

Термобарьерные покрытия (ТБП) используются для повышения эффективности и увеличения долговечности термонагруженных лопаток современных газотурбинных двигателей (ГТД). Используемые в настоящее время ТБП обычно состоят из трех слоев: внешнего керамического из частично стабилизированного $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) толщиной 150...200 мкм, примыкающего к тонкому (первоначальная толщина около 1 мкм) слою оксида алюминия (TGO — термически выращенный оксид), формируемого на металлическом связующем слое, связующего слоя, осаждаемого на поверхность жаропрочного сплава — жаростойкого сплава $MeCrAlY$ или алюминидов на основе никеля и платины [1].

Одной из главных причин, вызывающих разрушение ТБП, является увеличение толщины TGO, обусловленное окислением металлического связующего слоя в процессе эксплуатации лопатки с ТБП [2, 3].

Совершенствование ТБП, обеспечивающих возможность работы лопаток ГТД при высоких температурах, сопровождается появлением потенциально новых механизмов их разрушения. Наиболее заметными из них являются механическая и химическая «атака» поверхности покрытия оксидами кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS), возникающая при взаимодействии силикатных минералов (песок, вулканическая пыль и др.) с воздухом [4–6]. Столбчатая структура керамического слоя, полученного электронно-лучевым испарением и конденсацией, позволяет проникать расплавленному CMAS внутрь слоя по границам кристаллитов, вызывая нарушение химического состава и микроструктуры покрытия [5]. В работе [1] главной причиной разрушения внешнего керамического слоя считают неспособность заполненных межкристаллитных пространств внутри ТБП минимизировать напряжение, возникающее в результате несоответ-



ствия коэффициентов термического расширения между ТБП и металлом во время охлаждения до комнатной температуры при теплосменах.

Химическое воздействие CMAS заключается в том, что исходный YSZ растворяется в CMAS и вновь кристаллизуется как моноклинная структура с дефицитом Y_2O_3 . Обнаружено также проникновение соединений CMAS до подложки с последующей реакцией со слоем TGO, что приводит к скалыванию покрытия [4, 7–9].

Очевидные способы торможения разрушения ТБП за счет CMAS базируются на противодействии способности соединений CMAS проникать в структуру ТБП. Показано, в частности [1, 10], что уплотнение верхнего слоя ТБП (в керамическое покрытие на глубину до нескольких микрон) является эффективным действием против проникновения расплавленных солей. Снижение воздействия CMAS на ТБП включает следующие подходы [11]:

создание плотного слоя на поверхности керамики для предотвращения контакта между керамикой и CMAS;

образование верхнего реакционного слоя (например, оксида титана или алюминия), который способствует кристаллизации продуктов реакции и, соответственно, препятствует их проникновению по границам кристаллитов (увеличивает вязкость CMAS);

уменьшение межкристаллитных зон во избежание быстрого проникновения продуктов CMAS.

В работе [9] показано, что низкотемпературные ТБП на основе редкоземельных цирконатов, например $Gd_2Zr_2O_7$, взаимодействуют с CMAS при высокой температуре с образованием структур типа высокостабильной апатитной фазы $Gd_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ и флуорита ZrO_2 с гадолинием и кальцием в твердом растворе. В результате эта фаза заполняет межстолбчатые пустоты керамического слоя, образуя плотную зону «ковровой» структуры, тормозящую дальнейшее проникновение CMAS сквозь столбчатую структуру ТБП.

Цель настоящей работы заключается в разработке и исследовании различных вариантов конденсационных ТБП, содержащих модифицированный слой, обеспечивающий повышенное сопротивление против разрушительного действия CMAS, по сравнению с обычным слоем YSZ.

Материалы и методика эксперимента. Термобарьерные покрытия осаждали на плоские образцы в виде дисков диаметром 14 мм из жаропрочных сплавов Rene 5, Rene 142 и MAR-M247. Покрытия состояли из металлического связующего слоя на основе жаростойкого сплава типа УСДП-1 на никелевой основе Ni–18 % Co–18 % Cr–11 % Al–0,2 % Y (все составы покрытий приведены в массовых долях, %) и внешнего керамического слоя на основе частично стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 –8 % Y_2O_3 (YSZ). В качестве модифицирующих добавок в верхнюю часть керамического слоя вводили оксиды Al_2O_3 , V_2O_5 , Gd_2O_3 .

Наносили ТБП путем последовательного электронно-лучевого осаждения металлического связующего и внешнего керамического слоев с осаждением паровой фазы на защищаемую поверхность за один технологический цикл [12]. Металлический связующий слой получали путем испарения слитка NiCoCrAlY (УСДП-1) при температуре конденсации 850...25 °С, скорость осаждения парового потока составляла 8...10 мкм/мин.

Внешний керамический слой получали способом испарения композиционного слитка ZrO_2 –8 % Y_2O_3 с расположенными в его нижней части вставками из модифицирующих оксидов, например Gd_2O_3 [13], или испарением этих оксидов из отдельного источника (при введении в керамический слой одновременно двух оксидов – Al_2O_3 и V_2O_5).

Температура конденсации керамического слоя составляла 950 °С, скорость осаждения – 5...6 мкм/мин. Покрытия осаждали на подложку, вращающуюся со скоростью 25 об/мин.

Исследовали также воздействие CMAS непосредственно на керамическую подложку двух типов: поликристаллический пористый спеченный YSZ из образцов испаряемого керамического слитка (поликристаллический YSZ);

монокристаллический плотный плавный стабилизированный ZrO_2 –20 % Y_2O_3 (монокристаллический YSZ).

Для моделирования CMAS использовали порошок состава 45,9 % SiO_2 –32,3 % CaO–10 % MgO–6,9 % Al_2O_3 –3,3 % Fe_2O_3 –1,6 % NiO (моль. %). Порошок смешивали с водой до пастообразного состояния и наносили на центральную область образцов. После высыхания CMAS образцы отжигали в печи при температуре 121 °С с нагревом (15 мин) до максимальной температуры, выдержка 60 и 15 мин, охлаждение до 40 °С. Для определения долговечности под воздействием CMAS в отдельных экспериментах длительность отжига увеличивали до 10 ч.

Структуру ТБП исследовали на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan 4D в режиме фазового контраста. Для определения элементного состава покрытия применяли рентгеноспектральный микроанализатор (энергодисперсионную приставку к микроскопу Cam Scan 4D с программой обработки результатов INCA 200). Погрешность результатов анализа составляла $\pm 0,3$ %. Микротвердость конденсатов по Виккерсу HV измеряли с помощью приставки Duromat 4000E к оптическому микроскопу Polyvar Met с фиксированной скоростью нагружения и временем выдержки нагрузки на индентор 50 Н.

Результаты эксперимента. На рис. 1 показано распределение основных химических элементов, составляющих CMAS (кальций, алюминий, кремний) в керамическом слое ТБМ после изотермического отжига при 1210 °С на воздухе в течение 1 ч. Здесь представлены базовый вариант покрытия YSZ и ТБМ, верхний слой которого модифицирован оксидами Al_2O_3 , V_2O_5 , Gd_2O_3 . Для сравнения показана

но также содержание элементов CMAS в металле образцов из поликристаллического и монокристаллического $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ в верхней части и на глубине 150 мкм от поверхности керамического покрытия.

В базовом варианте слоя YSZ, имеющего характерную столбчатую структуру, после выдержки в течение 1 ч все элементы CMAS присутствуют на границе металлический связующий слой/YSZ. После выдержки в течение 2 ч под слоем CMAS происходит скалывание покрытия по границе керамики со слоем Al_2O_3 , находящимся на поверхности металлического связующего слоя, который образуется в процессе термообработки после нанесения покрытия и последующего отжига при $1210^\circ C$ на воздухе. В образце YSZ с поликристаллической структурой на расстоянии примерно 80 мкм от поверхности содержание элементов CMAS незначительно — около 0,16 % Al, 0,18 % Ca, 0,25 % Si. В монокристаллическом YSZ диффузия элементов CMAS от поверхности в глубь керамического слоя зафиксирована на глубину 3...5 мкм.

Модифицирование поверхностной зоны керамического слоя оксидом бора ($YSZ + B_2O_3$) или оксидом алюминия ($YSZ + Al_2O_3$) не приводит к существенному изменению в распределении элемен-

тов CMAS по толщине керамического слоя, в сравнении с немодифицированной керамикой YSZ (рис. 1).

Общей чертой указанных вариантов покрытий является то, что в среднем сечении керамического слоя содержание элементов CMAS меньше, чем в глубине слоя (у границы с металлическим связующим слоем). Подобный эффект отмечен и в работах [5].

Наиболее эффективным с точки зрения торможения проникновения элементов CMAS по толщине керамического слоя со столбчатой структурой является введение в поверхностный слой YSZ оксида гадолиния Gd_2O_3 . На рис. 1 видно, что кремний, алюминий и кальций задерживаются в поверхностном слое керамики, в средней части (примерно 70 мкм от поверхности) их концентрация не превышает 0,5 %, а на границе TGO/YSZ составляет сотые доли процента.

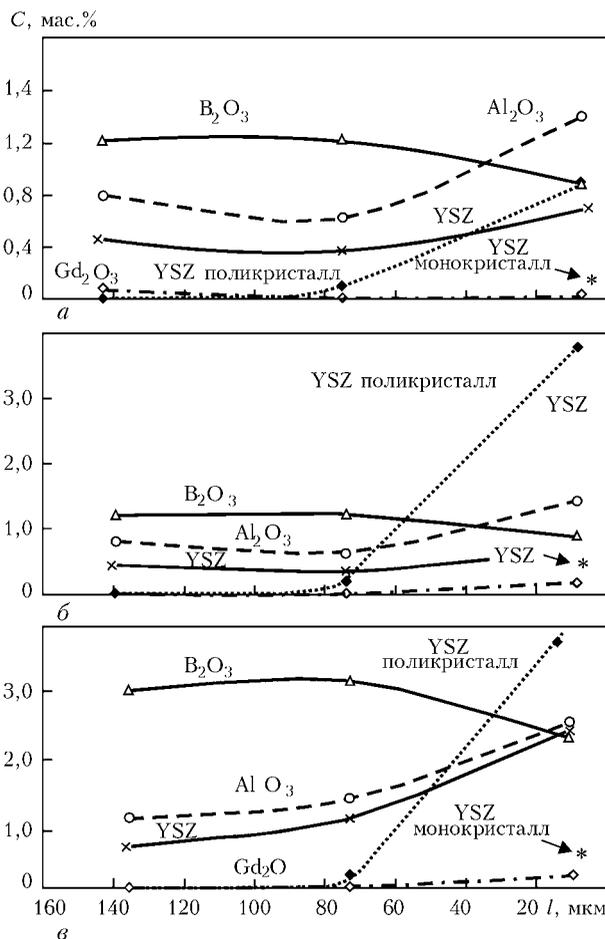


Рис. 1. Распределение элементов CMAS в керамике после отжига при $1210^\circ C$, 1 ч на воздухе: *a* — алюминий; *б* — кремний; *в* — кальций; * — YSZ монокристалл; ◆ — YSZ поликристалл; × — YSZ; ○ — Al_2O_3 ; △ — B_2O_3 ; ◇ — YSZ + Gd_2O_3 ; *l* — расстояние от поверхности покрытия; *C* — концентрация

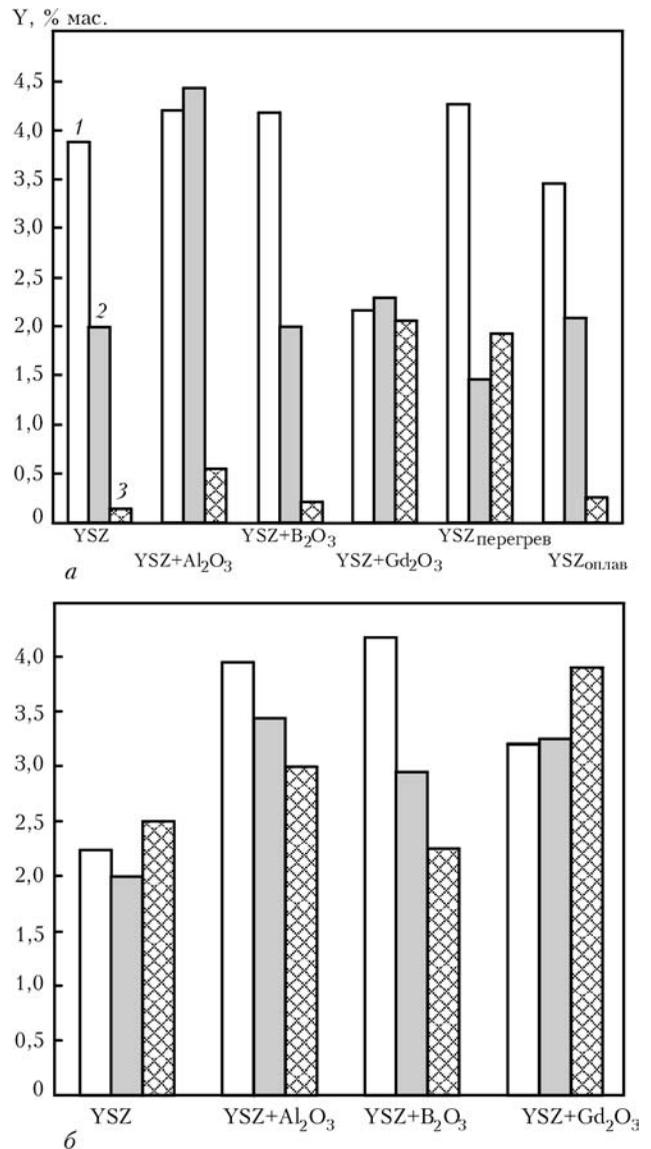


Рис. 2. Концентрация иттрия в исходном состоянии и после отжига в течение 2 и 10 ч на воздухе при $1210^\circ C$ под CMAS: *a* — на поверхности керамического слоя; *б* — на границе металлический связующий слой/керамика; 1 — исходное состояние; 2 — отжиг, 2 ч; 3 — отжиг, 10 ч



После отжига при 1210 °С существенно изменяется содержание иттрия, входящего в состав YSZ, по толщине керамического слоя образцов. Концентрация иттрия на расстоянии приблизительно 7 мкм от поверхности в покрытиях с различным составом верхнего керамического слоя в исходном состоянии и после отжига в течение 2 и 10 ч при 1210 °С под слоем CMAS представлена на рис. 2. После отжига в течение 2 ч обнаружено обеднение поверхности иттрием в покрытии YSZ и YSZ + B₂O₃ (очевидно, за счет диффузии и растворения оксида иттрия в CMAS). В покрытии YSZ + Al₂O₃ сохранена концентрация иттрия на уровне исходного состояния, однако при длительности отжига до 10 ч зафиксировано заметное снижение его концентрации на поверхности слоя.

В покрытии YSZ + Gd₂O₃ содержание иттрия в поверхностном слое остается практически на уровне исходного состояния и после отжига в течение 10 ч (рис. 2, а).

Необходимо отметить, что диффузия иттрия в CMAS характерна также для керамики YSZ в состоянии поликристалла (спеченный штабик YSZ).

После отжига в течение 1 ч под слоем CMAS концентрация иттрия на поверхности составляла 2,6 %, а на расстоянии примерно 80 мкм от поверхности — 4,6 %. Таким образом, обеднение поверхности поликристаллического YSZ оксидом иттрия не связано со столбчатой структурой конденсированного слоя YSZ. В монокристаллическом YSZ под слоем CMAS содержание иттрия составляет 12...13 %, т.е. находится на исходном уровне.

Химический анализ покрытия в нижней части керамического слоя показал, что содержание оксида иттрия в этой зоне характерно для исходного состава керамики (или даже повышается в покрытии YSZ + Gd₂O₃) после длительного отжига под CMAS (рис. 2, б).

Одним из способов защиты от проникновения CMAS в керамику является уплотнение верхнего слоя за счет повышения температуры ее осаждения. С этой целью на ряд образцов нанесен слой YSZ при температуре осаждения около 1000 °С, подвергнутых затем отжигу под слоем CMAS. Установлено, что перегрев поверхности не создает препятствий для диффузии элементов CMAS в глубь кера-

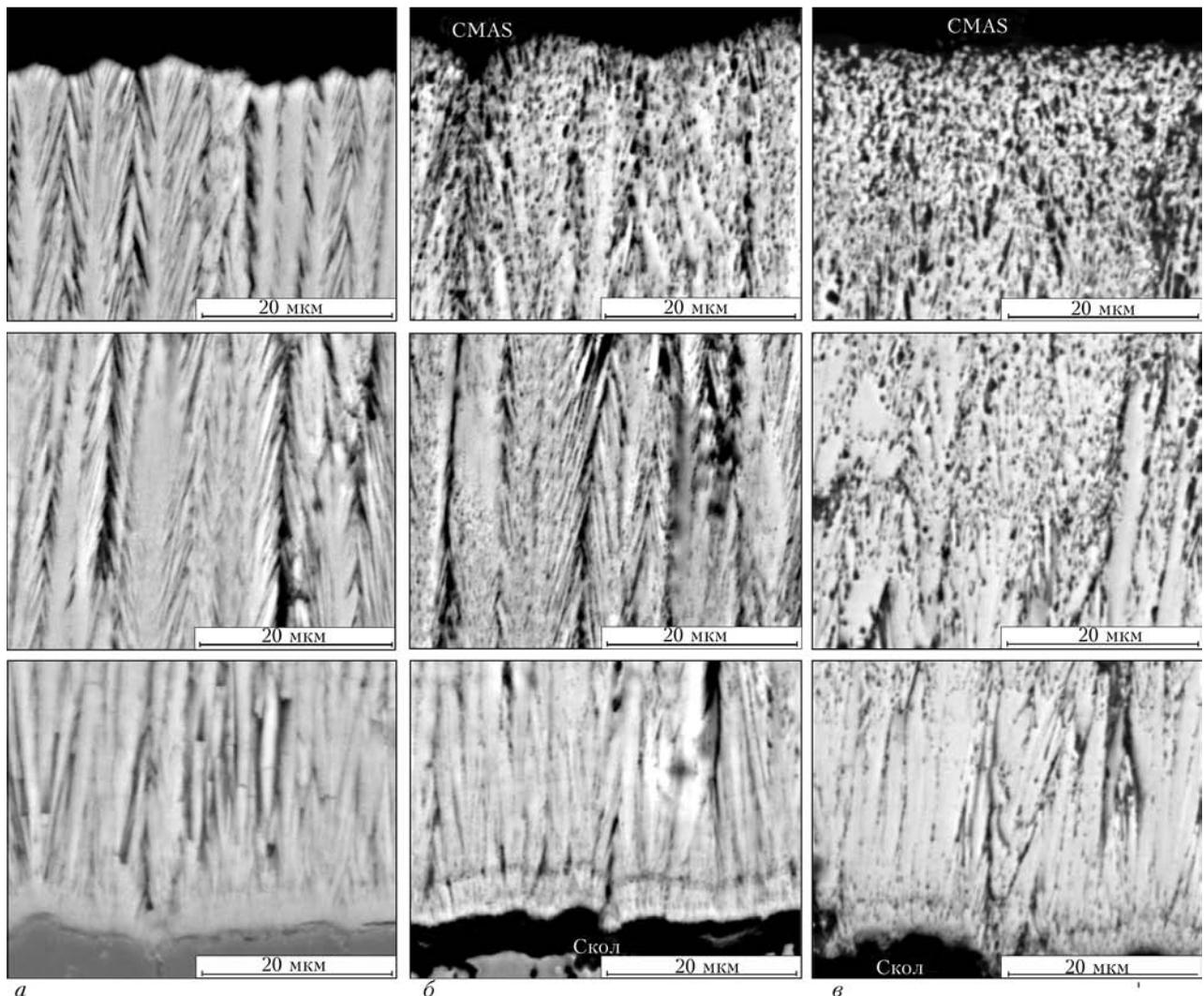


Рис. 3. Микроструктура слоя YSZ в исходном состоянии (а); после выдержки при 1210 °С под CMAS в течение 2 ч (б); после выдержки при 1210 °С под CMAS в течение 10 ч (в)

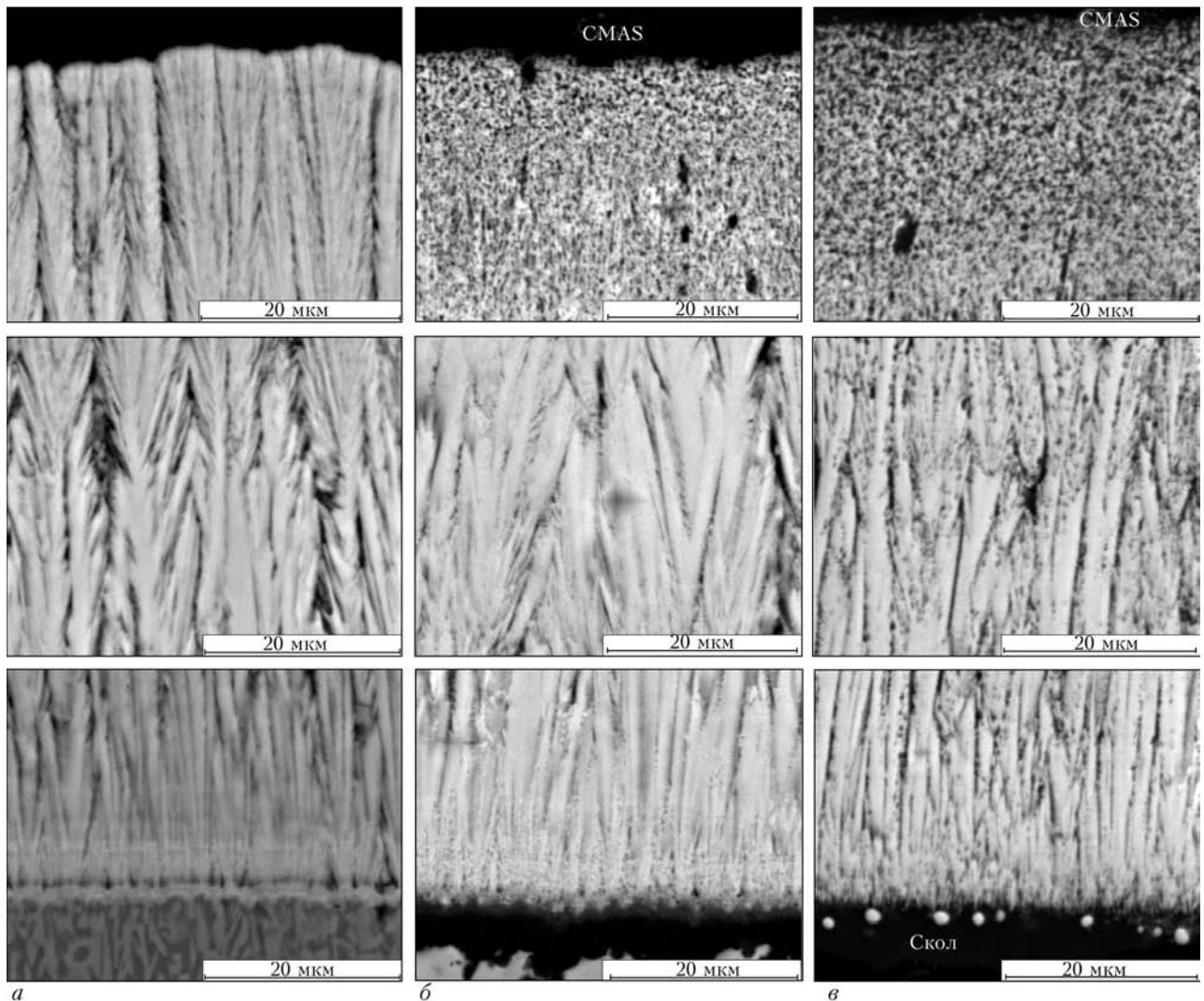


Рис. 4. Микроструктура слоя $YSZ + Al_2O_3$ в исходном состоянии (а); после выдержки при $1210\text{ }^\circ\text{C}$ под CMAS в течение 2 (б) и 10 ч (в)

мического слоя и не задерживает растворение (диффузию) оксида иттрия в CMAS с соответствующим уменьшением его содержания в слое YSZ.

Оплавление поверхностной зоны керамического слоя приводит к замедлению диффузионных процессов, по сравнению с YSZ, осажденной в стандартных условиях при выдержке под слоем CMAS при $1210\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Однако увеличение длительности отжига до 10 ч сопровождается резким снижением концентрации иттрия на поверхности (до 0,25 %).

Таким образом, дополнительная обработка поверхности керамики электронным лучом с целью спекания и уплотнения вплоть до оплавления не привела к существенному замедлению или предотвращению взаимодействия YSZ со смесью CMAS.

На рис. 3–7 приведены структуры YSZ, $YSZ + Al_2O_3$, $YSZ + B_2O_3$, $YSZ + Gd_2O_3$ в исходном состоянии, после выдержки при $1210\text{ }^\circ\text{C}$ под CMAS в течение 2 и 10 ч.

Металлографические исследования внешнего керамического слоя YSZ показали, что керамика имеет структуру, характерную для конденсатов, по-

лученных электронно-лучевым осаждением. Размер поперечного сечения единичного кристаллита составляет 8...15 мкм, межкристаллитных пор — не более 1 мкм (рис. 3, а).

После отжига при $1210\text{ }^\circ\text{C}$ под слоем CMAS происходит взаимодействие YSZ со смесью оксидов (CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2). В межстолбчатых пустотах слоя YSZ появляются частицы оксидов CMAS округлой формы размером 1,0...1,5 мкм, в единичных случаях — до 5,0 мкм. При увеличении времени отжига под слоем CMAS количество частиц размером до 5 мкм возрастает. Рассматриваемое базовое покрытие выдерживает отжиг в течение 1 ч под CMAS без сколов внешнего керамического слоя, однако после 2 ч отжига на образцах обнаружены сколы керамики, локализованные под каплями CMAS и ее периметру (рис. 3, б, в).

Введение в приповерхностный слой керамики оксидов алюминия, бора или их смеси (в сумме более 1 %) вызывает формирование слоистой структуры вследствие неравномерного распределения легирующей добавки по толщине слоя. Модифицирование уплотняет структуру поверхностных слоев

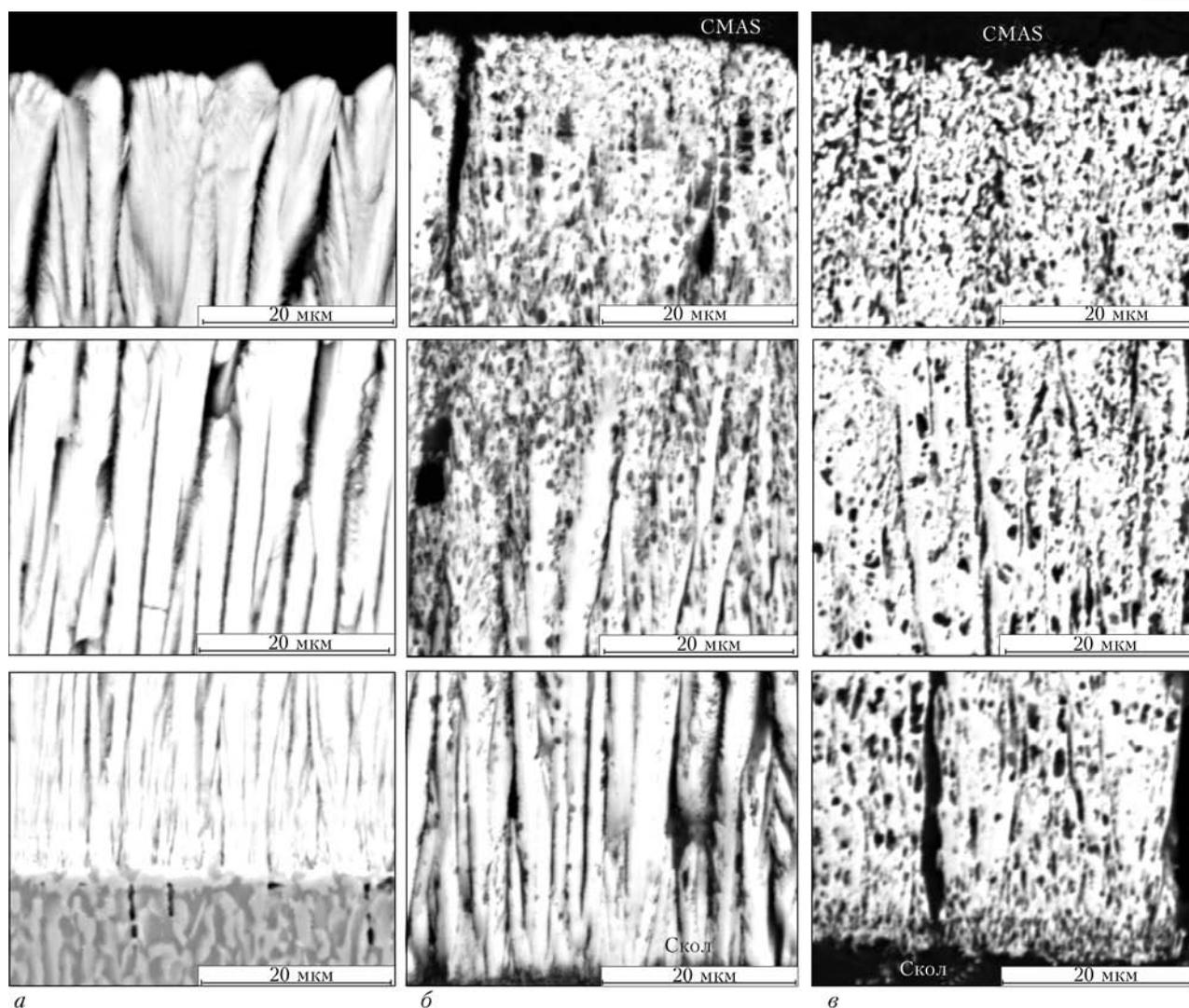


Рис. 5. Микроструктура слоя $YSZ + B_2O_3$ в исходном состоянии (*а*); после выдержки при $1210^\circ C$ под CMAS в течение 2 (*б*) и 10 ч (*в*)

керамики, при этом межкристаллитные поры уменьшаются, их размер не превышает 1 мкм. Незначительное количество (менее 1 мас. %) добавок существенного изменения структуры YSZ в состоянии после осаждения не вызвало.

Металлографические исследования показали, что покрытия, содержащие оксиды бора (рис. 5) и алюминия (0,8 %) (рис. 4), а также их смеси (11,0 % Al_2O_3) после отжига подверглись значительному воздействию агрессивной CMAS смеси. Наиболее активное (по сравнению с другими системами легирования) взаимодействие обнаружено в покрытиях, содержащих B_2O_3 (рис. 5). Так, разрушение ТБП с внешним слоем $YSZ + B_2O_3$ наступило уже после отжига при $1210^\circ C$ в течение 1 ч, а глубина видимых структурных изменений в системе $YSZ + Al_2O_3 + B_2O_3$ была на порядок большей (30...45 мкм), по сравнению с системой $YSZ + Al_2O_3$ (3...5 мкм). Перспективной с точки зрения предотвращения развития взаимодействия с CMAS является система $YSZ + Al_2O_3$ с высоким содержанием оксида алюминия (не менее 24 %). Обнаружено, что отжиг при $1210^\circ C$ в течение 2 ч под слоем CMAS

вызывает видимые структурные изменения на глубину не более 8 мкм.

Незначительные изменения в структуре внешних слоев керамики после отжига под CMAS в течение 2 ч обнаружены и в системе, легированной оксидом гадолиния с градиентом по химическому составу (максимальное содержание оксида гадолиния у поверхности слоя — 24 %). Глубина видимых структурных изменений составила 3...5 мкм (рис. 6, б). ТБП с градиентным содержанием оксида гадолиния по толщине керамического слоя не показало сколов керамики даже после отжига 10 ч при $1210^\circ C$ (рис. 6, б).

К негативным факторам воздействия CMAS следует отнести не только их взаимодействие с материалом керамического слоя, но и со слоем оксида алюминия (TGO), растущим в процессе эксплуатации ТБП на межфазной границе связующий слой/керамика. Подобное явление отмечено в работе [14]. Присутствие CMAS увеличивает скорость роста пленки TGO примерно в два раза. В структуре пленки появляются дополнительные составляющие, обогащенные алюминием, кремнием, кальцем,

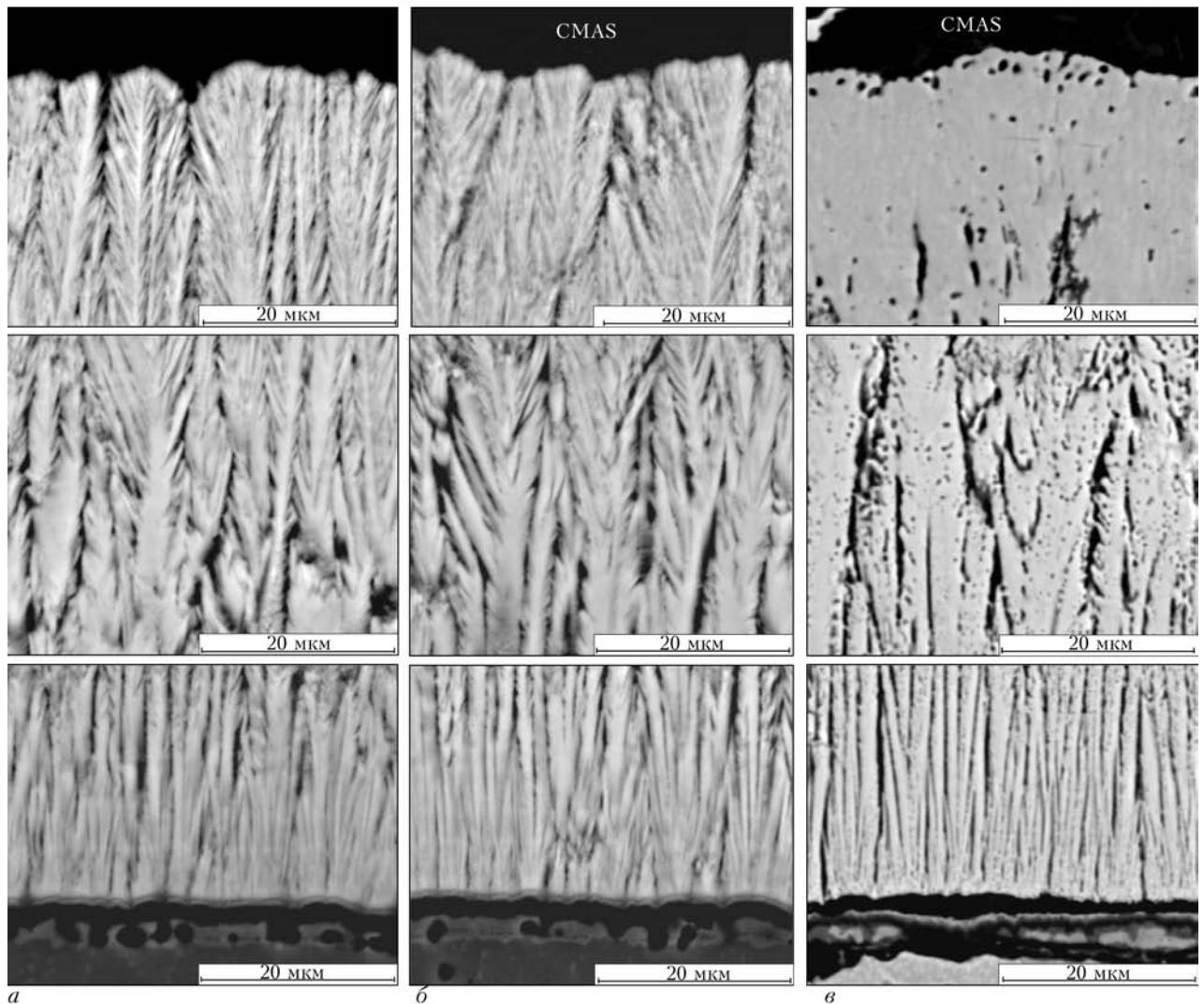


Рис. 6. Микроструктура слоя $YSZ + Gd_2O_3$ в исходном состоянии (а); после выдержки при $1210^\circ C$ под CMAS в течение 2 (б) и 10 ч (в)

цирконием. Разрушение ТБП происходит по межфазной границе TGO/YSZ.

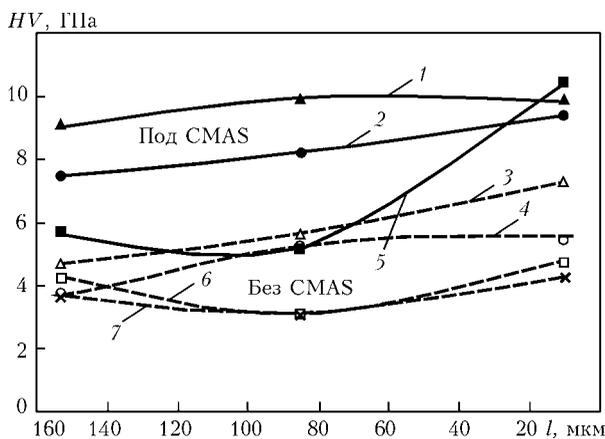


Рис. 7. Микротвердость керамического слоя YSZ , $YSZ + Al_2O_3$, $YSZ + V_2O_5$, $YSZ + Gd_2O_3$ после отжига при $1210^\circ C$ 2 ч без CMAS (штриховые линии) и под слоем CMAS (сплошные линии): 1 – $YSZ + Al_2O_3$, 2 ч под CMAS; 2 – YSZ , 2 ч под CMAS; 3 – $YSZ + Al_2O_3$, 2 ч без CMAS; 4 – YSZ , 2 ч без CMAS; 5 – $YSZ + Gd_2O_3$, 10 ч под CMAS; 6 – $YSZ + Gd_2O_3$, 10 ч без CMAS; 7 – $YSZ + Gd_2O_3$, 2 ч под CMAS

На рис. 7 представлены результаты определения микротвердости по толщине керамического слоя. Видно, что отжиг при $1210^\circ C$ под слоем CMAS (сплошные линии) существенно повышает микротвердость покрытия, по сравнению с покрытиями, отожженными при тех же условиях, но без слоя CMAS (штриховые линии). Наименьший эффект от действия CMAS отмечен при модифицировании поверхности керамического покрытия оксидом гадолиния, где высокие значения микротвердости характерны только для поверхности покрытия.

Таким образом, исследования показали что, внешний керамический слой YSZ , имеющий столбчатую микроструктуру, не является преградой для проникновения сквозь него элементов, входящих в состав CMAS (кальций, магний, алюминий, кремний), при отжиге покрытия при $1210^\circ C$. Процессу способствует также свойство оксидов CMAS хорошо смачивать керамику YSZ . Данный вывод согласуется с результатами других исследователей, в частности, согласно работе [2], для проникновения элементов CMAS слоя толщиной 200 мкм при температуре $1240^\circ C$ требуется менее 1 мин. Действие



CMAS больше всего проявляется в верхней зоне слоя YSZ (вследствие взаимодействия с оксидом иттрия) и в зоне, примыкающей к металлическому связующему слою (при взаимодействии с TGO).

Исследования структуры поперечного сечения керамического слоя в его внешней части показали, что CMAS сглаживает столбчатые кристаллиты и превращает исходную столбчатую структуру YSZ в покрытие с глобулярной структурой на толщину, зависящую при фиксированной температуре от времени отжига.

Анализ элементного состава верхней зоны керамического покрытия свидетельствует об обеднении ее иттрием. Согласно работам [3, 4, 15], здесь существует возможность растворения YSZ в силикатном расплаве с трансформацией тетрагональной модификации YSZ в моноклинную модификацию оксида циркония с более низким содержанием оксида иттрия. В нижней зоне керамического слоя сохраняется столбчатая структура, что свидетельствует о меньшей степени термохимического воздействия CMAS в этой области. Однако локальный химический анализ отличается от исходного состояния, что указывает на взаимодействие элементов CMAS с пленкой TGO, формирующейся на границе связующий слой/керамика в процессе отжига. В результате, здесь возможно выделение вторичных кристаллических фаз на основе Al_2O_3 . Об этом свидетельствуют, в частности, высокие значения микротвердости керамического слоя вблизи границы TGO/YSZ. На микроструктурах зафиксированы экстремально тонкие участки TGO (менее 0,5 мкм), указывающие на растворение TGO в CMAS. Термомеханические свойства вновь образованных соединений на границе с TGO увеличивают восприимчивость покрытия к скалыванию.

В соответствии с результатами анализа времени до разрушения покрытия в процессе отжига при 1210 °C наиболее эффективным является введение в верхний слой керамики оксидов Al_2O_3 и Gd_2O_3 (до 24 мас. %). Поскольку твердые соединения ZrO_2 и Al_2O_3 существенно не смешиваются, оксид Al_2O_3 взаимодействует со CMAS, повышая его температуру плавления и вязкость, что снижает эффективность проникновения CMAS в керамику [16]. Кроме того, результаты химического анализа показывают достаточно высокую концентрацию иттрия на поверхности покрытия после отжига под воздействием CMAS.

Наибольший положительный эффект обнаружен при градиентном легировании верхнего слоя керамики оксидом Gd_2O_3 . В этом случае отмечена минимальная диффузия иттрия в слой CMAS, по сравнению с исходным состоянием, и наименьшая глубина проникновения элементов CMAS в процессе отжига в течение 10 ч. Высокую стойкость плавленного монокристаллического YSZ с кубической структурой против воздействия CMAS можно объяснить как отсутствием пор, так и более высоким содержанием оксида иттрия [16].

С точки зрения дальнейшего повышения стойкости конденсационных ТБП против CMAS перспективным представляется оптимизация состава градиентных поверхностных зон керамического слоя в результате введения в состав частично или полностью стабилизированного YSZ смеси различных оксидов, в том числе тугоплавких и редкоземельных металлов. Применение одностадийной технологии нанесения градиентных ТБП путем испарения композиционного керамического слитка, имеющего вставки этих оксидов в донной части слитка [12, 13], обеспечит высокую эффективность использования дорогостоящих редкоземельных оксидов.

Авторы выражают глубокую признательность сотруднице нашего института Л.А. Крушинской за оказанную помощь в подготовке и исследовании образцов.

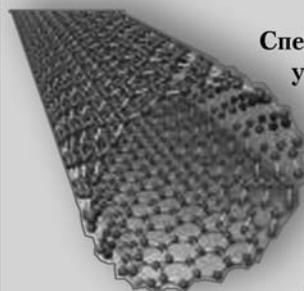
1. *Damage mechanisms, life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils* / T. Strangman., D. Raybould, A. Jamel, W. Baker // Surf. coat. Technol. — 2007. — **202**. — P. 658–664.
2. *Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems* // Curr. opin. solid state mater. Sci. — 2004. — № 38. — P. 77–91.
3. *Wellman R, Whiteman G, Nicholls I.R. CMAS Corrosion of EB-PVD TBC: identifying the minimum level to initiate damage* // Intern. J. refract. met. hard mater. — 2010. — **28**, № 1. — P. 124–132.
4. *Kramer S., Yang I., Levi C.G. Thermomechanical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO– Al_2O_3 – SiO_2 (CMAS) deposits* // J. American ceram. soc. — 2006. — **89**, № 10. — P. 3167–3175.
5. *Influence of EB-PVD TBC microstructure on thermal barrier coating performance under cyclic oxidation conditions* / P. Leyen, U. Schulz, B. Pint, I. Wright // Surf. coat. technol. — 1999. — **120–121**. — P. 68–76.
6. *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits* / C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Setif, C.A. Johnson // MRS Bulletin. — 2012. — **37**. — P. 932–947.
7. *CMAS degradation of environmental barrier coatings* / K. Grant, S. Kramer, J. Lofvander., C.G. Levi // Surf. Coat. Technol. — 2007. — **202**. — P. 653–657.
8. *A delamination mechanism for the thermal barrier coatings to CMAS infiltration* / C. Mercer, S. Faulhaber, A. Evans, R. Darolia // Acta Mater. — 2005. — **53**. — P. 1029–1039.
9. *Kramer S., Yang J., Levi C.G. Infiltration – inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts* // J. American ceram. soc. — 2008. — **91**, № 2. — P. 576–583.
10. *CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC)* / A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, D.E. Wolfe, T.J. Eden // Intern. J. Appl. Ceram. Tec. — 2010. — **7**, № 5. — P. 662–674.
11. *Mechnich P., Braue W., Schulz U. High-temperature corrosion of EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings with an artificial volcanic ash overlay* // J. American ceram. Soc. — 2011. — **94**, is. 3. — P. 925–931.
12. *Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD* // Surf. coat. technol. — 2004. — **188–189**. — P.85–92.
13. *Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD* // Mater. Sci. Forum. — 2007. — **546–549**. — P. 1681–1688.
14. *10 Years-activities at onera on advanced thermal barrier coatings* / M.-P. Bacos, J.-M. Dorvanc, S. Landais et al. // Aerospace lab. — 2011. — Is. 3. — P. 1–14.
15. *Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits* / Hui Peng, Lu Wang, Lei Guo et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Inter. — 2012. — **22**. — P. 461–467.
16. *Drexler J.M., Ortiz A.L., Padture N.P. Composition effect of thermal barrier coatings ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al-silicate (CMAS) glass* // Acta Mater. — 2012. — **60**. — P. 5437–5447.

Present state-of-the-art of investigations on mechanism of fracture of thermal barrier coatings with external ceramic layer on the base of a partially stabilized zirconium dioxide $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) as a result of interaction with oxides of calcium, magnesium, aluminium and silicon (CMAS) at high temperature was analyzed. Results of investigations of CMAS interaction with different variants of condensation coatings with external ceramic layer YSZ, deposited by a single-stage electron beam technology, including gradient coatings with additions of Al_2O_3 , B_2O_3 and Gd_2O_3 in the process of air annealing at 1210 °C are given. The change of chemical composition, microstructure and microhardness of external ceramic layer $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ with additions after annealing was investigated. It was found that in the annealing process the penetration of molten CMAS along the boundaries of columnar crystallites of ceramic layer and its chemical interaction with YSZ, accompanied by decrease in content of yttrium oxide in YSZ are occurred. Moreover, diffusion of CMAS to the interface with metallic sublayer and interaction with the layer on aluminium oxide base is also observed that can lead to premature fracture of the coating. It is shown that the condensation coatings with external ceramic layer, having a gradient distribution of gadolinium oxide, are characterized by the highest fracture resistance under the effect of CMAS. Ref. 16., Figs. 7.

Key words: *electron beam evaporation and condensation in vacuum; gradient thermal barrier coatings; external ceramic layer $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; interaction of CMAS with $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ at high temperature; increase in life of ceramic layer; additions of Al_2O_3 , B_2O_3 , Gd_2O_3 in $ZrO_2-Y_2O_3$*

Поступила 24.05.2013

СВЕРХПРОЧНОЕ УГЛЕВОЛОКНО СДЕЛАЕТ САМОЛЕТЫ ЛЕГЧЕ



Специалисты создали новые суперпрочные углеродные волокна, покрытые углеродными нанотрубками.

Композиционные материалы на основе углепластика в последние годы очень широко используются для снижения веса различных изделий.

Данные композиты по прочности сравнимы с титаном и алюминием, но при этом намного легче. Так, использование углепластика позволило снизить вес самолетов Boeing 787 и Airbus A380 на 20 %.

Ученые из Массачусетского технологического института уже определили, что следующее поколение летательных аппаратов потребует еще более легких и прочных композиционных материалов на основе углеродных волокон, покрытых углеродными нанотрубками. Подобный композит может быть в сотни раз прочнее стали и при этом иметь вес всего в одну шестую веса аналогичной стальной конструкции. На практике это означает существенную экономию топлива, увеличение скорости и запаса хода автомобилей, самолетов, спутников и т.д. без ущерба для безопасности. Однако существенным препятствием для производства таких композитов стали процессы, происходящие на наноуровне. Ученые, которые пытались вырастить углеродные нанотрубки на углеродных волокнах, обнаружили, что это приводит к значительному ухудшению прочности несущих волокон.

Команда специалистов из Массачусетского технологического института наконец определила причину этой деградации волокон и разработала методику производства углепластика нового поколения. Новое волокно, покрытое нанотрубками, вдвое прочнее углеволокна предыдущего поколения и при этом лучше проводит электрический ток. Также изготовление нового типа волокон легко интегрировать в существующие технологические процессы по производству композитов.

Поначалу ученые предположили, что причиной деградации волокон в процессе наращивания нанотрубок является катализатор на основе железа, но исследование показало, что железо вызывает потерю прочности лишь на 15 %.

Главной причиной деградации оказалось неизвестное механохимическое явление, связанное с потерей натяжения волокна при нагреве выше определенной температуры.

Чтобы защитить углеволокно от железа, специалисты MIT разработали специальное полимерное покрытие K-PSMA, которое защищает волокно от воздействия железа. Кроме того, покрытие позволило на 300 °C снизить температуру в процессе изготовления нового композита, что решило проблему напряжения волокна и его деградации. При этом получился полезный «побочный эффект» в виде снижения энергопотребления при одновременном повышении прочности углеволокна.

<http://vpk.name>



УДК 669.187.58

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСПЛАВОВ ИЗ ОТХОДОВ ТУГОПЛАВКИХ И ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДИСПЕРСНОЙ ПОДЛОЖКЕ

В.Н. Коледа, В.А. Шаповалов, Ф.К. Биктагиров, В.Р. Бурнашев

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

Отходы тугоплавких и высокорекреационных металлов, таких как титан, цирконий, молибден, вольфрам, ниобий, зачастую целесообразно перерабатывать путем выплавки из них высококачественных ферросплавов. Для этого можно использовать плазменно-дуговую гарнисажную плавку, обеспечивающую высокотемпературный нагрев, отсутствие огнеупорной футеровки и инертную атмосферу в плавильном пространстве. При выплавке ферросплавов существенного уменьшения удельных расходов электроэнергии и плазмообразующего газа достигают при плавке на дисперсной подложке, представляющей собой слой дробленого металла, изолирующего выплавляемый ферросплав от охлаждаемой плавильной емкости. Рассмотрена возможность подобной плавки в неохлаждаемой стальной форме. Экспериментально показано, что при выплавке 70%-го ферротитана толщина дисперсной подложки должна быть не менее 20 мм, а для исключения чрезмерного нагрева стенок формы и ее коробления слой подложки следует поддерживать на уровне 40...50 мм. В ходе исследований установлено, что способ плазменно-дуговой плавки на дисперсной подложке позволяет использовать для выплавки различных ферросплавов стальные неохлаждаемые плавильные емкости. Это значительно упрощает и удешевляет применяемую оснастку, обеспечивает снижение удельных расходов электроэнергии и плазмообразующего газа на 20...30 %. В итоге открываются новые технологические возможности производства высококачественных ферросплавов из отходов тугоплавких и высокорекреационных металлов, особенно при использовании многоплазмотронной схемы плавки на промышленных установках большой мощности и производительности. Библиогр. 9, табл. 1, ил. 2.

Ключевые слова: плазменно-дуговая плавка; отходы; ферросплавы; дисперсная подложка; неохлаждаемая форма; тугоплавкие металлы; удешевление оснастки

Образующиеся в различных отраслях промышленности отходы тугоплавких и высокорекреационных металлов (титан, цирконий, молибден, вольфрам, ванадий, ниобий) по тем или иным причинам (повышенная загрязненность, сложность разделения по точно определенному марочному составу и т.д.) нередко затруднительно перерабатывать для использования в дальнейшем в качестве первичного металла. Поэтому целесообразнее переплавлять подобные отходы для получения ферросплавов соответствующих металлов.

Использование тигельных индукционных печей, наиболее приспособленных для плавки металлических отходов [1, 2], ввиду высоких значений температуры плавления указанных металлов либо их реакционной способности не всегда возможно либо затруднено, особенно при получении ферросплавов с повышенным содержанием основного эле-

мента. Кроме того, для обеспечения хорошего качества таких ферросплавов [3], чаще всего применяемых при производстве качественных сталей и сплавов [4], предпочтительнее использовать специальные виды плавки, где не только исключается загрязнение получаемого продукта в процессе переработки, но и осуществляется его рафинирование. В этом отношении перспективной может быть плазменно-дуговая плавка [5–8], сочетающая концентрированный высокотемпературный нагрев, отсутствие контакта металла с огнеупорной футеровкой и инертную атмосферу в плавильном пространстве.

Показано, что применение способа плазменно-дуговой плавки на дисперсной подложке, представляющей собой слой дробленого металла того же состава, что и выплавляемый, позволяет существенно сократить затраты электроэнергии и плазмообразующего газа при выплавке ферросплавов из лома и

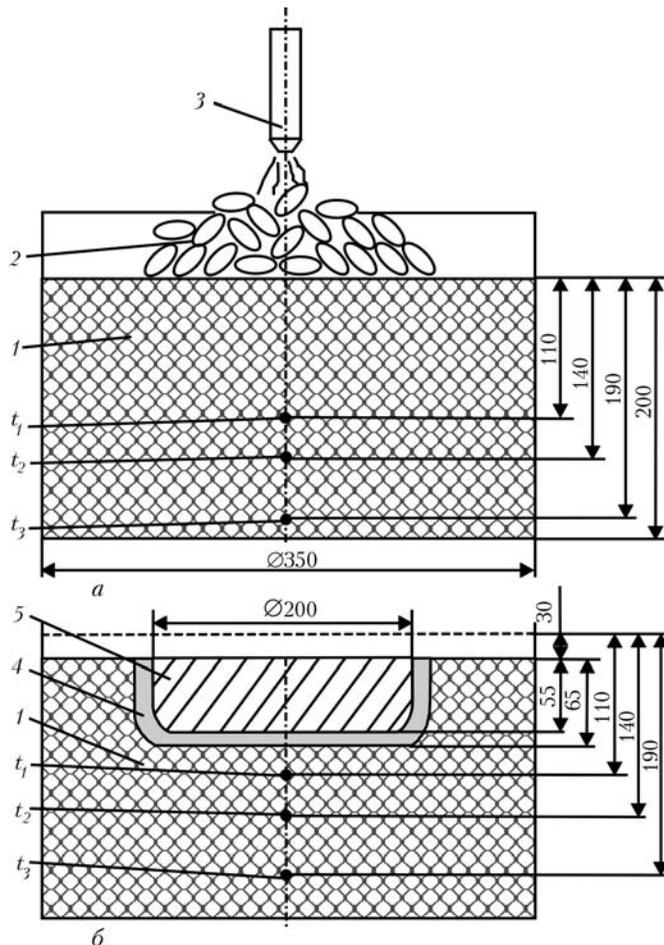


Рис. 1. Схема экспериментальной плавки: а – до плавки; б – после; 1 – дисперсная подложка; 2 – шихта; 3 – плазмоторн; 4 – спеченный слой металла; 5 – слиток

отходов тугоплавких и высокорекреационных металлов [9]. Однако ввиду того, что дисперсная подложка занимает до 30 % рабочего объема кристаллизатора, это приводит к значительному уменьшению массы выплавляемого слитка в конкретной водоохлаждаемой плавильной емкости.

Увеличения количества переплавляемой за одну плавку шихты можно достичь за счет применения кристаллизатора большей емкости. Однако это приводит к усложнению конструкции кристаллизатора, возрастанию затрат на дорогостоящую медь и обще-

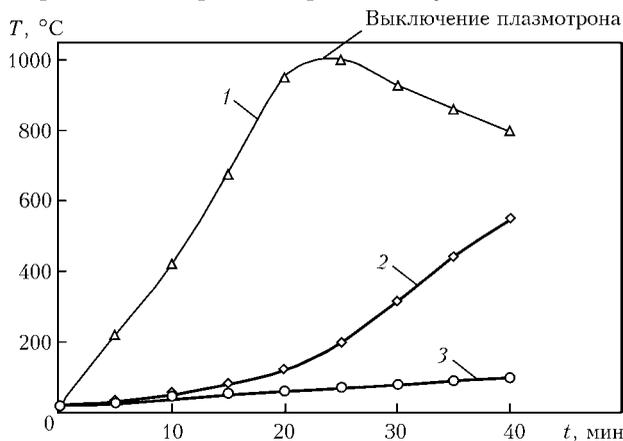


Рис. 2. Изменение температуры в дисперсном слое: 1 – t_1 ; 2 – t_2 ; 3 – t_3

му увеличению затрат на осуществление плазменно-дуговой плавки.

Поскольку дисперсная подложка может полностью изолировать дно и стенки формы от контакта с выплавляемым металлом, предложено опробовать плавку на дисперсной подложке в стальном неводоохлаждаемом коробе. Для реализации такой схемы плавки возникла необходимость в определении оптимальной толщины дисперсной подложки, которая гарантированно предотвратит проплавление дна и стенок короба. С этой целью исследовали распространение температурных полей в дисперсном слое на примере выплавки 70%-го ферротитана из титанового и стального лома.

Для экспериментов использовали стальную изложницу с внутренним диаметром 300 мм и высотой 300 мм. В слое дисперсной подложки, состоящей из частиц ферротитана фракцией 5...15 мм общей массой 30 кг, на разном расстоянии от дна изложницы по ее центру установлены три термопары. На дисперсную подложку загружали 7 кг титанового и стального лома для получения 70%-го ферротитана. Шихту расплавляли расположенным по центру изложницы плазмоторном. При этом значение тока составляло 950 А, напряжение га дуге – 50...60 В, время плавки – 20 мин. Схема эксперимента приведена на рис. 1.

По завершении плавки и полного остывания изложницы из нее извлекли слиток выплавленного ферротитана диаметром около 200 мм, толщиной 55...60 мм и массой 12 кг. Слой оставшегося дисперсного слоя составлял с боковой части этого слитка 75...80 мм, а со стороны донной части – около 100 мм и массой 25 кг.

Результаты измерений значений температуры в трех контролируемых точках в течение 60 мин от начала плавки приведены на рис. 2. Как видно, температура в дисперсной подложке на расстоянии 15...20 мм от слитка (термопара 1) не превышала 1000 °С. На большем удалении от слитка заметный рост температуры отмечен только после окончания плавки (термопары 2, 3). Это свидетельствует о высоких теплоизоляционных свойствах дисперсной подложки и позволяет сделать вывод о возможном использовании для плавки 70%-го ферротитана стального короба при условии теплоизоляции слитка как от дна, так и от его стенок слоем дисперсной подложки толщиной не менее 20 мм. Для исключения проплавления стенки формы, уменьшения ее чрезмерного нагрева и коробления слой подложки следует поддерживать на уровне 40...50 мм.

С целью проверки возможности плазменно-дуговой выплавки в неохлаждаемой форме ферротитана, а также других ферросплавов из высокорекреационных и тугоплавких металлов изготовлен стальной короб из листа толщиной 8 мм с наружными размерами 800×400×150 мм. Дисперсный слой из материала с химическим составом, соответствующим вы-



плавляемому ферросплаву, укладывали на дно и по периметру короба вдоль его боковых стенок.

Режимы плавки аналогичны применяемым при выплавке ферросплавов в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе [6]. Амплитуду колебаний дуги плазмотрона подбирали таким образом, чтобы ширина слитка не превышала 250...270 мм, обеспечивала полное расплавление шихты и незначительное оплавление дисперсной подложки. При этом как по бокам, так и на дне короба после переплава должно было оставаться гарантировано 20 мм дисперсного слоя, что обеспечивало проведение плавки без прожига оснастки и вытекания жидкого металла.

В таблице приведены данные экспериментов по выплавке различных ферросплавов в неохлаждаемой форме на дисперсной подложке. Там же показаны аналогичные показатели плазменно-дуговой плавки ферросплавов в горизонтальном кристаллизаторе [7].

При сравнении полученных результатов с данными, имеющимися в работе [7], видно, что применение плазменно-дугового переплава шихты в стальном коробе на дисперсной подложке позволило увеличить массу выплавляемого металла, на 20...30 % сократить удельный расход электроэнергии и аргона. Также отмечено значительное увеличение размеров жидкой ванны, по сравнению с таковой при плавке в кристаллизаторе. Это дало возможность за счет лучшего усреднения переплавляемых материалов уменьшить разницу в химическом составе ферросплавов по сечению выплавляемого слитка. Так, например, при выплавке 70%-го ферротитана колебание концентрации титана по ширине слитка не превышало 0,6, а по длине — 1,0 %.

Энергетические показатели плавки ферротитана на дисперсной подложке в стальном коробе близки к таковым при плавке в горизонтальном кристаллизаторе на дисперсной подложке [6]. Только ввиду того, что при одних и тех же размерах плавильной камеры внутренний рабочий объем стального короба за счет меньшей толщины ее стенок больше, масса единовременно выплавляемого ферросплава была также существенно (почти в два раза) больше.

О преимуществах использования неохлаждаемой формы при соответствующей изоляции ее стенок от получаемого слитка свидетельствуют результаты выплавки ферросплавов FeV, FeNb, FeMo (таблица). При этом с учетом более высокой температуры плавления этих ферросплавов, по сравнению с ферротитаном, режимы плавки выбирали таким образом, чтобы толщина нерасплавившейся дисперсной подложки составляла не менее 40 мм.

В ходе исследований установлено, что применение дисперсной подложки при плазменно-дуговой плавке обеспечивает не только улучшение технологических и экономических показателей процесса, но позволяет использовать для выплавки различных ферросплавов стальные неохлаждаемые пла-

Технологические показатели выплавки ферросплавов

Марка ферросплава	Массовая доля легирующего элемента, %	Масса выплавляемого в одной плавке ферросплава, кг	Затраты электроэнергии, кВт·ч/кг	Расход аргона, л/кг
FeTi	28...40	80...85 60...70	0,90...0,95 1,1...1,2	60...65 70...80
FeTi	60...70	60...70 50...55	1,0...1,1 1,2...1,5	70...75 80...90
FeV	30...40	60...70 50...55	1,5...1,8 2,0...2,3	105...110 120...140
FeV	60...70	50...60 40...45	1,7...2,0 2,3...2,7	115...120 130...150
FeNb	30...40	55...65 45...50	1,8...2,0 2,2...2,6	105...110 120...140
FeNb	50...60	50...55 40...45	2,0...2,3 2,5...2,8	110...120 130...150
FeMo	50...60	40...50 30...35	2,8...3,0 3,3...3,7	140...145 150...170

Примечание. В числителе приведены показатели выплавки в стальном коробе на дисперсной подложке, в знаменателе — в кристаллизаторе.

вильные емкости. Это значительно упрощает и удешевляет применяемую оснастку, открывает новые технологические возможности, особенно при использовании многоплазмотронной схемы плавки на промышленных установках большой мощности и производительности.

1. Фарбман С.А., Колобнов И.Ф. Индукционные печи для плавки металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1968. — 496 с.
2. Брокмайер К. Индукционные плавильные печи. — М.: Энергия, 1972. — 304 с.
3. Гасик Л.Н., Игнатъев В.С., Гасик Н.И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. — Киев: Техника, 1975. — 151 с.
4. Меськин В.С. Основы легирования стали. — М.: Металлургия, 1964. — 684 с.
5. Лакомский И.И. Плазменнодуговой переплав. — Киев: Техника, 1974. — 336 с.
6. Бурнашев В.Р., Жадкевич М.Л., Шаповалов В.А. Плазменно-дуговая плавка и литье тугоплавких металлов // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 2. — С. 35–38.
7. Применение плазменно-дугового переплава техногенных отходов в подвижном горизонтальном кристаллизаторе для получения качественных ферросплавов и лигатур // В.Н. Коледа, В.А. Шаповалов, Г.Ф. Торхов, А.В. Аксинченко // Современ. электрометаллургия. — 2006. — № 4. — С. 20–23.
8. Бурнашев В.Р. Плазменно-дуговая гарнисажная (ПДГП) плавка ферросплавов и лигатур // Вестник ДГМА. — 2009. — № 1. — С. 76–78.
9. Плазменно-дуговая плавка на дисперсной подложке в подвижном горизонтальном кристаллизаторе // В.Н. Коледа, В.А. Шаповалов, Ф.К. Биктагиров и др. // Современ. электрометаллургия. — 2012. — № 1. — С. 41–44.



It is often rational to recycle the wastes of refractory and highly-reactive metals, such as titanium, zirconium, molybdenum, tungsten, niobium by melting out of high-quality ferroalloys from them. For this purpose, it is possible to use the plasma-arc skull melting, providing the high-temperature heating, absence of refractory lining and inert atmosphere in the melting space. In melting of ferroalloys the significant decrease in specific consumptions of electric power and plasma-forming gas is attained during melting on a dispersed substrate, representing a layer of a crushed metal, isolating the ferroalloy being melted from a cooled melting mould. The feasibility of such melting in a non-cooled steel mould is considered. It is shown experimentally that in melting of 70 % ferrotitanium the thickness of a dispersed substrate should be not less than 20 mm, and to avoid an excessive heating of the mould walls and its distortion the substrate layer should be maintained at the level of 40...50 mm. It was found during the investigations that the method of plasma-arc melting on the dispersed substrate allows applying the steel non-cooled melting moulds for melting different ferroalloys. This greatly simplifies and making less expensive the equipment being used, and reduces the specific consumptions of electric power and plasma-forming gas by 20...30 %. As a result, the new technological opportunities are open for the production of high-quality ferroalloys from wastes of refractory and highly-reaction metals, in particular when applying the multi-plasmatron scheme of melting in industrial powerful high-efficient installations. Ref. 9, Table 1, Figs. 2

Key words: *plasma-arc melting; wastes; ferroalloys; dispersed substrate; non-cooled mould; refractory metals; low-cost equipment*

Поступила 26.04.2013

ВСМПО-АВИСМА на рынке Японии



Экспозиция ВСМПО-АВИСМА на 17-й Международной выставке компонентов, деталей и комплектующих промышленного оборудования «M-TECH 2013». Источник: Ростех

Титановая корпорация ВСМПО-АВИСМА впервые приняла участие в 17-й Международной выставке компонентов, деталей и комплектующих промышленного оборудования «M-TECH 2013» в Токио, которая проходит каждый год в начале лета.

В этом году выставка насчитывала около 2 тыс. участников и свыше 76,5 тыс. посетителей из 16 стран мира (Китай, Франция, Германия, Индия, Израиль, Италия, Корея, Россия, Сингапур, Испания, Тайвань, США, Япония и др.).

Несмотря на снижение спроса на индустриальном титановом рынке в Японии, это самая масштабная индустриальная выставка за все время ее существования. Восстановления рынка японские заказчики ожидают в следующем году параллельно с укреплением японской иены, сообщает пресс-служба ВСМПО-АВИСМА.

На своем стенде ВСМПО-АВИСМА выставила титановые листы и плиты, сварные титановые трубы, титановые прутки и биллеты, а также прутки маленького диаметра, произведенные дочерней компанией NF&M в США. Продукция используется при производстве промышленного оборудования, товаров народного потребления, деталей для автомобилей и в медицине.

<http://vpk.name>



УДК 669.187.58

ПЛАЗМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ «СОЛНЕЧНОГО» КРЕМНИЯ

С.В. Петров

Институт газа НАН Украины.

03113, Украина, Киев 113, ул. Дегтяревская, 39. E-mail: Petrov.St.V@nas.gov.ua

Выполнен расчет непрерывного высокопроизводительного технологического процесса получения «солнечного» кремния способом плазменного пиролиза моносилана при температуре, превышающей температуру его плавления, когда разложение моносилана проходит через газообразный кремний с последующей гомогенной конденсацией в частички кремния и гетерогенной — на поверхность расплава. При разработке нового процесса плазменного пиролиза моносилана следует руководствоваться следующими требованиями: высокая единичная производительность агрегата, более 100 кг/ч SoG–Si; удельный расход электроэнергии не более 60 кВт·ч/кг SoG–Si; качество кремния не хуже чем, полученного из того же исходного сырья по технологии Siemens CVD; полученный кремний должен иметь удобную для дальнейшей переработки форму; плазменный агрегат должен отличаться низкой металлоемкостью, высокой степенью автоматизации и ремонтоспособности; технология и оборудование должны быть конкурентоспособны и оригинальны. Плазменное разложение предполагает наличие инертного теплоносителя. Анализ пиролиза газа прекурсора моносилана в водородной плазме свидетельствует о том, что какие-либо термодинамические и кинетические запреты и ограничения термического разложения моносилана при температуре выше плавления кремния из газообразного состояния в паровую, затем жидкую фазу отсутствуют. На базе данного процесса возможно создание высокопроизводительного оборудования для непрерывного получения дешевого высокочистого кремния благодаря низким капитальным и эксплуатационным затратам. Теоретический предел по энергозатратам на получение плазмохимического кремния равняется 3...5 кВт·ч/кг SoG–Si. При полезной мощности плазмотрона 100 кВт производительность по кремнию составит около 25 кг/ч. Использование плазменного пиролиза моносилана позволяет организовать непрерывный процесс получения кремния, в отличие от традиционной циклической Siemens CVD технологии. Высокая скорость реакций пиролиза ($1 \cdot 10^{-5}$ с) за счет повышенной температуры, температуры процесса, более температуры плавления кремния (≥ 1415 °C) обеспечивает сравнительно малые размеры рабочей зоны (0,1...0,2 м), а также габаритов и массы всего реактора. Библиогр. 7, ил. 9.

Ключевые слова: плазма; моносилан; кремний; пиролиз; плазмообразующий газ; конденсация; энергозатраты

В настоящее время активно разрабатываются технологии, позволяющие обеспечить крупнотоннажное производство дешевого кремния «солнечного» качества (SoG–Si). Развивается нетрадиционный подход непрерывного высокопроизводительного получения дешевого «солнечного» кремния плазменным пиролизом моносилана при температуре, превышающей температуру плавления кремния [1]. По оценке фирмы Schmid Silicon Technology GmbH, это позволит иметь цену SoG–Si на уровне 16 евро/кг [2], что является главной целью фирм, производителей высокочистого кремния при коммерческой реализации прогнозов развития «солнечной» энергетики.

Разработка концепции плазменного пиролиза моносилана исходит из выполнения следующих требований:

высокая единичная производительность агрегата, более 100 кг/ч SoG–Si;

удельный расход электроэнергии, не более 60 кВт·ч/кг SoG–Si;

© С.В. ПЕТРОВ, 2013

качество кремния, не хуже полученного из того же исходного сырья по технологии Siemens CVD; полученный кремний должен иметь удобную для дальнейшей переработки форму;

плазменный агрегат должен отличаться низкой металлоемкостью, высокой степенью автоматизации и ремонтоспособности;

технология и оборудование должны быть конкурентоспособны и оригинальны.

Разрабатываемый процесс основан на следующих положениях. Единственным технически доступным способом нагрева больших объемов газа с расходом в сотни метров кубических в час до значений температуры 3000...10000 °C является плазменный электродуговой с помощью электродуговых генераторов плазмы — плазмотронов. Современный уровень развития плазмотронной техники обеспечивает длительную непрерывную (в течение 500 ч) работу плазмотронов, что позволяет использовать их для непрерывного крупнотоннажного производства высокочистого кремния.

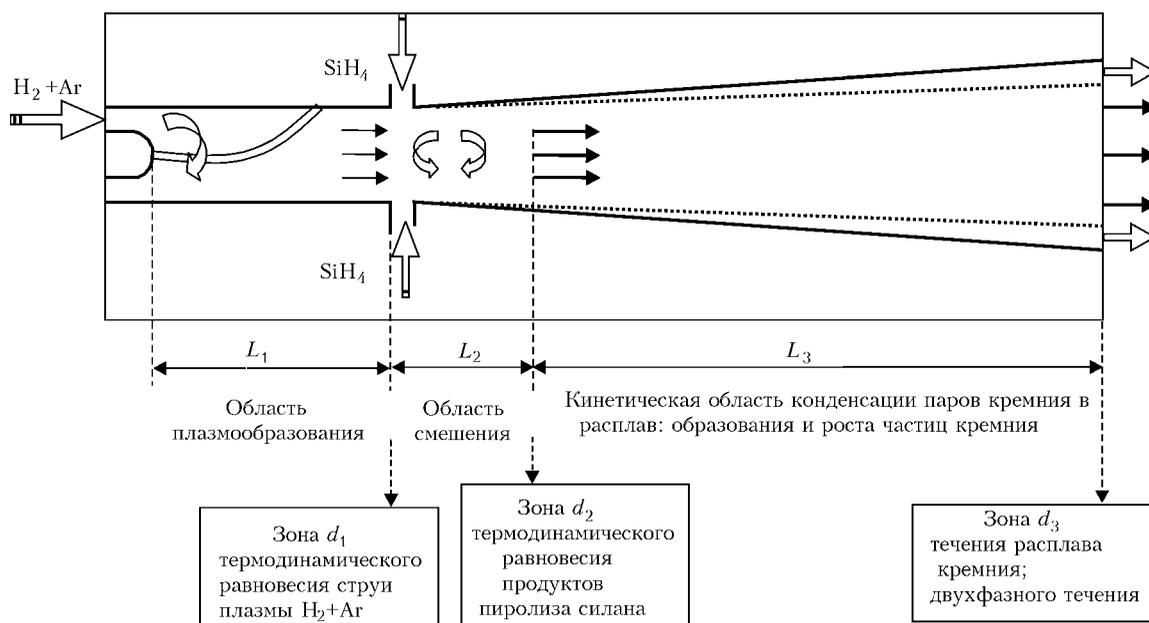


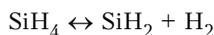
Рис. 1. Схема узла пиролиза моносилаана с характерными зонами

Базовую химико-металлургическую модель процесса можно представить в следующем виде. Реакция пиролиза моносилаана может быть описана такой суммарной реакцией:



Эта реакция эндотермическая с затратами тепла 105...170 кДж/моль при значениях температуры 100...2000 °С.

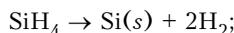
Кинетика и механизм реакции детально изучены и могут быть представлены в первом приближении двумя реакциями гомогенной



с образованием SiH₂, который в условиях протекания процесса реагирует с моносилааном и другими реагентами с получением Si₂H₆.



гетерогенное разложение SiH₄ и SiH₂ на твердой Si(s) или жидкой Si(l) фазе



Эти реакции проходят между четырьмя реагентами SiH₄, H₂, SiH₂, Si₂H₆ и одним твердым или жидким реагентом. При температуре выше температуры плавления кремния происходят следующие процессы:



Основой разработки процесса и оборудования для плазмохимического производства кремния применительно к фотоэлектронике является ин-

женерная методика их расчета. Процесс включает такие основные операции:

генерирование водородно-аргоновой плазменной струи со среднемассовой температурой 2500...3500 °С и скоростью истечения 400...800 м/с;

равномерный поперечный раздробленный струйный вдув газа прекурсора (моносилаана) в сносящий поток водородной плазмы при соотношении массовых расходов SiH₄/H₂ в пределах 1/1...5/1;

формирование двухфазного (водород + пары кремния) потока с температурой 1800...2000 °С в плазменном модуле пиролиза;

тангенциальный ввод двухфазного потока в вихревую камеру реактора конденсора с температурой стенки 1400...1450 °С;

разделение паров кремния и водорода в вихревом конденсоре под действием инерционных сил вихревого движения из-за большой разности массы кремния и водорода. Кремний отжимается к стенке и переходит в расплав, который стекает на дно реактора. Водород удаляется.

При разработке нового процесса проанализированы условия с максимальным приближением к принятым схемным решениям, т.е. на первом этапе — расчет параметров процесса в плазменном модуле пиролиза моносилаана плазмохимического реактора непрерывного получения расплава кремния (рис. 1), на втором, — конденсация паров кремния в конденсоре.

Допущения к расчету, первый этап:

плазма на срезе сопла в зоне d₁ перед областью смешения с моносилааном находится в состоянии термодинамического равновесия;

длина области смешения плазмы с моносилааном L₂ совпадает с длиной пути полного разложения моносилаана на водород и атомарный кремний;

продукты пиролиза моносилаана в канале (зона d₂) находятся в состоянии термодинамического равновесия;



канал L_3 за зоной d_2 является кинетической областью, в которой происходит конденсация паров кремния на стенке в расплав кремния, сдувание расплава газовым потоком; образование и рост частиц кремния с формированием двухфазного потока $H_2 + Ar$ + частицы кремния; течение считается адиабатическим; химически эволюционирующая система состоит из описываемых термодинамическими параметрами частей, находящихся в двух состояниях — холодного, не перемешанного сырья, и гомогенной однородной смеси сырья, а также плазмы в состоянии квазиравновесном в данный момент времени;

химические превращения в системе возможны только в квазиравновесном состоянии и представляют собой совокупность переходов по заданному механизму элементарных химических реакций с известными тепловыми эффектами и константами скоростей, определяемыми зависимостью Аррениуса;

данные химические изменения не оказывают существенного влияния на процессы массообмена. Лимитирующей стадией является турбулентное перемешивание;

изменение термодинамических условий от зоны d_1 к зоне d_2 , определяющих квазиравновесное состояние, рассматривается на основании обобщенного уравнения теплового баланса, построенного в приближении уравнений термодинамики, уравнения состояния идеального газа и уравнения неразрывности;

расчет течения в канале ведется по среднemasсовым параметрам.

Термодинамический анализ свидетельствует о том, что моносилан — это искусственное образование, которое уже при температуре окружающей среды разлагается на кремний и водород. Однако скорости установления термодинамического равновесия при невысоких температурах весьма низки. Достижение термодинамического равновесия в процессе разложения моносилана характеризуется наличием индукционного периода, который существенно зависит от температуры [3]. Поскольку температура, при которой происходит термическое разложение моносилана в данном процессе, выше температуры плавления кремния, то это на несколько порядков повышает скорость достижения термодинамического равновесия в системе $SiH_4-Si-SiH_2-Ar$, поэтому индукционным периодом можно пренебречь.

При математическом моделировании физико-химических, тепломассообменных и термогазодинамических процессов, протекающих при повышенной температуре, возникают проблемы, связанные как с определением состава продуктов реакций, так и с установлением термодинамических и транспортных свойств высокотемпературных сред, которые тоже зависят от состава рабочих тел — многокомпонентных смесей диссоциирующих газов и отдельных конденсированных фаз — и являются функциями состояния (температуры, давления, удельного объема и т.п.).

Рассмотрение кинетических и тепломассообменных процессов при повышенных температурах, как правило, уже на этапе постановки задачи моделирования приводит к значительным трудностям. В детальных расчетных схемах они обычно связаны с математическими сложностями и отсутствием необходимых «закрывающих» исходных данных, а в упрощенных моделях — с чрезмерной схематизацией процесса. В связи с этим большую популярность приобрели именно термодинамические методы моделирования, предполагающие, что рабочее тело в рассматриваемых процессах образует условно замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное фазовое и химическое равновесие. В таком приближении состояние системы определяется лишь содержанием в ней химических элементов и значением двух параметров состояния. Правомерность использования термодинамически равновесного приближения в нашем случае оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние локального равновесия.

На рис. 2 приведена расчетная зависимость равновесных составов продуктов реакции $SiH_4 = SiH_2 + Si + H_2$ от температуры для случая, когда «запрещена» конденсация кремния. Зависимости такого рода важные. Они имеют место в реальном разрабатываемом высокотемпературном процессе, когда разложение моносилана проходит через газообразный кремний с последующей гомогенной конденсацией в частички кремния, в отличие от стандартных низкотемпературных (до 1000 °C) процессов осаждения кремния из моносилана или из трихлорсилана на поверхности в стержневых реакторах или в кипящем слое.

В соответствии с принятой схемой протекания процессов высокотемпературного разложения моносилана SiH_4 для моделирования последней стадии (конденсации паров кремния) необходимо знание зависимости давления насыщенных паров кремния от температуры фазового перехода. Разность между парциальным давлением паров кремния P_{Si} в газовой смеси и давлением насыщенных паров P_{Si}^* зависит от концентрационного напора, опреде-

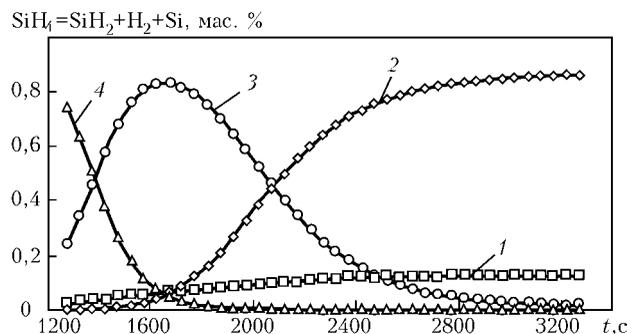


Рис. 2 Расчетная зависимость равновесного состава продуктов реакции $SiH_4 = SiH_2 + Si + H_2$ от температуры: 1 — H_2 ; 2 — Si ; 3 — SiH_2 ; 4 — SiH_4

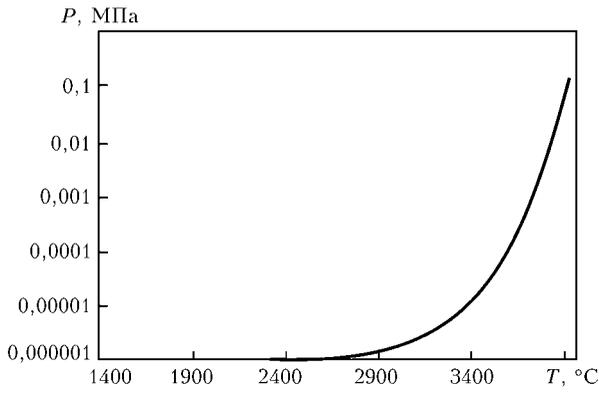


Рис. 3. Зависимость давления P насыщенных паров кремния от температуры

ляющего скорость межфазного обмена. Для установления зависимости давления насыщенных паров кремния от температуры проведены расчеты по определению температуры кипения кремния при различных давлениях. Аппроксимация этих данных дала температурную зависимость для давления насыщенных паров кремния (рис. 3).

С использованием результатов термодинамических расчетов разработано математическое обеспечение с программной реализацией для вычисления материального и энергетического балансов плазменного процесса разложения моносилана. Используя различные соотношения моносилана и плазмообразующего газа $H_2 + Ar$, состав которого также варьировался, рассчитывали основные показатели процесса термического разложения моносилана при заданных значениях мощности плазматрона и конструктивных характеристик плазменного модуля.

Основные показатели процесса разложения моносилана (температура, теплосодержание плазмы, продукты пиролиза, скорость истечения, время пребывания газовой смеси в реакционном объеме и др.) приведены на рис. 2, 3, скомпонованных для соответствующих значений исходных параметров: заданной мощности плазматрона, соотношений плазмообразующего газа и моносилана, а также состава плазмообразующего газа.

На рис. 4 показаны зависимости удельных энергозатрат, необходимых для получения 1 кг кремния, от температуры при массовом соотношении моносилана и плазмообразующего газа $1/2$

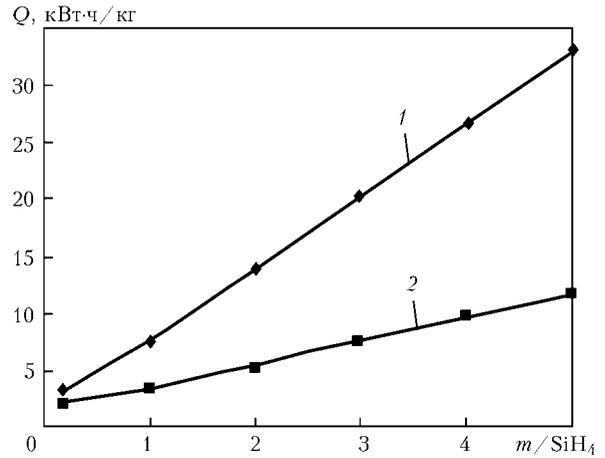


Рис. 5. Зависимости удельных энергозатрат, требуемых для получения 1 кг кремния, от температуры при различных соотношениях водорода и аргона в плазмообразующей смеси: 1 – $H_2/Ar = 1/0$; 2 – $H_2/Ar = 0,9/0,1$

силана и плазмообразующего газа (SiH_4/m). Объемное соотношение – $H_2/Ar = 1,0; 0,9/0,1; 0,95/0,05$. На рис. 4 заданы пределы рабочей температуры продуктов пиролиза (1800...2300 К – левый заштрихованный прямоугольник). С учетом заданных пределов рабочей температуры определяли необходимый диапазон значений температуры плазмы перед смешением с моносиланом (правый заштрихованный прямоугольник). Здесь накладываются ограничение на достижимую удельную мощность плазматрона, принятую в пределах 2...7 кВт·ч/м³ плазмообразующего газа. Анализ кривых на рис. 4 свидетельствует о том, что при плазменном пиролизе моносилана имеется довольно сильная зависимость выхода кремния от состава плазмообразующего газа, что иллюстрируется на рис. 5, на котором показана зависимость энергозатрат от степени разбавления плазмообразующего газа моносиланом для рабочей температуры смеси 1700 К и состава плазмообразующего газа.

На рис. 6 приведены характерные результаты расчетов рабочих параметров для реактора по схеме, приведенной на рис. 1 при мощности плазматрона 100 кВт. Как видно из расчетов, теоретический выход целевого продукта (кремния) увеличивается с уменьшением температуры, при этом уменьшают

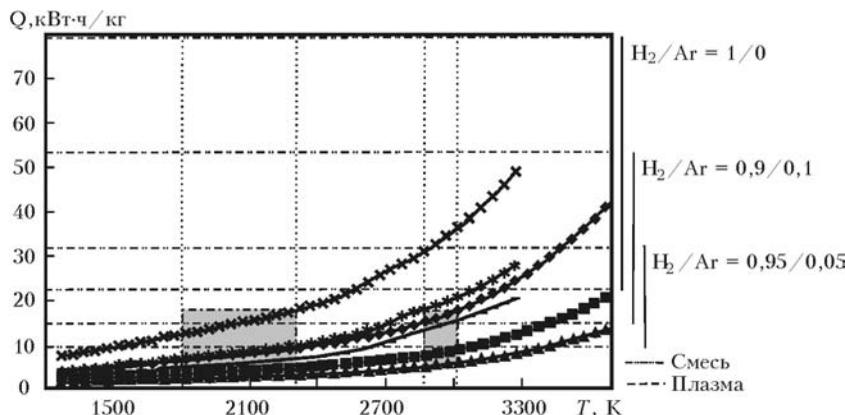


Рис. 4. Зависимость удельных энергозатрат, требуемых для получения 1 кг кремния, от температуры при массовом соотношении моносилана и плазмообразующего газа $1/2$



ся удельные энергетические затраты на единицу продукции. Однако в соответствии с разрабатываемой технологией температура в реакционном объеме не может быть ниже температуры плавления кремния.

Важно также учесть, что с уменьшением температуры экспоненциально падает скорость реакции разложения моносилана, что может привести к существенным потерям кремния из-за уноса с неразложившимся до конца моносиланом. С другой стороны, уменьшение температуры обеспечивает большее время пребывания молекул моносилана в реакционной зоне за счет снижения скорости пролета, что увеличивает степень превращения исходного сырья. Кроме того, из условий оптимальной эксплуатации плазмотрона необходимо выдерживать диапазон удельной мощности по плазмообразующему газу $H_2 + Ar$, в рассматриваемом случае равным $2...7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3$ (выделен штриховыми линиями).

Разработанное математическое обеспечение позволяет проводить комплексный анализ влияния указанных технологических параметров на показатели процесса термического разложения моносилана и находить оптимум в соответствии с поставленной целью. Плазменное разложение предполагает наличие инертного теплоносителя. В рассматриваемом случае это смеси водорода и аргона в различном соотношении. Выполненные расчеты кинетики термического разложения моносилана позволяют оценить количество его реально прореагировавшего в аппарате, по сравнению с теоретически возможным, полученным в результате термодинамического расчета с учетом общего энергетического баланса.

Конструктивные параметры аппарата определяют длительность пребывания смеси в реакционной зоне. При оценке максимально возможного количества переработанного моносилана (полученного кремния) предполагается, что возникновение термодинамического равновесия, т.е. весь моносилан успевает полностью разложиться или, по крайней мере, количество непрореагировавшего моносилана соответствует своему термодинамически обусловленному значению.

Такое допущение не накладывает ограничения на время пребывания смеси в зоне реакции. В то же время полученные оценки времени пребывания смеси в зоне реакции показывают, что несмотря на высокую скорость процесса разложения (рис. 7) не всегда этот процесс успевает завершиться. Использование результатов, характеризующих количество переработанного моносилана (кремния), и времени пребывания в зоне реакции совместно с вычисленными долями моносилана, который за это время успевает разложиться, позволяет оценивать эффективность процесса разложения при различных температурах tr в зоне реакции. Исходя из требования минимума энергетических затрат на получение 1 кг кремния можно определить оптимальную для данной конструкции аппарата рабочую температуру — tr_{opt} и соответствующие ей значения максималь-

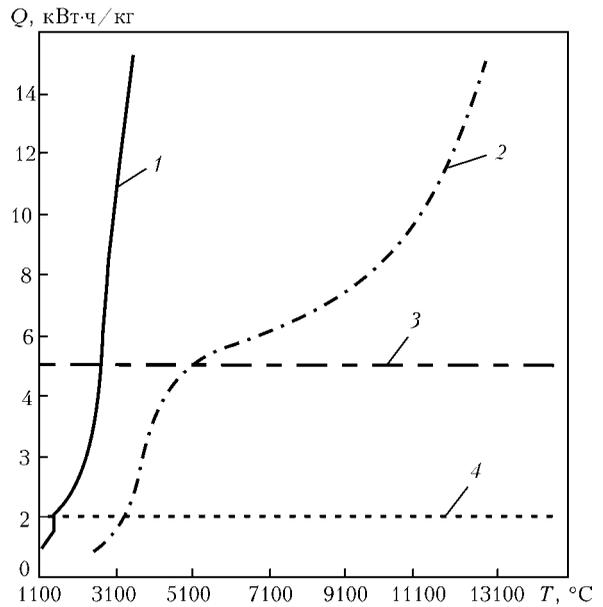


Рис. 6. Зависимость удельной мощности плазменной струи и продуктов пиролиза моносилана от температуры: 1 — Q_p ; 2 — Q_n ; 3 — $Q = 7$; 4 — $Q = 2$

ной производительности — $G_{Si_{kin}}$, минимальных удельных энергозатрат $\min Q_{Si_{уд,kin}}$, удельного вклада мощности для плазмотрона $Q_{pl_{уд,opt}}$ и максимальной температуры плазмы $t_{pl_{opt}}$. Результаты расчетов приведены для постоянного значения $m = 0,2$, отражающего массовое соотношение плазмообразующего агента $Ar + H_2$, и моносилана SiH_4 , которому при различных объемных соотношениях водород/аргон соответствуют значения γ , вычисляемые по формуле

$$\gamma = (mM_{SiH_2}/M_{Ar+H_2}),$$

где $M_{SiH_2} = 32$ и $M_{Ar+H_2} = 40x_{Ar}^v + 2(1-x_{Ar}^v)$ — молекулярные массы моносилана и аргоно-водородной смеси (кг/кмоль), в которой объемная доля аргона равняется x_{Ar}^v .

Увеличение длительности пребывания в камере смесителя, например за счет увеличения ее длины L , позволяет снизить оптимальную рабочую температуру, температуру струи на выходе и удельную нагрузку плазмотрона, одновременно увеличивая максимальную производительность аппарата.

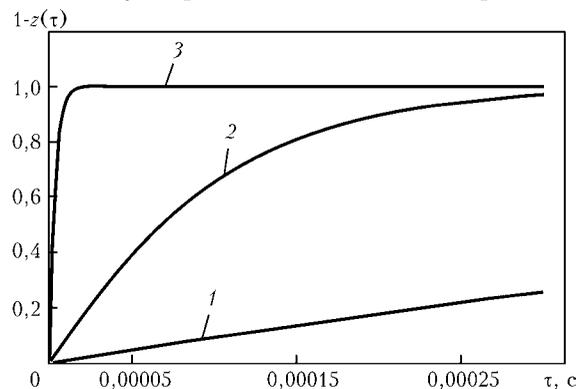


Рис. 7. Скорость разложения моносилана при различных значениях температуры, °C: 1 — 1200; 2 — 1600; 3 — 1800



Ввиду отсутствия общепринятых представлений на механизм термического разложения моносилана [4] с одновременным образованием конденсированной жидкой фазы кремния, а также надежных теоретических или экспериментальных данных относительно рассматриваемых процессов при высоких значениях температуры и производительности на данном этапе работы был принят следующий подход. Предполагается, что на первом этапе при вдувании моносилана в струю плазмы, образованной смесью водорода и аргона, происходит идеальное смешение, устанавливается температура, соответствующая энергетическому (тепловому) балансу.

В качестве оценки длительности можно принять усредненное время релаксации для газов, участвующих в процессе. В соответствии с принятой оценкой для времени установления термического равновесия и с учетом скорости движения газовой фазы в указанном элементе конструкции можно оценить длину участка реакционной зоны, рассматриваемого как теплообменник смешения. Затем начинается собственно процесс термического разложения.

Высокая степень перенасыщенности паров кремния приводит к образованию мелкодисперсной конденсированной фазы (аэрозоля) [5]. Этот процесс можно представить в виде одновременно протекающих образования первичных зародышей критического радиуса $R_{кр}$ и их последующего роста в результате тепло- и массообменных процессов между частицами и газовой фазой. Оба процесса могут рассматриваться в качестве стоков для парообразного кремния. Баланс скоростей поступления парообразного кремния в газовую фазу и его расхода определяет текущую концентрацию (парциальное давление) парообразного кремния. В свою очередь текущее значение концентрации влияет на скорость разложения моносилана, критический радиус и количество образующихся в единицу времени зародышей конденсированной фазы, скорость роста отдельных частиц.

Поскольку разложение моносилана считается эндотермическим процессом, то с энергетической (тепловой) точки зрения данный процесс является стоком. Конденсация паров кремния приводит к выделению энергии, связанной с фазовым переходом, поэтому процесс образования конденсированной фазы является источником тепловой энергии. Соотношением двух процессов определяется текущее значение температуры в реакционном объеме. В зависимости от того, при какой рабочей температуре происходит разложение моносилана с последующим образованием конденсированной фазы кремния, частицы аэрозоля могут быть в твердом или жидком состоянии. При рабочей температуре, превышающей температуру плавления кремния (рассматриваемый случай), процесс образования жидких частиц аналогичен процессу образования тумана [6]. В данном случае первичные зародыши представляют собой отдельные капли жидкого кремния, сферическая форма которых вполне естественна.

Последующий рост частиц в значительной степени связан с процессом осаждения паров кремния за счет разности парциальных давлений в газовой фазе и на поверхности частицы. Также происходит процесс слияния (коагуляции) и дробления частиц в результате их столкновения. Характер последних существенно зависит от конструктивных особенностей установки, имеющих определяющее влияние на создание той или иной газогидродинамической обстановки в аппарате [7].

Изменение размеров частиц конденсированного кремния связано с двумя процессами: образованием зародышей критического радиуса и конденсацией паров кремния на поверхности уже имеющихся частиц разного радиуса; варьированием их количества и размеров в результате дробления и слияния при столкновении.

В данной работе принято, что на начальном этапе образования и эволюции конденсированной фазы основным является первый из указанных процессов, скорость протекания которого существенно превышает скорость второго. На первом этапе имеет место гидродинамическая модель идеального вытеснения в направлении движения оси x и идеального перемешивания в направлении, ортогональном этому направлению. Кроме того, принято, что ввиду сравнительно небольшой массы отсутствует проскальзывание частиц разного радиуса относительно газового потока, т.е. все составляющие газовой и конденсированной фазы перемещаются с одинаковой скоростью. Подобная модель может служить обоснованием отсутствия процессов слияния и дробления из-за малой вероятности их столкновения при движении поперек основного направления потока.

В конечном счете время разложения определяет температура. В интересующих нас условиях время разложения, например при 1800°C , составляет $2 \cdot 10^{-5}$ с (рис. 7). При скорости плазменного потока примерно 1000 м/с разложение моносилана произойдет на расстоянии 2 см. Таким образом, разложение моносилана не является лимитирующим фактором в выборе размеров реактора, а служит параметром оптимизации.

Важный параметр процесса — затраты энергии на плазменный пиролиз моносилана. Как следует из рис. 4, 5, они зависят от температуры процесса, состава плазмообразующего газа и расхода моносилана. С ростом температуры затраты увеличиваются. Температура продуктов пиролиза должна быть выше температуры плавления кремния, т.е. превышать 1415°C . Из рис. 4 видна динамика изменения энергозатрат на пиролиз моносилана с получением максимально возможного количества кремния (левый выделенный прямоугольник) и соответствующих параметров плазмы (правый выделенный прямоугольник). Предполагается, что весь моносилан успевает разложиться полностью, а временные ограничения не накладываются. Очевидно, реактор должен быть сконструирован таким образом, чтобы процесс был проведен при степени разложения моносилана 100 %.

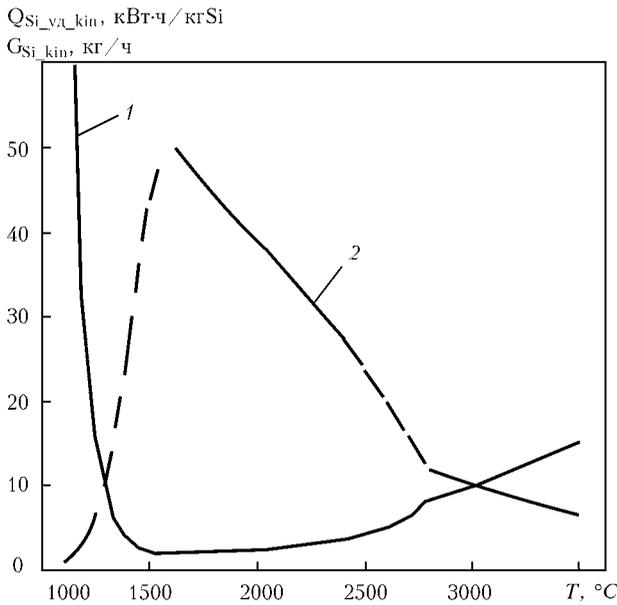


Рис. 8. Зависимость максимальной производительности и минимальных значений удельных энергозатрат от температуры, °С: 1 – $Q_{Si_yl_kin}$; 2 – G_{Si_kin}

Полученные оценки времени пребывания смеси в зоне реакции показали, что несмотря на высокую скорость процесса разложения (рис. 7) необходим обоснованный выбор размеров реакционной зоны с учетом кинетики. Использование результатов, характеризующих количество переработанного моносилана (кремния) и длительность пребывания в зоне реакции совместно с вычисленными значениями доли моносилана, который за это время успеет разложиться ($1 - z(\tau)$), позволяет оценивать эффективность проведения процесса пиролиза при различных температурах в зоне реакции tr .

Исходя из требования минимума энергетических затрат на получение 1 кг кремния можно определить оптимальную для данной конструкции устройства рабочую температуру t_{r_opt} и соответствующие ей значения максимальной производительности G_{Si_kin} , минимальных удельных энергозатрат $\min Q_{Si_yl_kin}$, удельной нагрузки для плазмотрона $Q_{pl_уд_opt}$ и максимальной температуры плазмы t_{pl_opt} . Например, при полезной мощности плазмотрона $W = 100$ кВт, объемном соотношении $Ag/V_{H_2} = 0,2/0,8$ (массовом соотношении $\gamma = 0,6667$) и длине реакционной зоны $L = 0,06$ м получим зависимость, представленную на рис. 8.

Следует отметить, что приведенные соотношения относятся к моменту времени после полного пиролиза моносилана, когда весь кремний находится еще в атомарном состоянии (до начала конденсации). Поскольку давление насыщенных паров кремния при этой температуре практически равно нулю (рис. 3), парциальное давление паров кремния с учетом разбавления моносилана плазмообразующим газом составит примерно 0,015 МПа. Последующая гомогенная и гетерогенная конденсация кремния происходит со значительным тепловыделением (рис. 9), т.е. дисперсная фаза в газовой

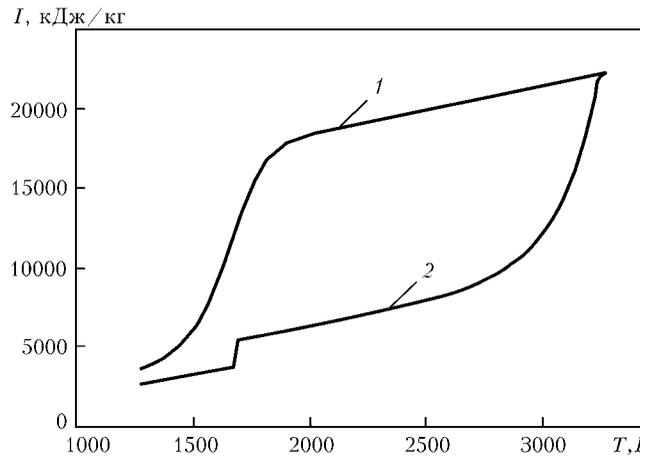


Рис. 9. Энтальпия продуктов разложения моносилана с учетом ($SiH_4 = Si + Si + 2H_2$) и без учета ($SiH_4 = Si + 2H_2$) образования конденсированной фазы Si(c): 1 – $SiH_4 = Si + 2H_2$; 2 – $SiH_4 = Si + Si + 2H_2$; I – энергия внутренняя

взвеси сама себя подогревает. Тепло, затраченное на пиролиз моносилана, частично возвращается при конденсации паров кремния. Это является положительным фактором при организации течения расплава кремния по стенкам реактора. Для устранения диффузии примесей из материала реактора в расплав кремния процесс целесообразно вести в режиме гарнисажа, т.е. с отводом тепла от стенок реактора. Можно предположить, что расплавленный кремний будет стекать по твердому кремнию, не вступая в контакт с материалом реактора.

Выполненный анализ пиролиза газа прекурсора моносилана в водородной плазме свидетельствует о том, что какие-либо термодинамические и кинетические запреты и ограничения термического разложения моносилана при температуре выше плавления кремния из газообразного состояния в паровую, затем жидкую фазу отсутствуют. На базе данного процесса может быть создано высокопроизводительное оборудование для непрерывного получения дешевого высокочистого кремния благодаря низким капитальным и эксплуатационным затратам. Теоретический предел по энергозатратам на получение плазмохимического кремния равняется 3...5 кВт·ч/кг SoG-Si. При полезной мощности плазмотрона 100 кВт производительность по кремнию составит примерно 25 кг/ч.

Использование плазменного пиролиза моносилана позволяет организовать непрерывный процесс получения кремния, в отличие от традиционной циклической технологии Siemens CVD. Высокая скорость реакций пиролиза (около $1 \cdot 10^{-5}$ с) вследствие повышенной температуры плавления кремния (≥ 1415 °С) обеспечивает сравнительно малые размеры рабочей зоны (0,1...0,2 м), а также габариты и массу всего реактора.

1. Петров С.В., Коржик В.Н., Петрик А.Г. Плазменная технология получения высокочистого кремния // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: Материалы шестой промышленной конференции с международным участием (Славское, Украина, 21–25 февраля 2006 г.). – Славское, 2006. – С. 371–375.



2. *Polysilicon production based on monosilane technology / Schmid silicon technology GmbH.* — February 2011. — 37 p.
3. *Девярых Г.Г., Зорин А.В., Кедрякин В.М.* Кинетика термического разложения моносилана, арсина и моносилана с примесью арсина // Журнал неорганической химии. — 1965. — **X**, вып. 7. — С. 1528–1533.
4. *Hogness T.R., Wilson Th.L., Johnson W.C.* The thermal decomposition of silane // J. American Chem. Soc. — 1996. — **58**. — P. 108–112.
5. *Production of ultrafine metal oxide aerosol particles by thermal decomposition of metal alkoxide vapors.* AIChE / K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Tohge et. al. // Ibid. — 1986. — **32**, № 12. — P. 2010–2019.
6. *Evolution and control of particle properties in aerosol reactors / J.J. Wu, H.V. Nguyen, R.C. Flagan et al.* // American Institute of Chem. Eng. J. — 1988. — **34**, № 8. — P. 1249–1256.
7. *Петров С.В., Карп И.Н.* Плазменное газовоздушное напыление. — Киев: Наук. думка, 1993. — 495 с.

Calculated is the continuous high-efficient technological process of producing «solar» silicon by the method of plasma pyrolysis of monosilane at temperature, exceeding the temperature of its melting, when the monosilane decomposition is passed through a gaseous silicon with next homogeneous condensation into silicon particles and heterogeneous at the melt surface. When developing the new process of plasma pyrolysis of monosilane it is necessary to keep the following requirements: high unit efficiency of equipment, more than 100 kg/h of SoG-Si; specific consumption of electric power of not more than 60 kW·h/kg of SoG-Si; quality of silicon is not worse than that produced from the same initial raw material by Siemens CVD technology; the produced silicon should have a form convenient for next processing; plasma unit should be characterized by a low metal intensity, high degree of automation and repairability; technology and equipment should be compatible and unique. Plasma decomposition assumes the presence of inert heat carrier. Analysis of pyrolysis of gas of monosilane precursor in hydrogen plasma confirms that there are no any thermodynamic and kinetic prohibitions and limitations of thermal decomposition of monosilane at temperature above silicon melting from gaseous state to vapor one, then to liquid one. Basing on this process it is possible to create the high-efficient equipment for continuous producing of cheap high-purity silicon due to low capital and service expenses. The theoretical limit on power consumption for producing plasma-chemical silicon is 3...5 kW·h/kg of SoG-Si. At 100 kW useful power of plasmatron the efficiency as applied to silicon will be about 25 kg/h. The application of plasma pyrolysis of monosilane allows organizing the continuous process of silicon production unlike the traditional technology of cyclic Siemens CVD. The high rate of reactions of pyrolysis ($1 \cdot 10^{-3}$ s) due to increased temperature of silicon melting (≥ 1415 °C) provides the comparatively small sizes of the working zone (0.1...0.2 m) and, respectively, dimensions and mass of the integral reactor. Ref. 7, Figs. 9.

Key words: *plasma; monosilane; silicon; pyrolysis; plasma-forming gas; condensation; power consumption*

Поступила 11.09.2012

СПЕКАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

На Запорожском металлургическом опытно-промышленном заводе ГП «ГНИП Институт титана» проведен пробный процесс по спеканию изделий из титановых порошков, произведенных на собственном производстве. Получены опытные образцы изделий (25 шт.) и определены технологические параметры процесса. Изделия направлены заказчику для апробации. При получении положительных результатов пробных испытаний изделия планируется использовать в химической промышленности. По предварительным оценкам, по этой технологии можно производить детали до 360 мм в диаметре взамен деталей, изготовленных из проката, что позволит повысить коэффициент использования металла при производстве изделий.

www.timag.org



УДК 669.187.2

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛЬНОТОЧНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА В УСТАНОВКЕ КОВШ–ПЕЧЬ ПОСТОЯННОГО ТОКА

И.В. Крикент¹, И.В. Кривцун¹, В.Ф. Демченко, В.П. Пиптюк²

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

²Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова.
49050, г. Днепропетровск, пл. Акад. Стародубова, 1. E-mail: office.isi@nas.gov.ua

На основе самосогласованной математической модели процессов переноса энергии, импульса, массы и заряда в столбе и анодной области сильноточной электрической дуги постоянного тока проведен численный анализ характеристик теплового, газодинамического и электрического взаимодействия дуговой плазмы с поверхностью металлического расплава в установке ковш–печь. Показано, что распределение электрического потенциала по длине столба сильноточной дуги является нелинейным. Установлено, что эффективность теплового, динамического и электрического воздействия дугового разряда на поверхность металлической ванны в установке ковш–печь возрастает по мере уменьшения длины дуги. Библиогр. 20, ил. 6.

Ключевые слова: установка ковш–печь; сильноточная электрическая дуга; столб дуги; анодная область; расплавленный металл; математическое моделирование

Использование технологии обработки металлического расплава на установке ковш–печь (УКП) является эффективным способом внепечного рафинирования и доводки стали. В настоящее время на отечественных металлургических и машиностроительных предприятиях эксплуатируется более полутора десятков УКП различной мощности. Согласно обобщенным данным [1, 2] обработка полупродукта на таких установках обеспечивает получение стали со сверхнизким содержанием вредных примесей, газов и неметаллических включений. Наличие электродугового модуля для нагрева стали является основным отличием УКП от эксплуатируемого оборудования для внепечной обработки металла старого поколения — установок комплексной доводки металла. Электродуговой подогрев расплава в сталеразливочном ковше на УКП осуществляется по принципу, реализуемому в дуговой сталеплавильной печи.

Для проектирования рациональных технологических режимов обработки металлического расплава на УКП и эффективного использования электрической дуги в качестве источника тепла требуются количественные данные о тепловом, электрическом и силовом воздействии сильноточного дугового разряда на расплавленный металл. Экспериментальное

определение таких важных с технологической точки зрения характеристик электрической дуги, как распределение газодинамического давления, плотность электрического тока и теплового потока в зоне воздействия дугового разряда на поверхность металлической ванны затруднено вследствие высоких температур дуговой плазмы и жидкого металла, а также малой толщины прианодной области дуги. Ограниченность доступа к электродуговому модулю также является фактором, усложняющим проведение натуральных экспериментов. Поэтому весьма актуальным представляется исследование сильноточного дугового разряда в УКП методами математического моделирования.

Существует большое количество моделей для численного исследования процессов переноса энергии, импульса, массы и заряда в плазме электрической дуги атмосферного давления, в т.ч. применительно к различным способам дуговой сварки [3–10]. Для исследования физических процессов, протекающих в дуговых сталеплавильных печах, разработаны математические модели [11–14], учитывающие особенности горения сильноточного дугового разряда в металлургических агрегатах. Важным требованием, предъявляемым к моделям дугового разряда, является их самосогласованность, по-

© И.В. КРИКЕНТ, И.В. КРИВЦУН, В.Ф. ДЕМЧЕНКО, В.П. ПИПТЮК, 2013



зволюющая учитывать взаимосвязь физических процессов, протекающих на электродах, процессов в приэлектродных областях плазмы и в столбе дуги.

Одна из таких моделей, самосогласованным образом описывающая перенос энергии, импульса, массы и заряда в столбе и анодной области электрической дуги, предложена в работе [15] применительно к процессам сварки неплавящимся электродом и плазменной сварки в инертных газах. В настоящей работе эта модель адаптируется для исследования физических процессов в сильноточной электрической дуге в условиях УКП.

Самосогласованная математическая модель процессов энерго-, массо- и электропереноса в плазме столба и анодной области сильноточной дуги должна включать две взаимосвязанные модели: модель тепловых, электромагнитных и газодинамических процессов, протекающих в плазме столба дуги, и модель анодной области дуги, позволяющую идентифицировать граничные условия на поверхности анода, фигурирующие в модели столба дуги. Что касается граничных условий вблизи катода, то при моделировании дуги в УКП будут использоваться данные, приведенные в работе [13].

Математическая модель анодной области дуги включает следующую систему уравнений, используемую для расчета состава прианодной плазмы [15]: уравнения Саха с учетом неидеальности плазмы

$$\frac{n_e^0 n_{\alpha Z+1}^0}{n_{\alpha Z}^0} = \left(\frac{2\pi m_e k T_e^0}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2\theta_{\alpha Z+1}}{\theta_{\alpha Z}} \times \exp \left[- \frac{e(U_{\alpha Z} - \Delta U_Z)}{k T_e^0} \right], \quad \alpha = m, g; \quad Z \geq 0, \quad (1)$$

где n_e^0 — концентрация электронов; $n_{\alpha Z}^0$ — концентрации атомов ($Z = 0$) и ионов ($Z = 1$) газа ($\alpha = g$), атомов ($Z = 0$) и ионов ($Z = 1, 2$) металлического пара ($\alpha = m$); m_e — масса электрона; k — постоянная Больцмана; T_e^0 — температура электронов в прианодной плазме; h — постоянная Планка; $\theta_{\alpha Z}$ — статистические суммы для тяжелых частиц сорта α , находящихся в зарядовом состоянии Z ; e — заряд электрона; $U_{\alpha Z}$ — потенциалы ионизации (для перехода частиц сорта α из зарядового состояния Z в $Z + 1$); $\Delta U_Z = \frac{e(Z + 1)}{r_D}$ — снижение потенциалов ионизации, обусловленное взаимодействием заряженных частиц в плазме; $r_D = \left[k T_e^0 / 4\pi e^2 \left(n_e^0 + \frac{T_e^0}{T_h^0} \sum_{\alpha = m, g; Z \geq 1} n_{\alpha Z}^0 Z^2 \right) \right]^{1/2}$ — радиус Дебая; T_h^0 — температура тяжелых частиц; условие квазинейтральности плазмы

$$n_e^0 = \sum_{\alpha = m, g; Z \geq 1} n_{\alpha Z}^0 Z; \quad (2)$$

закон парциальных давлений

$$p = n_e^0 k T_e^0 + \sum_{Z \geq 0} n_{mZ}^0 k T_h^0 + \sum_{Z \geq 0} n_{gZ}^0 k T_h^0 - \Delta p. \quad (3)$$

Здесь p — давление в плазме вблизи анода; $\Delta p = \frac{1}{6} \frac{e^2}{r_D} \left(n_e^0 + \sum_{\alpha = m, g; Z \geq 1} n_{\alpha Z}^0 Z^2 \right)$ — снижение давления за счет неидеальности плазмы.

Для замыкания системы уравнений (1)–(3) добавим еще одно условие, определяющее концентрацию частиц металлического пара на внешней границе анодной области. Поскольку в агрегате УКП постоянного тока потоки плазмы набегают с большими скоростями на поверхность ванны, то толщина диффузионного слоя металлического пара вблизи анода оказывается пренебрежимо малой, поэтому наличие паров металла достаточно учитывать лишь в анодной области дуги.

В диффузионном режиме испарения металла, полагая пар на границе анодной области насыщенным, можно принять, что парциальное давление тяжелых частиц испаренного металла в этой области равно давлению насыщенного пара p_s над поверхностью расплавленного металла, а температура тяжелых частиц в прианодной плазме T_h^0 совпадает с температурой поверхности T_s , т.е.

$$\sum_{Z \geq 0} n_{mZ}^0 k T_s = p_s \equiv p_0 \exp \left[\frac{\lambda_v}{k} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (4)$$

где p_0 — атмосферное давление; T_B — температура кипения металла; λ_v — работа выхода из расплава атома металла. При помощи соотношений (1)–(4) рассчитывается ионизационный состав прианодной плазмы. Модель анодной области дуги, предложенная в работе [15], позволяет также определять анодное падение потенциала $U_a = -\Delta\phi$, где $\Delta\phi$ — разность потенциалов между внешней границей анодной области и поверхностью металлической ванны (анода), а также плотность теплового потока в анод q_a в зависимости от плотности тока на аноде j_a , температуры поверхности анода и температуры прианодной плазмы.

При описании процессов магнитной газовой динамики в столбе сильноточной дуги будем исходить из предположения об осевой симметрии рассматриваемой системы. Соответствующая система уравнений для турбулентного течения плазмы, записанная в цилиндрической системе координат, имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r p v) + \frac{\partial}{\partial z} (p u) = 0, \quad (5)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} - j_z B_\phi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \bar{\mu} \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left[\bar{\mu} \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] - 2 \bar{\mu} \frac{v}{r^2} - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \bar{\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r v)}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right] \right\}, \quad (6)$$



$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + j_r B_\phi + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{\mu} \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \bar{\mu} \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \bar{\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (rv)}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sigma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0. \quad (8)$$

Здесь ρ – массовая плотность плазмы; v, u – соответственно радиальная и аксиальная компоненты вектора скорости движения плазмы; p – давление; $j_r = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial r}, j_z = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial z}$ – соответственно аксиальная и радиальная компоненты плотности электрического тока; σ – удельная электропроводность плазмы; ϕ – скалярный потенциал электромагнитного поля; $B_\phi(r, z) = \frac{\mu^0}{r} \int_0^r j_z(\xi, z) \xi d\xi$ – азимутальная компонента вектора магнитной индукции; μ^0 – универсальная магнитная постоянная; $\bar{\mu}$ – суммарный коэффициент динамической вязкости плазмы, учитывающий турбулентную составляющую.

Будем считать, что перенос энергии в столбе дуги осуществляется путем теплопроводности и конвекции, а также заряженными частицами (электронами). Учтем, что в электрических дугах значительного размера излучение обеспечивает в основном перенос тепловой энергии, и в гораздо меньшей степени оно связано с безвозвратными потерями тепла [16]. При этих предпосылках уравнение энергии в рамках модели однотемпературной ионизационно-равновесной плазмы имеет вид

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T_p}{\partial t} + v \frac{\partial T_p}{\partial r} + u \frac{\partial T_p}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \bar{\chi} \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{\chi} \frac{\partial T_p}{\partial z} \right) + \frac{k}{e} \left\{ j_r \frac{\partial [(5/2 - \delta) T_p]}{\partial r} + j_z \frac{\partial [(5/2 - \delta) T_p]}{\partial z} \right\} + \frac{j_r^2 + j_z^2}{\sigma}. \quad (9)$$

Здесь C_p – удельная теплоемкость плазмы (с учетом энергии ионизации); T_p – температура плазмы; $\bar{\chi}$ – суммарный коэффициент теплопроводности, учитывающий турбулентную составляющую и перенос энергии радиационным путем; δ – постоянная термодиффузии.

Суммарные коэффициенты динамической вязкости $\bar{\mu}$ и теплопроводности $\bar{\chi}$, учитывающие характерный для сильноточных дуг турбулентный режим течения плазмы, а также перенос энергии излучением, будем рассчитывать следующим образом:

$$\bar{\mu} = \mu + \mu_t; \quad \bar{\chi} = \chi + \chi_t + \Delta\chi,$$

где μ_t – коэффициент турбулентной вязкости; χ_t – коэффициент турбулентной теплопроводности

плазмы; $\Delta\chi$ – коэффициент лучистой теплопроводности.

Значение коэффициента турбулентной вязкости можно определить, например, с помощью модели Прандтля [17]:

$$\mu_t = \rho l_m^2 \sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2},$$

где l_m – длина пути смешения.

Коэффициент турбулентной теплопроводности плазмы может быть выражен через коэффициент ее турбулентной вязкости с помощью соотношения [5]

$$\lambda_t = \mu_t \frac{C_p}{Pr_t},$$

где Pr_t – турбулентное число Прандтля, которое согласно рекомендациям, изложенным в работе [5], может быть принято равным единице.

Физические свойства плазмы столба дуги $\rho, C_p, \mu, \chi, \delta, \sigma$, как и в работах [11–14], полагаются зависящими от температуры и состава атмосферы, в которой горит дуга.

На внешних границах расчетной области для уравнений (5)–(9) зададим граничные условия, подробно описанные, например, в работе [3]. Отдельно рассмотрим условия на границе анодной и газодинамической областей плазмы.

Пусть Γ – граница анодной области со столбом дуги (ввиду малой толщины анодного слоя в качестве Γ можно рассматривать поверхность расплавленного металла–анода). Тогда граничные условия для уравнений (5)–(7) здесь можно задать следующим образом:

$$v|_\Gamma = 0; \quad u|_\Gamma = 0.$$

Граничное условие, выражающее баланс удельных потоков энергии на границе Γ , имеет вид

$$-\bar{\chi} \frac{\partial T_p}{\partial z} \Big|_\Gamma + j_a \frac{k}{e} (5/2 - \delta) T_p|_\Gamma = \Delta\phi j_a + q_a.$$

Примем во внимание, что проводимость металла анода существенно выше удельной электропроводности плазмы и, следовательно, поверхность анода можно считать эквипотенциальной. Примем для определенности потенциал анода ϕ_a равным нулю. Тогда условие для уравнения (8) на внешней границе анодной области дуги можно записать в виде

$$\phi|_\Gamma = \Delta\phi.$$

Поскольку достоверные экспериментальные данные о распределенных параметрах сильноточных электрических дуг отсутствуют, для верификации модели используем экспериментальные данные о напряжении на дуговом модуле с длиной дуги 78 мм при токе 22,5 кА. Расчетное значение потенциала в подкатодной зоне составило 91 В. Учитывая, что

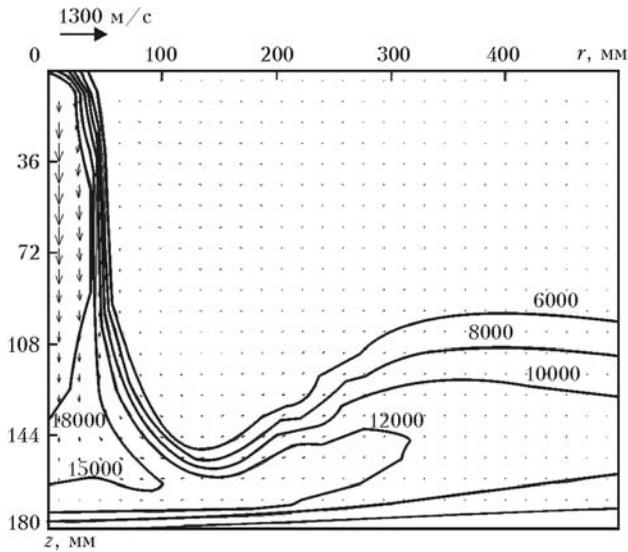


Рис. 1. Поля температуры и скорости движения плазмы в сильно-точном дуговом разряде

катодное падение потенциала для рассматриваемых сильнотоковых дуг с графитовым электродом составляет в среднем примерно 11 В [18], и полагая суммарное падение напряжения на электродном стержне и контактах равным 1 В, получим расчетное напряжение на дуговом модуле 103 В. Согласно данным, приведенным в технологической инструкции по эксплуатации УКП (фирма «Danieli», Италия), используемой в условиях завода «Днепропесчсталь», экспериментально измеренное значение данного параметра составило 102,7 В, что лишь незначительно отличается от результатов наших расчетов.

Рассчитанная картина распределения в столбе дуги газодинамических потоков и теплового состояния дуговой плазмы при длине дуги $l_d = 180$ мм и токе дуги $I_d = 26,2$ кА представлена на рис. 1.

Поскольку в мощных дуговых разрядах плазма движется в сторону анода со скоростями примерно $1 \cdot 10^3$ м/с, то газодинамические потоки оказывают значительное силовое воздействие на поверхность металлической ванны, что приводит к образованию мениска под анодным пятном дуги. Определить степень прогиба Δz свободной поверхности металлической ванны под анодным пятном дугового разряда

можно, исходя из того, что в УКП избыточное давление $p_{изб}$ плазмы над жидким анодом компенсируется суммой гидростатических давлений слоя шлака и столба металла, высота которого равна Δz . Следовательно, можем записать следующее балансное соотношение

$$p_{изб} = (h_{ш}\rho_{ш} + \Delta z\rho_m)g,$$

где $h_{ш}$ и $\rho_{ш}$ — соответственно высота слоя шлака и его плотность; ρ_m — плотность металлического расплава; g — ускорение свободного падения. Учитывая, что избыточное давление равно разности абсолютного давления в прианодной плазме p и давления во внешней среде ($p_0 = 10^5$ Па), имеем

$$\Delta z = \frac{p - p_0 - h_{ш}\rho_{ш}g}{\rho_m g}. \quad (10)$$

Таким образом, в УКП постоянного тока характерное значение $h_{ш}$ составляет примерно 0,2 м, плотность шлака колеблется в пределах 2800...3200 кг/м³. Максимальные прогибы поверхности металлической ванны (на оси симметрии), рассчитанные по формуле (10) для дуг длиной 150; 180 и 210 мм при токе 26,2 кА, составили соответственно 91; 86 и 81 мм. Такие глубины менисков являются весьма значительными по отношению к рассматриваемым длинам дугового разряда и могут существенно влиять на его параметры, в частности, длину дуги и напряжение на дуге.

С технологической точки зрения представляет интерес зависимость напряжения на дуге от ее длины. Поскольку напряжение на дуговом разряде определяется электрическим полем в его столбе, рассмотрим распределение электрического потенциала ϕ на оси столба дуги в зависимости от аксиальной координаты z (здесь и далее z отсчитывается от центра катодного пятна) для электрических дуг длиной 150; 180 и 210 мм при значении тока 26,2 кА (рис. 2).

Расчетное напряжение на дуговом модуле для рассматриваемых дуг составило соответственно 116,7; 134,2 и 151,9 В. Резкое снижение потенциала в подкатодной зоне связано с большой плотностью тока в этой области дугового разряда. При таком распределении потенциала зависимость напряжения на дуге от ее длины является нелинейной. Напряжение на дуговом разряде U_d зависит также и от значения тока. Уменьшение тока от 26,2 до 19,3 кА приводит к снижению расчетного напряжения на дуге длиной 150 мм от 116,7 до 107,4 В. Результаты, приведенные в работе [13], также свидетельствуют о зависимости напряжения на дуговых разрядах в металлургических агрегатах от уровня тока. В работе [19] предлагается длину дуги l_d определять исходя из линейной зависимости

$$U_d = a + bl_d, \quad (11)$$

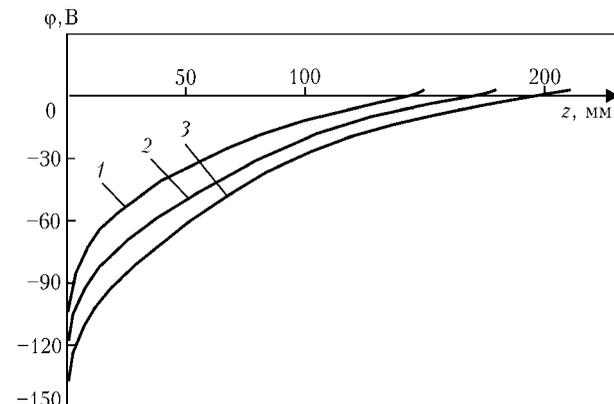


Рис. 2. Распределение потенциала на оси столба дуги при l_d , мм: 1 — 150; 2 — 180; 3 — 210

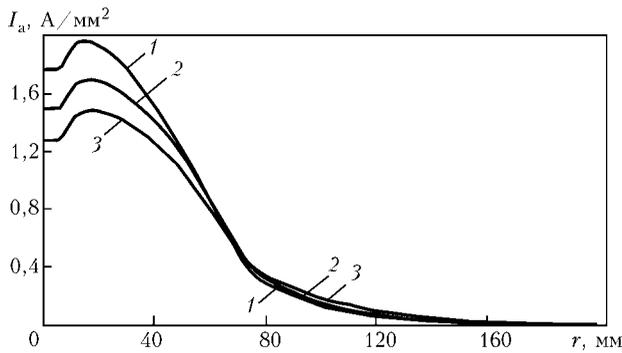


Рис. 3. Распределения плотности тока на поверхности анода для различных значений длины, мм: 1 – 150; 2 – 180; 3 – 210

где a – сумма анодного и катодного падения напряжений; b – напряженность электрического поля в столбе дуги. Для расчетов длины электрических дуг в УКП значения коэффициентов a и b принимают равными соответственно 22 В и 1 В/мм [20]. Так как напряженность электрического поля существенно изменяется по длине столба дуги (рис. 2), то расчеты по формуле (11) могут давать весьма приближенный результат.

При неизменном значении тока 26,2 кА распределение плотности тока на поверхности металлического расплава зависит от длины дуги (рис. 3). В приосевой зоне наибольшая концентрация плотности тока зафиксирована при минимальной длине дуги 150 мм. Следовательно, наибольшее силовое воздействие электромагнитного поля на металлическую ванну, которое способно обеспечить интенсивное перемешивание металла, достигается при более коротких дугах.

Распределение плотности тока на поверхности жидкого металлического анода для дугового разряда длиной 150 мм в зависимости от тока дуги показано на рис. 4.

Как следует из рис. 4, характер распределения плотности тока по зеркалу ванны сохраняется в широком диапазоне значений тока.

Важным технологическим параметром электрической дуги в УКП является тепловая мощность, передаваемая дуговым разрядом металлической ванне. Расчеты тепловой мощности P_m , поступающей в обрабатываемый металл, показывают, что при варьировании длины дуги со значением тока

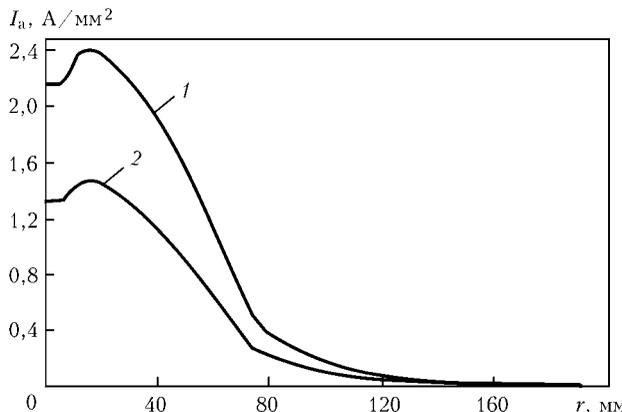


Рис. 4. Распределения плотности тока на поверхности анода при I_d , кА: 1 – 32,8; 2 – 19,3

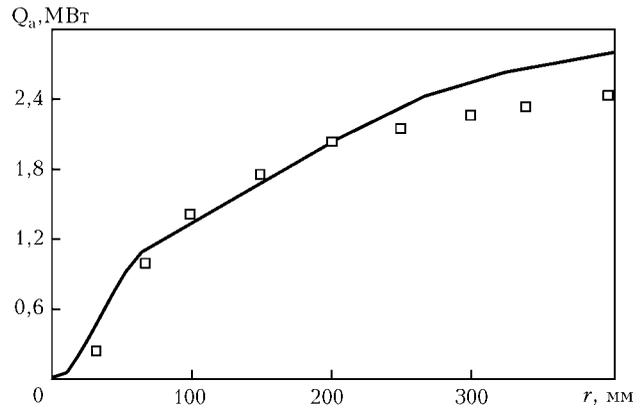


Рис. 5. Распределение теплового потока Q_a в металлический анод по радиальной координате (□ – результаты моделирования [13])

26,2 кА в рассматриваемом диапазоне ($l_d = 150 \dots 210$ мм) значение P_m изменяется незначительно и составляет примерно 2 МВт. В то же время при увеличении длины дуги от 150 до 210 мм напряжение на дуговом модуле УКП возрастает на 23 % – от 116,7 до 151,9 В. Следовательно, при неизменном значении тока также возрастает и электрическая мощность, потребляемая установкой. Это означает, что при увеличении длины дуги снижается эффективность нагрева металла электрической дугой.

$$\text{Пусть } Q_a(r) = 2\pi \int_0^r q_a(r')r' dr' \text{ – тепловой поток,}$$

протекающий через поверхность анода (металлической ванны) в пределах окружности радиуса r . Сравним полученное с помощью описанной математической модели распределение $Q_a(r)$ по поверхности металлической ванны с результатами численного моделирования тепловых процессов в дуговой сталеплавильной печи, приведенными в работе [13]. Как следует из рис. 5, расчетные распределения, полученные с помощью различных моделей для дуги длиной 200 мм при значении тока 36 кА, отличаются в основном на значительном расстоянии от оси симметрии.

Температура прианодной плазмы вблизи оси дуги ($r = 0, z = l_d$) по данным наших расчетов составляет 9500 К, а по результатам математического моделирования, выполненного в работе [13], –

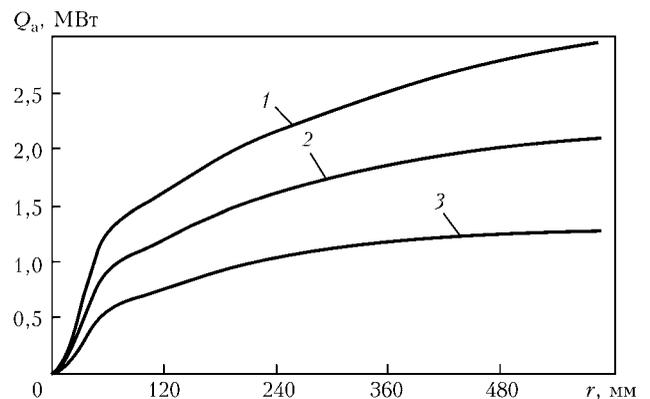


Рис. 6. Распределение теплового потока по поверхности металлической ванны (длина дуги 150 мм) при I_d , кА: 1 – 32,8; 2 – 26,2; 3 – 19,3



9700 К, что также свидетельствует об адекватности математической модели, используемой в настоящей работе.

Соответствующие распределения теплового потока по поверхности металлической ванны (рис. 6) свидетельствуют о том, что тепловая мощность, вводимая в металл, быстро возрастает по мере увеличения уровня тока дугового разряда.

Отметим, что при возрастании общей тепловой мощности и плотности теплового потока в анод обнаружено расширение зоны интенсивного обогрева поверхности металлической ванны, что также можно рассматривать как благоприятный фактор при обработке металла в УКП.

Выводы

1. Электрический потенциал по длине столба силовоточной дуги в УКП изменяется нелинейно, поэтому использование линейной модели для вычисления длины дуги по измеренному на дуговом модуле напряжению может приводить к существенным погрешностям.

2. В УКП постоянного тока под воздействием газодинамического давления, создаваемого набегавшими на расплав потоками плазмы, прогиб поверхности металлической ванны под анодным пятном дугового разряда может быть соизмерим с длиной дуги.

3. Для наиболее эффективного обогрева металлической ванны и интенсификации ее перемешивания электромагнитными силами целесообразно использовать более короткие электрические дуги. Требуемая тепловая мощность дугового модуля УКП в таком случае может быть обеспечена за счет большого значения тока дугового разряда.

1. Вихлевщик В.А., Приходько Э.В. Основные сведения о составах и перспективных технологических схемах получения чистых и особо чистых сталей на зарубежных и отечественных предприятиях // Сб. науч. тр. ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». — 2003. — Вып. 6. — С. 425–441.
2. Особенности современного оборудования и технологий внепечной обработки стали / В.П. Пиптюк, В.Ю. Болотов, И.А. Павлюченков, И.Н. Логозинский // Там же. — 2005. — Вып. 11. — С. 67–79.

3. Hsu K.C., Etemadi K., Pfender E. Study of the free-burning high-intensity argon arc // J. of Appl. Phys. — 1983. — **54**, № 3. — P. 1293–1301.
4. Hsu K.C., Pfender E. Two-temperature modeling of the free-burning high-intensity arc // Ibid. — 1983. — **54**, № 8. — P. 4359–4366.
5. Низкотемпературная плазма / В.С. Энгельшт, В.Ц. Гурович, Г.А. Десятков и др. — Новосибирск: Наука, 1990. — Т. 1. Теория столба электрической дуги. — 376 с.
6. Lowke J.J., Morrow R., Haidar J. A simplified unified theory of arcs and their electrodes // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1997. — **30**. — P. 2033–2042.
7. Sansonetti L., Haidar J., Lowke J.J. Prediction of properties of free burning arcs including effects of ambipolar diffusion // Ibid. — 2000. — **33**. — P. 148–157.
8. Fan H.G., Kovacevic R. A unified model of transport phenomena in gas metal arc welding including electrode, arc plasma and molten pool // Ibid. — 2004. — **37**. — P. 2531–2544.
9. Hu J., Tsai H.L. Heat and mass transfer in gas metal arc welding. Part I: The arc // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. — 2007. — **50**. — P. 833–846.
10. Metal vapour behaviour in gas tungsten arc thermal plasma during welding / M. Tanaka, K. Yamamoto, S. Tashiro, et al. // Welding in the world. — 2008. — **52**, № 11/12. — P. 82–88.
11. Ushio M., Szekely J., Chang C.W. Mathematical modeling of flows field and heat transfer in high-current arc discharge // Ironmaking and Steelmaking. — 1981. — № 6. — P. 279–286.
12. Alexis J. Modeling of heat transfer from an electric arc — a simulation of heating. Part I // J. Alexis, M. Ramirez, G. Trapaga, P. Jonsson // 57th Electric Furnace conf. proc.: ISS (Warrendale, November 14–16, 1999). — Warrendale, 1999. — P. 279–287.
13. Modeling of a DC electric arc furnace — heat transfer from the arc / J. Alexis, M. Ramirez, G. Trapaga, P. Jonsson // ISIJ Intern. — 2000. — **40**, № 11. — P. 1089–1097.
14. Wang F., Jin Z., Zhu Z. Numerical study of dc arc plasma and molten bath in dc electric arc furnace // Ironmaking and Steelmaking. — 2006. — **33**, № 1. — P. 39–44.
15. Кривуцун И.В., Демченко В.Ф., Крикент И.В. Модель процессов тепло-, массо- и электропереноса в столбе и анодной области дуги с тугоплавким катодом // Автомат. сварка. — 2010. — № 6. — С. 3–11.
16. Evans D.L., Tankin R.S. Measurements of emission and absorption of radiation by an argon plasma // Phys. Fluids. — 1967. — **10**, № 6. — P. 1137–1144.
17. Prandtl L. Uber die ausgebildete Turbulenz // Proc. of the 2th Intern. congress for Applied Mechanics (Switzerland, Zurich, 1926). — Zurich, 1926. — P. 62–74.
18. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. — М.: Наука, 1971. — 543 с.
19. Никольский Л.Е., Смоляренко В.Д., Кузнецов Л.Н. Тепловая работа дуговых сталеплавильных печей. — М.: Металлургия, 1981. — 320 с.
20. Выбор параметров трансформатора для агрегата ковш-печь и режимы обработки стали / Н.Ф. Ахметшин, И.Ю. Зинуров, В.С. Галян и др. // Электрометаллургия. — 2001. — № 10. — С. 23–26.

The numerical analysis of characteristics of thermal, gas-dynamic and electric interaction of arc plasma with surface of metal melt in the ladle-furnace unit was made on the basis of self-consistent mathematical model of processes of transfer of power, pulse, mass and charge in column and anodic region of high-current DC arc. It is shown that the distribution of electric potential in column length of high-current arc is non-linear. It was found that the efficiency of thermal, dynamic and electric effect of arc discharge on metal pool surface in ladle-furnace unit is increased with decrease in arc length. Ref. 20, Figs. 6.

Key words: ladle-furnace unit; high-current electric arc; arc column; anodic region; molten metal; mathematical modeling

Поступила 11.07.2013



УДК 669.187.004.18

ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РЕМОНТА СЛЯБОВЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ СПОСОБОМ НАПЛАВКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ*

Ю.Н. Никитюк¹, Г.М. Григоренко², В.И. Зеленин²,
Е.В. Зеленин², М.А. Полещук²

¹ООО «Научно-производственная фирма «ВИСП».
04655. Киев, Московский пр-т, 23. E-mail: visp9@ukr.net
²Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены результаты разработки технологии ремонта медных плит кристаллизаторов МНЛЗ с применением для этой цели способа наплавки трением с перемешиванием (НТП), позволяющего наносить на изношенные места кристаллизаторов слой меди того же химического состава и теплопроводности, что и у материала плиты. Из-за незначительного клинообразного износа на краях плит (до 3 мм) медные плиты кристаллизаторов МНЛЗ несколько раз подвергаются перешлифовке по всей площади, при которой теряется значительное количество меди, плита утоньшается, приходит в негодность. Кроме того, при таком ремонте дополнительно расходуются большие материальные и человеческие ресурсы. Новая технология ремонта способом НТП открывает новые перспективы. Способ НТП, изобретенный в Британском институте сварки 20 лет назад, в настоящее время приобретает все большее распространение. Наплавку выполняют торцом вращающегося инструмента с выступающим штырем (пином), который, проникая сквозь наплавляемый (присадочный) металл, при перемещении смешивает наплавляемый металл с металлом плиты. При НТП вращающийся цилиндрический инструмент, вдавливаясь и нагреваясь при трении, проходит вдоль наплавляемой пластины, вставленной в место износа, внедряется в плиту кристаллизатора и, частично их смешивая, образует на границе прочное соединение. Материал инструмента для наплавки должен быть жаростойким и жаропрочным, что позволяет работать при температуре до 900 °С, при которой медь переходит в пластичное состояние. Основным фактором, влияющим на работоспособность медной плиты, является ее теплопроводность, которая напрямую зависит от химического состава металла, и прежде всего от растворенного в ней кислорода, который по границам зерен изменяет электрическое сопротивление. Показано, что теплопроводность промышленного образца кристаллизатора МНЛЗ при ремонте способом НТП не изменяется, что является одним из важнейших условий для дальнейшей эксплуатации. Результаты микрорентгеноспектрального анализа наплавленного слоя и основного металла также подтвердили их идентичность, обогащения кислородом не обнаружено. Металлографические исследования показали, что наплавленный металл плотный, трещины, непрочары и поры отсутствуют. Наплавленный на плиту МНЛЗ слой меди достаточной толщины имеет сплавление с основой, что позволяет рассматривать отремонтированные плиты как равноценные новым. Согласно новой технологии значительно уменьшается площадь поверхности плиты, нуждающейся в шлифовке при ремонте. Библиогр. 5, ил. 7.

Ключевые слова: наплавка; трение с перемешиванием; ремонт; медная плита; восстановление; кристаллизатор; инструмент; пин

Критерием эффективности работы кристаллизаторов МНЛЗ является срок службы охлаждаемых медных плит, формирующих прямоугольную полость, в которой происходит затвердевание металла заготовки.

На металлургических заводах применяются преимущественно медные плиты из меди марки МСр (содержание серебра 0,08...0,12 %) с просверленными каналами и петлевой системой охлаждения,

* В исследованиях принимали участие сотрудники отдела «Физико-химические исследования материалов» кандидаты технических наук Л.И. Адеева, А.Ю. Туник.



Рис. 1. Медная плита кристаллизатора МНЛЗ после эксплуатации

стойкость которых зачастую не превышает 80...100 плавков [1].

За рубежом в последние годы интенсивно внедряются плиты с покрытием из никеля и других материалов. Значительных успехов здесь достигла японская фирма «Mashima Kosan» [2], поставляющая плиты со щелевыми каналами охлаждения с никелевым и никель-кобальтовым покрытием. Хотя стоимость таких плит увеличилась в несколько раз, по сравнению со стоимостью медных плит без покрытий, в то же время резко сократились потери меди, а также расходы на переналадку кристаллизаторов, стойкость которых достигла 1000 плавков.

Определенных результатов добились фирмы, применяющие керамические покрытия на медных плитах кристаллизаторов [3]. Например, покрытие CASTCOAT английской фирмы «Cogus Process Engineering» значительно увеличило срок их службы.

В СНГ на ОАО «Северсталь» с 2003 г. ведутся работы по использованию слябовых кристаллиза-

торов, в том числе с никелевым покрытием, со щелевыми охлаждающими каналами [1]. Они имеют ряд преимуществ перед кристаллизаторами с просверленными каналами.

Однако несмотря на значительные успехи в продлении срока службы медных плит с покрытием вопросы их ремонта остаются актуальными и в настоящее время.

Одним из основных направлений в металлургии является создание технологий, позволяющих производить ремонт медных кристаллизаторов и применяемых на них покрытий. К одной из них можно отнести технологию наплавки меди при помощи трения с перемешиванием (НТП) [4].

Способ НТП практически не отличается от сварки трением с перемешиванием, где вращающийся цилиндрический инструмент особой конструкции с заплечниками и штырем в центре погружается до линии раздела двух свариваемых деталей, при этом выделяется такое количество тепла, которого достаточно для пластификации и перемешивания материала свариваемых деталей с образованием качественного сварного соединения.

В процессе НТП цилиндрический инструмент проходит сквозь наплавляемую пластину, внедряется в плиту кристаллизатора, и частично их смешивая, образует на границе прочное соединение.

Настоящая работа состояла в разработке технологических приемов ремонта способом НТП медных плит с дефектами.

При обследовании плит МНЛЗ ОАО «Северсталь» в работе [1] выяснено, что часто встречающимися дефектами, из-за которых кристаллизаторы выводятся из эксплуатации, является износ боковин нижней части охлаждаемых плит глубиной свыше 2,7 мм. На рис. 1 просматриваются клинообразные зоны износа в нижней части плиты.

На рис. 2 приведена схема распределения износа на рабочей поверхности узких стенок кристаллиза-

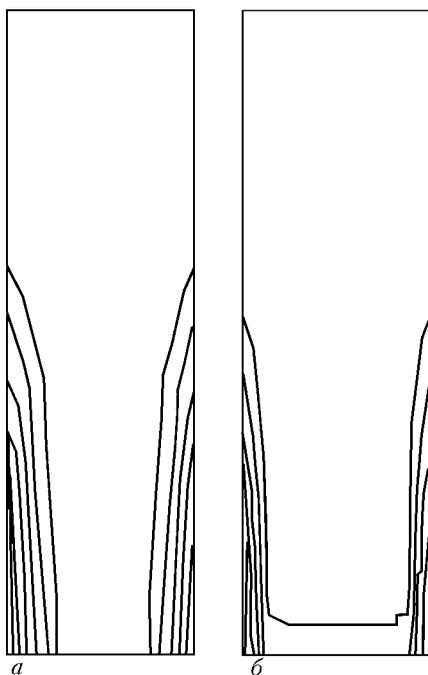


Рис. 2. Распределение износа на рабочей поверхности узких стенок кристаллизатора: а — опытного, с покрытием никелем; б — типового, без покрытия



Рис. 3. Рабочий инструмент для НТП

торов [1]. Каждая линия здесь показывает увеличение износа на 0,5 мм. Наличие таких дефектов делает недопустимым дальнейшую эксплуатацию плит и требует замены. Подобные дефекты характерны и для других МНЛЗ.

Наплавку выполняют торцом вращающегося инструмента (рис. 3), имеющего выступающий штырь, который, проникая сквозь наплавляемый (присадочный) металл при перемещении, смешивает наплавляемый металл с металлом плиты [4].

При НТП достигают высокого качества сварки. В процессе деформации и перемешивания металла в твердой фазе создается более плотная микроструктура металла зоны соединения, по сравнению с основным материалом.

Сам инструмент, особенно его рабочий стержень, подвергается высоким термомеханическим нагрузкам. На разогретый рабочий стержень одновременно действуют вращающий момент и знакопеременные циклические изгибающие силы.

Материал инструмента для наплавки подбирали жаростойким и жаропрочным, что позволило работать при температуре до 900 °С, при которой медь переходит в пластичное состояние. Важным условием для инструментального материала при этих температурах является достаточно высокая прочность на изгиб.

Особое значение имеет и форма инструмента. Так, наилучшие результаты получены при использовании конусного штыря инструмента. В этом случае изгибающие нагрузки передаются по касательной на основное тело инструмента, что очень важно

при использовании инструмента повышенной хрупкости [4].

Ремонт дефектов производили следующим образом. На ремонтируемый участок медной плиты, предварительно отфрезерованный до определенного уровня, накладывали медную пластину требуемого состава и формы, надежно закрепляли ее с помощью струбцин. Затем вращающийся цилиндрический инструмент с выступающим штырем (рис. 3) внедряли в пластину для перемешивания наплавляемого металла с металлом плиты.

Рабочие инструменты для наплавки меди изготавливали из сплавов, позволяющих использовать их до 900 °С.

Подбирали требуемые режимы оборотов шпинделя и давление на инструмент, а также скорость перемещения инструмента для получения качественного соединения.

Для наплавки на медную плиту кристаллизатора листа меди толщиной от 3 до 5 мм достаточной оказалась боковая нагрузка до 2 т при осевой нагрузке до 5 т и оборотах инструмента до 1200 об/мин. Скорость перемещения инструмента составляла 80 мм/мин, температура наплавки меди не превышала 660 °С.

Основным фактором, влияющим на работоспособность медной плиты, а также требованием к наплавленному слою является его теплопроводность, напрямую зависящая от химического состава металла и прежде всего от растворенного кислорода, который, образуя оксиды меди по границам зерен, изменяет электрическое сопротивление [5]. В связи

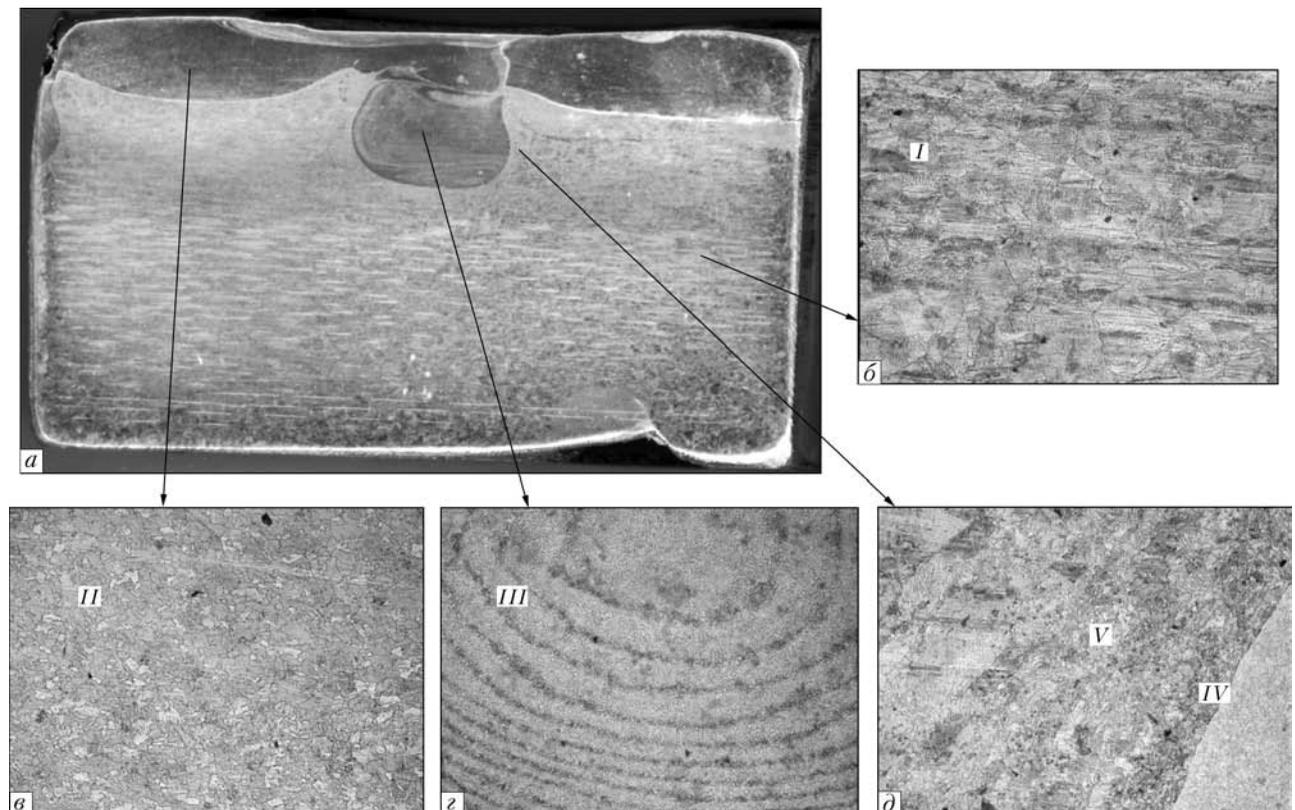


Рис. 4. Структура соединения, полученного при НТП медных пластин: *a* – общий вид; *б* – основной металл; *в* – наплавленный металл; *г* – ядро соединения; *д* – зона термомеханического влияния (ЗТМВ); *a* – $\times 3$; *б-д* – $\times 100$; обозначение I–V см. в тексте



Рис. 5. Образец плиты в собранном виде перед наплавкой медным листом 3 мм



Рис. 6. Процесс наплавки образца плиты

со сложностью определения теплопроводности на промышленном образце плиты применяли косвенный способ — через измерение электропроводности.

Согласно закону Видемана–Франца–Лоренца для металлов имеет место соотношение $\kappa/\delta = LT$, где κ — коэффициент теплопроводности; δ — удельная электрическая проводимость; L — число Лоренца; T — температура. Поскольку для наплавки использовали медь той же марки (химического состава), что и для изготовления основной плиты, а замеры электрического сопротивления при постоянной температуре наплавленного слоя и основного металла дали равные показания $S \approx 1,62(0...6)$ Ом·см, можно сделать вывод об одинаковой теплопроводности наплавленного и основного металлов.

Можно предположить, что теплопроводность промышленного образца кристаллизатора МНЛЗ при ремонте способом НТП не изменяется, что является одним из важнейших условий для дальнейшей эксплуатации.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа наплавленного слоя и основного металла также подтвердили их идентичность, обогащения кислородом не обнаружено. Металлографические исследова-

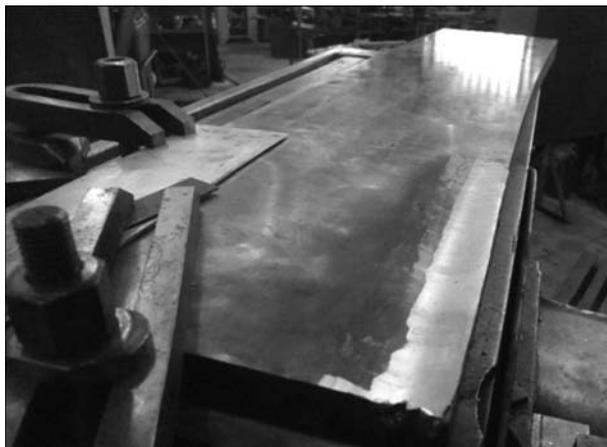


Рис. 7. Внешний вид наплавленной шлифованной медной плиты

ования показали, что наплавленный металл плотный, трещины, непровары и поры отсутствуют (рис. 4).

В соединении обнаружены зоны, представленные на рис. 4. Основной металл (зона I) показан на рис. 4, б. Структура наплавленного металла (зона II) представляла собой равноосные зерна размером 15...120 мкм с редкими двойниками (рис. 4, в). Замеры микротвердости основного и наплавленного металла установили ее идентичность. Микротвердость составляла соответственно 900 и 1000 МПа.

Структура центра соединения представляет собой ядро диаметром примерно 9 мм (зона III) с характерными концентрическими деформационными кольцами округлой формы (рис. 4, в). В этой зоне происходит динамическая рекристаллизация перемешиваемых металлов. Она состоит из равноосных зерен размером 5...30 мкм, твердость металла этой зоны достигает 1000 МПа.

Вокруг ядра расположены зоны термического IV и термомеханического влияния V. В зоне IV произошла полная перекристаллизация с образованием зерна такого же размера, как и в ядре. Протяженность этих зон равняется соответственно 300...350 и 400 мкм (рис. 4, д). Микротвердость металла ЗТВ и ЗТМВ составляет соответственно 1000 и 900 МПа. Ряд подобных параллельных структур, сливаясь, образуют сплошную наплавленную поверхность без дефектов.

На рис. 5 представлен образец плиты в собранном виде с закрепленным на изношенной части медным листом 3 мм.

На рис. 6 приводится процесс наплавки образца плиты. Ввод инструмента происходит на изношенной части плиты, а вывод — за ее пределами на специальный носок, который затем обрезают.

На рис. 7 показан внешний вид наплавленной шлифованной медной плиты.

Медная плита после шлифовки равноценна новой, следовательно, можно сделать вывод о перспективах дальнейшей разработки и применения способа НТП при ремонте медных плит кристаллизаторов.

1. *Радиальный* слябовый кристаллизатор со щелевыми каналами и никелевым покрытием стенок // А.А. Макрушин, А.В. Куклев, Ю.М. Айзин и др. // *Металлург.* — М.: Металлургиздат, 2005. — С. 38–41.
2. *Masato T.* Кристаллизаторы установок непрерывной разливки стали от «Mashima Kosan». Электроплакирование и термическое напыление: Междунар. науч.-практ. семинар. — Екатеринбург, 2009. — С. 1–19.
3. *Improvement* in continuous casting mold technology the first fully ceramic — coated molds // K. Goode, D. Preshaw, B. Stalker et al. // *Iron & Steel Technology.* — 7, № 2. — С. 74–76.
4. *Упрочнение* наплавкой трением с перемешиванием никелем медных стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок // Г.М. Григоренко, В.И. Зеленин, П.М. Кавуненко, М.А. Полещук и др. // *Зб. наук. ст. за результатами, отриманими в 2010–2012 рр. цільової комплексної програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин»* — Київ: ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, 2012. — С. 369–372.
5. *Абрамович В.Р.* Сварка плавлением меди и сплавов на медной основе. — М.: Машиностроение, 1988 с.

Presented are the results of development of technology of repair of copper plates of moulds of machines for continuous casting of billets (MCCB) using the method of friction stir surfacing (FSS), allowing deposition of copper coatings on the worn-out places of moulds with a copper layer of the same chemical composition and heat conductivity as the plate material. Due to a negligible wedge-type wear at the plate edges (up to 3 mm), the copper plates of MCCB moulds are subjected several times to regrinding over the entire area, where the a large amount of copper is lost, the plate is thinned, becoming unserviceable. In addition, at this repair the large material and human resources are consumed additionally. The new technology by the FSS method gives new challenges. Method of FSS, invented at The Welding Institute (UK) 20 years ago, has at present the more and more wide spreading. The surfacing is made by an edge of a rotating tool with a projected pin, which penetrating into depositing (filler) metal mixes the metal being surfaced with the plate metal. During FSS the rotary cylindrical tool, penetrating and heated in friction, passes along the plate being surfaced, inserted into the place of wear, then comes into the mould plate and, by their partial mixing, forms a strong joint at the interface. The tool material for surfacing should be heat-resistant and high-temperature, that allows operating at temperature up to 900 °C, at which copper is transformed into plastic state. The main factor, influencing the performance of the copper plate, is its heat conductivity, which depends directly on the chemical composition of metal, and, first of all, on oxygen, dissolved in it, which changes the electric resistance along the grain boundaries. It was shown that the heat conductivity of an industrial model of MCCB mould in repair by FSS method is not changed, that is one of the most important conditions for their further service. Results of X-ray microanalysis of the deposited layer and base metal confirmed also their identity, the oxygen enrichment was not observed. Metallographic examinations showed that the deposited metal is dense, there are no cracks, lacks of penetration and pores. The layer of copper of sufficient thickness, deposited on the MCCB plate, has an adhesion with a base thus allowing evaluation of repaired plates as similar to the new ones. According to the new technology the area of plate surface, requiring grinding in repair, is greatly decreased. Ref. 5, Figs. 5.

Key words: *surfacing; friction stir; repair; copper plate; restoration; mould; tool; pin*

Поступила 19.06.13

ЗТМК ЗАПУСКАЕТ ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВЫХ СЛИТКОВ



ГП Запорожский титано-магний комбинат (ЗТМК) является единственным в Украине и Европе производителем губчатого титана.

Запорожский титано-магний комбинат начал испытания нового оборудования и технологических процессов для производства титановых слитков и сплавов. Об этом сообщает пресс-служба Group DF. Инвестиции в модернизацию ЗТМК — часть программы Group DF по развитию титановой промышленности Украины, для реализации которой группа планирует инвестировать \$2,5 млрд до 2017 года.

Глубокая переработка титана позволит ЗТМК выпускать продукцию с более высокой добавочной стоимостью, что даст Украине возможность выхода на мировые рынки высоких технологий, такие как авиационное.

«Сегодня Украина делает только первый шаг в этом перспективном направлении. Мы — новый игрок на рынке, и нам еще предстоит наработать базу партнеров, расширить ассортимент продукции, провести ее сертификацию и запустить крупномасштабное производство», — отметил председатель совета Group DF Дмитрий Фирташ.

Ранее в 2013 году Group DF объявила о планах строительства на ЗТМК двух новых производств — титанового шлака и титановой губки, а также о планах строительства нового производства диоксида титана на предприятии «Крымский ТИТАН».

ЛІГАБізнесІнформ
www.liga.net



УДК 669.187.2

ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ СИСТЕМЫ Ti–Zr–Si И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ПРЕССОВОЙ СВАРКИ

Г.М. Григоренко, Т.Г. Таранова, С.В. Ахонин,
О.М. Задорожнюк, В.К. Сабокарь

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

Представлены результаты исследований сварных соединений титановых сплавов системы Ti–Si–X, выполненных способом прессовой сварки, интерес к которым обусловлен перспективностью их применения в судостроении (все возможные корпуса катализаторов и сами катализаторы, а также силовые элементы корпусов судов), химической промышленности и машиностроении. С помощью способа электромагнитной тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием изготовлены экспериментальные слитки высокопрочных титановых сплавов. Такой способ позволяет получить гомогенный расплав, после охлаждения — слитки, однородные по химическому составу. Методами световой металлографии, РЭМ, Оже-спектроскопии изучены структура и свойства высокопрочных титановых сплавов системы с дисперсионным упрочнением. Силицидные частицы обнаружены как в металле зоны контакта, так и в основном металле сварных соединений. Определены их объемная доля, размер и морфология. По границам зерен обнаружены выделения в виде крупных скоплений силицидов, блокирующих границы зерен и снижающих их пластичность. В результате термообработки выделения по границам зерен уменьшаются и коагулируют. При проведении термообработки в жаропрочных титановых сплавах увеличивается структурная однородность и понижается вероятность образования трещин, что благоприятно влияет на механические свойства сварных соединений. Библиогр. 17, табл. 2, ил. 12.

Ключевые слова: жаропрочные титановые сплавы; микроструктура; дисперсионное упрочнение; силициды; прессовая сварка; термообработка; механические свойства

Одним из прогрессивных направлений металлургического процесса является электронно-лучевая плавка, которая позволяет очищать эти материалы от летучих металлических примесей и обеспечивает получение изделий с качественно новыми физико-химическими и механическими свойствами. Поэтому опытные сплавы с $(\alpha + \beta)$ - и псевдо α -структурой выплавляли способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием.

Основными применяемыми в промышленности способами сварки титана являются электронно-лучевая, аргоно-дуговая с нерасходуемым электродом и давлением. В первых двух случаях основной металл претерпевает расплавление, а во втором, кроме того, используют еще и присадочную проволоку. В результате металл шва значительно отличается по составу и структуре от основного. При сварке дав-

лением соединение происходит в твердом состоянии, что позволяет сохранить физико-химические показатели металла, близкие к основному.

При всех способах сварки давлением пластическая деформация является основным процессом, определяющим развитие физического контакта и активацию контактных поверхностей. Требуемые для сварки интенсивность и продолжительность силового воздействия на свариваемые металлы, а также степень их пластической деформации определяются физико-химическими свойствами металлов, температурой и условиями осуществления процесса. Прессовую сварку по интенсивности деформации можно отнести к низкоскоростной сварке давлением.

В работе изучали соединения, полученные способом прессовой сварки давлением, которая нашла

© Г.М. ГРИГОРЕНКО, Т.Г. ТАРАНОВА, С.В. АХОНИН, О.М. ЗАДОРОЖНЮК, В.К. САБОКАРЬ, 2013



Таблица 1. Химический состав опытных жаропрочных титановых сплавов

№ сплава	Тип сплава	Массовая доля элементов, %								
		Al	Sn	Zr	Nb	Mo	V	Si	[O]	[N]
1	($\alpha + \beta$)	4,29	4,39	5,95	4,26	1,57	0,68	0,35	0,24	0,02
2	Псевдо α	5,22	3,33	4,24	0,77	0,13	0,61	0,57	0,10	0,02

свое применение в судостроении, химической промышленности, машиностроении.

Прессовую сварку образцов ($\alpha + \beta$)- и псевдо α -титановых сплавов осуществляли в вакууме с радиационным нагревом на установке У874 при температуре 800...810 °С. После достижения требуемой температуры образец с оправкой прогревали в течение 5 мин для выравнивания температурного поля. По истечении времени прогрева образцы сваривали путем сжатия давлением 200...230 МПа на протяжении 20 мин. Вакуум во время нагрева и сварки образцов составлял $1 \cdot 10^{-2}$ Па. После сварки их охлаждали в сварочной камере [1–3].

Сложилась определенные представления о типе структуры, которой должны характеризоваться жаропрочные двухфазные сплавы титана для получения повышенных значений характеристик служебных свойств в зависимости от условий их эксплуатации [4, 5], что касается исключительно особенностей α - и β -фаз. Роль интерметаллидных и силицидных частиц в формировании свойств однозначно не определена.

Поэтому цель данных исследований заключалась в изучении влияния образования частиц силицидов системы Ti–Zr–Si на структуру и свойства сварных соединений экспериментальных жаропрочных титановых сплавов, выполненных способом прессовой сварки.

В промышленных титановых сплавах силициды аналогично интерметаллидам образуются по эвтектоидной реакции: $\beta \rightarrow \alpha +$ интерметаллид. Однако эвтектоидное превращение далеко не всегда благоприятно сказывается на свойствах жаропрочных титановых сплавов, поэтому на практике целесообразно избегать развития эвтектоидной реакции в

результате либо соответствующей термической обработки, либо уменьшения концентрации эвтектоидообразующих элементов [6].

Кремний вводят для повышения жаропрочности вследствие легирования твердого раствора и образования частиц, которые обуславливают дисперсионное упрочнение. В работах [7, 8] показано, что в сплавах системы Ti–Zr–Si выделяются преимущественно силициды типа $(Ti, Zr)_5Si_3$, которые в литературе обозначают как S_1 . Они аналогичны Ti_5Si_3 , но с частичной заменой атомов титана атомами циркония. Согласно работе [9], предельная атомная доля циркония в силициде типа S_1 составляет 9 %. В литературе описывается также образование силицида $(Ti, Zr)_6Si_3$ [10], обозначаемого S_2 [8, 11].

В рамках данной работы проводили металловедческие исследования на световом и растровом электронных микроскопах, Оже-микросзонде JAMP-9500F фирмы «JEOL» и энерго-дисперсионном спектрометре OXFORD EDS INCA Energy 350.

Интегральный химический состав экспериментальных слитков жаропрочных титановых сплавов с дисперсионным упрочнением указан в табл. 1.

Приведены структуры ($\alpha + \beta$)-Ti (рис. 1, а) и псевдо α -титановых сплавов (рис. 1, б) с равномерным распределением мелкодисперсных силицидных частиц. Химический состав этих частиц дан табл. 2.

На рис. 2 представлены результаты металлографических исследований микроструктуры различных участков сварного соединения ($\alpha + \beta$)-титанового сплава, выполненного способом прессовой сварки. Данная микроструктура представляет собой общие зерна по линии контакта. Зерна в металле зоны соединения мельче и имеют более вытянутую

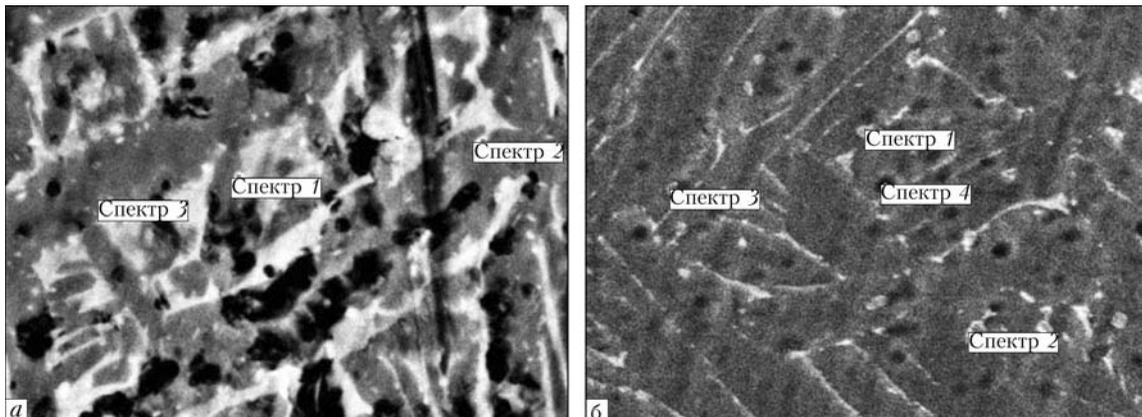


Рис. 1. Структура опытных титановых сплавов с равномерным распределением мелкодисперсных частиц: а – ($\alpha + \beta$)-титановый сплав, $\times 10000$; б – псевдо α -титановый сплав, $\times 7000$



Таблица 2. Химический состав силицидных мелкодисперсных частиц в $(\alpha + \beta)$ -титановом сплаве и псевдо α -титановом сплаве

№ спектра	Массовая доля элементов, %									
	C	O	Al	Si	Ti	V	Zr	Nb	Mo	Sn
<i>($\alpha + \beta$)-титановый сплав</i>										
Спектр 1	1,23	0	4,27	4,28	61,08	1,78	19,14	2,78	0,90	4,55
Спектр 2	0,81	0	5,09	2,11	67,27	0,93	12,72	4,75	2,29	4,04
Спектр 3	0,45	0	5,26	1,49	69,51	2,19	10,44	5,31	1,73	3,61
<i>Псевдо α-титановый сплав</i>										
Спектр 1	0,65	1,20	1,61	14,28	48,51	0,50	29,88	2,51	0,43	0,43
Спектр 2	0,59	2,36	1,17	12,09	46,04	1,25	30,21	3,01	1,14	2,14
Спектр 3	1,14	0,70	3,34	12,66	46,68	1,88	26,41	4,37	1,28	1,54
Спектр 4	0,74	1,93	5,66	0,48	82,49	0,60	4,18	0,63	0,65	2,64

форму, чем зерна основного металла (рис. 2, а). В металле переходной зоны микроструктура особо не отличается (рис. 2, б). Сварочных дефектов по линии контакта практически не обнаружено, что является признаком качественного сварного соединения. Характер распределения микротвердости $(\alpha + \beta)$ -титанового сплава в зоне контакта равномерный и составляет 3800...3900 МПа. Ширина зоны контакта равняется примерно 120...150 мкм. По мере удаления от зоны контакта к основному металлу зафиксировано идентичное снижение твердости до 3840 МПа с обеих сторон сварного соединения.

Исследования микроструктуры сварного соединения псевдо α -титанового сплава показали, что структура зоны контакта представляет собой вытянутые зерна α -титана, расположенные перпендикулярно прикладываемой нагрузке (рис. 3). Необходимо отметить, что ширина этой зоны имеет переменное значение от 50 в центре образца до 120...150 мкм на периферии, где произошла большая степень деформации. Микротвердость металла линии соединения составляет 4200 МПа. При переходе в основной металл, где прошла рекристаллизация, отмечено резкое падение микротвердости в зо-

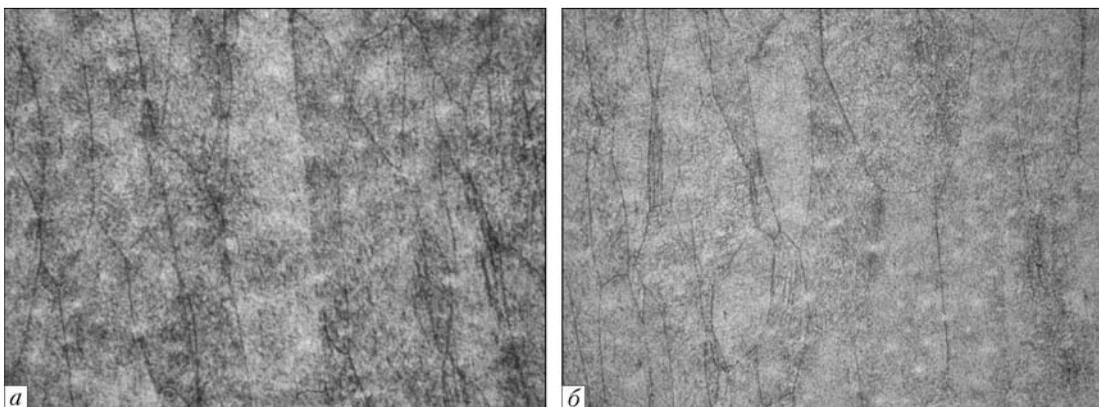


Рис. 2. Микроструктура ($\times 100$) сварного соединения $(\alpha + \beta)$ -титанового сплава: а — зона соединения; б — переходная зона

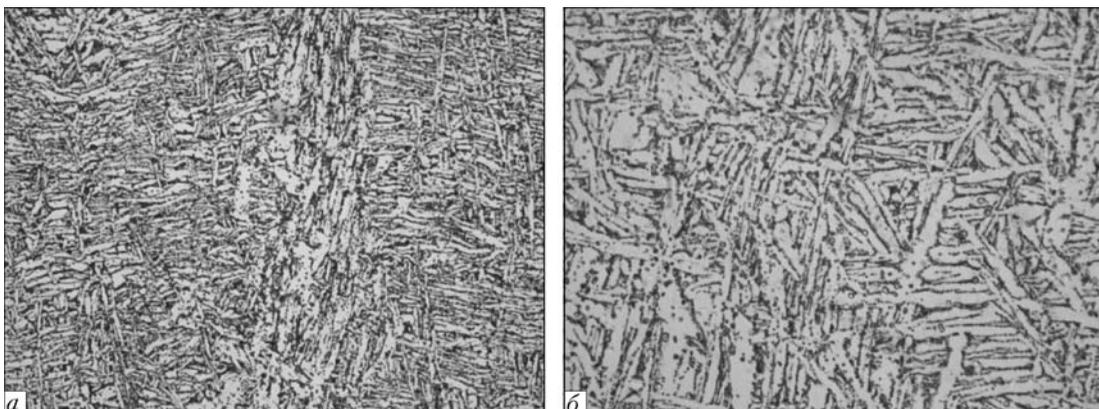


Рис. 3. Микроструктура ($\times 500$) сварного соединения псевдо α -титанового сплава: а — зона контакта; б — основной металл

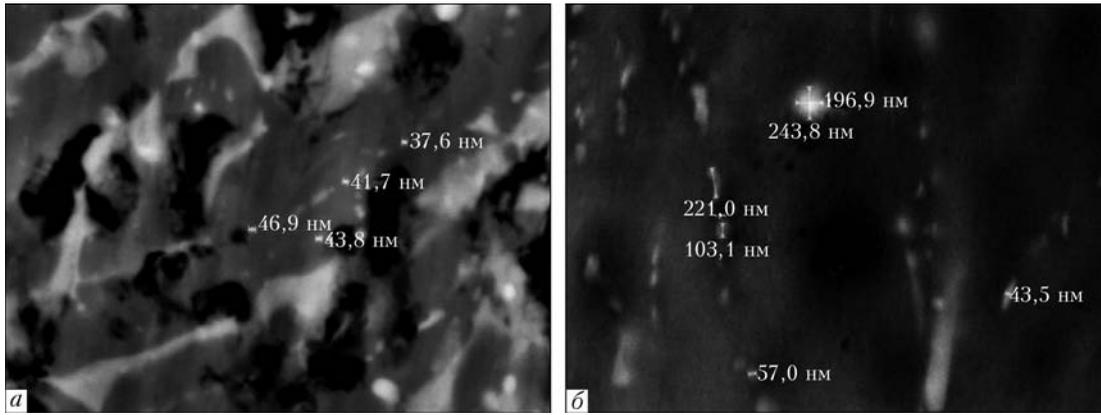


Рис. 4. Хаотическое распределение дисперсных силицидных частиц в зоне соединения, $\times 30000$: *a* – $(\alpha + \beta)$ -титановый сплав; *б* – псевдо α -титановый сплав

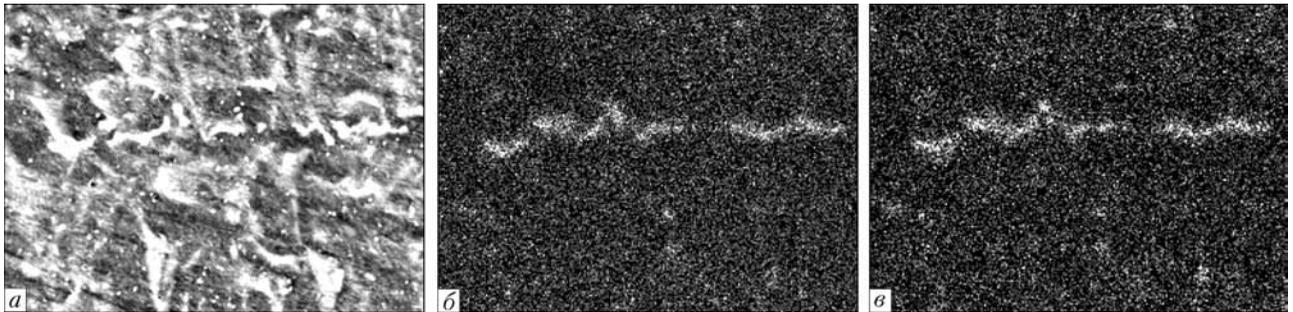


Рис. 5. Крупные скопления силицидов Ti–Zr–Si ($\times 10000$): *a* – изображение во вторичных электронах; *б* – карты элементов кремния и циркония, полученные при помощи ЭДС

не, где она не состоялась, микротвердость снижается плавно. В основном металле микротвердость составляет 4000 МПа.

Обнаруженные силициды системы Ti–Zr–Si в $(\alpha + \beta)$ -титановом сплаве распределены довольно равномерно в основном металле. Их объемная доля составляет 0,5...0,7 %, объемная доля карбидов TiC – 0,3 %. В зоне контакта объемная доля силицидов Ti–Zr–Si равняется 0,8 %, карбидов TiC – 0,5 %. Размер частиц на исследуемом участке составляет 40...50 нм, они имеют овальную форму в результате приложенного давления в процессе сварки (рис. 4, *a*).

В псевдо α -титановом сплаве обнаружены такие же повышающие жаропрочность силициды системы Ti–Zr–Si, которые распределены менее равномерно в основном металле. Их объемная доля составляет 0,3...0,4 %, а карбидов TiC – примерно 0,3 %. В зоне соединения объемная доля силицидов Ti–Zr–Si достигает 0,6 %, карбидов TiC – 0,5 %. Частицы в металле этого образца более крупные, на исследуемом участке их размер составляет 50...250 нм. Они имеют аналогичную овальную форму за счет приложенного в процессе сварки давления (рис. 4, *б*).

Обнаруженные силициды расположены внутри α -фазы и имеют эллипсоидальную форму, поэтому предположительно относятся к типу S_2 . Данные частицы не имеют когерентной связи с матрицей и плохо растворяются при нагреве. Это свидетельствует о том, что в составе частиц присутствуют элементы (олово, алюминий и др.), повышающие устойчивость решетки. Растворение их возможно только после нагрева в β -область [6].

По границам зерен в зоне соединения $(\alpha + \beta)$ -титанового сплава обнаружены выделения в виде крупных скоплений силицидов Ti–Zr–Si, что может послужить причиной понижения пластичности. По всей видимости, это связано с неодинаковыми коэффициентами диффузии элементов при прессовой сварке (рис. 5).

В отличие от $(\alpha + \beta)$ -титанового сплава, по границам зерен псевдо α -титанового сплава силицидные частицы скапливаются в меньшей степени, что обуславливает более высокие показатели их пластических свойств (рис. 6).

Термическая обработка является важнейшим способом придания сплаву оптимального комплекса физико-механических свойств. Основная цель термической обработки состоит в том, чтобы путем на-

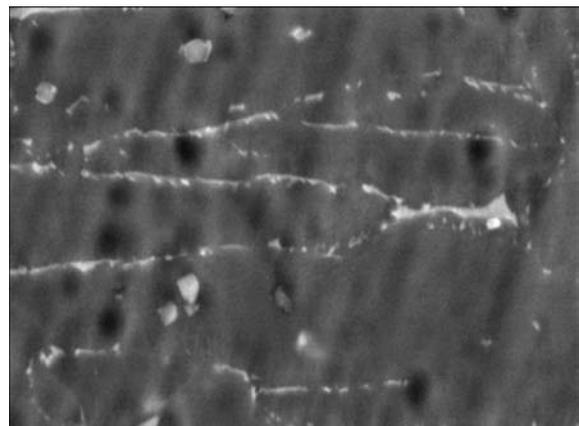


Рис. 6. Скопления силицидных частиц по границам зерен в псевдо α -титановом сплаве ($\times 10000$)

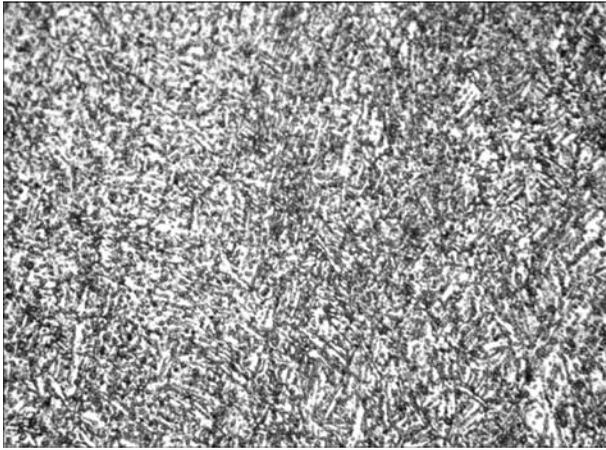


Рис. 7. Микроструктура ($\times 500$) сварного соединения ($\alpha + \beta$)-титанового сплава после ТО

грева до определенных температур и последующего охлаждения вызвать изменение строения металла и получить заданные свойства [12–14].

Для варьирования свойств сплава нужно, чтобы после термической обработки произошли остаточные изменения, обусловленные фазовыми превращениями. Режим термической обработки включает следующие параметры: температуру нагрева, время выдержки при данной температуре, скорость нагрева и охлаждения образца.

Анализ характера превращений при закалке, в зависимости от содержания β -стабилизаторов, имеет большое практическое значение с точки зрения

возможности упрочнения закаленных титановых сплавов при последующем старении.

С целью улучшения качества сварных соединений титановых сплавов проводили упрочняющую термическую обработку, состоящую из закалки с последующим старением. Сплавы нагревали до состояния β -фазы, закачивали и затем подвергали старению:

для ($\alpha + \beta$)-титанового сплава выполняли закалку в воде от $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и старение при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (6 ч);

для псевдо α -титанового сплава осуществляли закалку в воду от $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) и старение (4 ч) при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

При закалочных температурах β -фаза распадается по границам зерен с образованием пластинчатых кристаллов α -фазы, по мере распада такие пластинки возникают и внутри зерен β -фазы.

Металлографические исследования ($\alpha + \beta$)-титанового сплава после термообработки (ТО) показали, что по всей длине сварного соединения микроструктура однородная (рис. 7), возникли общие зерна, что свидетельствует о качественном сварном соединении. Образование общих зерен в зоне соединения происходит в результате миграции границ зерен, ориентированных вдоль первоначальной плоскости контакта. В результате ТО выделения по границам зерен уменьшаются и коагулируют (рис. 8), что положительно влияет на пластические свойства. Твердость в металле зоны повысилась

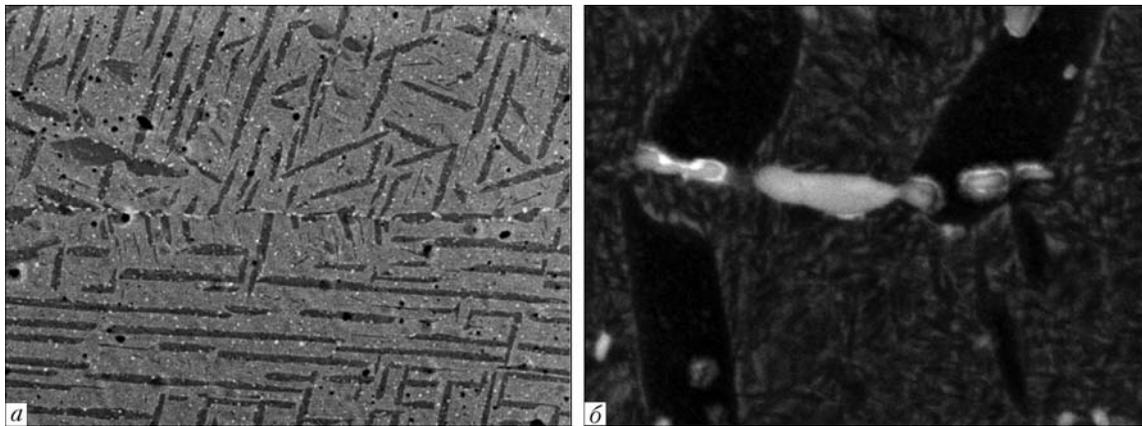


Рис. 8. Выделения силицидов по границе зерна ($\alpha + \beta$)-титанового сплава после ТО: *a* — $\times 2500$; *б* — $\times 30000$

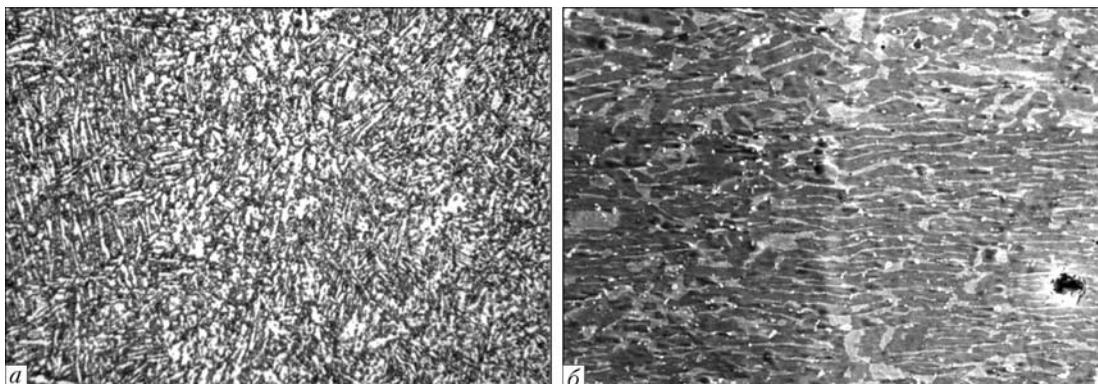


Рис. 9. Микроструктура сварного соединения псевдо α -титанового сплава после ТО: *a* — на световом микроскопе, $\times 500$; *б* — на РЭМ, $\times 1500$

примерно до 4000 МПа, по сравнению с твердостью основного металла, уменьшившейся до 3660 МПа.

Металлографические исследования псевдо α -титанового сплава показали, что часть зоны контакта состоит из дезориентированных зерен α - и β -титана с нечетко выраженной зоной перехода к основному металлу (рис. 9, а). Следует отметить, что после ТО зерна α -титана приобретают округлую форму и их количество увеличивается, в результате чего в зоне контакта повышается пластичность металла данного сварного соединения. Ширина зоны контакта в этой области составляет примерно 120...130 мкм. Прилегающие к зоне контакта области с одной стороны состоят из мелкодисперсных хаотически расположенных пластин α - и β -фаз, а с другой, пластины α - и β -фаз имеют четкую ориентировку.

В результате ТО твердость уменьшилась в зоне контакта псевдо α -титанового сплава до 3500, в основном металле — до 3660 МПа, по сравнению с твердостью сварного соединения непосредственно после сварки (4000...4200 МПа). В другой части зоны соединения отмечено полное отсутствие ее границы. Структура мелкодисперсная, однородная и практически не отличается от структуры основного металла, в ней появляется тенденция к сфероидизации пластинок α -фазы.

Этот процесс способствует упрочнению сварного соединения в зоне контакта, что подтверждается повышением твердости от 3700 до 3900 МПа. Через первоначальную линию соединения прорастают общие зерна (рис. 9, б). По границам зерен больше не скапливаются крупные силицидные выделения, приводящие к охрупчиванию (рис. 10).

Проведены рентроструктурные исследования образцов свидетелей после ТО. В ($\alpha + \beta$)-титановом сплаве объемная доля α -фазы увеличилась от 60,0 до 82,6, в то время как β -фазы уменьшилась от 40,0 до 12,1, что подтверждают результаты наших металлографических исследований. Параметры решетки β -фазы следующие: $a = 2,9264$ нм, $c = 4,6768$ нм, а β -фазы — $a = 3,2357$ нм. Также обнаружены частицы SiZr_2 (5,2 мас. %).

В псевдо α -титановом сплаве после ТО объемная доля α -фазы составила 94,7 %, а количество закалочных структур мартенситного типа β -фазы возросло до 5,3 %, что способствовало увеличению прочности. Параметры решетки α -фазы следующие: $a = 2,9184$ нм, $c = 4,6701$ нм, решетки β -фазы — $a = 3,2206$ нм.

После печной упрочняющей ТО проведены механические испытания на разрыв круглых образцов свидетелей. Для ($\alpha + \beta$)-титанового сплава предел текучести составил 1338, а временное сопротивление — 1346 МПа. В то же время временное сопротивление основного металла без ТО равняется 1422 МПа и предел текучести — 1331 МПа [15].

Для псевдо α -титанового сплава после ТО и механических испытаний на разрыв предел текучести

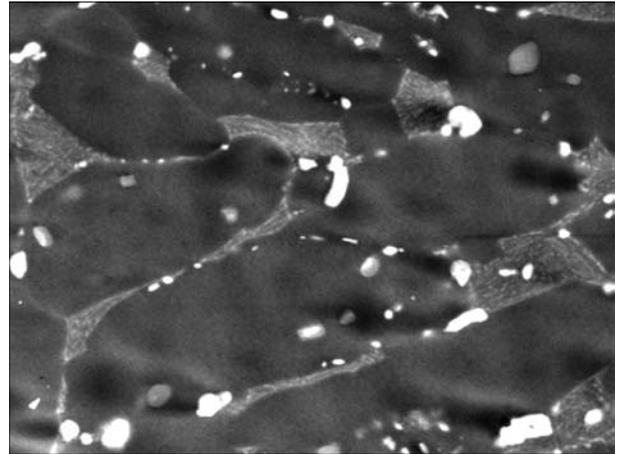


Рис. 10. Чистые границы псевдо α -титанового сплава после ТО, $\times 8500$

составил 1187 МПа, временное сопротивление — 1250 МПа, а для основного металла без ТО — $\sigma_T = 1130$ МПа, $\sigma_B = 1273$ МПа [15]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что после ТО в обоих образцах возросло значение предела текучести.

Полученные данные можно сопоставить с результатами фрактографических исследований образцов свидетелей после ТО.

Поверхность разрушения образца ($\alpha + \beta$)-титанового сплава транскристаллитная, некоторые зерна окружены вторичными межзеренными трещинами. Причиной такого характера разрушения является декогезия границ зерен вследствие структурных превращений и выделения включений в межзеренное пространство [16, 17].

При растяжении растягивающие напряжения вызывают неравномерность микропластической деформации зерен и концентрацию напряжений на их границах. Рост концентрации напряжений способствует возникновению условий облегченного зарождения микротрещин вдоль границ по механизму квазискола (рис. 11). Размеры силицидов в данном образце варьируются от 70 до 150 нм и имеют огранку, свидетельствующую об определенной когерентности матрицы и силицида и, как следствие, о су-

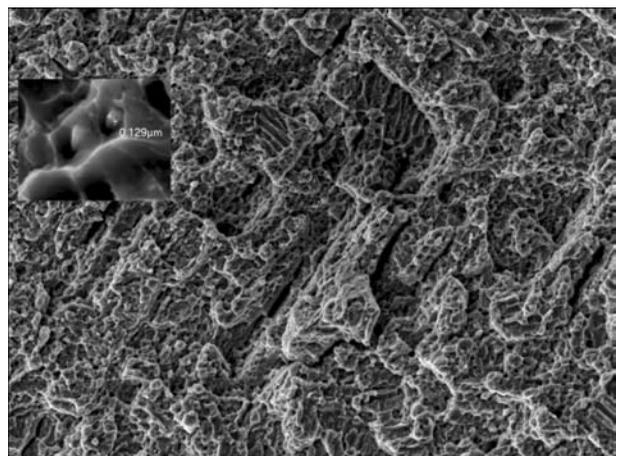


Рис. 11. Поверхность разрушения образца свидетеля ($\alpha + \beta$)-титанового сплава после ТО, $\times 16000$

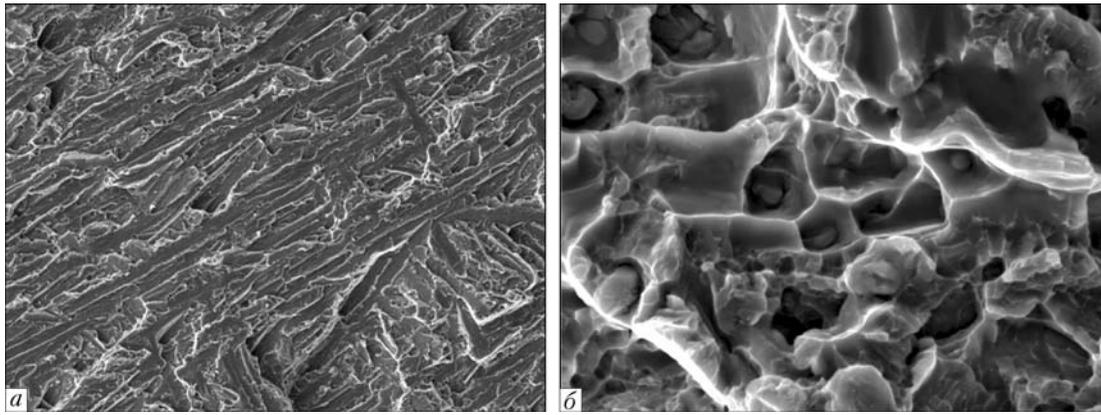


Рис. 12. Фрактограммы образца свидетеля псевдо α -титанового сплава после ТО: а — участок хрупкого разрушения, $\times 1000$; б — участок вязкого излома, $\times 10000$

ществовании полей упругих напряжений у границ раздела. Эти силициды относятся к типу $S_1-(Ti, Zr)_5Si_3$. Они почти всегда располагаются группами в виде строчек и «привязаны» к межфазной границе раздела [6].

Рельеф поверхности разрушения образца псевдо α -титанового сплава слабо выраженный, характер разрушения — смешанного типа. Разрушение сколом составляет 10...15 %, а вязкое разрушение в сочетании со слиянием микропор — 85...90 %.

На рис. 12, а представлен участок скола, полученный внутризеренным сколом через α - и β -фазы. По поверхности раздела фаз перпендикулярно плоскости скола образовались разрывы, что привело к слоистому виду структуры. Отмеченная слоистая поверхность разрушения возникает в результате разделения α - и β -фаз в направлении, нормальном плоскости скола. Участки вязкого излома образовались по механизму слияния микропор (рис. 12, б). Упрочняющие силициды системы Ti-Zr-Si, находящиеся в этих участках, расположены хаотически по поверхности. Они когерентны с матрицей, что способствует улучшению прочностных характеристик. Следует отметить увеличение размеров и количества частиц, расположенных в матрице.

В результате проведенной упрочняющей ТО (закалка + старение) не произошла полная прокаливаемость образца, вследствие чего внутренняя часть образца разрушилась по хрупкому, а по всему периметру — по вязкому механизму.

Выводы

1. Микроструктура $\alpha + \beta$ -титанового сплава представляет собой общие зерна по линии соединения, а для псевдо α -титанового сплава в микроструктуре обнаружены вытянутые зерна α -титана, расположенные перпендикулярно прикладываемой нагрузке. Размер зоны соединения составляет 120...150 мкм.

2. Распределение микротвердости металла зоны соединения в обоих сплавах относительно равномерное и незначительно отличается от микротвердости основного металла.

3. В зоне контакта, как и в основном металле экспериментальных сплавов, обнаружены повышаю-

щие жаропрочность силицидные частицы, определены их объемная доля, размер и морфология.

4. По границам зерен обоих сплавов обнаружены крупные скопления силицидов, блокирующие границы зерен и снижающие пластичность. В результате термообработки выделения по границам зерен уменьшаются, коагулируют (для $\alpha + \beta$ -титанового сплава) и полностью исчезают (для псевдо α -титанового сплава). Происходит полная рекристаллизация.

5. В ходе упрочняющей ТО в жаропрочных титановых сплавах через первоначальную границу раздела прорастают общие зерна, исчезают дефекты по линии соединения, увеличивается структурная однородность и понижается вероятность образования трещин, что благоприятно влияет на механические свойства.

6. Результаты механических испытаний свидетельствуют о том, что после ТО основного металла в обоих образцах повысилось значение предела текучести.

1. *Металлургия* и технология сварки титана и его сплавов / С.М. Гуревич, В.Н. Замков, В.Е. Блащук и др. — 2-е изд., доп. и перераб. — Киев: Наук. думка, 1986. — 240 с.
2. *Каракозов Э.С.* Сварка металлов давлением. — М.: Машиностроение, 1986. — 280 с.
3. *Диффузионная* сварка титана / Э.С. Каракозов, Л.М. Орлова, В.В. Пешков, В.И. Григорьевский. — М.: Металлургия, 1977. — 271 с.
4. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 520 с.
5. *Металловедение* титана и его сплавов / С.П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов и др. — М.: Металлургия, 1992. — 352 с.
6. *Выделение* частиц силицидов в жаропрочных титановых сплавах / А.А. Попов, С.Л. Демаков, М.А. Попова и др. // Титан. — 2013. — № 1. — С. 4-13.
7. *Ramachandra C., Singh V.* Orientation relationship between α' titanium and silicide S_2 in alloy Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si // *Metal. Trans.* — 1985. — **A16**, № 1-3. — P. 435-455.
8. *Singh A.K., Ramachandra C.* Characterization of silicides in high-temperature titanium alloys // *J. of materials science.* — 1997. — **32**, is. 1. — P. 229-234.
9. *Flower H.M., Salpadoru N.H.* Phase equilibrium and transformations in a Ti-Zr-Si system. // *Metal. & Mater. Trans.* — 1995. — **A26**, № 2. — P. 243-257.
10. *Ramachandra C., Singh V.* Silicide phases in some complex titanium alloys // *Metal. Trans.* — 1992. — **A23**, № 2. — P. 689-690.
11. *McIntosh G., Baker T.N.* Composition of silicide phase in near-alpha titanium alloys // *Phase Transform. '87: Proc. conf. metal. sci. comm. Inst. metals (Cambridge, 6-10 July, 1988).* — London, 1988. — P. 115-118.



12. Колачев Б.А., Вишняков Д.Я., Лясоцкая В.С. // Металловед. и терм. обраб. — 1967. — № 2. — С. 21–24.
13. Хорев М.А., Гусев Ю.В., Грибова Н.К. Термическая обработка сварных соединений сплавов титана ОТ4 и ВТ20 // Автомат. сварка. — 1983. — № 7. — С. 19–23.
14. Влияние сварки и термообработки на структуру и свойства высокопрочных сплавов титана // Сплавы титана с особыми свойствами / М.Х. Шоршоров, Ф.Р. Куликов, Ю.Г. Кириллов и др. — М.: Наука, 1982. — С. 87–96.
15. Дисперсионно-упрочненные титановые сплавы системы Ti-Si-X / Г.М. Григоренко, С.В. Ахонин, Т.Г. Таранова и др. // Современ. электрометаллургия. — 2012. — № 1. — С. 45–52.
16. Малевский Ю.Б., Габин В.Ф., Даровский Г.Ф. Атлас макро- и микроструктур сварных соединений. — М.: Машгиз, 1961. — 118 с.
17. Фрактография и атлас фрактограмм: Справочник / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1982. — 489 с.

Presented are the results of investigations of welded joints of titanium alloys of Ti-Si-X system, made by the press welding method, the interest to which was expired by their challenging application in shipbuilding (various bodies of catalysts and catalysts themselves, and also load-carrying elements of ship hulls), chemical industry and machine building. Using the method of electromagnetic crucible melting with an electromagnetic stirring, the experimental ingots of high-strength titanium alloys were manufactured. This method allows producing the homogeneous melt and, after cooling, the ingots, homogeneous in chemical composition. Using the methods of light metallography, SEM, Auger-spectroscopy, the structure and properties of high-strength titanium alloys of system with dispersion strengthening were examined. Silicide particles were revealed both in metal of contact zone, and also in base metal of welded joint. Their volume fraction, size and morphology were determined. Precipitations in the form of large clusters of silicides, blocking the grain boundaries and decreasing their plasticity, were revealed at the grain boundaries. As a result of heat treatment the structural homogeneity is increased in heat-resistant titanium alloys and probability of crack formation is reduced, that influences favorably the mechanical properties of welded joints. Ref. 17, Tables 2, Figs.12

Key words: heat-resistant titanium alloys; microstructure; dispersion strengthening; silicides; press welding; heat treatment; mechanical properties

Поступила 18.06.2013

«Крымский титан» планирует построить новый цех и удвоить производство

Крупнейшее промышленное предприятие Крыма — завод «Крымский титан» — планирует увеличить свою долю в мировом производстве диоксида титана более чем в 2 раза — до 4 %, построив новую линию мощностью 120 тыс. т диоксида титана в год, сообщает пресс-служба группы компаний Group DF, в которую входит «Крымский титан».

По данным пресс-службы, Group DF планирует к 2015 году вложить в создание новой производственной линии 300 млн дол. и производить на «Крымском титане» 240 тыс. т диоксида титана в год. Строительство линии начнется в этом году.

Group DF привлекла к разработке технико-экономического обоснования проектные институты Hatch (Канада) и TZMI Австралия. На новой производственной линии будет установлено современное европейское оборудование, позволяющее по качеству продукции опередить Китай, который сегодня наиболее активно развивает свое титановое производство, сообщает в пресс-релизе.

Программа инвестиций в «Крымский титан» — часть программы Group DF по развитию титановой отрасли Украины, для реализации которой группа планирует привлечь 2,5 млрд дол. до 2017 года. Доля двуокиси титана украинского производства на российском рынке составляет около 30 %.

Metaldaily.ru / Новости
www.advis.ru



XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Ti-2013 В СНГ»



Организованная Межгосударственной ассоциацией «Титан» традиционная ежегодная Международная конференция «Титан в СНГ» прошла 26–29 мая 2013 г. в г. Донецке, Украина. В конференции приняли участие более 200 специалистов из России, Украины, Казахстана, Америки, Великобритании, Японии, Китая, Германии, Франции, Италии, Норвегии, Люксембурга, Польши, Швейцарии и Австрии. На конференции с докладами выступили ученые и специалисты в области титана из ведущих научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий России, Украины и других стран: ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», «МАТИ» – Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского, ОАО «Всероссийский институт легких сплавов», ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», Института проблем сверхпластичности металлов РАН, ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», ОАО «Зеленодольский завод им. А.М. Горького», Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, Института металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Физико-механического института им. Г.В. Карпенко НАН Украины, Донецкого физико-технического института им. О.А. Галкина НАН Украины, Государственного научно-исследовательского и проектного Института титана, ГП «Антонов», ALD Vacuum Technologies GmbH (Германия), TiRus International SA (Швейцария), NTC for Titanium Inc. (Япония) и др. Всего на пленарных заседаниях и в секциях «Металловедение и технология титановых сплавов» и «Сырье. Металлургия» представлено более 50 докладов.

В докладах Д.А. Курочкина (ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА»), Т. Nishimura (NTC Corporation for titanium, Япония), Masahiro Tsutsui (Японская Титановая Ассоциация), Steven Hancock (TiRus International SA, Швейцария) дан прогноз роста потребностей в титановой продукции на ближайшие 5 лет как в гражданских, так и в военных секторах промышленности. Основными отраслями

потребления титановых полуфабрикатов являются самолето-, двигателе- и судостроение.

Анализ современного состояния рынка титана, приведенный в докладе А.В. Александрова (ЗАО «Межгосударственная ассоциация титан»), показал, что основными причинами нынешних трудностей в титановой области являются экономическая нестабильность в Европе, череда революций в арабских странах, кризис атомной энергетики после трагедии в Фукусиме.

На конференции довольно плотно представлены научно-технические разработки институтов Национальной академии наук Украины в области металлургии и материаловедения титана и его сплавов. От ИЭС им. Е.О. Патона представлены доклады об обработке поверхности слитков титана способом электронно-лучевого оплавления, о структурных особенностях интерметаллида TiAl, легированного бором и лантаном при ЭЛП после пластической деформации и термообработки, особенностях формирования структурной и химической неоднородности в соединениях прессовой сварки сплавов системы Ti-Si-X. Специалисты Института металлофизики им. Г.В. Курдюмова отметили основные тенденции использования титановых сплавов в авиастроении, а представители Запорожского национального технического университета совместно с ГП ЗТМК и ОАО «Мотор Сич» представили свои разработки в области применения порошка титана, легированного кислородом, для производства деталей авиадвигателей. Специалисты Донецкого физико-технического института им. О.А. Галкина показали, что способ винтовой экструзии и субмикроструктурная структура создают новые возможности в производстве и применении титана и его сплавов.

Согласно докладам специалистов геологических наук по развитию сырьевой базы титановой отрасли в странах СНГ, Украина имеет значительные запасы титановых руд, пригодных к промышленному освоению с максимальной экономической эффективностью.

В заключение хотелось бы отметить высокий уровень проведения конференции и выразить благодарность ее организаторам в лице ЗАО «Межгосударственная организация «Титан» и ее председателя А.В. Александрова.

С.В. Ахонин,
В.А. Березос



VII НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ «СВАРКА И РОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

22–24 мая 2013 г. в пгт Ворзель Киевской области на базе кардиологического санатория «Ворзель» состоялась VII научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Сварка и родственные технологии», посвященная 95-летию Национальной академии наук Украины. Организатором конференции выступил Совет научной молодежи института при активной поддержке дирекции Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины. Эта традиционная конференция проводится раз в два года с 2001 г. и является одной из самых крупных молодежных конференций в странах СНГ по данной тематике.

Для участия в конференции заявлено 234 доклада молодых ученых и специалистов из научно-исследовательских институтов, учебных заведений, организаций и предприятий Украины, России, Польши, Сербии, Канады. При поддержке дирекции Института электросварки к началу проведения конференции изданы сборник тезисов и программа работы.

Данная конференция имеет особое воспитательное значение, поскольку здесь могут присутствовать и делать доклады аспиранты и студенты, выбравшие сварку и родственные технологии в качестве непосредственного направления своей будущей трудовой деятельности.

В работе конференции приняли участие более 100 участников. Конференция проходила на протяжении трех дней в режиме пленарных заседаний. Было заслушано около 93 докладов.

С приветственным словом на открытии конференции выступил заместитель директора Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, академик НАН Украины И.В. Кривцун, который подчеркнул необходимость проведения подобных мероприятий с целью обмена опытом и налаживания научных и дружественных отношений между сотрудниками различных учреждений.

Основная цель таких конференций — популяризация технологий, получение новых знаний, способных создавать надежную и конкурентоспособную продукцию, пропаганда необходимости получения новых, повышающих качество, надежность и долговечность технических изделий и конструкций.

Пленарную часть конференции открыл доклад младшего научного сотрудника отдела № 22 Института электросварки им. Е.О. Патона Е. Половецкого, в котором изложены основные материалы будущей кандидатской диссертации на тему «Процессы структуро- и фазообразования соединений сплавов

титана и алюминия при диффузионной сварке в вакууме», посвященной успешному решению задачи соединения разных материалов, применяемых в современных отраслях машиностроения, способом диффузионной сварки в вакууме.

Работа конференции велась по девяти направлениям:

- прогрессивные технологии сварки и соединения материалов;

- прочность, надежность и долговечность сварных конструкций;

- технологии наплавления, нанесения покрытий и обработки поверхности;

- процессы специальной электрометаллургии;

- новые конструкционные и функциональные материалы;

- техническая диагностика и неразрушающий контроль;

- автоматизация процессов сварки и родственных технологий;

- физико-химические процессы (термодинамика, кинетика, фазовые превращения, коррозия и защита материалов от коррозии, исследования микроструктуры);

- математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах.

Работы, представленные сотрудниками института электросварки им. Е.О. Патона, посвящены как обеспечению технологических условий сварки, наплавки, обработки деталей и конструкций, математическому моделированию, так и исследованию фундаментальных процессов, происходящих при этих условиях.

Интересные доклады по автоматизации процессов сварки и родственных технологий представлены Т. Скубой (Институт электросварки им. Е.О. Патона), А. Жидковым (ВНУ им. В. Даля, Луганск), С. Гулаковым (Приазовский технический университет, Мариуполь). Вопросы прочности были рассмотрены в докладах С. Соловья, В. Шапки, И. Клочкова (Институт электросварки им. Е.О. Патона), А. Лукашевича, И. Приходько (ИПП им. Г.С. Писаренка, Киев), В. Вира, В. Кулика, О. Билого (ФМИ им. Г.В. Карпенка, Львов).

В докладах сотрудников отдела прочности сварных конструкций ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины А. Молтасова и С. Мотрунича представлены аналитические и численные расчетные методы по определению силовых параметров, необходимых для контактной стыковой сварки колец. Данные материалы являются важным научно-практическим



приложением в расчетах по модернизации машин, предназначенных для стыковой сварки замкнутых контуров непрерывным и импульсным оплавлением.

В области технической диагностики и неразрушающего контроля рассмотрен интересный доклад В. Савицкого (Институт электросварки им. Е.О. Патона) о прогрессивном методе определения остаточных напряжений на основе использования электронной спекл-интерферометрии, разработанном в Институте электросварки. Данный метод позволяет не только получить информацию о напряженном состоянии в локальной зоне исследуемого объекта, но и определить градиент напряжений по его поверхности. На основе этих разработок в Институте электросварки им. Е.О. Патона создан портативный спекл-интерферометрический прибор для определения остаточных напряжений в конструкционных материалах в лабораторных и полевых условиях.

На конференции наибольшее количество докладов (55) посвящено вопросам технологии наплавки, нанесения покрытий и обработки поверхности. Представленные технологии и составы покрытий отличаются большим разнообразием и эффективностью. Интересные разработки представлены специалистами России (Москва, Курск, Юрга, Киров, Черноголовка, Волгоград) и Украины (Киев, Львов, Краматорск, Мариуполь, Тернополь, Харьков). Особое внимание проявлено к докладу сотрудника отдела № 73 (Институт электросварки им. Е.О. Патона) Е. Кузьмича-Янчука, посвященного актуальной тематике — использованию гибридных источников тепла для реализации процессов инженерии поверхности. В докладе представлены результаты исследования процесса лазерно-плазменного напыления титановых покрытий с формированием упрочняющих нитридных фаз непосредственно в процессе напыления.

Гость из Сербии Боян Глигориевич представил обзорный доклад о деятельности Института Гоша (г. Белград) в области сварочных технологий и инженерии поверхности. Институт выполняет множество исследовательских и прикладных проектов как по национальным программам, так и в сотрудничестве с известными европейскими компаниями и научными центрами. Доклад Б. Глигориевича вызвал значительный интерес слушателей и может быть оценен как первый шаг в налаживании научного сотрудничества Института электросварки им. Е.О. Патона и Института Гоша.

В области специальной электрометаллургии следует отметить доклад А. Полишко (Институт электросварки им. Е.О. Патона), посвященный исследованию поведения неметаллических включений в литом электрошлаковом металле. В нем представлены результаты исследований химического состава, размеров и характера распределения неметаллических включений при электрошлаковом переплаве расходуемого электрода и электрошлаковом наплавлении жидким металлом в процессе их трансфор-

мации из исходного металла (электрода, жидкого металла) в готовый слиток ЭШП с применением современных методик и международных стандартов. Физико-механические испытания подтвердили высокое качество литого металла.

Традиционно пристальное внимание участники конференции уделяют физико-химическим процессам, структурообразованию и фазовым превращениям как в конструкционных материалах, так и в их сварных соединениях. Эту тематику раскрывали Д. Ермоленко, Т. Зубер, А. Наконечный (Институт электросварки им. Е.О. Патона), Т. Ступницкий (ФМИ им. Г.В. Карпенка). Особый интерес вызвал доклад А. Борисенко (ИЧМ, Днепропетровск) на тему «О формировании концентрационно-структурного состояния аустенита при кристаллизации стали», согласно которому путем направленного создания при кристаллизации стали и последующей ее деформационной и термической обработке определенных концентрационно-структурного состояния полиморфных модификаций твердых растворов δ -, γ -, и α -железа и набора межкристаллитных границ, возможно более эффективное управление формированием структуры и свойствами металлопродукции.

Много выступлений посвящено прогрессивным технологиям сварки и соединения материалов, а также математическому моделированию и информационным технологиям в сварке и родственных процессах. Так, И. Мирзов (Институт электросварки им. Е.О. Патона) представил доклад «Моделирование напряженно-деформированного состояния внутрикорпусных устройств на примере выгородки и стенки шахты реактора ВВЭР-1000» о создании двух- и трехмерной конечно-элементных моделей, нелинейно учитывающих зависимость радиационного распухания материала выгородки от температуры облучения, напряженного состояния и пластических деформаций.

Нельзя не отметить активное участие в конференции представителей Национального технического университета Украины «КПИ», представивших интересные доклады на актуальные современные темы.

24 мая состоялось торжественное закрытие конференции, на котором традиционно отметили лучшие доклады и вручили премии. Диплом I степени присудили докладу В. Порохонько (Институт электросварки им. Е.О. Патона) «Оптимизация параметров процесса ЭШС титана плавящимся мундштуком» о разработке методов управления формированием сварных соединений при электрошлаковой сварке толстенных изделий из титановых сплавов посредством воздействия внешними магнитными полями. Дипломом II степени отмечены доклады Е. Маринина (ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», Россия) «Лазерно-плазменное упрочнение лезвийного деревообрабатывающего инструмента» и В. Кулика «Оценивание работоспособности графитизированных сталей» (Физико-



механический институт им. Г.В. Карпенко). Дипломом III степени отмечены доклады О. Задорожнюк (Институт электросварки им. Е.О. Патона, Украина) «Исследование структуры и свойств сварных соединений экспериментальных титановых сплавов системы Ti-Si-X, выполненных прессовой сваркой», К. Гущина (Институт электросварки им. Е.О. Патона) «Контактно-стыковая сварка алюминиевого сплава В95Т1 в условиях всестороннего сжатия с принудительным формированием усиления» и А. Малахова (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Россия) «Плакирование взрывом стали жаропрочными эрозионноустойчивыми сплавами».

Следует отметить доброжелательное отношение, гостеприимство и всестороннюю помощь в проведе-

нии конференции сотрудников кардиологического санатория «Ворзель» НАН Украины и лично директора Алены Григорьевны Сырых. Созданная рабочая обстановка способствовала развитию тематических дискуссий, установлению деловых контактов.

Огромная помощь в подготовке и проведении конференции оказана председателем организационного комитета ученым секретарем Института электросварки им. Е.О. Патона, докт. техн. наук Л. Киреевым. Также большой вклад внесли члены оргкомитета А. Полишко, Е. Кузьмич-Янчук, С. Войнарович, В. Синюк, Е. Половецкий, В. Савицкий, А. Бернацкий, Д. Жиров и др.

И.Н. Клочков

НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ!

Н.Т. ШЕВЧЕНКО — 75!



3 июля 2013 г. исполнилось 75 лет кадровому сотруднику Института электросварки им. Е.О. Патона, лауреату Государственной премии Украины Николаю Трофимовичу Шевченко.

Более полувека трудовой жизни юбиляра прошли в институте. Удивительное сочетание острого ума, природной смекалки,

инженерного таланта и колоссального опыта в течение всей многообразной биографии Николая Трофимовича не раз помогали при реализации лабора-

торных идей в цехах гигантов машиностроительной и металлургической промышленности не только в Украине, но и за ее пределами. Необыкновенно быстро он устанавливает контакт с заводскими инженерами и рабочими, которые относятся к нему с большим уважением, особенно молодые специалисты.

Николай Трофимович — признанный в стране и за ее пределами специалист в области электрошлаковой сварки, переплава и литья.

И сегодня рука об руку он активно работает с молодыми коллегами, проводя эксперименты, создавая и исследуя новые электрошлаковые технологии.

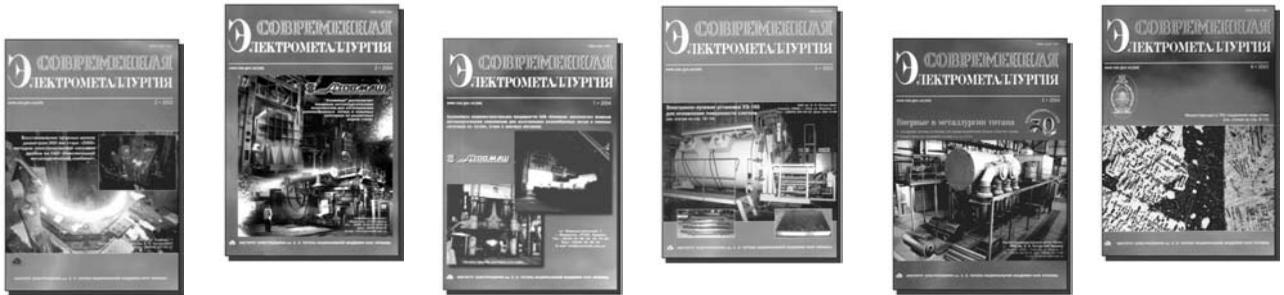
Редколлегия журнала поздравляет юбиляра и желает ему долгих и творческих лет жизни.

**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 31.07.2013. 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.