Международный научно-теоретический и производственный журнал

ПРОБЛЕМЫ СПЕЦИАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ

#11* 4 (65)
2001

Издается с января 1985 г.

Национальная академия наук Украины
Институт электросварки им. Е О. Патона НАН Украины
Международная ассоциация «Сварка»

Выходит
4 раза в год

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЕГИЯ:

Главный редактор
Б. Е. Патон

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

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

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

Адрес редакции:

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

Редактор:
Л.Д. Конникова
Электронная верстка:
Т. Ю. Снегирева, А. И. Сулима,
И. В. Петушков

Свидетельство
о государственной регистрации
КВ 4789 от 09.01.2001

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

Содержание

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Цыкуленко К. А., Цыкуленко А. К. К вопросу о выборе флюса для электрошлаковой наплавки-пайки 3

Рябцев А. Д., Троянский А. А. Производство слитков титана, хрома и сплавов на их основе в камерных электрошлаковых печах под «активными» металлсодержащими флюсами ..... (J6

Чепурной А. Д. Перспективы применения электрошлаковой технологии в производстве ответственных изделий машиностроения 11

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Микропористые материалы и покрытия на основе Zr02, получаемые электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы 17

Тригуб Н. П., Ахонин С. В., Жук Г. В, Получение плоских слитков-слябов в электронно-лучевых установках с промежуточной емкостью 22

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Жадкевич М. Л., Шаповалов В. А., Шейко И, В., Торхов Г. Ф., Константинов В. С, Степаненко В. В., Крутиков Р. Г., Якуша В. В., Жолудь В. В., Боримская С. Т. Исследование технологических параметров плазменно-индукционной выплавки монокристаллов тугоплавких металлов 27

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Григоренко Г. М., Помарин Ю. *М.*, Орловский В. Ю. Взаимодействие азота с жидким ванадием 32

Мойсов Л. П., Бурылев Б. П., Цемехман Л. Ш. Расчет молярного объема и плотности жидких никелевых сплавов 36

Демчишин А. В., Курапов Ю. А,, Гончаров А. А., Миченко В. А., Костин Е. Г., Терновой Е. Г. Исследовательская ионно-плазменная установка для нанесения покрытий в вакууме 41

Медовар Л. Б., Грановский В. К. Проблемы и перспективы производства современных прокатных валков 44

ИНФОРМАЦИЯ

К 75-летию со дня рождения В. И. Лакомского 48

В. И. Махненко— 70 лет 49

Памяти Владимира Прохоровича Андреева 50

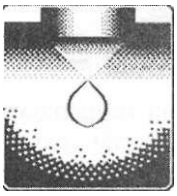
Указатель статей, опубликованных в 2001 г. 51

Указатель авторов 53

Реклама 54

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

© **НАН Украины.** ИЭС **им.** Е. О. Патона **НАН** Украины, **МА** «Сварка», 2001



УДК 669.187.001.5

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ФЛЮСА ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ НАПЛАВКИ-ПАЙКИ

К. А. Цыкуленко, А. К. Цыкуленко

Сформулированы требования к составу флюса, необходимого для электрошлакового процесса наплавки-пайки. Рассмотрены подходы к проблеме разработки такого флюса и указаны пути ее решения. Предложено применять легкоплавкий флюс, компоненты которого имеют сравнительно высокую температуру кипения. Электрошлаковый процесс на этом флюсе ведут по температуре шлаковой ванны, которая должна быть ниже температуры ликвидус металла, на который производится наплавка.

Requirements to the flux composition used for the electroslag process of cladding-brazing are formulated. Aproaches to the problem of development of this flux are considered and the ways of its solution are shown. It is suggested to use a fusable flux, whose components have a comparatively high boiling temperature. The electroslag process using this flux will be realized by the slag pool temperature which should be lower than the liquidus temprerature of metal, being subjected to cladding.

***Ключевые слова**: электрошлаковая наплавка-пайка; жидкий присадочный металл; температура шлаковой ванны; теплофизические свойства флюса*

Необходимость разработки флюса для электрошлаковой наплавки-пайки, который обеспечивал бы стабильность параметров при температуре шлаковой ванны в пределах 1450... 1480 "С, была обоснована в работе [1]. Известно [2-4], что стабильность свойств шлакового расплава достигается при постоянстве его температуры, которое, независимо от количества подводимого к расплаву тепла, возможно только при условии его кипения, что несовместимо с постоянством химического состава шлака и экологическими требованиями. Поэтому электрошлаковый процесс целесообразно поддерживать при температурах, ниже температуры кипения. При этом важнейшие характеристики шлака, такие как вязкость и электрическая проводимость, при небольших отклонениях температуры шлака от заданного значения должны незначительно изменяться в этом температурном интервале. Тогда естественные колебания электрических параметров режима плавки будут мало влиять на температуру и физические свойства шлаковой ванны.

Известно [5], что с увеличением температуры вязкость Г) практически всех многокомпонентных сварочных шлаков уменьшается по экспоненциальной зависимости. При этом в состоянии перегрева шлаки становятся настолько разупорядоченными, что энергия активации их вязкого течения по абсолютной величине приближается к пулю, а температурные зависимости их вязкости на соответствующих участках политерм являются практически горизонтальными линиями. Характерно, что переход от участка крутого падения до пологого участка на указанных кривых происходит при температурах, существенно ниже температуры кипения расплавов. Например, такой переход политермы вязкости CaF2 происходит при температурах немного выше 1422 "С, тогда как температура его кипения — 2513 °С. Несколько иначе обстоит дело с политермами электрической проводимости р. С повышением температуры проводимость большинства сварочных шлаков монотонно возрастает. Например, у фтористого кальция в интервале температур 1500... 1900 °С наблюдается относительно небольшое изменение электрической проводимости с последующим резким ее повышением [6].

Фтористый кальций является одним из основных компонентов флюсов для электрошлаковой плавки сталей и сплавов. Объясняется это низким давлением паров CaF2, что обусловливает его высокотемпературную стабильность. Температура шлаковой ванны при плавке на флюсах на основе CaF2 может составлять, например, от 1520 до 1670 °С (флюс АНФ-6) или 1615... 1680 °С (флюс АНФ-29) [7]. Вообще говоря, кроме состава флюса,

© К. А. ЦЫКУЛЕНКО, А. К. ЦЫКУЛЕНКО, 2001

на температуру шлаковой ванны влияют и многие другие параметры электрошлакового процесса: электрический режим плавки, род тока, схема расстановки и подключения к источнику питания расходуемых электродов, тепловой баланс ванны и т. п. Особенно сильно влияние электрического режима плавки и, в частности, напряжения. Достаточно сказать, что при определенном для данных условий напряжении источника питания соотношение статей расхода теплоты шлаковой ванны может быть таким, что электрошлаковый процесс удается поддерживать, но электрод не плавится [8]. Таким образом, можно констатировать, что температура шлаковой ванны определяется практической целесообразностью: режим плавки, состав флюса, расположение электродов в шлаковой ванне и другие параметры канонического электрошлакового процесса подбираются таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить необходимую скорость плавления расходуемого электрода и формирование хорошей поверхности слитка, а с другой стороны, достичь такого теплового баланса шлаковой ванны, при котором тепловые потери были бы минимальны. Обычно температура шлаковой ванны па 250... 350 °С выше температуры плавления флюса. В этом случае вязкость флюса уже достигает минимальных значений, при которых обеспечиваются необходимые технологические свойства шлакового расплава, а электрическая проводимость еще не вырастает до значений, при которых энергетическая эффективность электрошлакового процесса резко падает.

С учетом изложенного для обеспечения стабильного электрошлакового процесса при температуре шлаковой ванны 1450... 1480 °С нужен флюс с температурой плавления 1100... 1230 "С.

Для получения достаточно хорошо сформированного слитка в подвижном кристаллизаторе необходимо, чтобы температура плавления -флюса была существенно ниже температуры плавления металла, шлак был «длинным» и пластичным в твердом состоянии. Поэтому флюс, имеющий температуру плавления 1100... **1230 *CT** *таг бы* оказаться весьма пригодным для **электрояиак&аон** наплавки высоколегированных сталей **и г~** -« •-, Следует заметить, что понятие температура **плавления** флюса неустоявшееся. Если для «королю ; ков за температуру плавления можно **часто** иракпгчески принять точку перегиба на кривой полжтермы вязкости, то для «длинных» шлаков этого сделать нельзя. Поэтому под температурой плавления часто понимают [5] переход от вязкого состояния шлака к жидкотекучему, а также вводят понятие температура размягчения шлака как переход от вязкого состояния к хрупкому. Иногда для «длинных > шлаков вводят понятия ликвидус и солидус. При этом под температурой плавления понимают именно температуру ликвидус и определяют ее по резкому излому политермы вязкости, построенной в координатах In **Г**| - 1 /*Т* [9]. Температурный интервал плавления флюсов определяют также и по данным их электротермического анализа [10]. В этом случае резкие изломы кривой температурной зависимости удельного электрического сопротивления, представленной в виде In р - *Т* или In 1 /*R* - 1 / Г, позволяют судить об интервале плавления флюса. Имеются и другие способы определения температуры плавления флюса. Естественно, что различные методики дают различные температуры плавления одного и того же флюса. Поэтому при сопоставлении температур плавления различных флюсов необходимо учитывать этот аспект.

Таким образом, молено сформулировать требования к составу флюса, необходимого для наплавки-пайки. Прежде всего, в составе такого флюса не должно быть компонентов, которые при температуре 1450... 1480 "С могли бы испаряться. Для обеспечения широкого интервала затвердевания шлака в нем должны присутствовать значительные количества кислых оксидов: **Si0$_2$, ТЮ2, Zr02.** При этом, если нужно наплавить металл, содержащий в своем составе легкоокисляющиеся элементы, такие как титан или алюминий, использование кремнезема в шлаке не допускается из-за

Таблица 1. Состав и теплофизические свойства некоторых флюсов [5, 6, 9—13]

Марка	Содержание % мае					Температура плавления, 'С	**Вязкость** при **1450** 'С, П м	>дельная электрическая проводимость при 1450 "С, См/см
	CaF$_2$	A1$_2$0$_3$	CaO	Si0$_2$	Другие			
АНФ-1П	>90	<3,0	<5,0	<2,5	-	1410	**0.005**	3...6
АНФ-6	Основа	25...31	<8,0	<2,5	-	1340*	**0,025...0,040**	0**,6...**2
АНФ-7	Основа	-	18...30	<2,5	-	1340	**0.0075**	4...5
АНФ-14	Основа	10...12	<8,0	14... 16	-	**1270**	**0,006**	2,2
АНФ-28	41...**49**	<5,0	26...32	20...24	MgO < 6,0	**1240**	**0.014**	3,2
АНФ-94	40	20	20	20	-	**1240**	•05	1,6
АН-67А	14	38	9	15	**6ТЮ^2; I6M11O**	**1165**	0.08	-
Опытный	66	15	-	15"	**4MgO**	**1280**	**•.04**	2,2

1545 °С — по данным работы [14].
Содержание ТЮ^2-

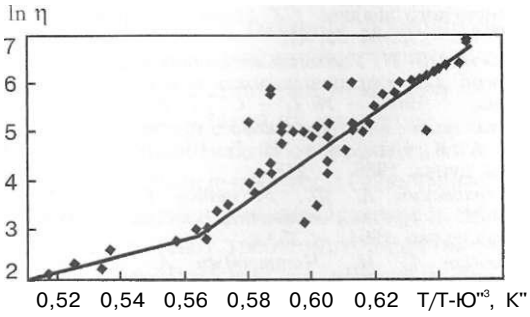


Рис. 1. Политерма вязкости опытного флюса системы 66CaF2-15Al203-15Ti02-4MgO

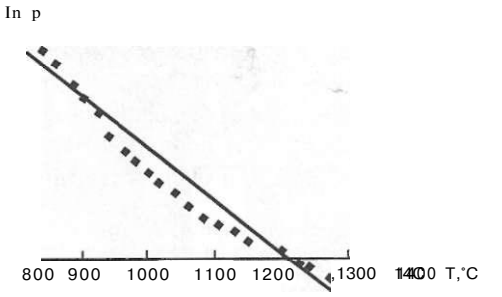


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости флюса системы 66CaF2-15Al203-15Ti02-4MgO от температуры

химической нестабильности такого шлака. Известные шлаки, применяемые при сварке и в специальной электрометаллургии, не отвечают полностью указанным требованиям (табл. **1).** Подобного рода флюсы для ЭШП имеют высокую температуру плавления и являются «короткими», а сварочные «длинные» флюсы с высоким содержанием кремнезема довольно вязкие в интервале температур 1450... 1480 "С.

Исходя из изложенного, представляется, что основой флюса для наплавки высоколегированных материалов, особенно содержащих в своем составе титан и алюминий, должна быть система CaF2—AI2O3-T1O2. При этом с учетом работы [15] для обеспечения стабильности состава металла по титану и алюминию содержание каждого из компонентов **A1**2Оз и T1O2 должно составлять около 15 %. К сожалению, флюсы этой системы изучены довольно слабо. Вместе с тем, есть основания полагать, что флюс системы **70CaF2**-15Al2O3**-15TiO2** будет недостаточно легкоплавким. Имеются сведения [16], что небольшие добавки оксида магния во флюс с высоким содержанием CaF2 способствуют понижению вязкости шлака как при высоких, так и при низких температурах. В связи с этим были исследованы свойства опытного флюса системы **66CaF**2H5Al203-15Ti02**-4MgO*.** Оказалось, что этот флюс имеет довольно широкий интервал затвердевания при сравнительно низкой температуре плавления (рис. **1,** 2). При этом вязкость шлака при температуре 1450 °С такая же, как и у шлака АНФ-14. Вместе с тем, температура плавления этого флюса еще недостаточно низкая, чтобы использовать его в процессе наплавки-пайки.

Принципиально возможны два подхода к разработке флюса для наплавки-пайки: 1) применение различного рода добавок к флюсам канонической системы на основе фтористого кальция для снижения температуры плавления флюса; 2) создание композиционной системы на более легкоплавкой основе. При первом подходе основным требованием к добавкам является их высокая температура кипения или разложения для обеспечения стабильности флюса.

Обычно для снижения температуры плавления флюса используют добавки Na2B407, CaCЬ, KF [17—19]. Известно также, что введение фторида лития [9] и оксида бора [20] во флюсы для электрошлакового переплава приводит к понижению их вязкости и температуры ликвидус. Так, замена глинозема во флюсе системы CaPr-A^Oз^CaO на B2O3 (10... 20 %) позволила понизить температуру ликвидус шлака от 1450 до 1200 "С, а вязкость при температуре 1500 °С — от 0,035 до 0,02 Па-с. Аналогично добавка 5... 10 % фторида лития во флюс АНФ-28 обеспечила понижение его температуры ликвидус до 1150 "С, при этом вязкость шлака при 1450 °С снизилась почти в два раза. Из указанных добавок наиболее привлекательными с точки зрения стабильности состава шлака в процессе наплавки являются оксид бора, фторид лития и хлорид бора (табл. 2).

При втором подходе целесообразно использовать опыт применения флюсов при сварке и переплаве относительно легкоплавких металлов и сплавов, например, таких как медь и медноникелевые сплавы. Наибольшее распространение здесь получили флюсы на солевой основе как наиболее легкоплавкие. При этом заслуживают внимания флюсы на основе систем MgF2-CaF2 и LiF-MgF2-CaF2. Эти системы ста-

Таблица 2. Теплофизические свойства некоторых неорга-

Вещество	Формула	Температура плавления, •с	Температура кипения, °С	Плотность, г/см³
Бура	Na3B407	742	1575"	2,37
Оксид бора	B203	450	>1700	1,844
Фторид алюминия	AIF3	1040	1256	3,07
Фторид калия	KF	857	1500	2,48...2,50
Фторид магния	MgF2	1396	2239	2,9...3,2
Фторид лития	LiF	870	1670	2,295
Хлорид бария	BaC12	960	1830	3,917
Хлорид кальция	CaC12	782	>1600	2,512
Хлорид	LiCl	613	1360	2,295

Температура разложения.

*Исследования выполнены В. Г. Кузьменко.

бильны до относительно высоких температур и имеют легкоплавкие эвтектики соответственно при 975 °С (51 % MgF_2) и 672 °С (60 % LiF - 30 % MgF2 — 10 % CaPr). Необходимо лишь «удлинить» шлаки этих систем путем ввода соответствующих количеств кремнезема или оксида титана.

1. *Цыкуленко К. А., Цыкуленко А. К.* Анализ возможности электрошлаковой наплавки разнородных металлов и сплавов при малой толщине наплавляемого слоя // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 3. — С. 19-23.
2. *А. с. 185420 СССР, МПК И 05Ь.* Способ электрошлаковой наплавки цветных металлов на черные / Г. 3. Волошкевич, И. И. Лычко. — Опубл. БИ № 17. — 1966.
3. *А. с. 228832 СССР, МПК Н 05Ь.* Способ электрошлаковой наплавки / Д. А. Дудко, Г. 3. Волошкевич и др. — Опубл. БИ № 32. - 1968.
4. *Волошкевич Г. 3., Лычко И. И.* Электрошлаковая наплавка меди и ее сплавов на сталь // Автомат, сварка. - 1966. - № 9. - С. 74-75.
5. *Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г.* Сварочные шлаки. — Киев: Наук, думка, 1988. - 248 с.
6. *Колиснык В. Н.* Измерение электропроводности флюсов в интервале температур 1300... 2300 °С // Автомат, сварка. - 1964. - № 4. - С. 10-14.
7. *Тепловые* процессы при электрошлаковом переплаве / Под ред. Б. И. Медовара. — Киев: Наук, думка, 1978. - 304 с.
8. *Латаш Ю. В., Матях В. Н.* Современные способы производства слитков особо высокого качества / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. — Киев: Наук, думка, 1987. - 336 с.
9. *Динамическая* вязкость флюсов ЭШП / О. Н. Романов, В. Я. Кожухарь, И. Я. Новохатский, В. Г. Скрябин // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1996. — № 5. — С. 18-23.
10. *Кузьменко В. Г.* Определение температурного интервала плавления сварочных флюсов по данным их электротермического анализа - 1992. — № 9-10. - С. 34-38. **41.**
11. *Колисныk В. Н.* Удельная > • • **цивву** •• і і некоторых флюсов для электрошлакоэ:-гс т^'^ша Автомат, сварка. — 1965. — № 7. - С
12. *Металлургия* электрошлакового **щваакха** Б. И. Медовар, А. К. Цыкуленко. В. Л *\11±г_~* - Киев: Наук, думка, 1986. — 248 с.
13. *Каблуковский А.* Ф., ***Молчанов О. Е..*** *Каблуковская М. А.* Краткий справочник элетстростз-ткзарг. — М.: Металлургия, 1994. — 352 с.
14. *Жмойдин Г. И., Чаттерджи А.* ***К.*** Особенности кристаллизации шлаков системы Al_2O_3-CaF- Изв. АН СССР. Сер. Металлы. - 1971. - *N>* **6. - С.** 46-62.
15. *О формировании* поверхности слитков нз никелевых суперсплавов при ЭШП в токоподводящем кристаллизаторе / Л. Б. Медовар, А. К. Цыкуленко, А. В. **Чернец** и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 4. - С. 7-14.
16. *Вязкость* флюсов системы CaF_2-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 / В. Л. Артамонов, А. А. Ждановский, Т. И. Лихачева, П. И. Кирсанов // Пробл. спец. электрометаллургии. - 1976. - № 5. - С. 20-21.
17. *Электрошлаковая* сварка и наплавка / Под ред. Б. Е. Патона. — М.: Машиностроение, 1980. — 511 с.
18. *Подгаецкий В. В., Люберец И. И.* Сварочные флюсы. — Киев: Техшка, 1984. - 162 с.
19. *Получение* биметалла электрошлаковой наплавкой / Д. А. Дудко, Н. Я. Щербина, И. И. Сущук-Слюсаренко, И. И. Лычко. - Киев: УкрНИИТИ, 1972. - 17 с.
20. *Муратов А. М.* Вязкость флюсов электрошлакового переплава Изв. АН СССР. Металлы. — 1972. — № 3. — С. 63-65.
21. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. — Киев: Наук, думка, 1987. - 829 с.

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

Поступила 22.11.2001

УДК 669.187.56.002.2

ПРОИЗВОДСТВО СЛИТКОВ ТИТАНА, ХРОМА И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ В КАМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫХ ПЕЧАХ ПОД «АКТИВНЫМИ» МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ ФЛЮСАМИ

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский

Дан краткий обзор основных способов получения высокореакционных металлов, таких как хром, титан и сплавов на их основе. Показана целесообразность использования электрошлакового переплава в камерных печах под «активными» металлсодержащими флюсами для производства высококачественных слитков титана и хрома.

Brief review of main methods of producing highly-reactive metals, such as chromium, titanium and alloys on their base is presented. The rational use of the electroslag remelting in chamber furnaces using «active» metal-containing fluxes for producing high-quality ingots of titanium and chromium is shown.

Ключевые слова: *электрошлаковый переплав; камерная печь; «активные» флюсы; слитки; титан; хром*

На протяжении более чем 20 лет кафедрой «Электрометаллургия и конвертерное производство стали» Донецкого национального технического университета (ДонНТУ, ранее известного как ДПИ) проводятся работы по разработке и исследованию нового варианта электрошлаковой технологии — электрошлакового переплава в контролируемой атмосфере под «активными» металлсодержащими

© А. Д. РЯБЦЕВ, А. А. ТРОЯНСКИЙ, 2001

флюсами. В ДонНТУ созданы технологии получения этим методом высококачественных слитков из таких высокореакционных металлов, как хром, титан, ванадий и сплавов на их основе.

Для получения слитков из этих металлов обычно используют вакуумные процессы (вакуумно-дуговой, электронно-лучевой переплавы), которые в ряде случаев не обеспечивают требуемого качества металла. Химико-металлургические же методы рафинирования (например, йодиднос) позволяют производить металлы высокой чистоты, но в некомпактной форме. Кроме того, они малопроизводительны, дороги и экологически не безвредны.

Альтернативой вакуумным переплавам является электрошлаковый переплав. Этот способ характеризуется относительной простотой используемого оборудования, гибкостью технологических параметров, относительно высоким качеством и низкой себестоимостью получаемого металла. Однако «классический» ЭШП, как открытый металлургический процесс, не позволяет получать качественные слитки из таких высокореакционных металлов, как хром, титан и сплавы на их основе, потребность в которых резко возросла в конце XX века.

Как показал цикл работ, выполненных в ДонНТУ, реальным и перспективным направлением в области производства слитков высокореакционных металлов является электрошлаковый переплав в печах камерного типа под «активными» металлсодержащими флюсами. Первые шаги в этом направлении были сделаны в Институте электросварки им. Е. О. Патона [1]. Известны также эксперименты по использованию активных флюсов и за рубежом [2].

Сотрудниками ДонНТУ разработаны теоретические основы данного процесса, исследованы его основные закономерности, создана и реализована технология получения товарных слитков. Термодинамическим анализом различных металлсодержащих шлаковых систем [3, 4] установлено, что наиболее приемлемой для рассматриваемых условий производства высокореакционных металлов является система CaF2~Ca.

Проведенные теоретические исследования и расчеты показали, что для практического использования «активных» шлаковых систем необходима дополнительная модернизация существующих промышленных печей ЭШП [5]. С этой целью спроектировано и изготовлено дополнительное оборудование и на базе типовых электрошлаковых установок (А-550, У-578, УШ-137) созданы электрошлаковые камерные печи (рис. 1).

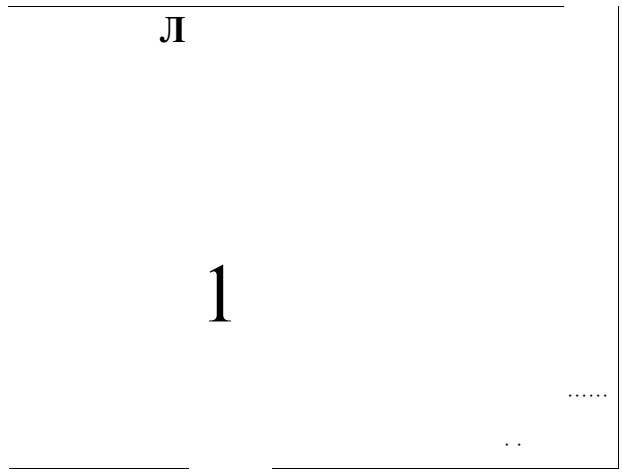


Рис. 1. Общий вид опытно-промышленной камерной установки ЭШП в контролируемой атмосфере (на базе печи У-578)

Производство высококачественных слитков титана и сплавов на его основе. Титан и титановые сплавы являются важными конструкционными материалами, которые в настоящее время используются в авиастроении (в компрессорных и вентиляторных секциях авиационных реактивных двигателей, секциях крыльев или элементах каркаса самолетов), в компрессорных секциях газовых и паровых турбин электростанций, при изготовлении медицинских инструментов, протезировании для нужд электрофизической аппаратуры вакуумной техники и т. д.

Украина обладает значительными запасами титановых руд (Верхнеднепровское месторождение) и инфраструктурой по их переработке и производству титановой губки (Запорожский титано-магниевый комбинат).

Титан повышенной чистоты для нужд электрофизической аппаратуры, вакуумной техники и других специальных изделий до недавнего времени получали йодидным рафинированием (Донецкий химико-металлургический завод). Сущность метода [6| состоит в том, что подлежащий очистке черновой материал (губка) взаимодействует с галогеном и образует летучий галогенид, который затем диссоциирует на разогреваемой электрическим током поверхности, обычно проволоке из рафинируемого или тугоплавкого металла. При этом содержащийся в галогениде металл отлагается па раскаленной проволоке, а освобожденный галоген (обычно йод) возвращается в процесс, образуя новую порцию галогенида. Постепенно на проволоке наращивается металлический пруток титана. Йодидпый метод позволяет достичь эффективной очистки металла от примесей, в том числе и от кислорода. Типичное содержание примесей в промышленном йодидном титане (марки ТИ1, ТИ2) следующее, % мае: O 0,01... 0,05, N 0,003... 0,01, C 0,01... 0,03. Основными недостатками данного процесса являются низкая производительность, высокая цена, ограниченность размеров и формы слитков.

Из переплавных процессов наибольшее распространение для промышленного производства слитков из титана и титановых сплавов получил вакуумно-дуговой переплав (ВДП). Основное производство титановых слитков из титановой губки методом ВДП находится в России (Верхняя Салда). Преимущества этого способа в высокой

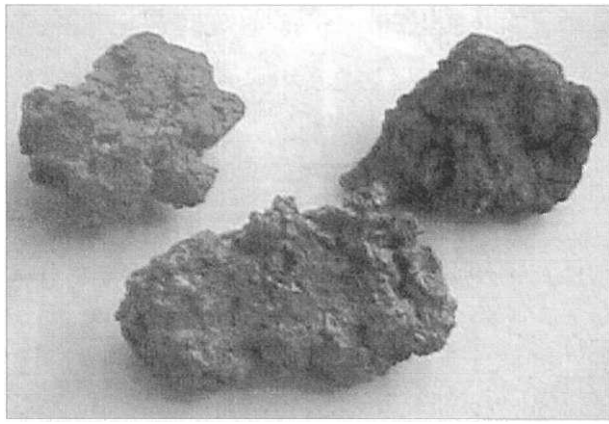


Рис. 2. Титановая губка

производительности и широком диапазоне размеров получаемых слитков. Этот метод является основным при переработке магнийтермической губки в слитки технически чистого титана и титановых сплавов. Однако получаемый таким способом материал не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к чистому титану, используемому в радиационно-физической, электрофизической аппаратуре, установках нанесения покрытий, вакуумной технике и т. п. Содержание примесей в наиболее чистом титане ВДП (марка ВТ1-00), выпускаемом промышленностью, выше, чем в исходной губке, и составляет, % мае: О 0,10, N 0,04, Н 0,008, С 0,05. Многократный ВДП, даже при обдирке поверхности слитка-электрода, приводит к дополнительному загрязнению. Причина этому пары масла вакуумных насосов и подсос атмосферного воздуха. Значительным недостатком ВДП титана является и обязательная механическая обработка поверхности слитков на глубину 5... 20 мм, что приводит к снижению выхода годного на *1*... 12 %.

Предложенный нами способ заключается в следующем. В качестве исходного сырья используется титановая губка (рис. 2), из которой методом прессования изготавливаются расходуемые электроды (рис. 3) для электрошлакового переплава. Расходуемые электроды переплавляются в камерной установке ЭШП (рис. 1) в атмосфере очищенного аргона под активными кальцийсодержащими флюсами. В результате переплава получают слитки титана (рис. 4) с содержанием примесей, % мае: О 0,02... 0,06, N 0,005... 0,008, Н 0,003... 0,005, С 0,01 [7]. Разработанная технология была передана для внедрения на Донецком химико-металлургическом заводе.

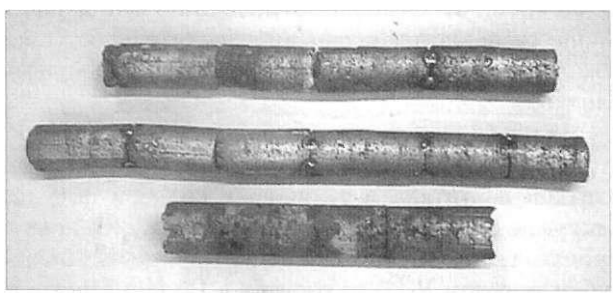


Рис. 3. Расходуемые электроды из титановой губки для ЭШП



Рис. 4. Общий вид слитков титана ЭШП

Таким образом, предлагаемая технология получения качественных слитков из титана и титановых сплавов может являться альтернативой вакуумным переплавным процессам. В мире в настоящее время простаивает значительное количество печей ЭШП, которые при небольшой доработке и модернизации могли бы быть использованы для производства слитков титана и титановых сплавов.

Производство хрома и сплавов на его основе. Хром широко применяют как легирующий компонент для конструкционных, инструментальных, износостойких, коррозионно-стойких и жаростойких сталей и чугунов. Кроме того, он входит в состав сплавов с высоким электросопротивлением и никелевых жаропрочных сплавов для деталей газотурбинных двигателей.

При повышении чистоты хрома возрастает его пластичность, что позволяет использовать хром как самостоятельный конструкционный материал в чистом виде и в качестве основы малолегированных сплавов с добавками РЗМ, алюминия, железа (ВХ-1, ВХ-2, ВХ-4И и др). Хром также применяют для нанесения покрытий различными методами (вакуумное напыление, гальваническое и диффузионное хромирование и т. д.). Во всех случаях к хрому предъявляются высокие требования по содержанию примесей. Концентрация многих элементов в нем, например кислорода, углерода, алюминия, ограничивается на уровне 10^{-2}... 10^{-3} % мае.

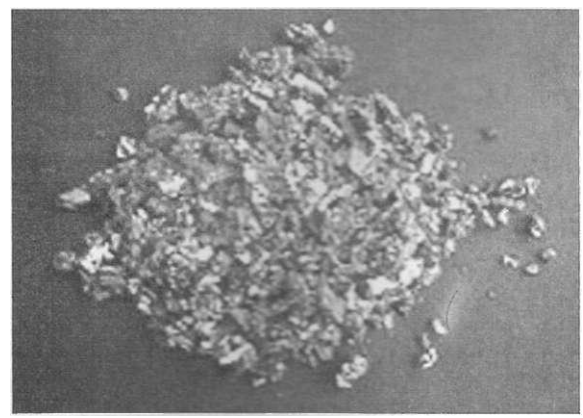


Рис. 5. **Чешуйки электролитического** хрома

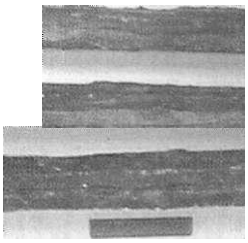


Рис. 6. Литые электроды, полученные алюмотермией

Существующие методы производства металлического хрома позволяют получать металл необходимого химического состава. Это такие методы, как электролитический с последующим водородным рафинированием (О 0,005 % мае, N 0,007 % мае, А1 0,006 % мае, С 0,008 % мае, S 0,002 % мае) и йодидный (О 0,004 % мае, N 0,0013 % мае, **А1** следы, С 0,002 % мае, S 0,001 % мае). Однако они малопроизводительны и энергоемки. Получаемый этими методами металл имеет некомпактную в виде чешуек форму (рис. 5), что исключает использование его в качестве конструкционного материала. Последующее компактирование чешуек и получение литых заготовок существующими методами (например, вакуумно-дуговым переплавом) приводит к загрязнению исходного хрома и снижению его свойств.

Существуют более производительные и дешевые способы получения металлического хрома технической чистоты: алюмотермический (О 0,03... 0,4 % мае, N 0,006...0,01 % мае, **А1** 0,1... 0,5 % мае, С 0,004... 0,01 % мае, S 0,015... 0,2 % мае) и кальцийгидридный (О 0,1... 0,2 % мае, N 0,008... 0,016 % мае, **А1** 0,006... 0,03 % мае, С 0,02... 0,04 % мае, S 0,005... 0,02 % мае), которые могут быть использованы для изготовления расходуемых электродов. Алюмотермическим методом могут быть получены литые заготовки-электроды (рис. 6), а из продукта кальцийгидридного восстановления (порошка) — прессованные (рис. 7). Однако основным недостатком указанных методов является повышенное содержание в металле кислорода и неметаллических включений, а в алюмотермическом хроме также и алюминия.

Нами рассмотрена задача получения слитков хрома по чистоте, близкого к электролитическому, из «дешевых» расходуемых электродов, изготовленных с помощью алюмотермического и кальцийгидридного восстановления. Следует отметить, что до этого рафинирующие переплавы практически не применялись для выплавки чистого хрома.

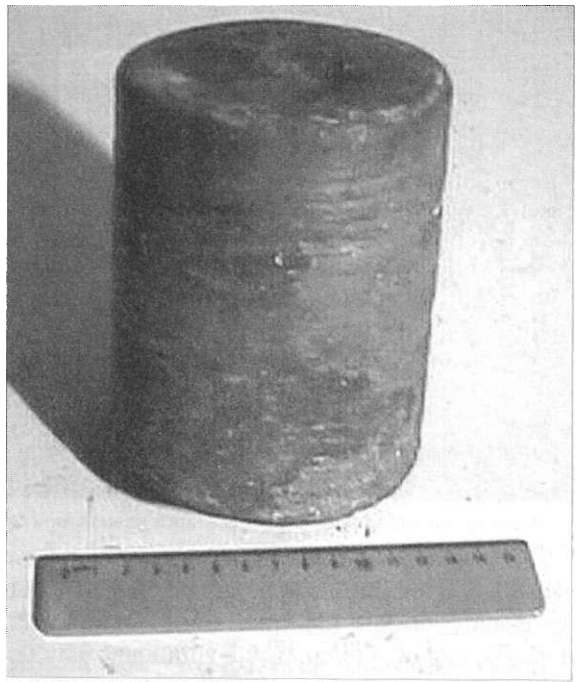


Рис. 8. Слиток хрома ЭШП

Это связано с высокой температурой его плавления и высокой упругостью пара.

Используя созданную камерную элсктротнлаковую печь, результаты теоретических и экспериментальных исследований, разработали гибкую технологию получения слитков относительно чистого металлического хрома.

В результате переплава прессованных электродов из кальцийгидридного хрома под кальцийсодержащим флюсом в атмосфере аргона удалось снизить содержание кислорода в нем с 0,1... 0,2 до 0,02... 0,003 % мае. Аналогичные показатели по содержанию кислорода достигнуты и при ЭШП электродов из алюмотермического хрома. Однако в случае повышенного в нем содержания алюминия необходим двойной электроитлаковый переплав: вначале окислительный (шлак системы $CaPr$-$CrrO_3$), а затем восстановительный (шлак системы CaF_2-Са). Содержание алюминия при этом снижается с 0,15... 0,5 до 0,005... 0,03 % мае [8].

Рис. 9. Катоды для ионно-плазменного нанесения покрытий из хрома ЭШП

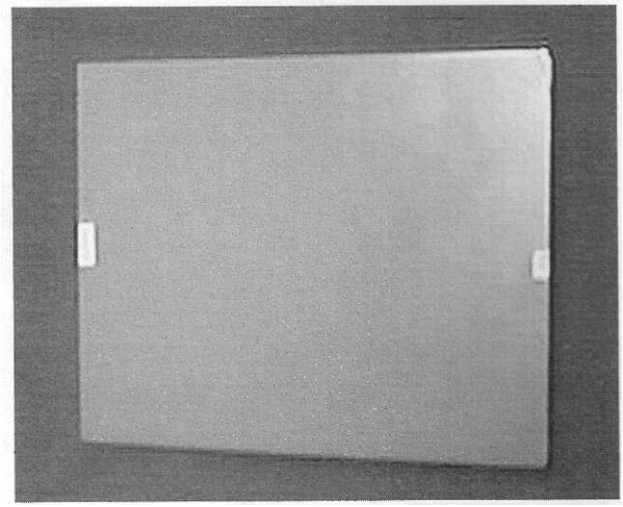


Рис. 10. Внешний вид покрытия, нанесенного на керамическую подложку с использованием мишеней из хрома ЭШП

Из полученных слитков хрома (рис. 8) были изготовлены катоды 19] (рис. 9) для ионно-плазменного осаждения покрытий в установке «Булат», а также мишени для магнетронного нанесения покрытий.

Катоды, испытанные в промышленных условиях, показали высокую технологичность и способность обеспечивать высокое качество напыления (рис. 10). Разработанная технология производства слитков из кальцийгидридного хрома методом ЭШП внедрена в НПО «Тулачсрмет».

Технология производства слитков из алюмотермического хрома методом ЭШП была разработана для промышленного внедрения на Ключевском ферросплавном заводе.

Выполненный цикл работ свидетельствует о целесообразности и перспективности использования способа электрошлакового **каж** переплава под «активными» металлсодержащими шлаками для получения слитков из высокореакцнонных металлов и сплавов. Способ отличается о- юсительной простотой реализации, надежностью **i** экологической безопасностью.

1. *Электрошлаковый* переплав Б. И. Медовар, Ю. В. Латаш, Б. И. Максимович, Л. М. Ступак. — М.: Металлургиздат, 1963. — 170 с.
2. *Производство* аустенитной нержавеющей стали высокой чистоты методом ЭШП с использованием флюса Ca-CaF_2 / Н. Токомицу, И. Накамура, К. Каджиока. Н. Пшикава // Электрошлаковый переплав / Под ред. Б. И. Медовара — Киев: Наук, думка, 1983. — Вып. 6. — С. 233-245.
3. *Термодинамический* анализ системы Ca-CaF_2-CaO / С. В. Терехов, О. В. Тарлов, В. Н. Радченко, А. Д. Рябцев // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1987. — № 4. - С. 10-12.
4. *Активность* компонентов в шлаковых системах Ca-CaF_2, Al-,0_3-CaF_2, Ca-CaF_2 / С. В. Терехов, О. В. Тарлов, В. Н. Радченко, А. Д. Рябцев // Там же. - С. 7-10.
5. *Рябцев А. Д.* Установка для электрошлакового переплава высокореакционных металлов и сплавов под активными кальцийсодержащими флюсами в контролируемой атмосфере или вак\"\'ме / Сб. науч. тр. ДонГТУ. Металлургия. Вып. 14. - Донецк: ДонГТУ, 1999. - С. 58-60.
6. *Металлургия* титана В. А. Гармата, В.С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др. — М.: Металлургия, 1968. — 643 **с.**
7. *Радченко В. И., Тарлов О. В., Максимов А. П.* О поведении кислорода при электрошлаковом переплаве титана // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 2. - С. 15-19.
8. *К вопросу* об удалении алюминия при электрошлаковом переплаве алюминотермического хрома / В. Н. Радченко, А. Д. Рябцев, Е. Л. Корзун, О. В. Тарлов // Там же. - 1989. - № 4. - С. 12-15.
9. *Получение* способом электрошлакового переплава заготовок катодов для нанесения покрытий / В. Н. Радченко, А. Д. Рябцев, Е. Л. Корзун и др. // Бюл. НТИ «Черная металлургия». — 1990. — Вып. 11.

Донецкий национальный технический университет

Поступила 04.12.2001

УДК 669.187.56.002.2

ПЕРСПЕКТаВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОТВЕТСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ*

А. Д. Чепурной

Приведен анализ применения электрошлаковой технологии на ОАО «Азовмаш». Рассмотрены перспективы дальнейшего развития электрошлаковой технологии в тяжелом машиностроении в связи с разработкой нового технологического процесса — электрошлаковой наплавки жидким металлом.

Analysis of application of electroslag technology at JSC «Azovmash» is given. Prospects for the further development of electroslag technology in a heavy machine-building at the expense of development of the new technological process of the electroslag cladding with a liquid metal are considered.

Ключевые слова: *электрошлаковый переплав; электрошлаковая технология; электрошлаковое литье; электрошлаковая сварка с добавкой кусковых материалов; прокатные валки с переменной износостойкостью по длине бочки; электрошлаковая наплавка с использованием жидкого металла*

Статья посвящается памяти Учителя — академика Бориса Израилевича Медовара. Круг научных интересов Бориса Израилевича был необычайно обширен, его личность — яркой и многогранной. В данной статье рассмотрено лишь одно из направлений научно-исследовательских и опытно-промышленных работ, выполнявшихся под руководством Б. И. Медовара и при его непосредственном участии. Автор хотел бы подчеркнуть одну из характерных человеческих черт Бориса Израилевича — воистину трепетное отношение к своим ученикам, внимание к их жизненным проблемам, чуткость и отеческую готовность всегда прийти на помощь не только словом, но и делом.

Быстрое развитие в Украине рыночных отношений поставило отечественные машиностроительные предприятия в условия жесткой конкуренции как со стороны украинских, так и зарубежных производителей. Важнейшими условиями завоевания рынка сбыта, а тем более выхода на внешний рынок, становятся высокий технический уровень и качество выпускаемых изделий, не уступающих лучшим мировым аналогам.

Одним из реальных путей достижения этого является широкое использование в практике украинского машиностроения высококачественных металлических заготовок, получаемых с применением разработанных отечественными учеными и специалистами новых перспективных технологических процессов электрошлаковой технологии (ЭШТ) — электрошлакового литья (ЭШЛ), бифилярной электрошлаковой сварки крупных поковок и отливок (ЭШСб), электрошлакового обогрева (ЭШО), электрошлакового кокильного литья (ЭКЛ), центробежного электрошлакового литья (ЦЭШЛ) и многих других.

Академиками Б. Е. Патоном и Б. И. Медоваром, давшими, как известно, рождение ЭШП, в юбилейной статье, посвященной 40-летию ЭШТ [**1**], приведены основные вехи в развитии этой прогрессивной технологии, отмечен вклад ученых и специалистов, плодотворно трудившихся в ИЭС им. Е. О. Патона, а также в других институтах и заводах над разработкой, освоением и промышленным применением ЭШТ. Вместе с тем, подчеркивается, что при печальных для спецэлектрометаллургии последствиях глубокого кризиса, охватившего нашу страну, ЭШП в странах дальнего зарубежья не умер и не замер, а развивается достаточно интенсивно и масштабно **[T|.** Только за последние 2-3 года введено в действие множество печей ЭШП в Австрии, Австралии, Италии, Англии, Швеции, ФРГ, Японии , США, особенно в Китае, который имеет совершенно уникальные мощности по ЭШП. При этом все без исключения новые агрегаты ЭШП оснащены компьютерами, снабжены совершенными системами автоматического управления. Внедрены

Статья опубликована в сборнике докладов «Medovar memorial symposium», May 15-17, 2001, Kyiv, Ukraine.

© А. Д. ЧЕПУРНОЙ, 2001

и внедряются принципиально новые технологии, как например, технология скоростного ЭШП (ESRR — Electroslag Rapid Remelting), заключающаяся в переплаве электрода большого диаметра в кристаллизаторе Т-образной формы. Такая технология освоена в Австрии, Словении, Италии и находится в стадии опробования в некоторых других странах. Американская фирма «Дженерал Электрик» создала агрегат, в котором жидкий электрошлаковый металл подвергается распылению струей защитного газа, электрошлаковый процесс в сочетании с Оспрей-процессом Г2^4J нашел применение при напылении деталей двигателей для авиационной и космической техники.

Вместе с тем, при общем сокращении после распада СССР производства стали и проката, существенном снижении выпуска электрошлакового металла и, в целом, довольно неприглядной картине во всей отрасли спецэлектрометаллургии нельзя не отметить и некоторые наметившиеся в последнее время позитивные сдвиги в этом вопросе, которые не могли бы произойти без несомненно огромных достижений за весь период создания и развития ЭШТ.

Коллективами многих отечественных предприятий и, в первую очередь, Харьковского КБ им. Морозова и Государственного предприятия «Завод им. Малышева» возрождено бронетанковое производство на Украине. В течение последних 3-х лет более 170 заводов и организаций Украины трудились над выполнением контракта по изготовлению и поставке на экспорт танков Т-84.

Головным специализированным конструкторско-тсхнологическим институтом (ГСКТИ) совместно с ОАО «Азовмаш» (г. Мариуполь) восстановлено производство бронедеталей корпуса танка, которые изготавливаются только из элсктрошлакового металла, производимого на комбинате «Азовсталь» (г. Мариуполь) прокаткой слитков ЭШП комбината «Днепроспецсталь» (г. Запорожье). Не имея такой технологии изготовления бронелиста, производство современных танков в Украине было бы невозможным.

Можно привести целый ряд примеров создания в наши дни конкурентоспособных изделий, которые невозможно было бы изготовить без ЭШТ: это двухслойные штампы ЭШО, которые производит ОАО «Азовмаш», валки прокатных станов из электрошлакового металла производства НКМЗ (г. Краматорск) и многое другое. Хотелось бы особо отметить работы, проводимые флагманом ЭШТ — ИЭС им. Е. О. Патона совместно с рядом заводов по применению электрошлаковой технологии в производстве валков прокатных станов, а также достижения в этой области в настоящее время.

Проблема получения качественных валков издавна волновала специалистов этого профиля, так как качество прокатных валков определяет производительность прокатных станов, а также качество проката. Опыт эксплуатации прокатных валков показал, что для их изготовления целесообразно использовать металл электрошлакового переплава [5, 6]. При этом повышается качество, надежность и стойкость валков.

Анализ работы опорных валков листопрокатных станов, горизонтальных и вертикальных валков обжимных станов показывает, что одной из причин частого выхода валков из строя является неравномерный износ их по длине бочки, который приводит к уменьшению длины контакта и увеличению давления в контактной зоне опорного и рабочего валков. По этой причине требуются частые перевалки и переточки валков, что неизбежно влечет за собой снижение производительности прокатных станов.

Известен способ изготовления прокатных валков, при котором износостойкость их по длине бочки получается переменной, что достигается путем применения специальных видов термической обработки. Существенным недостатком этого способа является то, что после переточек валка и в процессе его эксплуатации закон изменения износостойкости нарушается, что приводит к интенсивному неравномерному износу валка по длине бочки и быстрому выходу его из строя.

Переменная по длине бочки износостойкость может быть также обеспечена путем наплавки поверхностного слоя, имеющего химический состав по длине бочки, соответствующий интенсивности износа валков. Однако срок службы наплавленных валков, как и в предыдущем случае, ограничивается числом переточек.

Этого недостатка лишены составные бандажированные валки. Переменная износостойкость по длине бочки и постоянная по толщине достигается путем набора бандажа из колец, имеющих различную износостойкость. Однако в этом случае износостойкость по длине бочки меняется не плавно, а дискретно, что затрудняет калибровку валков. Кроме того, в процессе эксплуатации таких составных валков наблюдается фреттинг-коррозия, возникающая в зоне стыковки бандажированных колец. В результате фреттинг-коррозии стойкость валков резко снижается, что приводит к быстрому выходу их из строя.

ИЭС им. Е. О. Патона и концерн «Азовмаш» совместно с Приазовским государственным техническим университетом и Московским институтом стали и сплавов разработали в свое время [7, 81 на основе метода ЭШЛ технологию изготовления заготовок бандажей валков с переменным химическим составом (износостойкостью) по длине бочки для станов холодной прокатки.

Полые заготовки бандажей валков изготавливались методом ЭШЛ в подвижном водоохлаждаемом кристаллизаторе диаметром 710 мм с дорном диаметром 310 мм (рис. 1 и 2).

Заготовки бандажей валков с переменным химическим составом но длине бочки (от 1,3 % Сг с края бочки до 3,2 % Сг в середине) в зависимости от конкретных условий могут быть получены путем

переплава составных по высоте расходуемых электродов, набранных из заготовок разного химического состава, или путем переплава расходуемых электродов постоянного по длине химического состава с введением при ЭШЛ легирующих добавок, количество которых выбирают в зависимости от требуемого закона изменения износостойкости.

В первом варианте плавное изменение химического состава по высоте заготовки достигается благодаря постепенному плавлению составного расходуемого электрода и присущему ЭШЛ непрерывному характеру кристаллизации слитка. При использовании второго варианта технологии ЭШЛ расширяются возможности получения валков с заданным переменным составом по длине бочки, однако для его реализации требуются надежные дозирующие устройства и гранулированные легирующие добавки.

Постоянство химического состава по толщине бандажа ЭШЛ обеспечивает и постоянную по его толщине износостойкость. Это позволяет при переточках и в процессе износа рабочей поверхности сохранять закон переменной износостойкости по длине бандажа.

Исследование бандажей ЭШЛ показало, что макроструктура литого металла плотная, дефектов типа пор, трещин, флокснов не обнаружено. Химический состав литых заготовок находится в пределах, установленных ТУ 24-1-14-202-79 на заготовки бандажей валков прокатных станов. Литой электрошлаковый металл чище кованой стали открытой выплавки, в нем меньше содержится неметаллических включений, газов и вредных примесей. Кроме того, металл ЭШЛ отличается более низкой чувствительностью к термическим ударам, а также более высоким сопротивлением контактной усталости. Указанные факторы и обусловливают более высокую стойкость бандажей ЭШЛ валков по сравнению со стойкостью кованых бандажей из металла открытой выплавки. Опыт эксплуатации таких валков в условиях стана 650 комбината «Запорожсталь» показал, что их стойкость в 1,5 раза выше, чем стойкость составных валков с коваными бандажами [9].

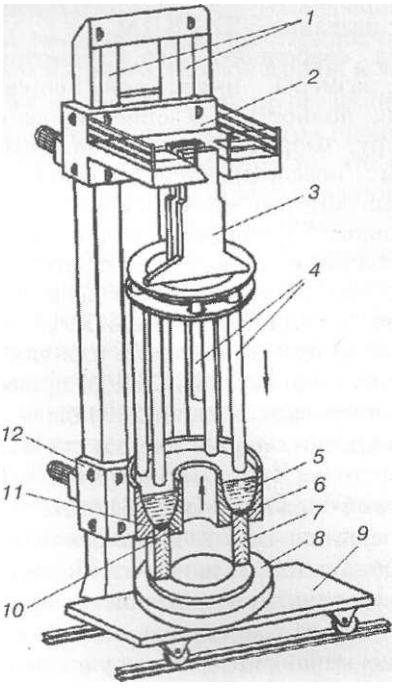


Рис. 1. Схема электрошлакового литья полой заготовки на печи УШ-100: *1* — несущие колонны печи; *2* — каретка электрододержателя; *3* — инвентарная головка; *4* — расходуемые электроды; 5 — шлаковая ванная; 6 — металлическая ванна; 7 — слиток ЭШЛ; *8* — поддон; *9* — выкатная тележка; *10* — внутренний кристаллизатор; *11* — наружный кристаллизатор; *12* — каретка кристаллизатора

Возможности ЭШТ были использованы при решении проблемы создания опорных валков мощного листового прокатного стана 5000. Для изготовления валка такого стана требовалась заготовка массой 380 т из высокоуглеродистой легированной стали. Для получения подобной поковки необходим стальной слиток массой более 500 т, диаметром около 4 м.

Известно, что при массе обычных слитков свыше 200 т трудно обеспечить высокое качество поковок и надежность работы изготовленных из них изделий. Это связано с тем, что в процессе кристаллизации в изложнице таких масс жидкого металла интенсивно развивается зональная и внецентренная ликвация элементов, образуются усадочные трещины и пустоты, располагающиеся по оси слитка.

В крупных слитках валковых сталей внецентренная ликвация проявляется в виде ликвационных «усов», которые могут выйти па поверхность валка, например, при несимметричной ковке слитка. Наличие на поверхности валка «усов», являющихся участками металла с увеличенной концентрацией углерода, вредных примесей и неметаллических включений, создает условия для образования дефектов на бочке валка.

Дефекты усадочного происхождения неустранимы при ковке гигантских слитков и в процессе производства валков, особенно при закалке, вызывают возникновение трещин. Трещины распростра-

Щ

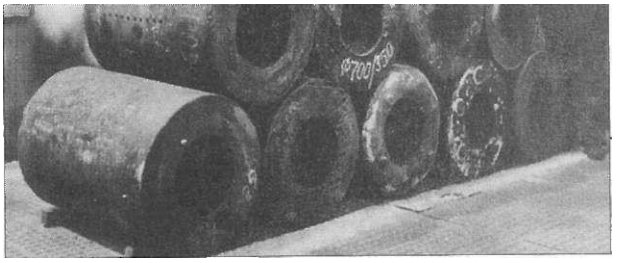


Рис. 2. Партия полых заготовок бандажей валков с переменным химическим составом (износостойкостью) по длине бочки, полученных на печи УШ-100

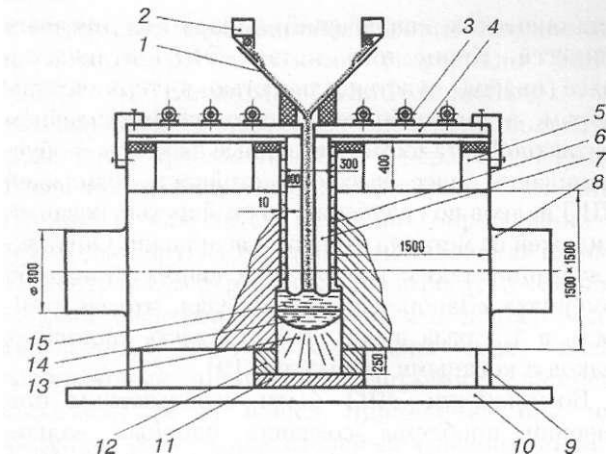


Рис. 3. Схема получения сверхкрупных заготовок валков способом электрошлаковой сварки с добавкой кусковых присадочных материалов: *1* — направляющие желоба для КПМ; *2* - дозаторы для КПМ; *3* - кабели КВС-1000; *4* - водоохлаждаемые токопроводы; 5 — выводные карманы; *6* — керамические изоляторы; 7 — расходуемые электроды; *8* — свариваемые заготовки; *9* — технологические упоры; *10* — базовая плита; *11* — плита-поддон; *12* — входные карманы; *13* — металл сварного шва; *14* — металлическая ванна; *15* — шлаковая ванна

ияются от осевой части валка к поверхности бочки. В дальнейшем, являясь опасными концентраторами напряжений, такие дефекты приводят к разрушению изделий как при их изготовлении, так и в процессе эксплуатации.

Существующие способы улучшения крупных слитков недостаточно эффективны и не гарантируют достижения высокого качества макроструктуры, химической однородности, равномерности и изотропности механических свойств по высоте и сечению поковок, а также высокого сопротивления металла слитка хрупкому разрушению. Высококачественный металл с такими свойствами для заготовок деталей ответственного назначения можно получить, используя традиционную технологию ЭШП. Однако выплавка слитков ЭШП массой более 200 т связана с рядом трудностей. При ориентации на ЭШП требуется строительство гигантских электрошлаковых печей, создание которых связано со значительными затратами. Поэтому проблема получения качественных заготовок массой свыше 150... 200 т решалась путем укрупнения небольших качественных заготовок в моноблок требуемой массы с применением электрошлаковой сварки по бифилярной схеме [10,11]. Этот путь представляется наиболее эффективным и перспективным. Он хорошо зарекомендовал себя при изготовлении высококачественных роторных заготовок турбогенераторов предельных мощностей и ответственных узлов металлургического оборудования.

Стали, применяемые для крупных опорных валков, содержат 0,5... 1 % углерода, 1... 1,5 % никеля, 1,5... 3 % хрома, молибден, ванадий и другие легирующие элементы, и поэтому относятся к группе трудносвариваемых. В больших же сечениях эти стали практически не свариваются.

Характерными **и неизбежными** дефектами при сварке валковых сталей являются горячие и холодные трещины, локальные разрушения в металле сварных соединений. Для предупреждения указанных дефектов при сварке классическими способами применяются предварительный и сопутствующий нагревы изделия до высоких температур и используются сварочные присадочные материалы с пониженным содержанием углерода и некоторых легирующих элементов. При расположении швов на рабочей поверхности валка, т. е. на бочке, последняя технологическая мера недопустима, так как в этом случае не будет обеспечена гомогенность химического состава, и в первую очередь, одинаковая твердость металла бочки.

Для получения заготовок мощных валков также использована идея укрупнения заготовки-моноблока с помощью сварки. Отмеченные трудности сварки валковых сталей привели к необходимости разработки нового способа сварки, обеспечивающего получение сварных соединений, которые удовлетворяли бы требованиям, предъявляемым к металлу валков.

Для этих целей Институтом электросварки им. Е. О. Патона совместно с концерном «Азовмаш» и Новокраматорским машиностроительным заводом разработан способ элсктрошлаковой сварки заготовок сверхкрупных сечений из легированных сталей с высоким содержанием углерода (до 1,5 %). Электрошлаковая сварка по новому способу (рис. 3) выполняется неподвижными электродами с подачей в сварочный зазор кусковых присадочных материалов. Этот способ получил сокращенное название ЭШС КПМ.

Металл сварочного шва, несмотря на его большие размеры, имеет однородную, мелкозернистую, полностью дезориентированную макроструктуру. Формирование дезориентированной структуры обеспечивается вводом кусковых материалов, которые выполняют в данном случае две основные функции: являются центрами кристаллизации и снижают температуру перегрева металлической ванны. Металл шва с подобной структурой отличается наиболее высокой стойкостью против образования горячих трещин.

Надежность метода ЭШС КПМ применительно к производству валков стана 5000 была проверена при изготовлении опорного валка стана 4500. Сваренная заготовка (рис. 4) после биллетировки и механической обработки (рис. 5) была подвергнута жестким испытаниям в рабочих режимах на стане 4500 комбината им. Ильича (г. Мариуполь). Результаты эксплуатации сварного опорного валка показали его высокую степень надежности и стойкость, существенно превышающую стойкость валка, полученного из цельной кованой заготовки.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что применение электрошлаковой технологии позволяет в ряде случаев решать задачи производства и повышения качества валков, кото-

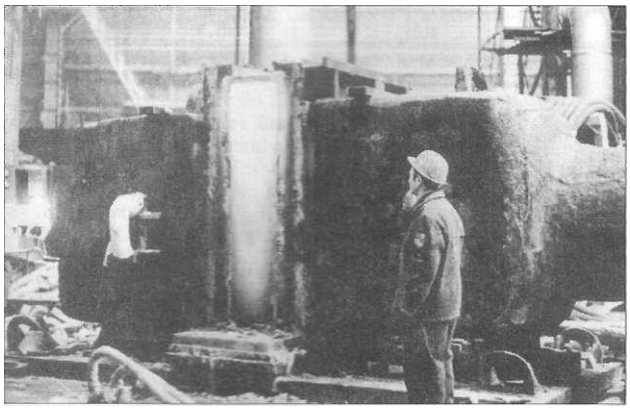


Рис. 4. Сварная заготовка опорного валка стана ЛП-4500 перед термической обработкой



Рис. 5. Опорный валок стана ЛП-4500 после механической обработки

рые просто не могли бы быть изготовлены без использования ЭШТ.

Вместе с тем, такие сдерживающие факторы в развитии ЭШТ, как дороговизна расходуемых электродов, высокая энергоемкость их переплава в период экономического кризиса во всех сферах экономики заставляют ученых и специалистов искать новые способы выживания и пути развития этого крайне необходимого процесса, который вот уже более 40 лет надежно служит народному хозяйству. И такое решение учеными ИЭС им. Е. О. Патопа найдено. Оно заключается в отказе от расходуемых электродов и переходе на жидкий присадочный металл. Жидкий металл, накапливаемый в электрошлаковом тигле с огнеупорной футеровкой или в другом металлургическом агрегате, подастся порционно или непрерывно в специальный токоподводящий водоохлаждаемый металлический кристаллизатор с наведенной в нем жидкой шлаковой ванной и лишь затем поступает в тот или иной металлургический агрегат. Характерной особенностью этого процесса, как описано в работе [12], является то, что благодаря специальному устройству кристаллизатора шлаковая ванна постоянно поддерживается в нем в жидком состоянии и при этом вращается и перемешивается, интенсивно рафинируя поступающий в нее жидкий металл, который в дальнейшем нигде на своем пути не соприкасается с неметаллическим материалом футеровки. Вследствие этого исключается загрязнение металла экзогенными включениями, часто играющими резко негативную роль при эксплуатации изделий.

Особенно ярко преимущества электрошла-кового процесса без расходуемого электрода проявляются, как указывают авторы работы [12], при электрошлаковой наплавке валков прокатных станов. Дело в том, что современной тенденцией в производстве валков прокатных станов является использование сталей с высокой твердостью и отпускоустойчивостью, например, быстрорежущих сталей. Применение валков, состоящих целиком из таких сталей, и дорого, и не всегда технически оправдано. Целесообразнее их делать композитными путем наплавки слоя быстрорежущей стали на сердцевину из менее легированной стали. Однако канонические способы наплавки в этом случае мало пригодны как из-за трудностей в изготовлении присадочного металла, так и в связи с возникновением трещин в наплавленном металле. Указанные проблемы легко снимаются при электрошлаковой наплавке с использованием жидкого металла (ЭШН ЖМ) [13, 14].

Одно из важнейших и неоспоримых преимуществ ЭШН ЖМ — высокая производительность процесса, которая в десятки раз превосходит производительность традиционных методов наплавки и, в зависимости от размеров наплавляемых деталей и применяемых материалов, составляет 200... 800 кг/ч.

Необходимо подчеркнуть широкие возможности новой технологии в получении валков с наперед заданными физическими свойствами (износостойкостью) по длине бочки, что легко может быть достигнуто благодаря порционной заливке присадочного металла различного химического состава в процессе ЭШН ЖМ.

Применение жидкого присадочного металла в комбинации с подачей в металлическую ванну кусковых присадочных материалов также открывает новые возможности в управлении формированием макроструктуры и свойств наплавленного металла валка.

Выводы

1. Элсктрошлаковая технология — перспективный, постоянно развивающийся технологический процесс, различные варианты которого дают неограниченные возможности улучшения структуры и качества крупнотоннажных заготовок различного назначения.

2. Применение нового перспективного варианта ЭШТ — электрошлаковой наплавки с использованием жидкого присадочного металла — надежный путь к существенному повышению стойкости и долговечности прокатных валков для станов холодной и горячей прокатки.

1. *Патон Б. Е., Медовар Б. И.* Электрошлаковому переплаВV 40 лет // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. - № 1. - С. 4-8.
2. *Фромайер Г.* Технология быстрого затвердевания для получения стали с высокими показателями механических и физических свойств // Черные металлы. — 1988. — № 9. - С. 12-21.
3. ***Birat J. P., Steffen R.*** Current Rand D work on hear-net-shape continuous casting technologies in Europe // Revue de Metallurgie. - CIT. - 1991. — N 6. — P. 543-556.
4. ***Spray*** deposition of 1- and 2-lauer flat products / K. Wimnenberg, R. Flender et al // Ibid. - 1990. - N 5. — P. 459-466.
5. *Бергшоу Т., Летгер* В., *Крофже Р.* Применение ЭШП для улучшения качества валков // Электрошлаковый переплав. - 1974. - Вып. 2. - С. 129-146.
6. *Применение* электрошлакового переплава для производства плакированных валков / С. Кубиш, П. Макнер и др. // Там же. - 1977. - Вып. 4. - С. 176-183.
7. *Электрошлаковая* выплавка бандажей валков холодной прокатки с переменным химическим составом по длине бочки / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1980. — Вып. 12. - С. 3-5.
8. *Электрошлаковая* технология в машиностроении / Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, И. Д. Нагаевский, Л. Д. Чепурной / Под общей ред. Б. Е. Патона. — Киев: Техтка, 1984. - С. 18-19.
9. *Составные* прокатные валки с бандажами ЭШЛ переменного химического состава по длине бочки / В. Л. Матецкий, В. А. Николаев, В. П. Полухин и др. // Электрошлаковая технология: Сб. ст., посвящ. 30-летию электрошлакового переплава Под ред. Б. Е. Патона и др. — Киев: Наук, думка, 1988. - С. 80-83.
10. *Новый* способ электрошлаковой сварки / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, А. Н. Сафронников и др. // Сварoч. пр-во. - 1972. - № 6. - С. 16-17.
11. *Новый* способ электрошлаковой сварки крупнотоннажных заготовок большого сечения / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, А. Н. Сафронников и др. // Автомат, сварка. — 1971. - № 6. - С. 40-42.
12. *Электрошлаковые* процессы без расходуемых электродов / Б. И. Медовар, А. К. Цыкуленко, Л. Б. Медовар и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 2. - С. 12-16.
13. *Электрошлаковая* наплавка жидким присадочным металлом / Б. И. Медовар, А. В. Чернец, Л. Б. Медовар и др. // Там же. - 1995. - № 1. - С. 6-11.
14. *Электрошлаковый* процесс с использованием жидкого металла — новый путь в развитии электрошлаковой сварочной технологии / Б. И. Медовар, Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко, А. В. Чернец // Там же. - 1999. - № 3. - С. 3-8.

ОАО «Азовмаш», Мариуполь

Поступила 21.11.2001

Международная научно-техническая конференция

"Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра"

8-9 октября, 2002 г.

Киев, Украина

ОРГАНИЗАТОРЫ:

- **Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"**
- **Национальная академия наук Украины**
- **Министерство образования и науки Украины**
- **Министерство промышленной политики Украины**
- **Производственно-хозяйственное объединение "Металлургпром"**

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- **Достижения и перспективы развития электрошлаковой и электронно-лучевой технологий, плазменной и вакуумной металлургии, электромагнитной и внепечной обработки металлов, лазерной технологии и зонной плавки**
- **Проблемы трансфера технологий в области специальной металлургии**
- **Состояние и перспективы рынка товаров, полученных методами специальной металлургии**

ОРГКОМИТЕТ:

Украина, 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, НТУУ "КПИ", инженерно-физический факультет, кафедра "Физико-химические основы технологии металлов"
Тел.: (044) 241-76-19; 441-14-02; 441-19-82; 441-19-78
Факс: (044) 241-76-15
E-mail: fhotm@iff-kpi.kiev.ua или mvg@iff-kpi.kiev.ua

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОЩЕРЖКА:

Журналы "Проблемы специальной электрометаллургии", "Advances in Electrometallurgy"

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 669.187.526.001.5

МИКРОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Zr02, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ И ОСАЖДЕНИЕМ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук

Изучены особенности формирования микропористых материалов и покрытий, конденсированных из паровой фазы. Предложен метод их получения путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме керамической матрицы $Zr0^2$ и химически активных добавок. Рассмотрен механизм формирования микропористых структур. Представлены результаты исследований микроструктуры микропористых покрытий на основе ZrO^z, стабилизированного 7 и 15 % оксида иттрия, с добавками циркония, бора и карбида молибдена.

Features of formation of microporous materials and coatings, condensed form the vapour phase, have been studied. A method is proposed for producing them by electron beam vacuum evaporation and condensation of a ceramic $Zr0^2$ matrix and reactive additives in vacuum. A mechanism of microporous structure formation is considered. The paper presents the results of microstructural examination of $Zr0^2$-based microporous coatings, stabilized by 7 and 15 % yttria, with additives of zirconium, boron and of molybdenum carbide.

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

В работах [1,2] описана структура толстых микропористых пленок и покрытий, получаемых электронно-лучевым испарением в вакууме неорганических веществ и последующей конденсацией паровой фазы па подложках. Микропористая структура формируется в условиях неравновесной конденсации паровой фазы в результате действия различных механизмов. Один из основных механизмов образования микропористости базируется на так называемом эффекте «затенения». В процессе зарождения и последующего роста с неодинаковой скоростью различных кристаллографических граней зародышей кристаллов на поверхности конденсации формируется определенный микрорельеф. Грани и микровыступы, растущие с максимальной скоростью, экранируют соседние участки поверхности от испарителя (парового потока), в результате чего образуются внутренние микропустоты. Эффект затенения усиливается, если угол встречи парового потока с поверхностью конденсации меньше 90 °.

© Б. А. МОВЧАН, К. Ю. ЯКОВЧУК, 2001

Структуру (рельеф) поверхности и, как следствие, микропористость конденсатов можно изменять в некоторых пределах с помощью технологических параметров осаждения: температуры подложки, скорости осаждения и глубины вакуума в рабочей камере. Более эффективное действие оказывают добавки различных веществ, вводимые в паровую фазу основного компонента путем совместного испарения из общего источника или одновременного испарения из рядом расположенного второго источника, а также путем введения в рабочую камеру некоторых газов.

Все добавки по степени их химического взаимодействия с паровой и твердой фазами основного компонента на стадии формирования конденсата и последующих термических обработок с некоторой мерой условности можно разделить на три группы: 1) инертные добавки, практически не взаимодействующие с основным компонентом и остающиеся в объеме конденсата в виде частиц второй фазы; 2) инертные добавки, практически не взаимодействующие с основным компонентом и удаляющиеся из конденсата на стадии его формирования и/или последующих термообработок; 3) активные добавки, взаимодействующие с основным компонентом посредством простых или сложных многоступенчатых реакций, в том числе сопровождающихся

образованием и удалением газообразных продуктов из зоны реакций.

Оксид алюминия является примером добавок первой группы для конденсатов на основе сплавов никеля и оксида циркония [1], а хлорид натрия — примером добавок второй группы для конденсатов па основе титана, сплавов никеля, оксидов циркония и алюминия [1, 2].

Ниже рассмотрены примеры конденсатов на основе диоксида циркония с добавками третьей группы. Простыми добавками третьей группы для конденсатов на основе диоксида циркония могут быть многие вещества, выбор которых определяется бинарными диаграммами состояния. Например, введение добавок циркония в паровую фазу при конденсации диоксида циркония изменяет фазовый состав и структуру рельефа поверхности конденсации, а также фазовый состав, структуру и микропористость внутренних объемов конденсата.

Более сложное взаимодействие с изменениями рельефа поверхности конденсации можно ожидать при введении активных добавок, являющихся восстановителями оксидов, например бора и углерода, а также их соединений, боридов и карбидов. Как известно [3-5], взаимодействие указанных элементов и их соединений с оксидами в вакууме происходит при температурах выше 900 °С в виде многоступенчатых реакций, сопровождающихся образованием газообразных продуктов: CO, CO2 или соответствующих субоксидов. Например, суммарные реакции с диоксидом циркония:

$$Zr0^2 + B \rightarrow ZrB^2 + B^6OT; \quad (1)$$

$$Zr0^2 + C \rightarrow Zr + COT; \quad (2)$$

$$Zr0^2 + Mo^2C \rightarrow Mo + ZrC + COt. \quad (3)$$

Температура поверхности конденсации и скорость конденсации являются главными параметрами, определяющими возможность развития подобных реакций в тонком поверхностном слое при осаждении смешанной паровой фазы. Образование и удаление газообразных продуктов реакции из этого слоя будет определять фазовый состав и рельеф поверхности конденсации и, в конечном счете, микропористую структуру конденсата после осаждения.

Покрытия получали одновременным испарением из двух рядом расположенных медных водоохлаждаемых тиглей диаметром 70 мм слитков диоксида циркония, стабилизированного 7 и 15 % оксида иттрия, и добавок циркония, бора, карбида молибдена, приготовленных различными металлургическими методами (прессованием, спеканием или плавкой). Применяли две независимые электронно-лучевые пушки мощностью по 60 кВт. Уровень жидкой ванны поддерживали постоянным с помощью механизма подачи слитков. Смешанные паровые потоки осаждали на плоские металлические образцы-подложки, нагреваемые электронным лучом до заданной температуры. Применяли стационарные и нестационарные подложки: в первом варианте они были закреплены неподвижно в плоском держателе на горизонтальном валу, во втором — подложки располагались на плоских гранях шестигранной оснастки длиной 120 мм и внешним диаметром 50 мм, закрепленной па горизонтальном валу, вращающемся со скоростью 25 об/мин. В первом и втором вариантах расстояние от поверхности образцов до поверхности жидкой ванны в испарителе было равно 300 мм.

Контроль температуры образцов при нагреве и в процессе осаждения парового потока осуществляли с помощью термопар, закрепленных внутри образцов.

Средняя скорость конденсации парового потока на стационарных образцах составляла 10... 12 мкм/мин, на вращающихся — в три раза меньше. Средняя толщина конденсатов составляла 130... 150 мкм.

Микроструктуру естественной поверхности конденсатов после осаждения и микроструктуру сечения конденсатов по их толщине на нетравленых микрошлифах или изломах наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Саш Scan».

Изменение массы конденсатов, отделенных от подложки, определяли при отжиге на воздухе с помощью термогравиметрического анализатора

"7Г"

Рис. 1. Микроструктура керамического покрытия $Zr0^2$~7 % мае Y^2O^3 после осаждения: *а* — естественная поверхность; *б* — поперечное сечение по толщине

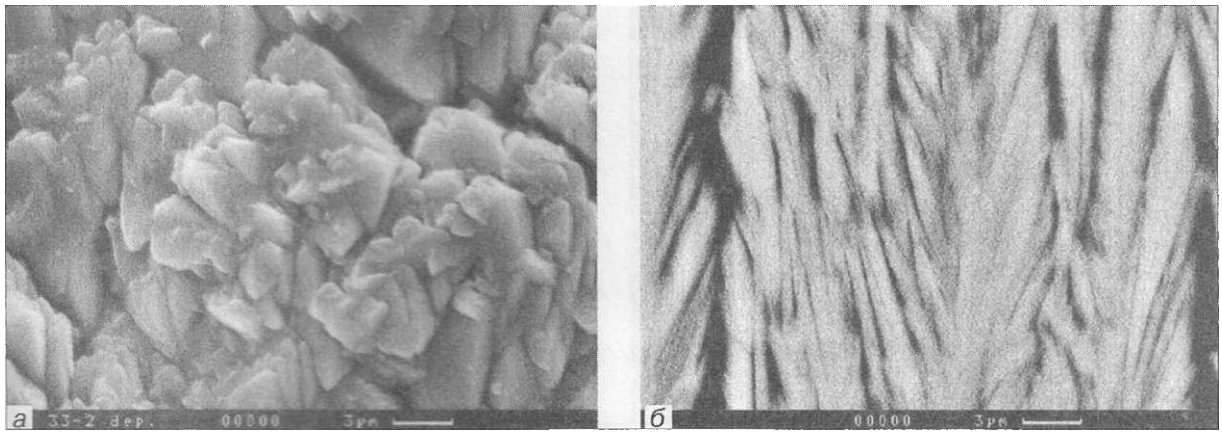


Рис. 2. Микроструктура керамического покрытия ZrO_2~15 % мае Y_2O_3 с добавкой 7 % мае Zr после осаждения: *а* — естественная поверхность; *б* — поперечное сечение по толщине

TGA7. Для отделения конденсатов от образцов на них предварительно осаждали тонкий (3...5 мкм) антиадгезивный слой фторида кальция.

На рис. 1, ***а*** \\ ***б*** представлена микроструктура традиционного керамического покрытия ***ЬхОт~*** *7* **%** мае $У_2О_3$ толщиной 150 мкм, полученного в нестационарных условиях осаждения парового потока на вращающуюся подложку, температура которой составляла 1000 °С. Отчетливо видны полиэдрический рельеф поверхности покрытия и столбчатые кристаллиты в поперечном сечении покрытия с характерной столбчатой микропористостью, локализованной в пограничных зонах кристаллитов. Ширина столбчатых кристаллитов достигает 5... **6** мкм, а ширина участков межкристаллитной пористости находится в пределах 0,3... 0,8 мкм. Осаждение аналогичных покрытий на стационарных подложках сопровождается уменьшением высоты поверхностного рельефа и ширины микрокристаллитных межстолбчатых пор. Качественно подобные структуры указанных керамических покрытий были ранее рассмотрены в работах **[6, 7].**

Покрытия **Zr02**~15 % мае. Y2O3, осажденные в аналогичных условиях, имеют подобную структуру, но с меньшей примерно в 1,3 раза шириной столбчатых кристаллитов и большей — до 1,0 мкм шириной участков межкристаллитной пористости.

Введение в керамический слой **Z1**-О2—15 % мае. Y2O3 добавки чистого циркония в количестве **6...** 8 % мае резко меняет структуру покрытия (рис. 2, ***а*** и б). На поверхности покрытия и в сечении появляются кристаллиты характерной дендритной формы с двумя видами микропористости: мелкой — между ветвями дендритов и более грубой — в междендритных пространствах. В соответствии с диаграммой состояния Zr-O [8] при 1000 °С и дефиците кислорода существует двухфазная область a-Zr + **Zr02-X.** Вполне вероятно, что добавки циркония при конденсации диоксида циркония в вакууме будут способствовать формированию подобной двухфазной структуры. Микроструктура поверхности, представленная на рис. 2, ***а,*** позволяет предположить, что зарождение и рост частиц циркония происходит эпитаксиально на определенных гранях кристаллитов диоксида циркония и сопровождается изменением их формы и размеров.

Структура с дендритным строением кристаллитов и соответствующей внутридендритной и междендритной пористостью образуется также при введении в конденсат **Zr02~7** % мае Y2O3 добавок бора в количестве 1... 2 % мае. На рис. 3, ***а, б*** показана микроструктура покрытия толщиной 150 мкм, осажденного в нестационарных условиях на подложку при температуре 1000 °С. Вероятно, в этом

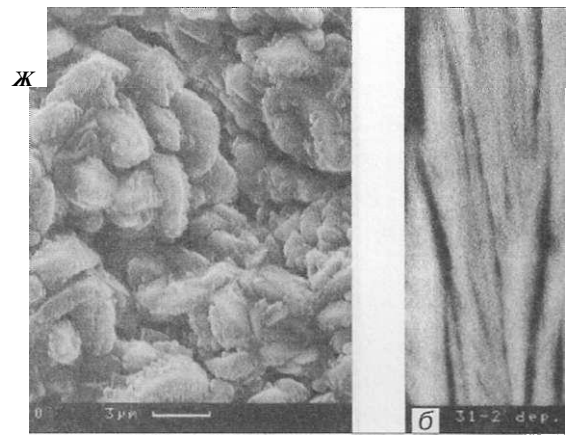


Рис. 3. Микроструктура керамического покрытия ZrO_2~7 % мае Y_2O_3 с добавкой 2 % мае. В после осаждения: *а* — естественная поверхность; *б* — поперечное сечение по толщине

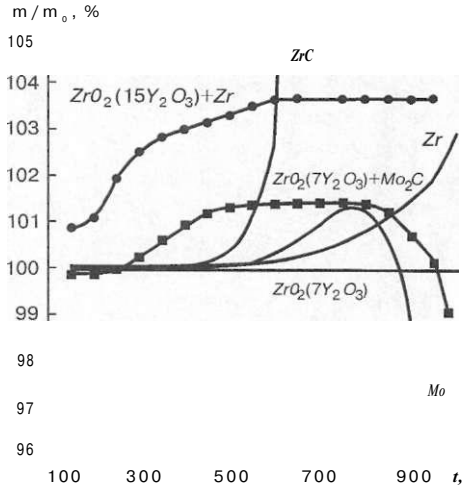


Рис. 4. Относительное изменение массы различных керамических конденсатов и плотных образцов при отжиге на воздухе

варианте атомы бора, адеорбируясь на растущих гранях кристаллитов, взаимодействуют с диоксидом циркония и образуют смешанные продукты реакции: твердые частицы ZrB2, оксид B2O3 или газообразный субоксид BбO. Многофазная неоднородная поверхность растущих кристаллитов в условиях неравновесной конденсации паровой фазы способствует трансформации простой столбчатой формы кристаллитов в дендритную.

Микропористость покрытий после осаждения в приведенных выше примерах следует рассматривать как первичную, так как при последующих термических воздействиях, в зависимости от окружающей среды, будут происходить дополнительные реакции, изменяющие первичную микропористость. Некоторые добавки, например M02C, стимулируют формирование вторичной микропористости при отжиге покрытий на воздухе в результате образования и удаления газообразных продуктов реакции.

На рис. 4 представлены результаты термогравиметрического анализа отделенных от подложки конденсатов ZrC>2-7 % мае Y2O3, Zr02-15 % мае Y2O3 с добавкой циркония и ZrC>2–7 % мае Y2O3 с добавкой M02C после отжига па воздухе со скоростью 10 "С/мин в интервале 100... 1000 "С. Для сравнения приведены также кривые изменения массы плотных литых образцов циркония и молибдена, а также ZrC, полученного методом порошковой металлургии.

Легко можно увидеть, что масса конденсата ZrC>2-7 % мае Y2O3 не изменилась при указанных условиях нагрева, а с добавкой 7 % мае Zr возрастает, начиная со 100 "С, и достигает постоянного значения при 600 °С. Подобный ход кривой изменения массы конденсата ZrC>2-7 % мае Y2O3 + Zr можно объяснить интенсивным окислением дисперсных частиц циркония с образованием стабильного оксида при более низких температурах по сравнению с окислением циркония в виде плотного образца.

Сложная форма кривой окисления наблюдается у образца ZrC>2-7 % мае Y2O3 + 6 % мае M02C. Как отмечалось ранее, в результате взаимодействия диоксида циркония с карбидом молибдена в вакууме в процессе формирования покрытия могут образовываться две новые дисперсные фазы: Мо и ZrC. Их окисление па воздухе сопровождается образованием летучего, легко удаляемого оксида M0O2. В результате уноса массы происходит формирование вторичной микропористости.

Представленные на рис. 4 закономерности окисления керамических конденсатов па основе диоксида циркония качественно согласуются с микроструктурой подобных покрытий, прошедших окислительный отжиг на воздухе при 1200 °С на протяжении 10 ч.

На рис. 5, *а* показана микроструктура покрытия Zr02~15 % мае. Y2O3 после окислительного отжига, практически не изменившаяся по сравнению с исходной структурой после осаждения. Только в отдельных участках межкристаллитной столбчатой пористости шириной менее 0,2...0,3 мкм произошло частичное спекание с образованием цепочки микропор.

На рис. 5, *6* показана структура покрытия Zr02~15 % мае Y2O3 с добавкой 7 % мае Zr (исходная структура представлена на рис. 2, б). Пористость

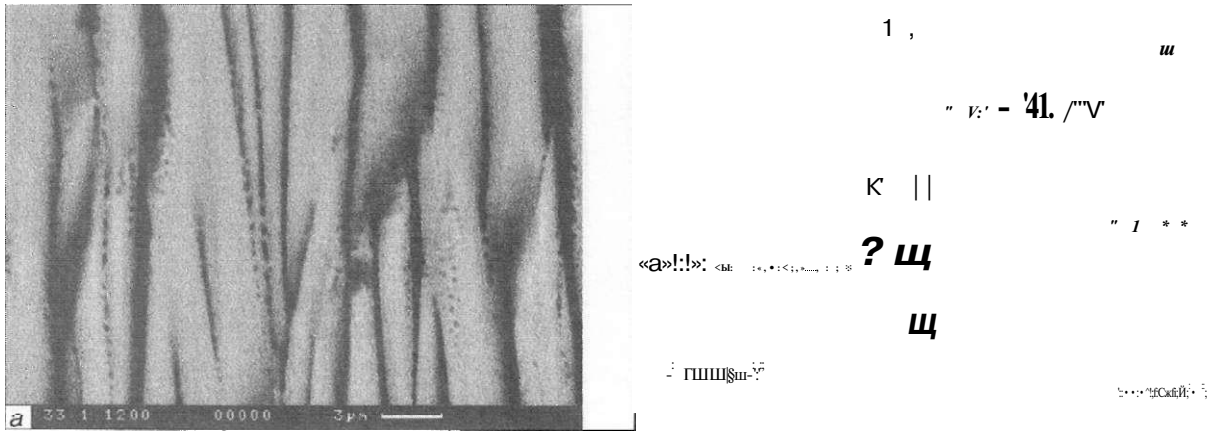


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения керамических конденсатов по толщине после отжига на воздухе при 1200 °С в течение 10 ч: *а* — Zr02-15 % мае Y203; *6* — Zr02-15 % мае Y203 с добавкой 7 % мае Zr

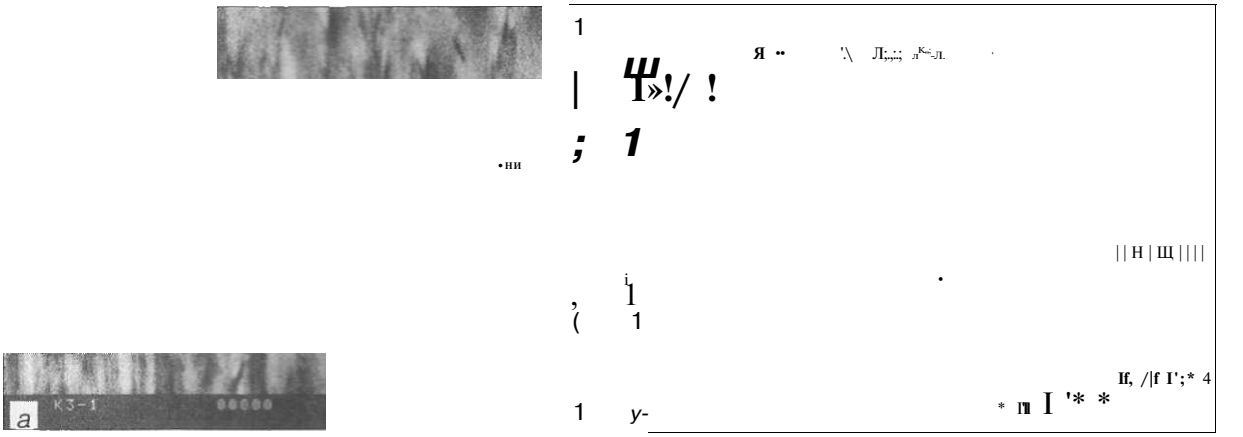


Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения по толщине керамического покрытия ZrO_2-7 % мае Y_2O_3 с добавкой 6 % мае Mo_2C: *а* — после осаждения: б — после отжига на воздухе при 1200 °С в течение 10 ч

междендритных пространств шириной примерно **1** мкм мало изменилась после окислительного отжига. Внутридендритная пористость шириной менее 0,2... 0.3 мкм трансформировалась в вытянутые цепочки микропор.

На рис. ***б. а и б*** сопоставлены исходная структура покрытия ***Zr0²^l*** % мае Y2O3 с 6 % мае M02C, осажденного на стационарной подложке при температуре 900 °С с целью получения минимальной первичной микропористости, и структура покрытия после указанного отжига на воздухе. Как видно, в процессе отжига формируется дополнительная вторичная микропористость.

Представленные выше микроструктуры демонстрируют относительную термическую стабильность некоторых вариантов микропористых структур, получаемых с помощью активных добавок, вводимых в керамическую матрицу диоксида циркония.

В заключение необходимо подчеркнуть, что техника испарения из двух независимых источников (керамика и добавка) не является обязательной для получения обсуждаемых составов и структур покрытий. Подобные покрытия с микропористой структурой можно осаждать, испаряя из одного источника композиционный слиток [9] с применением соответствующей электронно-лучевой технологии.

1. *Мовчан Б. А.* Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Сучасне матерlалознавство XXI сторГччя. - Ки1в: Наук, думка, 1998. - С. 318-332.
2. *Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю.* Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 11-14.
3. *Характер* взаимодействия боридов металлов VI группы с двуокисью циркония / Э. В. Марэк, Т. Я. Косолапова, Л. Н. Кугай, Ю. Б. Кузьма // Тугоплавкие бориды и силициды. — Киев: Наук, думка, 1977. — С. 118-124.
4. *У гай Я. А., Соловьев Н. Е., Мещанинова Л. Н.* Взаимодействие бора с оксидами 3c1-переходных металлов //' Сб. науч. тр. Бориды. — Киев: Ин-т проб л. материаловедения АН УССР, 1990. - С. 70-75.
5. *Исследование* взаимодействия ZrO_2 с карбидами металлов VI группы / В. Б. Федорус, Т. Я. Косолапова, Ю. Б. Кузьма, Л. Н. Кугай // Тугоплавкие карбиды / Под ред. Г. В. Самсонова. — Киев: Наук, думка, 1970. - С. 241-249.
6. *Thermocyclic* behaviour of microstructurally modified EB-PVD thermal barrier coatings / U. Schulz, K. Fritscher, H-J. Rotzer-Scheibe et al // Proc. 4th Inter. Symp. On High Temp. Corrosion and Protection. — Les Embiez, France, 20-24 May, 1996. - 242 p.
7. *Evaluation* of porosity and texture in thermal barrier coatings grown by EB-PVD / S. G. Terry, R. Jennifer, L. O. Levi, C. G. Levi. //' Elevated temperature Coatings: Science and technology III. — Edited by J. M. Hampikian and N. B. Dahotre. Publication of TMS, 1999. - 424 p.
8. *Корнилов И. И., Глазов В. В.* Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. — М.: Наука, 1967. - 256 с.
9. *Movchan B.A.* Functionally graded EB-PVD coatings // Surf. & Coat. Technology. - 2002. - V. **149** - P. 252-262.

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

Поступила 14.12.2001

УДК 669.187.526.001.57

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ СЛИТКОВ-СЛЯБОВ В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ УСТАНОВКАХ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЕМКОСТЬЮ

Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук

Построена математическая модель тепловых процессов кристаллизации плоских слитков-слябов при электронно-лучевой плавке с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) и порционной подачей жидкого металла. Рассчитаны оптимальные технологические режимы и параметры плавки. По технологии ЭЛПЕ с порционной кристаллизацией получены экспериментальные плоские слитки-слябы из сталей АК-25 и АК-33. Показано высокое качество выплавленных слитков.

A mathematical model was plotted of thermal processes in solidification of flat ingots-slabs in electron beam melting with an intermediate crucible (EBMIC) and portion feed of liquid metal. Optimal technological modes and parameters of melting have been calculated. EBMIC technology with portion solidification was used to produce experimental flat slabs-ingots of AK-25 and AK-33 steels. The high quality of the produced ingots is demonstrated.

***Ключевые слова**: плоский слиток-сляб; электронно-лучевая плавка; промежуточная емкость; порционная плавка; высокопрочные стали; структура; химический состав; механические свойства*

Одной из основных задач технологии электронно-лучевой плавки является получение бездефектного слитка при высокой производительности процесса. Переплав с большой скоростью в вертикально расположенные круглые или прямоугольные кристаллизаторы не обеспечивает получения высококачественных слитков. Причина этого — образование глубокой жидкой ванны металла в кристаллизаторе из-за недостаточно интенсивного отвода тепла от кристаллизующегося слитка, в результате чего образуются дефекты ликвационного и усадочного характера.

Для повышения производительности процесса и получения в электронно-лучевых печах плоских слитков с однородной бездефектной литой структурой и минимально возможным размером зерна была разработана технология ЭЛПЕ с порционной заливкой жидкого металла в прямоугольную изложницу. Согласно этой технологии жидкий металл расходуемой заготовки накапливается в промежуточной емкости, усредняется по химическому составу и рафинируется от вредных примесей и неметаллических включений. Затем порцию расплава необходимого объема сливают в плоский кристаллизатор.

После заливки первой порции металла из промежуточной емкости в кристаллизатор поверхность залитого металла обогревают электронными лучами с целью предотвратить образование встречного фронта кристаллизации. При этом жидкий металл постепенно кристаллизуется и к моменту заливки следующей порции расплава полностью затвердевает. Металл следующей порции заливается на поверхность закристаллизовавшегося металла, обогреваемого электронными лучами. Заливка порции металла, выдержка и полная её кристаллизация при электронно-лучевом обогреве поверхности повторяются неоднократно, до формирования слитка необходимой длины.

Формирование плоского слитка при ЭЛПЕ происходит таким образом, что большая часть поверхности фронта затвердевания остается параллельной донной поверхности слитка, а вектор удельного теплового потока направлен перпендикулярно поверхности. С целью нахождения оптимальных технологических режимов и параметров плавки построим математическую модель теплового состояния плоского слитка-сляба на основе дифференциального уравнения теплопроводности. Пренебрегая краевыми эффектами на боковых гранях плоского слитка, будем исходить из одномерного уравнения теплопроводности [1]:

$$\frac{\partial T(^2, \text{т})}{} \quad \text{Э} \quad (\qquad \frac{\text{ЭГ(г, } г))}{}$$

$$0 < г < \text{£(т)}, \quad 1 > 0,$$

где $T(z, \text{т})$ — температура; $C^V(T, z)$ — объемная теплоемкость с учетом теплоты фазового перехода; $\%(T, z)$ — теплопроводность; z — координата, отсчитываемая от нижнего основания слитка; £(т) — текущая толщина слитка; x — текущее время.

© Н. П. ТРИГУБ, С. В. АХОНИН, Г. В. ЖУК, 2001

В качестве граничных условий для уравнения (1) используем следующие:

на донной поверхности слитка теплообмен осуществляется по закону Ньютона [2]:

$$I—^\backslash^2 = 0 = a(T(0,\%)-T^в), \qquad (2)$$

где а — коэффициент теплопередачи; $T^в$ — температура воды, охлаждающей кристаллизатор;

на свободной поверхности жидкой металлической ванны (z = £;(т)) удельный поток тепла в жидкий металл связан с радиационными потерями на свод камеры и поверхностной плотностью источника электронно-лучевого нагрева:

$$^{X}\ ^\wedge"ЭГ^1\ ^{*} = Цг) = ISW \sim Ea[(Ti\ (Z, \wedge \sim T^\wedge> \qquad (3)$$

где <75(т) — удельная мощность электронно-лучевого нагрева; е — степень черноты; о — постоянная Стефана - Больцмана; Гс — температура окружающей среды;

в начальный момент времени при **х** = О

$$T(z,\ 0) = T(г); \quad \$(0) = £>; \quad 0 < г < \qquad (4)$$

Для численного решения задачи (1)-(4) использованы неявная разностная схема и алгоритм прогонки. При этом шаг сетки ***h*** по пространственной координате ***z*** выбирался таким образом, чтобы ***h„ h*** = я. где ***1г„*** — толщина заливаемой порции; л — целое.

Следует отметить, что существенной особенностью изучаемого нами технологического процесса является порционная отливка слитка при отсутствии металлической ванны. Поэтому основными параметрами, с помощью которых можно управлять процессом формирования плоского слитка, являются: удельная мощность электронно-лучевого нагрева, толщина заливаемой порции расплава и периодичность заливки.

С целью проверки адекватности разработанной модели реальным тепловым процессам в слитке провели сравнение расчетных данных с результатами измерений температуры поверхности слитков толщиной **50** и **150** мм. Сравнение показало высокую сходимость теоретических результатов с экспериментальными данными (рис. 1).

Для изучения теплофизических условий кристаллизации металла при ЭЛПЕ плоского слитка с помощью уравнений **(1)—(4)** смоделировали выплавку сляба толщиной **100** мм из сплава АК-25 методом порционной заливки жидкого металла. Высоту порции заливаемого расплава варьировали от 2 до 20 мм.

Известно, что плотность и дисперсность структуры слитка определяются тепловыми условиями затвердевания жидкого металла: скоростями охлаждения и кристаллизации, градиентом температурного поля. Следовательно, при формировании слитка необходимо обеспечить минимальное время пребывания металла в жидком состоянии и направленный теплоотвод, противоположный движению фронта кристаллизации (изотермы солидуса). При этом фронт затвердевания не должен быть замкнутой кривой, т. е. для обеспечения хорошей подпитки кристаллизующегося слитка к моменту окончательного затвердевания максимум температуры должен находиться на поверхности слитка, что достигается определенным режимом обогрева.

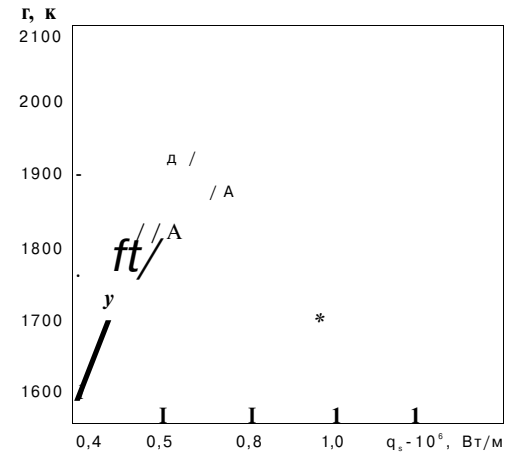


Рис. 1. Расчетная ( ) и экспериментальная (А) зависимости температуры поверхности слитков толщиной 50 мм (/) и 150 мм *(2)* от мощности электронно-лучевого нагрева

Как показали расчеты по математической модели (1)-(4), для этого удельная мощность электронно-лучевого нагрева должна находиться в пределах $(1...5)10^5$ Вт/м^2, что позволит обеспечить плотную структуру слитка без дефектов усадочного происхождения.

Методами численного моделирования изучали также и зависимость теплового состояния формируемого слитка от толщины порции, периодичности заливки и пр. Установлено, что близким к оптимальному является режим формирования слитка порциями высотой 5...6 мм с периодичностью заливки 25...30 с. Таким образом, при порционном способе получения слитков можно достичь более высоких скоростей наплавления (до 15 мм/мин), чем при непрерывном (~ 2 мм/мин).

Экспериментальные исследования проводили на электронно-лучевой печи УЭ-182М [3] с использованием в ысокопрочных сталей АК-25 и АК-33. Плоские слитки-слябы получали методом порционной подачи расплава из промежуточной емкости в кристаллизатор. Толщина слитка составляла 100 мм. Жидкую ванну металла поддерживали по всему сечению кристаллизатора путем развертки электронных лучей в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Такую развертку в процессе наплавления слитка осуществляли с целью создать равномерное температурное поле в жидкой ванне и тем самым обеспечить плоский фронт кристаллизации.

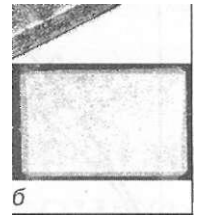


Рис. 2. Внешний вид (я) и макроструктура (б) плоского слитка-сляба из стали АК-25

При этом тепловой энергией электронных лучей металлическая ванна шириной 15... 20 мм и глубиной 10... 15 мм поддерживается только у стенок кристаллизатора, а температура остальной зоны свободной поверхности составляет (0,8... 0,9) T^S(T^S — температура солидус металла основы).

Для обеспечения хорошего качества боковой поверхности сляба в процессе плавки поверхность жидкого металла в зоне его контакта с рабочей поверхностью кристаллизатора нагревали электронным лучом, который перемещался с частотой 0,5... 1 Гц. Такое перемещение луча по зоне контакта расплава с рабочими стенками кристаллизатора создает более глубокое проплавление боковой поверхности слитка, в результате чего происходит заплавление всех имеющихся литейных дефектов и компенсируется теплоотвод к боковым стенкам кристаллизатора, что положительно сказывается на кристаллизации плоского слитка. Одновременно развертка пучка по зеркалу расплава в кристаллизаторе создает заданный температурный градиент на фронте кристаллизации для получения плотной структуры слитка.

Основные дефекты слитка из сталей типа АК — различная степень кристаллической, химической и физической неоднородности — обусловлены характером кристаллизации жидкого металла. Кристаллическая неоднородность в большинстве случаев не оказывает заметного влияния на свойства, так как она устраняется во время деформации слитка. Химическая неоднородность, выраженная, в основном, в виде зонального распределения химических элементов, является одним из главных дефектов слитка. Физическая неоднородность проявляется в виде пустот усадочного происхождения, что снижает качество металла в целом.

Полученные в электронно-лучевой печи плоские слитки-слябы подвергали всестороннему исследованию. Изучали макро- и микроструктуру, химический состав, содержание газов и неметаллических включений, а также механические свойства. Все опытные плоские слитки-слябы, полученные из сталей типа АК-25 и АК-33 электронно-лучевой плавкой с порционной подачей жидкого металла из промежуточной емкости в кристаллизатор, имели удовлетворительную боковую поверхность и плотную макроструктуру (рис. *2, а,* б) без каких-либо видимых металлургических дефектов (усадочной раковины, пористости и трещин).

Металлографический анализ образцов показал, что ЭЛПЕ практически не изменяет морфологию микроструктуры сталей АК-25 и АК-33 (рис. 3), но

S

б

Рис. 3. Микроструктура (Х400) стали АК-25 исходная (я) и после ЭЛПЕ (б)

Рис. 4. Неметаллические включения (Х500) стали АК-25 до ЭЛПЕ *(а)* и после нее (б)

Таблица 1. Химический состав стали АК-25

Состояние металла	Удельная мощность нагрева^ кВт/м	Содержание, %							
		C	Мп	Si	S	р	Сг	№	Мо
Исходный	–	0,14	0,25	0,29	0,015	0,027	0,95	3,86	0,4
После ЭЛПЕ	1200	0,15	0,04	0,38	0,005	0,013	0,8	3,9	0,43
То же	900	0,14	0,06	0,32	0,006	0,015	0,95	3,85	0,42
»	700	0,14	0,08	0,30	0,008	0,02	1,05	3,9	0,42
Технические условия	–	0,09...0,14	0,3...0,6	0,17...0,37	0,09	0,03	0,9...1,2	2,6...3,0	0,20...0,27

существенно улучшает их чистоту по содержанию неметаллических включений (рис. 4). Содержание неметаллических включений после ЭЛПЕ снижается в 1,5-2 раза, а также уменьшается их размер. В металле встречаются сульфидные и оксисульфидиые включения.

Исследовали влияние мощности электронно-лучевого нагрева поверхности расплава в плоском кристаллизаторе на изменение химического состава стали АК-25. Анализ полученных результатов показал, что содержание основных легирующих элементов не изменяется (табл. 1), а происходит ущественное испарение отдельных легирующих : гментов, отличающихся высокой упругостью пара, таких как марганец и хром. Значительно снижаются .(ержания серы и фосфора.

Содержание хрома на уровне исходного может быть достигнуто за счет подбора соответствующих технологических режимов, а содержание марганца регулируется делегированием в процессе плавки.

Содержание газов в металле слитка приведено в табл. 2. Наиболее полное рафинирование металла происходит от водорода вне зависимости от условий электронно-лучевого нагрева. Четкой взаимосвязи содерл<ания газов в металле с режимами нагрева не наблюдается.

Полученные в электронно-лучевой печи слитки-слябы прокатали на лист по стандартным режимам, но из обычного технологического цикла исключили операцию ковки. Кроме того, благодаря высокому качеству боковой поверхности слитков не проводили их предварительной механической обработки. Исключение этих операций из общего цикла получения листа позволило снизить потери металла на этом переделе на 20 %.

Таблица 2. Содержание (%) газов в стали АК-25 при различной удельной мощности нагрева

Состояние металла	Удельная мощность нагрева^ кВт/и	[O]	[N]	[H]
11сходный	–	0,0022	0,0064	0,0016
После ЭЛПЕ	1200	0,00071	0,0053	0,00013
То же	900	0,0012	0,0057	0,00014
»	700	0,0019	0,0061	0,00016

На рис. 5 представлены результаты механических испытаний листа из стали АК-25 в исходном состоянии и после переплава. Разрывные и ударные образцы (с припуском под шлифовку) прошли закалку при температуре 870 °С одной термосадкой и отпуск при температурах 560; 600 и 640 °С с выдержкой 1,5 ч. Охлаждение образцов после закалки и отпуска осуществляли в воде. После термообработки образцы шлифовали и выполняли надрез. Как показали результаты испытаний, после ЭЛПЕ повысились пластические свойства металла при незначительном снижении прочности. Наиболее благоприятное сочетание механических свойств наблюдалось после отпуска при 640 °С.

Результаты испытаний пластин из высокопрочных сталей АК-25 и АК-33 на предел тыльной проч-

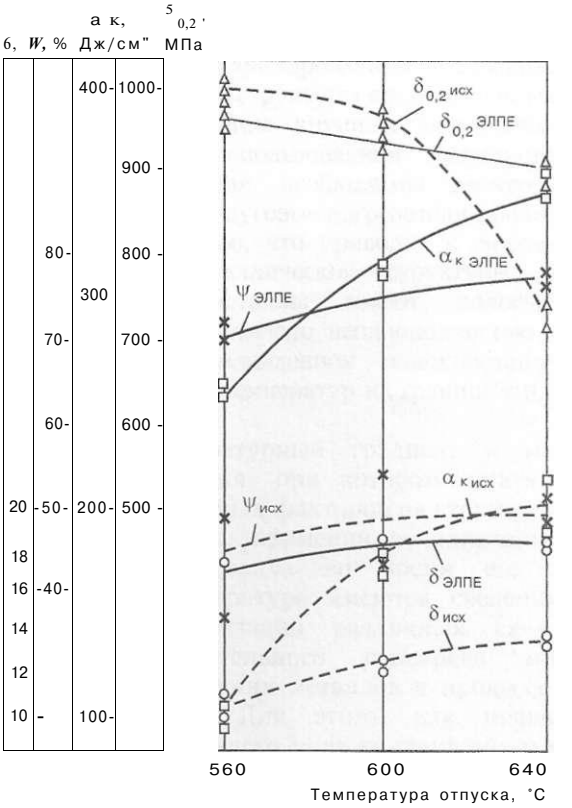


Рис. 5. Предел текучести a^{02} (А), относительное сужение ψ (X), относительное удлинение 5 (О) и ударная вязкость $a^{к}$ **(Q)** стали АК-25 до и после ЭЛПЕ в зависимости от температуры отпуска

ности показали, что стойкость полученного по технологии ЭЛПЕ с порционной кристаллизацией металла против динамического удара увеличивается на 25 %. Это позволяет снизить толщину листа, применяемого для изготовления изделий, на 20... 30 %.

Выводы

1. Методом математического моделирования изучены теплофизические условия формирования плоских слитков-слябов при порционной кристаллизации и определены оптимальные технологические параметры процесса плавки (толщина порции расплава, периодичность заливки порции, мощность электронно-лучевого нагрева).

2. Экспериментальное исследование макро- и микроструктуры, химического состава и механических свойств плоских слитков-слябов из сплавов АК-25 и АК-33 показало, что применение технологии ЭЛПЕ с порционной кристаллизацией обеспечивает высокое качество металла и позволяет повысить выход годного в готовом изделии на 30... 35 %.

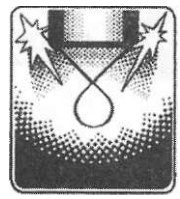
3. Разработана технология получения монолитных слитков-слябов методом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью порционным сливом жидкого металла в плоский кристаллизатор.

4. Процесс ЭЛПЕ в плоский кристаллизатор открывает большие возможности для получения новых конструкционных материалов (биметаллических, многослойных и армированных слитков) под последующую горячую прокатку или для применения в изделиях в литом виде.

1. *Численное* исследование теплофизических условий формирования многослойных горизонтальных слитков ЭЛП / С. П. Хмелевский, Д. А. Козлитин, Н. П. Тригуб, Д. В. Савчинский // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 2. — С. 64-70.
2. *Численное* исследование формирования горизонтального листового слитка электронно-лучевого переплава / В. Ф. Демченко, А. Л. Тихоновский, Н. И. Тарасевич, Н. П. Тригуб // Спец. электрометаллургия. — 1982. — Вып. 2. - С. 59-65.
3. *Электронно-лучевая* плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук, думка, 1997. - 265 с.

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

Поступила 26.10.2001



УДК 669.187.58.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЙ ВЫПЛАВКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

М. Л. Жадкевич, В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Г. Ф. Торхов, В. С. Константинов, В. В. Степаненко, Р. Г. Крутиков, В. В. Якуша, В. В. Жолудь, С. Т. Боримская

Проведены экспериментальные исследования технологических параметров плазменно-индукционной выплавки профилированных монокристаллов вольфрама и молибдена. Представлены зависимости изменения мощностей плазменно-дугового и индукционного источников нагрева в процессе роста кристалла и их соотношения. Показано влияние скорости перемещения плазмотрона и диаметра расходуемых прутков на производительность плазменно-индукционного выращивания монокристаллов тугоплавких металлов.

Experimental studies of technological parameters of plasma-induction melting of profiled tungsten and molybdenum single crystals were conducted. Dependencies of variations in power of plasma-arc and induction heat sources during growth of a crystal and their relationships are given. Effect of the travel speed of plasmatron and diameter of consumable rods on productivity of plasma-induction growth of refractory metal single crystals is shown.

Ключевые слова: *монокристаллы; плазмотрон; индуктор; плазменная дуга; электромагнитное поле; металлическая ванна; затравка; вольфрам; молибден; структура металла*

Выплавка монокристаллов тугоплавких металлов, таких как вольфрам и молибден, технически очень трудная задача, решение которой стало возможным благодаря появлению таких источников высококонцентрированной тепловой энергии, как электронно-лучевые пушки и дуговые плазмотроны. Монокристаллы, обладающие уникальными физико-техническими и механическими свойствами, применяются для изготовления особо важных деталей электровакуумных и газоразрядных приборов, лазерной техники и т. д. [1, 2]. Плазменно-дуговой нагрев применительно к выращиванию монокристаллов тугоплавких металлов позволяет расплавлять и удерживать в жидком состоянии сравнительно большой объем металла, а также создавать в плавильной камере газовую атмосферу заданного состава и давления, что выгодно отличает его от электронно-лучевой зонной плавки.

Повышение мощности лазерной техники требует применения достаточно крупных монокристаллов, в том числе и профилированных (плоских) с заданной ориентацией структуры площадью не менее 50 см^2. Для получения крупных металлических монокристаллов с использованием традиционных методов выращивания необходимы электронно-лучевые и плазменно-дуговые нагреватели с большой единичной мощностью, что приводит к снижению качества монокристаллической структуры. Выращенные монокристаллы имеют полосчатую структуру. Это обусловлено неоднородностью тепловых полей в наплавленном монокристалле и высоким градиентом температур на границе жидкой и твердой фаз [3-5].

Снизить температурный градиент в монокристалле до уровня, при котором негативное влияние температурных факторов на структуру не сказывается, можно, применив дополнительный подогрев монокристалла во время его выращивания. В литературе имеются сведения о практической реализации различных схем и способов дополнительного подогрева монокристаллов тугоплавких металлов в процессе их выращивания [6]. Для этого, как правило, применяются различного рода радиационные или индукционные источники нагрева.

© М. Л. ЖАДКЕВИЧ, В. А. ШАПОВАЛОВ, И. В. ШЕЙКО, Г. Ф. ТОРХОВ, В. С. КОНСТАНТИНОВ В. В. СТЕПАНЕНКО, Р. Г. КРУТИКОВ, В. В. ЯКУША, В. В. ЖОЛУДЬ, С. Т. БОРИМСКАЯ, 2001

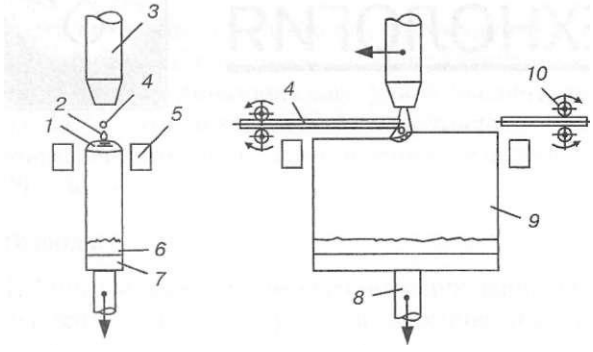


Рис. 1. Схема процесса плазменно-индукционного выращивания монокристаллов тугоплавких металлов: *1* — металлическая ванна; *2* — металлическая капля; *3* — плазмотрон; *4* — расходуемый пруток; 5 — индуктор; *6* — затравка; 7 — поддон; *8* — шток механизма вытягивания монокристалла; *9* — монокристалл; *10* — механизм подачи прутков

Применение индукционного подогрева монокристалла, по нашему мнению, более предпочтительно, поскольку этому источнику тепловой энергии присущи следующие качества: высокая степень стерильности; простота управления и регулирования температуры нагрева; возможность вести процесс нагрева в газовой среде любого состава и давления; отсутствие расходуемых элементов в конструкции нагревателя; высокая надежность работы источников питания.

В Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины разработан процесс плазменно-индукционного выращивания монокристаллов тугоплавких металлов (рис. **1)** и создана специализированная установка, позволяющая получать крупные профилированные монокристаллы плоской формы.

Сущность разработанного способа заключается в следующем. Затравку, имеющую заданную кристаллографическую ориентацию, помещают на водоохлаждасмый поддон, закрепленный в плавильной камере на штоке механизма вытягивания, и размещают ее в электромагнитном поле, создаваемом индуктором. При помощи плазменного источника нагрева оплавляют верхнюю часть затравки и наводят на ее верхней плоскости ванну жидкого металла. Полученную ванну располагают таким образом, чтобы ее выпуклый мениск не выходил за нижнюю и верхнюю границы индуктора. В плазменную дугу, горящую между затравкой и плазмотроном, вводят сбоку пруток из материала, химический состав которого не отличается от такового материала затравки. Конец расходуемого прутка начинает оплавляться при контакте с плазменной дугой и образующийся жидкий металл каплями поступает в металлическую ванну, обеспечивая ее подпитку.

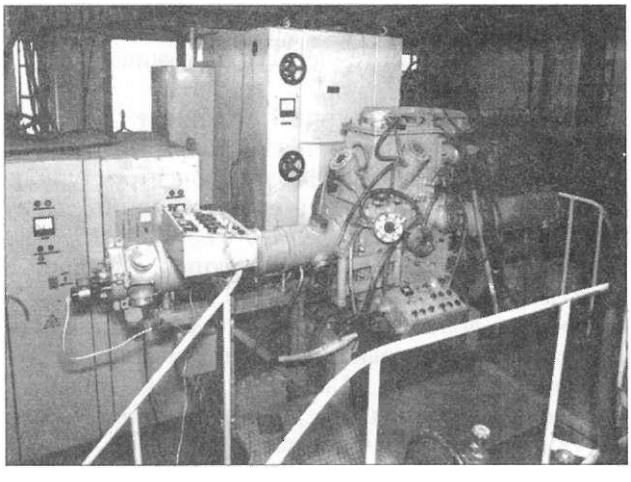


Рис. 2. Общий вид установки УП-122М для плазменно-индукционного выращивания монокристаллов тугоплавких металлов

В процессе наплавления ванна жидкого металла удерживается на торце монокристалла не только силами поверхностного натяжения, но и силами, создаваемыми высокочастотным электромагнитным полем тока индуктора (силами левитации), которые формируют боковую поверхность монокристалла.

Совмещение в одном процессе двух источников нагрева (плазменно-дугового и индукционного) существенно расширяет его технологические возможности и в то же время требует более глубоких знаний о взаимосвязи технологических параметров процесса (силы тока плазменной дуги, мощности на индукторе, соотношении мощностей плазменной дуги и индукционного подогрева, и пр.) и об их влиянии на качество получаемых монокристаллов.

Цель настоящей работы — определить технологические параметры, присущие этому процессу (силу тока плазменной дуги, мощность на индукторе, размеры расходуемых прутков и др.), которые обеспечивают выплавку монокристаллов с минимальным уровнем дефектов структуры.

Опытные плавки проводили на полупромышленной установке УП-122М (рис. 2), которая позволяет выращивать достаточно крупные монокристаллы плоской формы. Принцип работы установки основан на применении комбинированного нагрева — плазменного и индукционного, каждый из которых выполняет свои технологические функции. При помощи дуговой плазмы, генерируемой плазмотроном постоянного тока, производится расплавление мерных расходуемых прутков и наведение локальной металлической ванны на верхнем торце выращиваемого монокристалла. Индукционный источник нагрева способствует более равномерному распределению температур в верхней области монокристалла, умень-' шению градиента температур на границе жидкой и твердой фаз, а также удерл<:анию жидкого металла па торце монокристалла.

Отличительной особенностью установки УП-122М является то, что, кроме плазмотрона постоянного тока, она дополнительно оснащена источником индукционного нагрева, при помощи которого осуществляется дополнительный подогрев части выращиваемого монокристалла.

В качестве затравок использовали монокристаллические прутки диаметром 18... 22 мм зонной плавки. Расходным материалом являлись ка-

Таблица 1. Технологические параметры плазменно-индукционного выращивания плоских монокристаллов молибдена и вольфрама

Материал расходуемого прутка	Сила тока дуги, А		Диаметр расходуемого прутка, мм	Массовая скорость плавления, кг/ч	Масса одной капли, г	Толщина наплавленного слоя (мм) при ширине монокристалла	
						20 мм	22 мм
Молибден	230.. 235	10	6	0,178	1,45.. 1,51	1,4	1,3
	230.. 235	10	8	0,310	1,48*.. 1,52	2,5	2,3
	230.. 235	10	10	0,490	1,46.. 1,54	4,0	3,6
	230.. 240	16.5	6	0,295	1,47.. 1,53	1,4	1,3
	230.. 240	16.5	8	0,520	1,45.. 1,52	2,5	2,3
	230.. 240	16.5	10	0,820	1,40.. 1,53	4,0	3,6
	235.. 240	25	6	0,430	1,46.. 1,50	1,4	1,3
	235.. 240	25	8	0,780	1,48.. 1,52	2,5	2,3
	235.. 240	25	10	1,230	1,47.. 1,53	4,0	3,6
Вольфрам	400.. 405	10	5	0,230	1,47.. 1,56	0,9	0,8
	400.. 405	ю к	6	0,320	1,48.. 1,54	1,2	1,0
	400.. 405	10	8	0,580	1,48.. 1,55	1,8	1,6
	405.. 410	12	6	0,385	1,47.. 1,57	1,2	1,0
	405.. 410	12	7	0,530	1,49.. 1,56	1,5	1,3
	405.. 410	16	6	0,520	1,47.. 1,54	1,2	1,0
	405.. 410	16	8	0,920	1,47.. 1,55	1,5	1,3

таные прутки диаметром от **4 до 10 мм** из вольфрама марок ВЧ (ТУ 19-39-79), **ОЧВ (ТУ 48-19-194-82)** и молибдена марки МЧ-ВП **(ТУ 48-19-199-82),** суммарное содержание примесей **в которых не** превышало 0,06... 0,07 %. **Поверхность расходуемых** прутков перед размещением **их** в **бункерах** установки очищали шлифовальной **шкуркой** от окислов **и** обезжиривали.

Перед каждой плавкой производили вакуумирование плавильной камеры с последующим заполнением ее аргоном до небольшого избытка. В процессе плавки общее давление в камере установки поддерживали на уровне НО... **120** кПа. В качестве плазмообразующего газа использовали аргоно-гелиевую смесь, содержащую от **40** до **70** % гелия.

При выращивании монокристаллов подпитка металлической ванны происходит в результате последовательного переплава расходуемых прутков вольфрама и молибдена и капельного переноса жидкого металла с оплавляемого конца прутка в металлическую ванну. Расплавленный металл на конце прутка удерживается силами поверхностного натяжения до тех пор, пока масса капли не превысит силы поверхностного натяжения. Масса жидкого металла, переносимого с прутка в металлическую ванну,будет пропорциональна квадрату диаметра прутка. В связи с этим, при неизменной мощности плазменной дуги увеличение диаметра расходуемого прутка приводит к увеличению толщины наплавляемого слоя и, следовательно, к повышению производительности процесса (табл. 1).

В результате опытных плавок было установлено, что при выращивании плоского монокристалла температурные условия в различных его зонах не одинаковы. В краевых зонах условия обогрева и формирования поверхности монокристалла отличаются от его центральной части, что объясняется различием теплообмена металлической ванны и тела монокристалла в этих областях (рис. 3). В краевых зонах теплообмен между металлической ван-

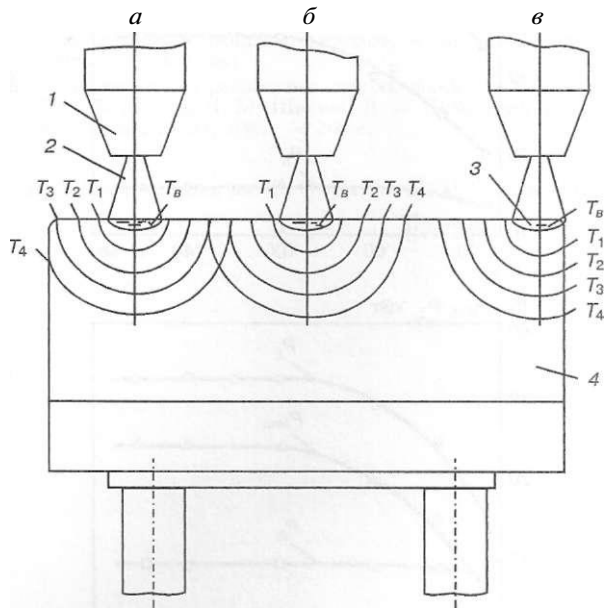


Рис. 3. Гипотетическая схема температурных полей в плоском монокристалле $T_в$ > Г, > T^2 > T^3 > $Г^4$: *а* — локальная металлическая ванна расположена в начале краевой зоны монокристалла; *б* — то же в центральной зоне монокристалла; *в* — то же в конце краевой зоны; *1* — плазмотрон; *2* — плазменная дуга; *3* — локальная металлическая ванна; *4* — монокристалл

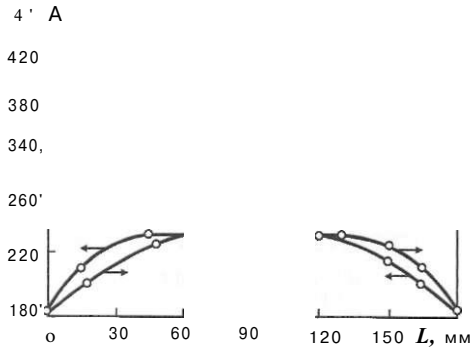


Рис. 4. Изменение силы тока плазменной дуги в краевых зонах монокристалла высотой 120 мм: / — вольфрам, $P_{инд}$ = 35 кВт; 2 — молибден, $P_{инд}$ = 25 кВт (стрелками показаны направления движения плазмотрона в краевых зонах; L — длина монокристалла)

ной и монокристаллом ухудшается, а тепловыделение от индукционного источника нагрева возрастает за счет увеличения кривизны индуктора. В результате при сохранении неизменными параметров плазменной дуги и массовой скорости плавки ширина наплавляемой грани в краевых зонах монокристалла увеличивается и в поперечном сечении монокристалл приобретает гаптелевидную форму. Поэтому для поддержания стабильной ширины грани при входе металлической ванны в краевые зоны необходимо регулировать мощность плазменной дуги путем изменения силы тока. Протяженность краевых зон, как показали результаты исследований процесса, составляет 1,0... 1,5

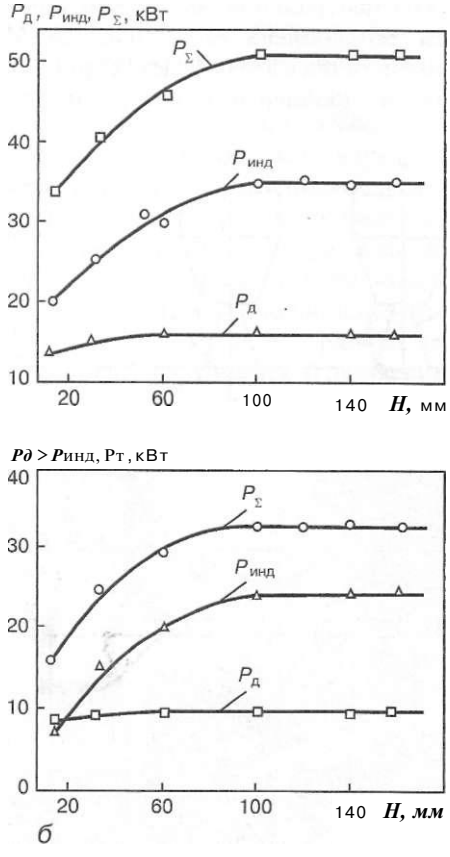


Рис. 5. Влияние высоты монокристалла *H* на мощность плазменной дуги, индукционного подогрева и суммарную электрическую мощность, подводимую к монокристаллу: *а* — вольфрам; *б* — молибден

диаметра металлической ванны (ширины монокристалла).

Характер изменения силы тока плазменной дуги /д в краевых зонах при выращивании монокристаллов вольфрама и молибдена показан на рис. 4. При этом скорость снижения силы тока дуги при входе в краевую зону составляет для вольфрама 1,0 А/мм хода плазмотрона, для молибдена она выше — 1,35 А/мм. А при выходе из краевых зон скорость прироста тока несколько меньше, чем скорость снижения и составляет 0,65 и 0,9 А/мм для вольфрама и молибдена соответственно. Различие значений тока плазменной дуги при входе в красную зону и выходе из нее мы объясняем тепловой инерцией монокристалла.

По мере наплавления монокристалла увеличиваются его высота, масса, а также площадь боковой поверхности. С изменением указанных параметров возрастают потери тепла излучением и тсплоаккумулирующая емкость монокристалла. В результате количество подводимого тепла оказывается недостаточным для сохранения стабильных условий формирования монокристалла, и локальная металлическая ванна начинает уменьшаться в размерах. Поэтому для поддержания заданной ширины наплавляемой грани приходится увеличивать мощность (силу тока) плазменной дуги и мощность индукционного подогрева.

Увеличение силы тока плазменной дуги без повышения колебательной мощности па индукторе приводит к росту градиента температур на границе жидкой и твердой фаз, что может отрицательно повлиять на качество структуры монокристалла. В то же время при увеличении только колебательной мощности на индукторе возрастают глубина металлической ванны и се объем, что может затруднить в дальнейшем удержание жидкого металла на грани. Зависимости мощностей плазменной дуги и дополнительного индукционного подогрева от высоты монокристалла приведены на рис. 5.

Установлено, что при выращивании монокристаллов вольфрама стабилизация мощности (силы тока) плазменной дуги наступает на высоте 80... 90 мм, а монокристаллов молибдена — 65... 75 мм. Причем, как показали результаты исследований, по мере наплавления монокристалла изменяется соотношение мощностей плазменной дуги и индукционного подогрева (табл. 2).

Доля мощности, вносимой дополнительным индукционным источником нагрева, в общем балансе подводимой тепловой мощности возрастает с 0,61 до 0,69 для вольфрама и с 0,5 до 0,71 для молибдена. Эти данные свидетельствуют о том, что роль плазменного источника тепла при плазменно-индукционном выращивании монокристаллов тугоплавких металлов сводится, главным образом, к созданию локальной металлической ванны па наплавляемой грани и расплавлению расходуемых прутков. Поэтому увеличение высоты и массы монокристалла приводит к тому, что необходимо

Таблица 2. Изменение мощностей плазменной дуги и индукционного подогрева монокристалла в зависимости от его высоты

Материал монокристалла	Высота (длина) монокристалла, мм	$P_{инд}$, кВт	кВт	$P_{инд}/P_д$	P_m/Pz
Вольфрам	20	22,0	14,0	1,57	0,61
	40	26,5	15,5	1,70	0,63
	60	31,5	16,0	1,95	0,66
	80	33,5	16,0	2,10	0,68
	100	35,0	16,0	2,20	0,69
	140	35,0	16,0	2,20	0,69
Молибден	20	8,5	8,5	1,0	0,50
	40	15,0	9,0	1,67	0,62
	60	20,0	9,5	2,1	0,68
	80	22,0	9,5	2,3	0,70
	100	24,0	9,5	2,52	0,71
	140	24,0	9,5	2,52	0,71

Примечание. $P_{инд}$ — мощность индукционного нагрева; - мощность плазменной дуги; $P_{инд}/P_д$ - соотношение мощностей индукционного нагрева и дуги; $P_{инд}/Pz$ — —отношение мощности индукционного нагрева и суммарной мощности.

вышать мощность его подогрева для сохранения обильного градиента температур на границе жидкой и твердой фаз.

Крупные монокристаллы плоской формы, выращенные с учетом полученных зависимостей технологических параметров процесса, имеют незначительный угол разориентации кристаллов (менее 3°). низкую плотность дислокаций $1,5\text{-}10^6$ $см^{-2}$ н хорошее качество поверхности (рис. 6).

Таким образом, различие условий послойного формирования плоского монокристалла в краевых зонах и его центральной части, определяемое изменением характера теплообмена между локальной металлической ванной и телом монокристалла, требует соответствующего регулирования подводимой

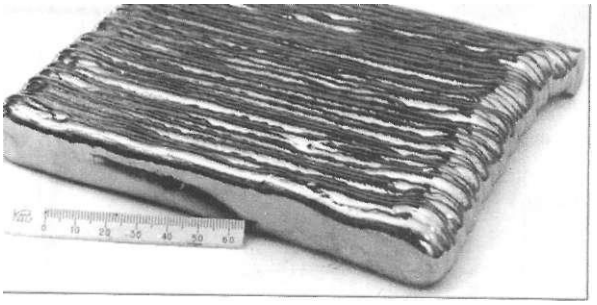


Рис. 6. Монокристалл вольфрама, выращенный на установке УП-122М

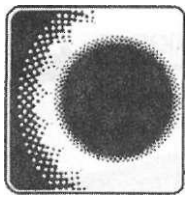
тепловой мощности, которое осуществляется в реальных условиях плавки изменением силы тока плазменной дуги в краевых зонах монокристалла.

Увеличение высоты монокристалла в начальный период его наплавления приводит к необходимости повышать, главным образом, мощность дополнительного индукционного нагрева, поскольку при этом увеличивается масса подогреваемого металла и площадь излучающей поверхности.

1. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. — М.: Наука, 1972. — 259 с.
2. *Вакуумная* металлургия тугоплавких металлов и сплавов / М. В. Мальцев, Л. И. Клячко, Е. Д. Доронькин, А. В. Абалихин. — М.: Металлургия, 1991. — 272 с.
3. *Получение* крупных профилированных монокристаллов тугоплавких металлов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, В. А. Кузминцев // Металлические монокристаллы. — М.: Наука, 1976. — С. 5-10.
4. *Развитие* плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. П. Бондаренко и др. // Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений. — М.: Наука, 1976. — С. 5-10.
5. *Бауэр В, Х., Филд В. Г.* Метод Вернейля / Теория и практика выращивания кристаллов. — М.: Металлургия, 1968. - С. 471-485.
6. *Плазменное* выращивание тугоплавких металлов / Г. С. Бурханов, В. М. Шишин, В. А. Кузминцев и др. — М.: Металлургия, 1981. — 200 с.

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

Поступила 12.12.2001



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669.187.2.001.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТА С ЖИДКИМ ВАНАДИЕМ

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

Представлены кинетические и термодинамические зависимости поглощения азота из газовой фазы жидким ванадием в широком диапазоне температур и парциальных давлений азота. Изучение реакций взаимодействия проводилось методом плавки во взвешенном состоянии. Показано, что концентрация газа в металле описывается уравнением второго порядка, а лимитирующей стадией процесса является химико-адсорбционное звено. Рассчитаны основные термодинамические величины.

Kinetic and thermodynamic dependencies of absorption of nitrogen from a gaseous phase by molten vanadium over wide ranges of nitrogen temperatures and partial pressures are given. Interaction reactions were studied by the levitation melting method. It is shown that the concentration of gas in metal is described by the second-order equation, while the limiting stage of the process is a chemical-adsorption link. Main thermodynamic values were calculated.

Ключевые слова: *кинетика; термодинамика; азот; жидкий ванадий; растворение*

Применение тугоплавких металлов в качестве самостоятельных конструкционных материалов связано с рядом важнейших свойств, присущих данным металлам. К ним, в первую очередь, относятся жаропрочность, низкотемпературная пластичность и высокая коррозионная стойкость. При использовании ванадия как конструкционного материала очень важным фактором является чистота металла, т. е. содержание примесей внедрения, к которым относится и азот. В связи с этим особую важность приобретает возможность контроля и управления как процессами насыщения жидкого ванадия азотом, так и процессами деазотации. А для этого, в свою очередь, необходимо знать основные кинетические и термодинамические величины, характеризующие процесс взаимодействия азота с жидким ванадием.

Кинетику растворения азота в жидком ванадии исследовали методом плавки металла во взвешенном состоянии по методике, описанной в работах [1—3]. Исследования проводили на образцах ванадия с постоянным значением площади поверхности £ или постоянным отношением массы образца металла к его удельному весу в жидком состоянии: $-pp- = -^Д$ [3]. С учетом значений удельного веса ванадия в жидком состоянии [4, 5] и принятой массы образца титана, равной 1 г [3], масса образца ванадия в проведенных, экспериментах составляла 1,36 ± 0,03 г.

Содержание азота в металле определяли методом Кьельдаля, а также на газоанализаторе TN-114 фирмы «LECO». Температуру металла контролировали цветовыми электронными пирометрами ЦЕПИР-010 и «Ardocolor».

Кинетические зависимости взаимодействия азота с жидким ванадием. Исследование кинетики взаимодействия азота с жидким ванадием проводили в диапазоне температур процесса T = = 2273... 2573 K при парциальных давлениях азота 0,09... 1 кПа. На рис. 1-3 приведены кинетические зависимости реакции поглощения азота жидким ванадием.

При взаимодействии жидкого ванадия с азотом равновесные концентрации газа в металле достигаются не всегда. Так, при T = 2273 K было визуально зарегистрировано образование нитридов ванадия на поверхности жидкого образца при парциальном давлении газа 1 кПа. Образование нитридов стехиометрического или близкого к нему состава приводило к охлаждению поверхности образца с последующей его кристаллизацией, что связано с меньшей магнитной проницаемостью нитридов, и, как следствие, к прекращению опыта. При снижении парциального давления азота (до значений 0,09, 0,25 и 0,56 кПа) нитриды не образовывались и были получены равновесные концентрации газа в металле. С увеличением температуры опытов образования нитридов не зарегистрировано во всем исследованном диапазоне парциальных давлений

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

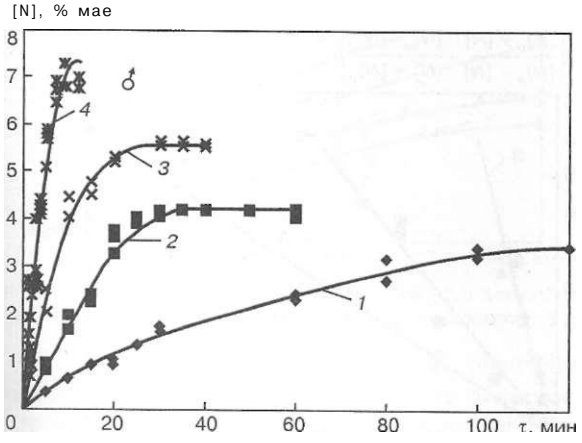


Рис. 1. Кинетические зависимости растворения азота в жидком ванадии при 2273 К: / - Р,ᵛ = 0,09 кПа; *2* - P^N = 0,25 кПа; *3* — P^N = 0,56 кПа; *4* — P^N = 1 кПа (здесь и далее О — образование нитридов ванадия)

азота. Изучение кинетических зависимостей при парциальном давлении азота 1кПа показало, что кривые имеют «концентрационные горбы», содержание азота в которых превосходит равновесные его концентрации в металле (рис. 2 и 3). Данное явление отмечалось в работах [6, 7].

Скорость реакции взаимодействия увеличивалась с повышением парциального давления азота в газовой смеси. Так, при парциальном давлении азота 0,09 кПа насыщение ванадия азотом при T = = 2273 К наступало через 80 мин., а при давлении ,25 кПа равновесие наступало через 45 мин. Повышение температуры также, хотя и в меньшей степени, приводило к увеличению скорости реакции (рис. 4).

С целью определить лимитирующую стадию процесса с учетом экспериментальных значений абсорбции азота жидким ванадием были построены графические зависимости для случая протекания реакции по уравнению первого (1) [8J и второго (2) порядков [9, 10]:

$$\ln \frac{C}{C \backslash \text{щ} \, C_{[N]}} \quad \frac{s}{VK_к} \qquad (1)$$

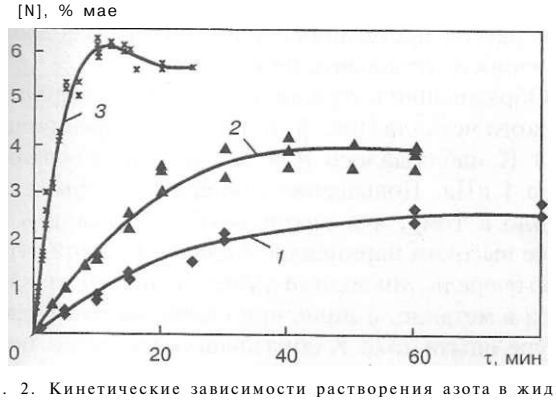


Рис. 2. Кинетические зависимости растворения азота в жидком ванадии при 2373 К: / - P^N = 0,09 кПа; *2* - P^N = 0,25 кПа; *3* - *Ps* 1 кПа

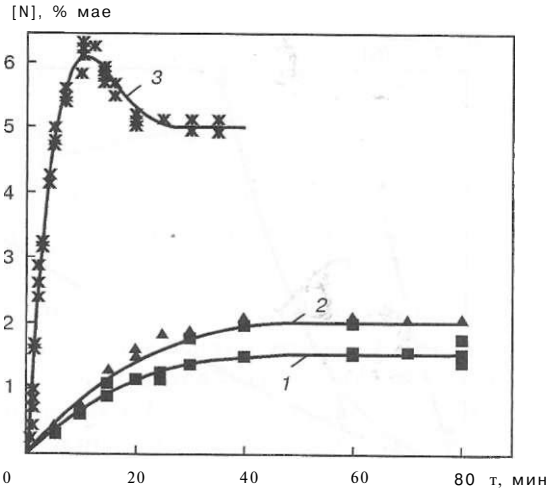


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения азота в жидком ванадии: / - P^N = 0,09 кПа, Г = 2573 К; *2* - P^N = 0,09 кПа, T = 2473 К; *3* - 'P^N = 1 кПа, T = 2473 К

$$\ln \frac{[Nt+[N] \quad [ATJ^P-[N]^C}{[N]p-[N]' \, [W]^P+[N]^0} \, , A_y \, {}^{\circ}[N] \, \hat{} \, x, \qquad (2)$$

где &j — скорость прямого процесса; K^N — константа Сивертса.

На рис. 5, *а* представлено графическое решение уравнения (1) при температуре плавки 2373 К. Полученные результаты интерпретируются кривыми. При данной температуре во всем изучаемом диапазоне парциальных давлений мы достигали равновесных концентраций азота (рис. 2). Характер полученных графических зависимостей сохраняется для всех исследованных кинетических кривых независимо от температуры, парциального давления азота и образования нитридов в процессе опытов. Это говорит о том, что при повышении температуры плавки и отсутствии процесса образования третьей фазы — нитрида характер взаимодействия азота с ванадием не изменяется.

На рис. 5, б приведено графическое решение уравнения (2) для данной системы при температуре плавки 2373 К. Опытные результаты ложатся па прямые линий. Характер взаимодействия не изменяется во всем исследованном интервале парциальных давлений азота. Следовательно, в изученном интервале температур и парциальных давлений

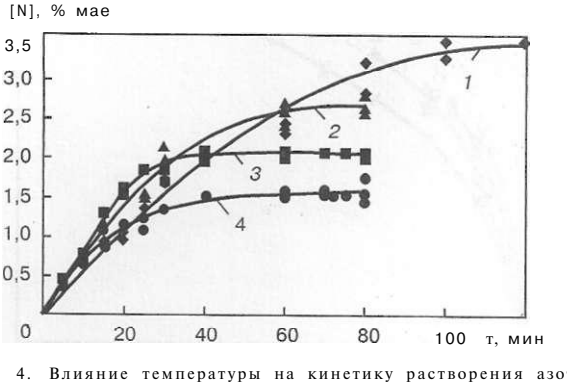


Рис. 4. Влияние температуры на кинетику растворения азота в жидком ванадии при парциальном давлении азота 0,09 кПа- / - T = 2273 К; *2* - T = 2373 К; *3* - T = 2473 К; *4* - T = = 2573 К

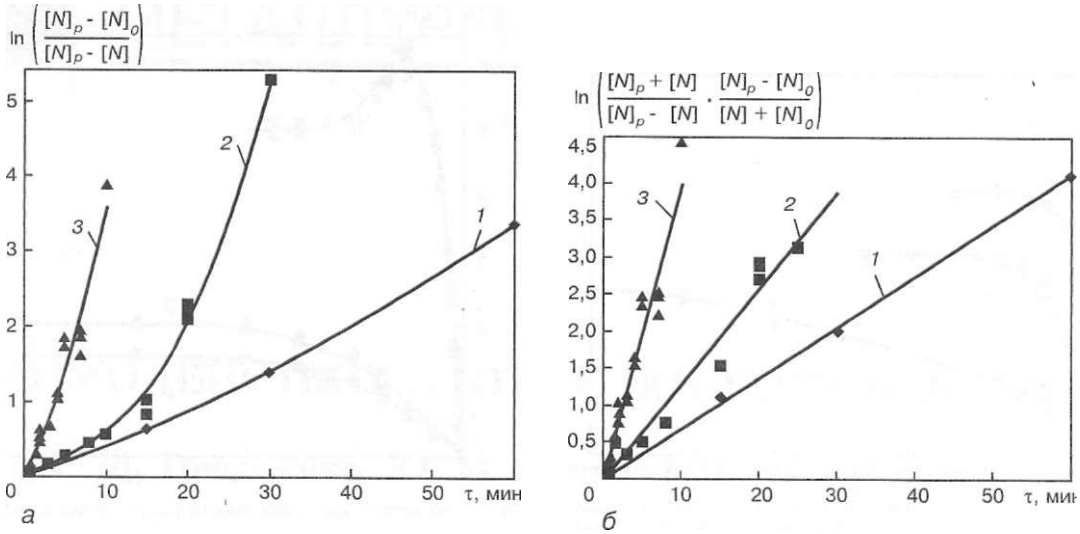


Рис. 5. Зависимости растворения азота в жидком ванадии от времени при 2373 К по уравнениям первого (б) и второго *(б)* порядка: 0,09 кПа; *2* 0,25 кПа; *3* - P^N = 1 кПа

кинетика процесса абсорбции азота описывается уравнением второго порядка. В этом случае лимитирующей стадией процесса насыщения в системе ванадий-азот является химико-адсорбционное звено на поверхности жидкого металла со стороны газовой фазы.

На основании полученных зависимостей была определена константа скорости химико-абсорбционного процесса ***Щ*** на поверхности жидкого ванадия для различных температур и парциальных давлений азота. Данная величина выражается отношением *Kp.* = уравнении (2) [3] и зависит от температуры расплава, повышение которой приводит к уменьшению сил химической связи и, как следствие, к увеличению *K$.* Так, при парциальном давлении азота 0,09... 1 кПа значения JCp при температурах 2273 и 2373 К составляют 2,9-Ю$^{-5}$ и 3,5-10" см/с соответственно.

Исследование термодинамических зависимостей растворимости азота в жидком ванадии. Растворимость азота в жидком ванадии изучали в диапазоне температур 2273... 2573 К и при парциальных давлениях азота 0,01... 100 кПа.

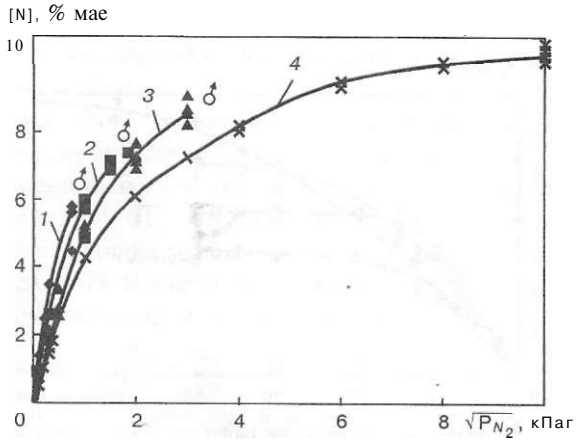


Рис. 6. Изотермы растворимости азота в жидком ванадии: *1* - *T* = 2273 К; *2* - *T* = 2373 К; *3* - *T* = 2473 *К; 4* — *T* = 2573 К

Полученные изотермы растворимости азота в жидком ванадии представлены на рис. 6. Прямолинейность зависимости |%N1 = Дл/Рд^) сохраняется лишь при малых концентрациях азота в металле. С повышением содержания растворенного газа в металле наблюдается ощутимое положительное отклонение от закона Сивертса.

На рис. 7 приведена область существования констант Сивертса для системы жидкий ванадий-азот в исследованном диапазоне температур. Пунктирной линией показана экстраполяция констант Сивертса в зону более высоких парциальных давлений азота. Наличие прямолинейных участков зависимости [%NJ = Дл/Р^) наблюдается в интервале парциальных давлений азота от 0,1 кПа при температуре опыта 2273 К до 0,35 кПа при температуре опыта 2573 К. Это дает основание полагать, что в указанных интервалах парциальных давлений выполняется закон квадратного корпя. С ростом температуры, как и следовало ожидать, зона действия закона Сивертса расширяется. Однако обращает на себя внимание тот факт, что отклонение зависимости [%N| = Дл/Р^) от закона Сивертса происходит при приблизительно одинаковой концентрации азота в металле [N| > 1,79 % мае [11], т. е. при соотношении атомов азота и атомов ванадия 1:15. Вероятно, данное соотношение должно зависеть от температуры протекания процесса, однако подобную зависимость установить не удалось.

Образование нитридов ванадия на поверхности жидкого металла (рис. 6) при температуре процесса 2273 К наблюдалось при парциальном давлении азота 1 кПа. Повышение температуры опыта приводило к тому, что нитриды образовывались при более высоком парциальном давлении азота, что, в свою очередь, приводило к увеличению содержания азота в металле, и лишь при самой высокой температуре опыта 2573 К образования нитридов не наблюдалось во всем исследованном диапазоне парциальных давлений азота.

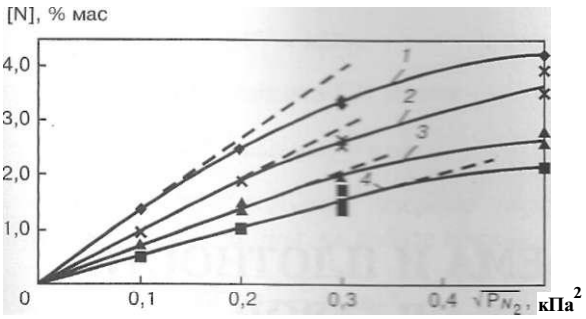


Рис. 7. Область существования констант С т у к а *зля* системы жидкий ванадий-азот. Обозначе>^1Л Тг же. ^го **и** на рис. 6

На рис. 8 представлена **температурная** зависимость логарифма константы **растворимости** азота, приведенная к парциальному **давлению** азота 1 кПа.

Эта зависимость \gK\: = f j — **хорошо** описывается уравнением

$$\lg K_N^V = \frac{8285.2}{T} - 1.51. \qquad (3)$$

Следует помнить, что зона **существования** констант Сивертса для данной **системы** весьма ограниченна (рис. 7) и уравнение (3) применимо лишь для небольших парциальных **давлений** азота.

На основании полученных **результатов** была рассчитана теплота смешения **азота** в жидком ванадии, которая составляет **ЛЯ^.** = - 158703 ± + 12600 Дж/моль. Отрицательное значение теплоты смешения в системе **жидкий** ванадий-азот говорит об экзотермическом характере реакции: повышение температуры процесса приводит к снижению растворимости азота в жидком ванадии. Отклонение от прямолинейной зависимости (рис. 6, 7) можно объяснить тем, что прн больших концентрациях азота в растворе, кроме связей ванадий-азот, которые характерны для идеального разбавленного раствора, появляются связи азот-азот и раствор отклоняется от идеального. Параметр взаимодействия азот-азот, учитывающий это отношение для наших температур, рассчитан по результатам экспериментов и имеет вид:

$$\frac{30}{T} \quad 0{,}036. \qquad (4)$$

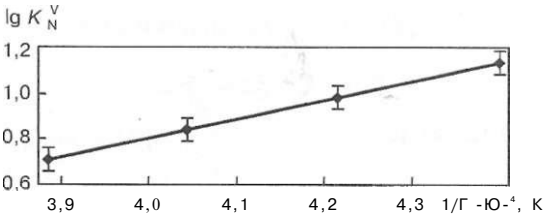


Рис. 8. Температурная зависимость логарифма константы растворимости азота в жидком ванадии

Полученное из уравнения (4) значение для чистого ванадия при температуре 2200 K составляет 0,022, что находится в неплохом соответствии с данными работы [12], в которой параметр взаимодействия при этой же температуре равен 0,031.

1. *Орловский В. Ю., Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Абсорбция азота жидкими сплавами системы Fe-Nb // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. - № 1. - С. 61-65.
2. *Абсорбция* азота жидким ниобием / И. И. Статкевич, М. М. Нероденко, Г. М. Григоренко и др. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1991. - № 4. - С. 175-178.
3. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю.* Кинетика взаимодействия азота с жидкими цирконием и ванадием // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. - № 2. - С. 32-37.
4. *Density* of liquid elements / Handbook of Chemistry and Physics. 76th edith. 1995-1996. Ed. in Chief D. R. Lide. // CRC Press, 1995, Boca Raton, N 4, London, Tokyo. - P. 4-123-4-136.
5. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. - 252 с.
6. *Лакомский В. И.* Плазменно-дуговой переплав. — Киев: Техшка, 1974. - 336 с.
7. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук, думка, 1989. - 198 с.
8. *Шлыков А. А., Хорошайлов В. Г., Гюлиханданов Е. А.* Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. — М.: Металлургия, 1991. — 160 с.
9. *Попель С. П., Сотников А. И., Бороненков В. Н.* Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. - 463 с.
10. *Кинетические* особенности растворения азота в высокореакционных металлах / В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. - 1994. - № 1-2. - С. 75-81.
11. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю.* Абсорбция азота железованадиевыми расплавами и жидким ванадием // Там же. — 1992. — № 2. — С. 92-96.
12. *Аверин В. В., Ревякин А. В., Федорченко В. И.* Азот в металлах. — М.: Металлургия, 1976. — 224 с.

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

Поступила 08.11.01

УДК 541.123:669.15

РАСЧЕТ МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА И ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Л. П. Мойсов, Б. П. Бурылев, Л. Ш. Цемехман

Выполнен анализ влияния углерода, кремния, железа, меди, серы на плотность и молярный объем жидкого никеля, получены расчетные уравнения для бинарных расплавов. Обобщение результатов позволило получить расчетные уравнения для многокомпонентных расплавов. Обсуждена температурная зависимость плотности и молярного объема жидкого никеля.

Effect of carbon, silicon, iron, copper and sulphur on density and molar volume of molten nickel was analysed, and calculation equations for binary melts were derived. Generalization of results made it possible to derive calculation equations for multi-component melts. Temperature dependence of density and molar volume of molten nickel is considered.

Ключевые слова: *молярный объем; плотность; жидкий никель; бинарные сплавы; многокомпонентные системы; температурная зависимость*

При сварке никеля и его сплавов возникают проблемы качества свариваемых изделий [1]. Для улучшения и управления стойкостью материалов к вредным воздействиям среды необходимо изучение различных физико-механических свойств. Экспериментально исследованы многие свойства расплавленного никеля, но очень ограничено число работ, посвященных сложным легированным сплавам. Поэтому методы моделирования могут восполнить существующий пробел.

Целью данной работы является обоснованное получение с использованием простейшей модели расчетных уравнений для плотности и молярного объема и применение их к расплавам жидкого никеля с добавкой различных легирующих элементов.

Количественная связь между тепловыми и термомеханическими свойствами металлических расплавов имеет большое значение для теории и практики получения сплавов. Знание изменения объема при смешении компонентов позволяет сделать заключение о межчастичном взаимодействии в расплаве, а также оценивать другие физико-химические величины.

Плотность, удельный и молярный объемы связаны соотношением

$$V = M_M = \mathrm{M}/\mathrm{p}, \qquad (1)$$

а значение объема бинарного расплава определяется из уравнения

(2)

we V, y^0 $^{v}\mathrm{Me}_n$ молярные объемы расплава и чистых компонентов 1 и 2; M — средняя молекулярная масса расплава; p — плотность; v — удельный объем; $x^{Me}{}^{\wedge}$ и $x^{Me}{}^{\wedge}$ — молярные доли компонентов Mc[4] и Me[2].

Для растворов, не сильно отличающихся от совершенных, распределение атомов может быть принято приблизительно беспорядочным [2]. В одном моле раствора имеется No узлов решетки (Nq — число Авогадро). Обозначая $X\backslash$ и x^2 как молярные доли компонентов 1 и 2, получим $X\backslash N\S$ узлов, занятых атомами компонента 1 и x_2N_0 — узлов, занятых атомами компонента 2 в решетке. Вероятность нахождения атома вида 1 в произвольно выбранном узле равна атомной доле $x\backslash$, а вероятность нахождения атома вида 2 в определенном соседнем узле будет равна атомной доле x^2. Вероятность такой комбинации, при которой один атом вещества 1 находится в соседстве с одним атомом вещества 2 (оба атома — в определенных узлах), равна поэтому $x\backslash x^2$. Вероятность обратного размещения атомов (то есть такого, когда атом компонента 2 находится в узле 1, а атом компонента 1 в узле 2) также равна $x\backslash x^2$. Поэтому вероятность того, что два соседние места будут заполнены атомами разного вида равна $2x^x x^2$. Тогда из $1/2z/V^0$ связей в одном моле полное число связей между разнородными атомами составит

$$P^{i2} = 2x^l x^2\backslash\ {}^{\wedge}zN^0\backslash = x^t x^2 zN^0, \qquad (3)$$

где z — координационное число раствора.

Если отдельная ячейка содержит n атомов, а 5 означает изменение объема на одну пару разноименных атомов, то изменение объема при смешении

© Л. П. МОЙСОВ, Б. П. БУРЫЛЕВ, Л. Ш. ЦЕМЕХМАН, 2001



$$AV^{CN} = я8Р12, \quad (4)$$

откуда с учетом выражения (3) имеем

$$\text{АТ/™} = n\text{ЪЫ}^{0}x^{x}x^{2} \quad (5)$$

Уравнение $ДУ^{CM} = K^{v}x^{l}x^{2}$ впервые получено **Е**. В. Бироном [3]. В этой же работе показано, что

$$AV^{a} \quad 1 + aT \cdot AH''^{1}, \quad (6)$$

В- а. — термический коэффициент расширения; 3 — изотермическая сжимаемость.

Принимая для теплоты смешения [2] выражение

$$AH''' = x^{l}x^{2}Q^{i} \quad (7)$$

к сравнивая уравнения (5)-(7), находим значение константы

$$\begin{matrix} P \\ 1 + aT \end{matrix} \; Qr \quad (8)$$

следует, что она пропорциональна энергии . • • "мена. Подтверждением этого является весьма близкая зависимость Q^{V1} *а а от:* порядкового номера группы в сплавах с металлами семейства а **[4].** Значения *а* рассчитаны по уравнениям для систем Me-C, Me-Si и Mc-Sn с использованием опытных данных разных авторов.

I учесть неравноценность связей разноименгомов, то выражение для изменения объема при шин получим следующим образом. Так как молярный объем компонента представляет собой монотонную функцию состава, то можно разложить V* • ряд по степеням добавляемого элемента. Тогда:

$$V, \quad dx^{2} \quad 2 \; dxl \; x^{2} + .. \quad (9)$$

$$V \quad \begin{matrix} dV^{2} \\ dx, \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{"}^{\text{г}, +} \\ \end{matrix} \; \begin{matrix} \mathbf{1} \; d^{2}V^{2} \\ \mathbf{2} \; d:\sqrt{} \end{matrix} \; x\backslash + .. \quad (10)$$

Считая, что влияние компонентов неодинаковое, ограничимся в разложении уравнения (9) второй степенью **дг2.** а в разложении выражения (10) первой степенью ***x\.*** Тогда для молярного объема бинарного раствора получим

$$V = X\backslash V\backslash + x^{2}V2 = \text{XjV?} + л_{2}1^{*}2 + tiX\backslash X^{2} + Ьx^{x}x\backslash, \quad (11)$$

$$\begin{matrix} (\\ v \end{matrix} \; \begin{matrix} \underline{dVl} \quad dV^{2} \\ dx^{2} \quad dx^{i} \end{matrix}$$

Сравнивая выражения (2) и (11), находим изменение объема при смешении

$$AV^{CN} = ax^{i}x^{2} + bx^{i}x^{2}2. \quad (12)$$

Для теплоты смешения в работе [5] получено

$$AH\text{™} = Qx^{x}x^{2} + Q^{2}x\backslash x\backslash. \quad (13)$$

На основании данных работы [3]

$$АЯ^{см} = Д£^{см}\ (1 + aT), \quad (14)$$

а из работы [6]

$$ДУ^{см} = роД£^{см} \quad (15)$$

Из сопоставления выражений (12)—(15) следует, что

$$a\ (1 + a^{0}T) \quad \text{и} \quad Q^{2} = \begin{matrix} \\ 6(1 + a_{0}Г) \end{matrix} \quad (16)$$

где a^{0} — средний термический коэффициент расширения; $(3^{0}$ — средний изотермический коэффициент сжимаемости компонентов до их смешения; $А£''^{ГМ}$ — изменение энергии Гельмгольца при образовании раствора. Уравнения (12)-(16) позволяют по опытным данным об изменении объема при смешении находить значения Q, и Q^{2} или наоборот.

Если компоненты смеси сильно отличаются по своим свойствам друг от друга, то значения схо и Ро вычисляются с помощью выражений [3]

$$\text{схо} = ф,a, + ф_{2}a_{2} \quad \text{и} \quad p_{o} = ф,p, + ф_{2}(3. \quad (17)$$

где $ф_{(}$ и $ф_{2}$ — объемные доли.

Знак $АУ^{CM}$ должен совпадать со знаком $ДЯ^{CM}$, но не всегда с $AG^{1"6}$, особенно для систем с малыми отклонениями, когда избыточная энтропия смешения имеет тот же знак, что и теплота смешения.

Из выражения

$$\text{AG"}^{36} = AH^{\circ} \quad TAS'^{1}, \quad (18)$$

следует, что изменения знака возможны, когда $\backslash TAS'^{13b}\ | > \backslash AH^{a}$

Анализ уравнений (2), (5) и (12) показывает, что изотерма молярного объема определяется соотношениями объемов чистых компонентов 1 и 2, а также величиной и знаком констант в уравнениях (5) и (12). Ниже обсуждаются важнейшие системы на основе никеля.

Система Ni-C. Удельный объем жидкого никеля при разных температурах *(Т* в К) определяется [7] из уравнения

$$v = 0{,}0972 + 18{,}4 \quad 10^{\sim 6}\ T. \quad (19)$$

Плотность (3-графита при комнатной температуре 2,22 г/см^{3} [8, 9]. С учетом среднего коэффициента термического расширения [10] его молярный объем при 1873 К равен 5,6 см^{3}/моль. Этот результат хорошо согласуется с исследованиями авторов работы [11] температурной зависимости молярного объема графита

$$У = 5{,}276 + 1{,}77 \cdot 10"^{4}Г. \quad (20)$$

Плотность сплавов никеля с углеродом в широком интервале температур и составов изучалась в работах [12, 13], здесь же приводятся ссылки

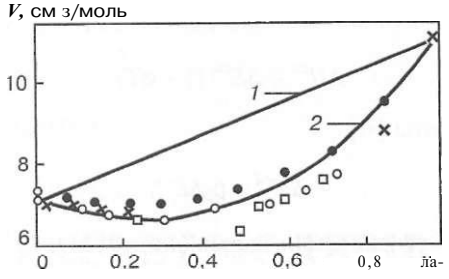


Рис. 1. Зависимость молярного объема расплава Ni-Si при 1773 K от молярной доли кремния: / — расчет по уравнению (2) при ДУ™ = 0; *2* — опытные данные работ [14, 17] с учетом ЛУ™ = - *8x№xSi*

на ранние исследования. С учетом этих данных при 1873 K для системы никель-углерод получаем

$$V = 7{,}73x_{№} + 5{,}6x^{c} - 3{,}0x^{c}(1 - x^{c}). \qquad (21)$$

Подобные выражения можно получить и для других температур.

Система NiHSi. Плотность жидкого кремния можно определить с учетом плотности при 293 K (2,3283 г/см^3), коэффициента линейного расширения (a-10^6 = 3,1395 + 1,914-10~^{3}*t* - 0,0945-10~¥, где *t* в °C) и увеличения плотности при плавлении (9 %) [141. Такие расчеты подтверждаются результатами работы [15], согласно которой плотность твердого кремния при 1688 K равна 2,2861 г/см^3, а жидкого кремния при 1698 K равна 2,49 г/см^3. Температурная зависимость удельного объема жидкого кремния согласно работе [16] описывается уравнением

$$v = 0{,}3959[1 + 144{,}7 \quad 1(Г^{6}(Г \quad 1683)]. \qquad (22)$$

С учетом этих данных, а также работы [17] при 1773 K получим

$$У = 7{,}55x_{№} + i1{,}2\&t^{a} - 8x^{Ni}x^{Si}. \qquad (23)$$

Результаты разных авторов для системы никель-кремний различаются (рис. 1), поэтому трудно сделать вывод о преимущественном использовании более точного, но более сложного уравнения, учитывающего ближний порядок в растворах по сравнению с выражением (5).

Система Ni—Fe. В сплавах никеля с железом наблюдаются асимметричные отрицательные отклонения от закона Рауля [5], поэтому величина *a* в уравнении (8) будет меняться с составом расплава

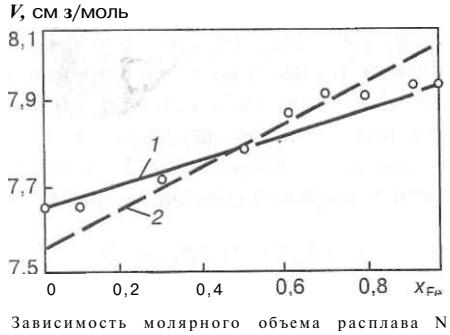


Рис. 2. Зависимость молярного объема расплава Ni-Fe при 1813 K от молярной доли железа: / — опытные данные работ [18, 19]; *2* — расчет по уравнению (24)

никель-железо. Это подтверждается данными работ [18, 19], приведенными на рис. 2 для 1813 K. Наши расчеты с учетом среднего молярного объема жидкого никеля 7,55 см^3 моль и железа 8,0 см^3/моль [13] позволяют записать для молярного объема системы никель-железо

$$У = 7{,}55д;№ + 8{,}0x^{Ff} \qquad (24)$$

Как следует из рис. 2, опытные данные могут быть представлены двумя линиями, все зависит от выбора величин для чистых жидких никеля и железа, которые по данным разных авторов различаются и получение наиболее достоверных значений представляет непростую задачу метрологического представления экспериментальных данных (исключение недостоверных величин, усреднение основного массива, что часто является субъективным подходом и определяется интуицией или накопленным опытом исследователя). Поэтому постараемся показать на примере плотности и молярного объема жидкого никеля возможный разброс справочной величины на основании измерений разных авторов.

Система Ni-Cu. В сплавах этой системы наблюдаются положительные отклонения от законов совершенных растворов [5], плотность жидких сплавов исследована в работе [20]. Для 1823 K молярный объем жидкого сплава никеля с медью описывается уравнением

$$У = 7{,}485x_{№} + 8{,}417x^{Cи} + (0{,}66 - 1{,}06.г^{Cu})\, x^{Si}x^{Ca}- \qquad (25)$$

Сравнение результатов расчета с данными работы [20] показывает удовлетворительное согласие.

Система Ni—S. Плотность жидких сплавов Ni—S в работе [21] представлена уравнением

$$p = 2{,}130\left(\frac{T^{3}}{1 - x^{s}}\right) - 1{,}345\left(\frac{\ }{1 - x^{s}}\right) - 5{,}199\ 1 - X^{ч} \qquad (26)$$

$$+ 9{,}338 + t^{\circ}\ 0{,}094\frac{\ }{1 - x^{s}} - 0{,}104 \cdot 10^{-2}$$

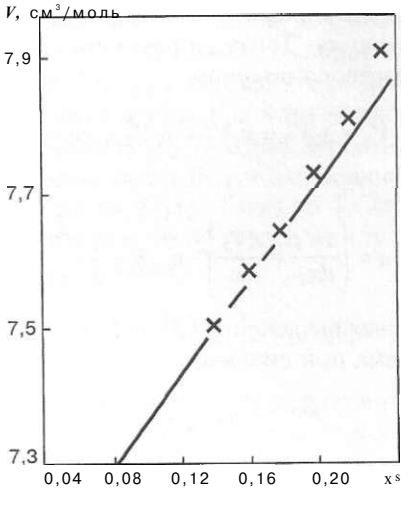


Рис 3. Зависимость молярного объема расплава Ni~S при 1573 K от молярной доли серы: X — данные работы [24]

Температурные зависимости удельного объема, плотности и рассчитанные значения плотности, удельного объема и молярного объема при 1773 и 1873 К

Литературный источник	v, см³/г		ρ, г/см³		Т = 1773 К			Т = 1873 К		
	А	Я-10³	С	-D40³	ρ, г/см³	v, см³/г	V, см³/моль	ρ, г/см	v, см³/г	V, см³/моль
[7]	0,0972	0,0184	–	–	7,701	0,1298	7,622	7,594	0,1317	7,730
[23]	–	–	8,816	0,6	7,752	0,1290	7,572	7,692	0,1300	7,632
[24]	–	–	9,908	1,159	7,853	0,1273	7,475	7,737	0,1292	7,586
[25]	–	–	9,601	0,991	7,844	0,1275	7,483	7,745	0,1292	7,579
[26]	–	–	9,81	1,08	7,895	0,1266	7,459	7,787	0,1284	7,562
[27]	0,094	0,0201	–	–	7,715	0,1296	7,608	7,598	0,1316	7,726

Из этого выражения для разных концентраций серы в жидком никеле при 1573 К находим:

	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26
ρ	7,32	7,18	7,05	6,90	6,75	6,60	6,46
V	7,32	7,18	7,05	6,90	6,75	6,60	6,46

Из зависимости V от x^s (рис. 3) получим

$$V = 7{,}03 + 3{,}45л:^5. \qquad (27)$$

Коэффициент перед мольной долей серы совпадает с таким же для жидкого железа [13] с фосфором и серой, поэтому и для системы никель-фосфор можно представить такое же влияние на плотность.

На основании полученных зависимостей можно предложить выражение для многокомпонентного расплава Ni-Fe-C-Si-Cu-S-P при 1773 К

$$V = 7{,}55x_{№} + 8{,}0x^{e-e} + 5{,}6x^c - 3{,}0x^c(1 - x^c) + 11{,}28x^{Sl} + 8{,}0x^{Ni}x^{Sl} + 8{,}25x^{Cu} + (0{,}66 + 1{,}06x^{Cu})x^{Ni}x^{Cu} + 3{,}45x^s + 3{,}45x^P. \qquad (28)$$

В работе [22] для системы Ni-Fe-Cu при 1823 К представлено уравнение

$$V = 7{,}485x_{№} + 7{,}962x^{F(}, + 8{,}41x^{Cu} + (0{,}66 + 1{,}06x^{Cu})x^{Ni}x^{Cu} + 0{,}81x^{Fe}x^{Cu} - 0{,}35x^{N1}x^{Fe}, \qquad (29)$$

коэффициенты которого близки приведенным в выражении (28), некоторое различие обусловлено разными температурами.

Для расчета плотности многокомпонентного расплава на основе никеля в уравнении (1) следует применять среднюю молекулярную массу

$$M^{cp} = A^1x^{A^1} + A^2x^2 + A^3x^3 + \qquad (30)$$

где A, — атомная масса компонента г; $x^{:i}$ — молярная доля компонента i. Пересчет массовых процентов (% Me:) в молярные доли (x;) из k компонентов и обратно осуществляется по выражениям:

$$\%Me_i: \quad \frac{XMej/Aj}{\sum_{к} x_i Ai} \cdot 100 \qquad (31)$$

$$x \quad \%Me(/л: \quad \frac{\%Me_i: \cdot \sum_{к} x_i Ai}{100 \cdot X}$$

Удельный объем жидкого никеля по уравнению (19) взят из работы [7] для диапазона температуры 1727... 2000 К, в последующих работах [21, 23-26] приводятся температурные зависимости плотности, которые авторы описывают линейными уравнениями

$$v = A + BT \quad и \quad \rho = C - £>7/. \qquad (32)$$

В работе [271 обобщены опытные данные и выведено общее уравнение температурной зависимости плотности, в том числе и для жидкого никеля. Работы [25, 26] являются обзорными, содержащими описание различных методов исследования плотности при разных температурах — 2073... 2473 К. Большинство данных приведены в таблице.

Усредненные значения молярного объема по данным таблицы из исследований [7, 21, 23-25, 27] при 1773 К соответствуют $V = 7{,}55$ см³/моль, что было использовано в формулах (23) и (28). Для других температур значения молярного объема можно находить из приведенных формул и по таблице. Основная погрешность при изменении температуры будет в величине молярного объема основы — никеля, для небольших концентраций легирующих элементов поправки в уравнение (28) для других компонентов можно не вводить.

Выводы

1. На основании полученного уравнения и сведений о молярных объемах чистых компонентов установлены изотермы молярного объема и плотности идеальных систем.

2. Для сильно взаимодействующих систем получены расчетные уравнения, константа которых определяется из опытных данных. Показана корреляция избыточного объема и термодинамических или термохимических свойств расплавов.

3. Показано влияние углерода, кремния, железа, меди, серы, фосфора и приведены уравнения, которые позволяют рассчитывать плотность и молярные объемы двойных, тройных и многокомпонентных расплавов на основе никеля.

4. Обсуждены опытные данные разных авторов о температурной зависимости плотности и молярного объема жидкого никеля.

1. *Кузьмин Г. С.* Качество и надежность сварных соединений. Сб. науч. тр. № 53. — Пермь: Пермский политехи, ин-т, 1969. — С. 3-11.
2. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. — М.: Метал - лургиздат, 1957. — 45 с.
3. *Шахпароное М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Гостехиздат, 1956. — 299 с.
4. *Бурылев Б. П.* Некоторые термодинамические свойства сплавов на основе германия и железа // Buletinui Institutului Politehnic din Iasi. Ser. Noua. — 1966. — XII, (XVI), № 3-4. - С. 139-146.
5. *Бурылев Б. П.* Метод расчета термодинамических свойств бинарных растворов на основе никеля // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1964. — № 4. — С. 65-72.
6. *Hildebrand J. Я., Scott R. L.* The solubility of nonelectrolytes. - N. Y., 1950. - 321 p.
7. *Lucas L. D.* Densite Fe, № et Co liquide // Compt. Rend. Acad. Sci. - 1960. - **250,** N 10. - P. 1850-1852.
8. *Славинский М.* 77. Физико-химические свойства элементов. — М.: Металлургиздат, 1952. — С. 276-286.
9. *Piwowarsky E.* Hochwertiges Gusseisen (Granguss). Berlin: Springer-Verlag. - 1958. - S. 20-28.
10. *Литц Л. М.* Огнеупоры из графита, карбидов, нитридов и сульфидов. Исследования при высоких температурах. - М.: Изд-во иностр. лит, 1962. - С. 148-183.
11. *Ершова Г. П., Понятовский Е. Г.* О влиянии давления на фазовое равновесие графит - цементит в системе железо - углерод // Докл. АН СССР. - 1959. - **151,** № 16. - С. 2336-2338.
12. *Lucas L. D.* Densite d'alliages fer — carbone a l'etat liquide // Compt. Rend. Acad. Sci. - 1959. - **248,** № 16. - P. 2336-2338.
13. *Мойсов Л. П., Цемехман Л. НІ., Бурылев Б. П.* Расчет молярных объемов и плотности жидких железа и его сплавов и изменение плотности литейных чугунов. — Краснодар: ОАО «НИИМонтаж», 2001. - 18 с. Деп. в ВИНИТИ. 20.09.01, № 2034. - 2001.
14. *Гельд П. В., Гертман Ю. М.* О межчастичном взаимодействии в жидких сплавах кремния с железом и никелем // Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо. — 1960. - № 6. - С. 134-137.
15. *Logan R. A., Bond W. L.* Density change in silicon upon melting // J. Appl. Physics. - 1959. - **30,** N 3. - P. 322-325.
16. *Lucas L. D.* Volume specifique de metaux et alliages liquides a hautes temperatires. II. Elements du groupe VIII et alliages a base de fer // Mem. 1964. - **61,** N 1. - P. 1-24.
17. *Гельд П. В., Гертман Ю. М.* **П** кремния с кобальтом и нике металловедение. — 1960. - 1961. - **12,** № 1. - С. 47-**50.**
18. *Попель С. И., Царевский Б. В.*. мы плотности и поверхностног: леза с марганцем // Там **же.** С. 468-470.
19. *Попель С. П., Шергин Л. М.*. турная зависимость плотносте жения расплавов Fe-Ni 1969. - **43,** № 9. - С. 2365-.
20. *Watanabe S., Saito T.* Dens::.:: al- loys in the liquid state 1971. - **35,** N 6. - P. 554-**560**
21. *Вайсбурд С. Е.* Физико ности строения сульфидных лургия, 1996. — 304 с.
22. *Физико-химические* взаим № / Л. Ш. Цемехман, В. Г и др. // Изв. вузов. Че] н № 3. - С. 1-4.
23. *Еременко В. Н., Ниженко В. И.* ***ш*** i HJ :::тза жидких сплавов на основе нинел. 1 -$A1_2O_3$ // Укр. хим. журнал. — 1964. — **ЭК**
24. *Kirshenbaum D. A., Cahil J.* .-. **pckel** and cobalt an estimate of their Amer. Soc. Metals. - 1963
25. *Crawley A. F.* Densities of li tern. Metallurgy. Rev. — 1974
26. *Saito T., Sakuta Y.* Dens:: kel in the molten state Univ. - 1970. — A **22,** N I
27. *Strauss S. W.* The surface tensii melting points / / J. Amer. } N 4. - P. 362-363.

ОАО

ОАО «Институт Гн = :zap рбург L2001

УДК 669.187.2.001.6

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

А. В. Демчишин, Ю. А. Курапов, А. А. Гончаров, В. А. Миченко, Е. Г. Костин, Е. Г. Терновой

Спроектирована и изготовлена исследовательская многофункциональная вакуумная установка для изучения физических принципов работы устройств ионного травления и распыления внутри вакуумной рабочей камеры и разработки необходимых технологических процессов. Установка позволяет осуществлять поочередно или одновременно оба процесса — вакуумно-плазменное травление и осаждение покрытия на рабочие поверхности длинномерных изделий.

An experimental multi-function vacuum unit has been designed and made to study the physical principles of operation of devices for ion etching and spraying inside a vacuum working chamber and develop the required technological processes. The unit can implement both the processes alternatively or simultaneously, namely vacuum-plasma etching and coating deposition on the working surfaces of long items.

Ключевые слова: *вакуумная установка; ионно-плазменные устройства; ионная бомбардировка; вакуумное травление; распыление; цилиндрический магнетрон; напыление длинномерных изделий*

Для проведения ряда фундаментальных и прикладных исследований необходимо наличие специализированного либо многофункционального, удобного в эксплуатации и обслуживании оборудования. Приобретение специализированного оборудования, учитывая создавшуюся в последние годы сложную экономическую ситуацию в Украине и, в частности в науке, представляет определенные трудности. Поэтому чаще всего исследователи идут по пути многофункционального использования уже существующих лабораторных стендов либо серийно производимых установок подобного класса.

Проблема выбора соответствующего оборудования возникла и перед коллективом исследователей, занимающихся разработкой и испытанием макетов ионно-плазменных устройств для вакуумного травления и ионно-плазменных распылительных устройств для нанесения покрытий па металлические и неметаллические подложки. Среди серийно производимых установок подобного класса могли бы подойти установки ионно-плазменного напыления типа «Булат», «Пуск», ВУ-1БС, ВУП-6 и др. Однако эти установки предназначены для решения узкого круга задач с использованием вакуумно-дугового испарения. Поэтому их применение ограничилось бы, практически, использованием лишь вакуумной камеры, в которой пришлось бы разместить разрабатываемые ионно-плазменные устройства для вакуумного травления и распыления, а также заменить источники дугового разряда на магнетронные и другие, что экономически нецелесообразно.

С целью изучения физических принципов работы ионно-плазменных устройств для вакуумного травления и распылительных устройств для нанесения покрытий и дальнейшего моделирования технологических процессов была спроектирована и изготовлена новая исследовательская многофункциональная вакуумная установка (рис. 1), позволяющая осуществлять поочередно или одновременно оба процесса — травление и напыление.

Основные технические характеристики установки следующие:

Время достижения рабочего вакуума, мин	20
Максимальная потребляемая мощность, кВт-ч	10
Расход охлаждающей воды, м /ч	0,5
Масса установки, кг	1500
Установочная площадь, м	16
Габарит камеры, мм	700X700X850
Количество магнетронных узлов, шт	1
Количество узлов для вакуумного травления, шт	1
Максимальный ток источника магнетрона, А	18
Количество каналов подачи газов, шт	2
Напряжение источника узла травления, кВ	3

Установка (рис. 2) состоит из вакуумной камеры, высоковакуумного турбомолекулярного насоса ТМН-500, подсоединенного к камере через вакуум-

© А. В. ДЕМЧИШИН, Ю. А. КУРАПОВ. А. А. ГОНЧАРОВ. В. А. МИЧЕНКО, Е. Г. КОСТИН, Е. Г. ТЕРНОВОЙ, 2001

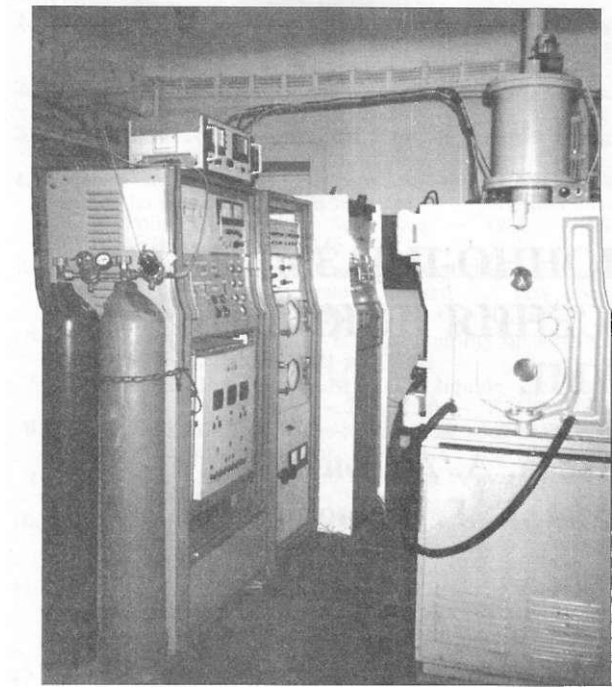


Рис. 1. Общий вид исследовательской ионно-плазменной установки для нанесения покрытий в вакууме

ный затвор Ду-250, форвакуумного поста АВР-60, соединенного с вакуумным насосом ТМН-500 и вакуумной камерой посредством вакуумных затворов Ду-50, аварийного клапана КМУ-50, гидроблока, источников питания и шкафов управления, клапана ручного напуска воздуха, датчиков измерения вакуума и газовой станции.

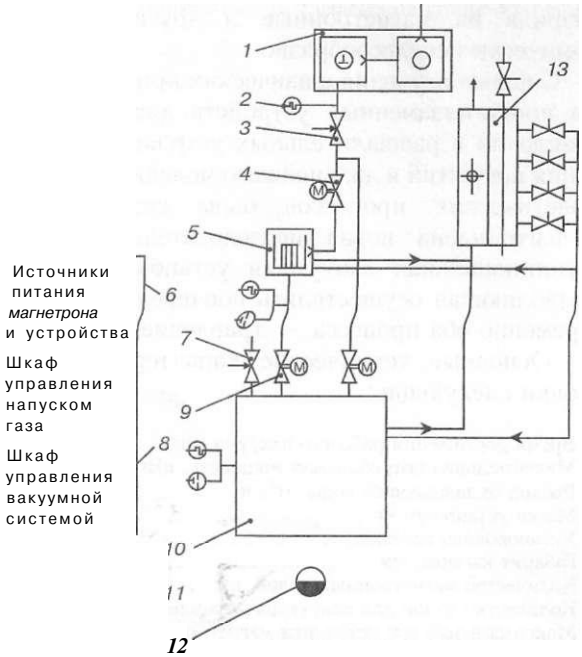


Рис. 2. Структурная схема исследовательской ионно-плазменной установки для нанесения покрытий в вакууме: / — форвакуумный пост АВР-60; *2* — датчики измерения вакуума; *3* — аварийный клапан КМУ-50; *4* — вакуумный затвор Ду-50; *5* — турбомолекулярный насос ТМН-500; *6* — источники питания; 7 —- клапан ручного напуска воздуха; *8* — шкафы управления; *9* — вакуумный затвор Ду-250; *10* — вакуумная камера; // — газовая станция; *12* — рабочее место; *13* — гидроблок

Вакуумная камера установки выполнена в виде вертикального параллелепипеда с основа. . 700X700 мм и высотой 850 мм. Передами проем камеры закрывается дверью с двумя смотровыми окнами, разнесенными по высоте камеры. Задняя стенка камеры используется для подключения вакуумных насосов (ТМН-500 и АВР-60). Кроме того, на ней размещен клапан ручного напуска воздуха. На правой боковой стенке камеры расположены два фланца, один из которых задействован для подключения манометрических датчиков. Левая боковая стенка камеры имеет четыре фланца. На одном из них размещены четыре вакуумных ввода для охлаждения и питания магнетрона. На втором расположены четыре высоковольтн ых вакуумных ввода для экспериментальных целей. На третьем смонтированы два ввода подачи газов. На верхней стенке камеры расположены три фланца. Два из них предназначены для вакуумных вводов питания ионно-плазменного устройства вакуумного травления. На третьем центральном фланце укреплена дополнительная верхняя камера диаметром 260 мм и высотой 300 мм, предназначенная для нагрева и подачи образцов в рабочую камеру. На верхнем фланце дополнительной камеры имеется один вакуумный ввод питания нагревателя и второй вакуумный ввод подачи смещения на образец. Кроме того, тут расположен электропривод подачи образца. Нижний проем камеры закрыт одним большим квадратным фланцем с вакуумным вводом вращения технологического стола, вакуумным вводом подачи смещения на технологический стол и приводом вращения последнего.

Вакуумная система установки благодаря применению турбомолекулярного насоса ТМН-500 обеспечивает в камере безмасляный вакуум, что создает хорошие предпосылки для получения качественных покрытий при напылении магнетроном.

Газовая станция установки снабжена двухканальной системой подачи газа СНА-2 и системой измерения давления, включающей вакуумметр ВИТ-3. Один из каналов предназначен для подачи в камеру ***рабочего газа — аргона, второй, соответственно, л.тя*** подачи реактивного газа, что позволяет, **креме** распыления чистых металлов и сплавов, получать в реакционной зоне и осаждать **на подложку** соединения типа TiN, TiC, ТЮ? и ***щ***

Внутрикамерная оснастка установим (рас. 3) состоит из соосно расположенных устройств и узлов. В вакуумной камере **обрабатываемый** образец может посредством механизма водачн с электроприводом поочередно подаваться вдоль оси вначале в камеру нагрева, затем в шовно-плазменное устройство для вакуумного травления и, наконец, в цилиндрический магнетрон расположенный па технологическом имеющем привод вращения.

Источники питания и все системы **\тфавл-г::нл** расположены в трех шкафах, размещенных г с установкой (рис. 1, 2). В одном из **шкафов** рас-

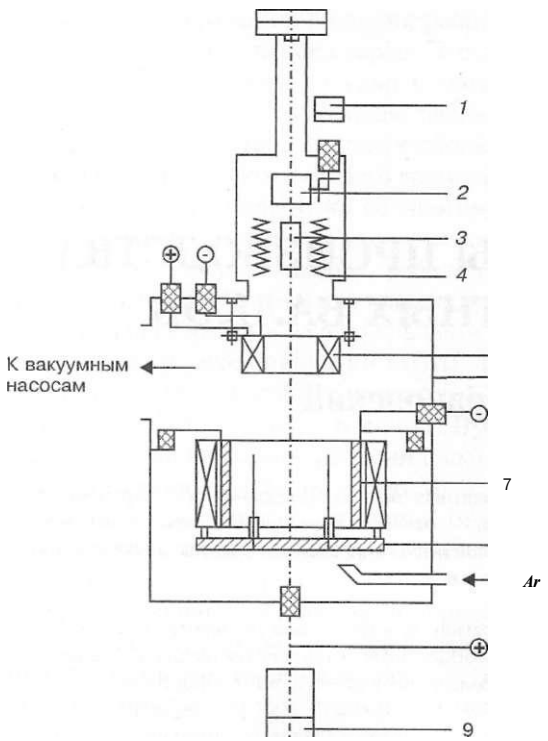


Рис. 3. Структурная схема внутрикамерной оснастки: / — электропривод подачи образца; *2* — механизм подачи образца; *3* — обрабатываемый образец (подложка); *4* — камера нагрева образца; 5 — ионно-плазменное устройство для вакуумного травления; *6* — вакуумная камера; 7 — цилиндрический магнетрон; 6? — технологический стол; *9* — электропривод вращения технологического стола

положены источник питания и блок управления работой магнетрона ($C/^{xx}$ = 1000... 1200 В, U = = 360... 600 В, $/раб^{=}$ 18 А). Во втором шкафу расположены: источник питания ионно-плазменного устройства для вакуумного травления ($£/ра0$ = 3 кВ, $Iраб^{=}$ 150... 250 мА), блок газовых вентилей, манометров и ротаметров; блок СНА-2 и вакуумстр ВИТ-3; источник питания печи предварительного нагрева образца (подложки). В третьем шкафу расположены: блок управления приводами (вакуумные затворы, технологический стол); источник питания турбомолекулярного насоса ТМН-500; вакуумметры ВИТ-2П и ВИТ-3.

Данная установка предназначена, во-первых, для проведения 'фундаментальных исследований физических принципов работы различных ионно-плазменных устройств и оптимизации служебных характеристик последних с целью дальнейшей коммерциализации разрабатываемых устройств и, во-вторых, для проведения прикладных исследований в плане моделирования технологических процессов. Для описанной выше внутрикамерной оснастки предлагается отработка модели одновременного технологического процесса нагрева, травления и напыления длинномерных изделий (прутков, труб, валков и т.п.) в вакуумной камере посредством иоппо-плазмеппой технологии. Предварительные исследования показали эффективность проведения



Рис. 4. Общий вид цилиндрического магнетрона

одновременного технологического процесса нагрева, травления и напыления металлическим покрытием длинномерных изделий. Установка была опробована также для получения покрытий типа TiN.

Удобство в эксплуатации и обслуживании, а также многофункциональность установки обеспечиваются большим количеством фланцев на боковых стенках вакуумной камеры, которые еще не все задействованы и могут быть использованы в дальнейшем для подключения или ввода дополнительных новых узлов или приборов. Наличие нижнего проема камеры, закрытого одним большим квадратным фланцем, позволяет при необходимости присоединять новые технологические модули для работы с длинномерными изделиями либо подключать дополнительные функциональные узлы внутрикамерной оснастки.

В плане дальнейших усовершенствований по получению легко формируемых реактивных покрытий с хорошей адгезией не только к металлу, но и к диэлектрикам, планируется подключение источника газовых ионов, что позволит снизить температуру изделий при нанесении покрытий [1J. Кроме того, в азотной плазме молено эффективно азотировать изделия [2].

Таким образом, создана удобная в эксплуатации многофункциональная вакуумная установка для изучения физических принципов работы различных ионно-плазменных устройств и прикладных исследований по моделированию технологических процессов нагрева, травления и напыления длинномерных изделий.

1. ***Малогабаритная*** установка вакуумного ионно-плазменного напыления С. А. Кириллов, И. К Зверев, Д. Н. Коржов. В. Н. Гончиков //' Изв. вузов. Черн. металлургия. - 2001. — № 4. — С. 48-50.
2. ***Носов Г. И., Хороших В. М., Калинина Н. Е.*** Ионное азотирование быстрорежущей стали в плазме дуги с термокатодом Сб. докл. 4-го Международного си>шозил ма «Вакуумные технологии и оборудование». — Харьков: ХФТИ/2001. - С. 361-364.

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

Поступила 25.10.2001

УДК 669.187.2.002.2

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА СОВРЕМЕННЫХ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ

Л. Б. Медовар, В. К. Грановский

Рассмотрены основные тенденции производства и потребления прокатных валков. Показано, что современные прокатные валки преимущественно изготавливаются двухслойными, с относительно дешевой осью и высоколегированным рабочим слоем. Приведен сравнительный технико-экономический анализ качества двухслойных рабочих валков непрерывных широкополосных станов горячей прокатки.

The paper deals with the main tendencies in roll manufacture and application. It is shown that the modern rolls mostly are two-layer rolls with a relatively inexpensive axle and high alloyed working layer. Comparative technical-economic analysis is performed of the quality of the two-layer working rolls for continuous wide-strip hot rolling mills.

Ключевые слова: *прокатный валок; быстрорежущая сталь; опорный валок; наплавка валков*

Проблема прокатных валков относится к числу «вечных» в черной металлургии. Ряд публикаций последнего времени, посвященных прокатным валкам, свидетельствует о том, что в «валковом» хозяйстве стран СНГ не все в порядке. Даже в терминологии имеется путаница: валки из чугуна с отбеленным слоем почтительно относят к новым типам и называют без перевода «валки indefinite» [1, 2], забывая, что именно «отбеленный чугун» при правильном применении терминологии переводится именно как «indefinite chill». Отметим также, что даже в энциклопедическом словаре по металлургии, изданном в 2000 г. Российской академией наук [3], имеется более двух десятков статей о различных типах валков. В данной статье основное внимание уделено рабочим валкам листовых станов горячей и холодной прокатки потому, что этот вид валков является наиболее показательным в общей проблеме валков.

Итак, прокатный валок — сменный инструмент черной металлургии, потребность в котором есть всегда, даже в условиях колебаний производства в мировой черной металлургии. На этом рынке, при прочих равных, почти всегда побеждает тот, у кого наилучший баланс «цена — качество». Но при этом действует одно немаловажное обстоятельство. Производство валков во многом базируется на уникальном опыте каждого отдельного производителя валков. Даже сегодня часто встречаются ситуации, когда валки одного типа, изготовленные по одной технологии и из сходных материалов, существенно (до 30 %) отличаются по качеству и по цене, причем не всегда валки лучшего качества имеют более высокую цену.

Действующие мировые мощности по производству всех типов валков можно оценить от 800 тыс. до 1 млн т валков в год. При этом только на Украине эти мощности составляют до 140... 150 тыс. т в год (Лутугино, Краматорск, Днепропетровск). Средняя мощность производства средней валковой фирмы на Западе — примерно 20...30 тыс. т валков в год. Существуют и гиганты вроде межнациональной фирмы AKERS (Швеция, Бельгия Франция, США, Германия), имеющей суммарные мощности более 100 тыс. т валков всех типов. В этом же ряду и ЛОПВ, Лутугино, имеющее мощность около 90 тыс. т литых чугунных валков в год.

Основная тенденция на мировом рынке валков — сокращение числа фирм, производящих валки, из-за повышения качества валков и укрупнения фирм по образцу AKERS или WHEMCO, США. Имеется достаточно много специальной литературы по современному производству прокатных валков. Из последних публикаций, пожалуй, наибольшей полнотой отличаются сборники трудов конференций под многозначительными названиями «Валки 2000» и «Валки 2000+», проведенных в 1996 и 1999 г. в Англии [4, 5]. К сожалению, современной обобщающей литературы по данной проблеме нет. И надо думать, что в силу некоторых обстоятельств, изложенных далее, не следует ожидать появления такой книги, как книга Н. А. Будагъянца и В. Е. Карсского «Литые прокатные валки», изданная московским издательством «Металлургия» в 1983 г., по которой практически можно воспроизвести технологию.

Тем не менее, некоторые общие тенденции валкового производства могут быть представлены и укрупненно, что мы и попытались сделать ниже.

© Л. Б. МЕДОВАР, В. К. ГРАНОВСКИЙ, 2001

Отметим только, что валок во время работы испытывает влияние множества факторов. Это и трение, и постоянные теплосмены, и удары, изгибающие нагрузки, окисление и т. п. Вполне очевидно, что производительность стана и эффективность его работы зависит не только от общего времени работы валка до его замены новым, но во многом определяется временем между двумя переточками. Например, при использовании рабочих валков чистовой группы из низколегированного чугуна между двумя переточками на непрерывном широкополосном стане горячей прокатки (НШС ГП) прокатывают до 3 тыс. т стали (при общей годовой производительности стана 4... 6 млн т). При работе же современными валками с рабочим слоем из быстрорежущей стали прокатывают до 30 и даже до 50 тыс. т стали. Естественно, что такое уменьшение простоев стана с лихвой окупает почти пятикратное увеличение стоимости валков.

Однако «валковое» хозяйство в черной металлургии является одним из наиболее консервативных, очень медленно изменяющихся объектов. Быстро прогрессируют станки для механической обработки валков, методы и средства контроля их качества, печи для термической обработки. А такие валковые материалы, как низколегированный или высокохромистый чугун, стали типа 90ХМФ и др. применяются в странах СНГ без изменений десятилетиями. Такая ситуация обусловлена скорее не объективными техническими причинами, а рядом субъективных факторов. Прежде всего, при прочих равных, качество прокатываемой продукции и экономичность работы стана зависят от качества валков. В связи с тем, что адекватная теория валков практически отсутствует (в отличие, например, от теории прокатки), уровень качества валков во многом определяется на каждом стане в результате многолетней практики. Поэтому любые изменения в химическом составе материалов валков и смена их поставщиков воспринимаются прокатчиками очень болезненно и происходят медленно, иногда годами. Это и привело к тому, что высокохромистый чугун, применяемый на Западе уже более 25 лет, только сейчас осваивается нашими «валковиками» [1, 2].

Следует также отметить, что не только в дальнем зарубежье, но и в странах СНГ однотипные • по производимой продукции прокатные станы существенно отличаются по конструкции. Поэтому и валки одинакового назначения зачастую имеют существенные отличия в конструкции: различаются диаметром бочки, а также конфигурацией шеек, особенно в местах посадки подшипников и сопряжения шеек и бочки валка. Только в последнее время наметились пути унификации валкового хозяйства, однако на ближайшую перспективу останется долговременно действующим фактором существенное различие в типоразмерах валков, что также обусловливает очень большой консерватизм связей между изготовителями и потребителями валков.

В последнее время отчетливо прослеживается желание передовых металлургических компаний сократить число поставщиков до минимума. И предпочтение отдается тем, кто не просто предлагает все требуемые типы валков, но и обеспечивает совместно с персоналом покупателя наблюдение за работой валков в стане, участвует в исследовании качества валков, определении путей их совершенствования. Более того, в самое последнее время следует ожидать перехода от простой продажи валков по фиксированной цене к продаже валков по себестоимости (или даже ниже себестоимости!). При этом доплата до полной стоимости будет осуществляться только после окончания срока службы валков в зависимости от показателей их работы в стане. Не исключено и то, что появится и аренда валков прокатчиками.

В этой ситуации «валковые» фирмы постоянно ведут поиск новых подходов к сердцу покупателя. В большинстве случаев — это традиционные методы. Тем не менее, есть одна ниша на рынке, которая практически свободна. Это — ремонт бочки отработавшего валка, т. е. восстановление рабочего слоя. Вполне очевидно, что такого рода попытки давно предпринимались в «валковом мире», более того, и сегодня валки трубных станов (так называемые нильгерные валки), блюмингов и старых листовых станов кое-где восстанавливают традиционной наплавкой, т. е. сваркой. Это очень медленно, дорого, но все-таки эффективно. Известно множество попыток восстанавливать и валки холодной прокатки, но в силу особенностей традиционных сварочных (наплавочных) технологий качество таких валков оказалось неприемлемым. В промышленных масштабах сегодня применяется ремонт шеек стальных валков. В целом же, отработавшие валки используются только как первоклассный сертифицированный лом для выплавки металла новых валков и не более того. Однако появление таких технологий, как наплавка жидким металлом по японскому методу СРС и электрошлаковая наплавка (ЭШН ЖМ) [6] открывает возможность высокопроизводительного восстановления рабочего слоя стальных листовых валков, а, возможно, и чугунных (рисунок).

В целом, основная тенденция современного валкового производства — это изготовление валков двухслойными: относительно дешевая ось и высоколегированный дорогостоящий рабочий слой. Сравнение основных современных способов производства двухслойных валков непрерывных станов дано в табл. 1.

Укрупненно основные технические тенденции производства и применения валков для НШС ГП могут быть охарактеризованы следующим образом:

на большинстве НШС ГП в развитых странах, кроме Японии, ведутся работы по расширению применения быстрорежущих валков, двигаясь от первой — второй клети чистовой группы к третьей — четвертой, а в некоторых случаях и к пятой клети;

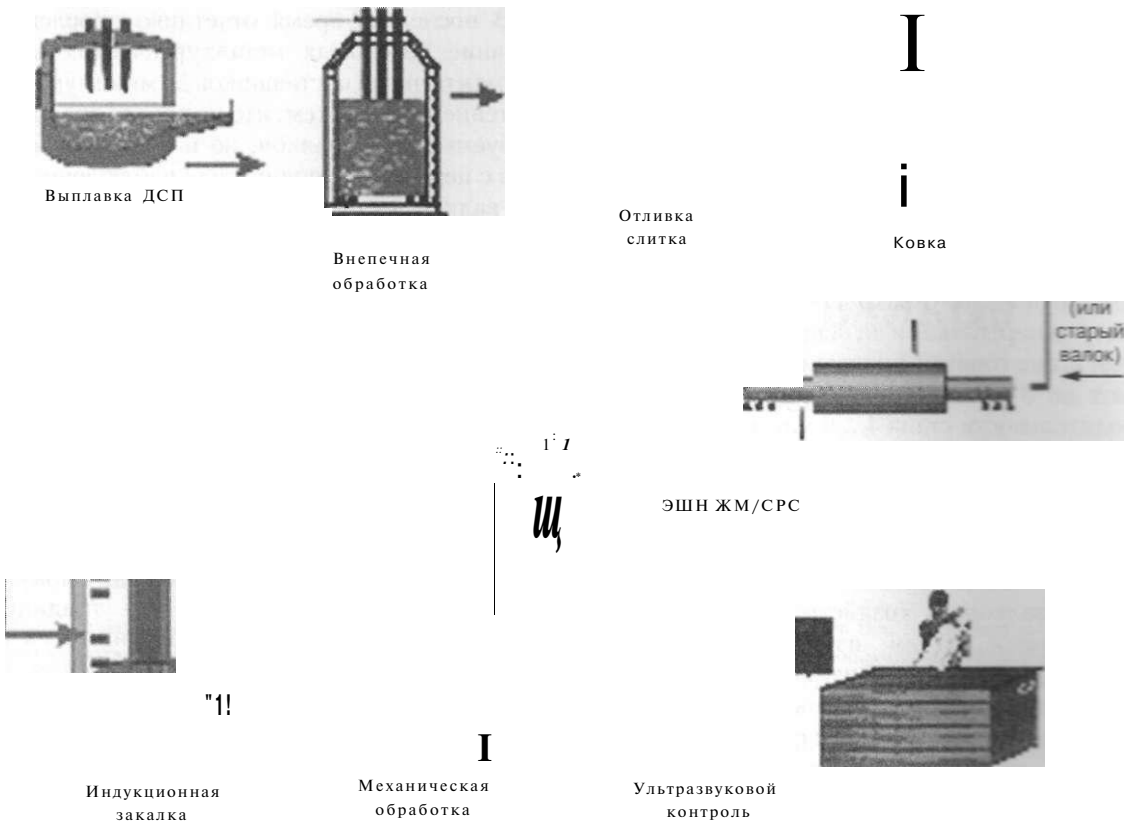


Рис. 1. Технологическая цепочка производства двухслойных валков ЭШН ЖМ/СРС

для последних клетей чистовой группы в Европе и США тестируются модифицированные двухслойные ЦБЛ чугунные валки с отбеленным рабочим слоем, модифицированным карбидами! В то же время имеются сообщения, что в Японии для этих клетей успешно применяются быстрорежущие валки;

быстрорежущие валки начали применяться для черновых клетей НШС ГП;

японские валки СРС появились на рынке Северной Америки, их применение вне Японии подтвердило преимущество этих валков в сравнении с валками ЦБЛ;

совершенствование быстрорежущих валков идет по двум основным направлениям: уточнение химического состава и для различных клетей, и для различных типов прокатываемой стали: совершенствование условий охлаждения и см.-.:-:-. .— режущих валков в процессе прокат:: .

в сопоставлении с историей высокохромистых двухслойных валков эксперты ожидают ев»? 10—15 лет интенсивного развития быстрор:

Таблица 1

	Технологии				
	ЦБЛ	СРС	Spray	ТИП	э — - :i:y.
Качество валков	5	3-4	2	1	**3** i
Распространение технологии	1	2	3-5	3-5	**3-5**
Распространение валков для НШС ГП	1	2	Нет	Нет	**3**
Распространение валков в целом	1	2	3-4	3-4	
Сложность и стоимость оборудования	2-3	2-3	4	5	
Сложность технологии и себестоимость валков	2	3	4-5	4-5	
Перспективы в целом	1-3	1-3	4	5	1-**3**
Возможность восстановления изношенных валков	Нет	1-2	Возможно	Возможно	1-**2**
Общая оценка перспективы на ближайшие 5-10 лет	3	1-2	5	4	

Примечания: 1. Показатель 1 — наилучший в сравнении с показателями других процессов, а 5 — наихудппп:. _ ІІЗ Д — центробежное литье, СРС — японский метод наплавки жидким металлом, Spray — англо-американская технология «н й **: 1** : : : ь ^ : н жидкого металла на разогретую ось, ГИП — горячее изостатическое прессование порошков на кованую ось. : ***У:*** электрошлаковая наплавка жидким металлом.

Таблица 2

Страна	Наработка на мм диаметра, т	Общая наработка, т	Наработка между переточками, т	Цена в условных единицах по отношению к валкам ЛПХНД
Украина (Лутугино)	2000...3000	150000...180000	1000...1500	1
Германия	12000...15000	До 600000	5000...6000	2
Италия	15000...20000	До 700000	До 8000	2,2
Япония	40000...60000	До 2000000	15000...20000	4,5...5

имеются сведения об успешном применении быстрорежущих валков для полосовых и сортовых станов и станов Стеккеля;

для валков с диаметром бочки более 400...500 мм рассматриваются только технологии ЦБЛ (вертикального и горизонтального), СРС и ЭШН ЖМ.

Для валков холодной прокатки информация менее обширна. Тем не менее, некоторые тенденции прослеживаются и здесь:

стандартные ныне композиции с 3 и 5 % Сг постепенно заменяются так называемыми полубыстрорежущими сталями;

новые типы валков холодной прокатки из полубыстрорежущих сталей выполняются как монолитными с обязательным ЭШП, так и двухслойными — СРС. Полагаем, что для ЭШН ЖМ здесь великолепная перспектива. В целом отмечено, что с появлением быстрорежущих и полубыстрорежущих сталей хромирование валков уходит в прошлое.

Что же касается опорных валков, то двухслойное исполнение опорных валков продолжает развиваться. Возобновились работы по дуговой восстановительной наплавке опорных валков. По-прежнему применяются стальные опорные валки, получаемые методом пролива. Сохраняется и производство бандажированных опорных (и не только!) валков, при этом бандажи зачастую производят ЦБЛ. Известно, что значительную нишу по-прежнему занимают кованые опорные валки. При этом потребитель отдает предпочтение опорным валкам с наибольшим уковом на бочке (желательно не менее 3). Известно также, что ведутся работы по композициям с 7...9 % Сг.

В силу технического отставания «валковых» фирм Украины и России за последние 3~5 лет сначала робко, а затем все интенсивнее на прокатных станах в этих странах начали появляться высококачественные западные валки. Вполне очевидно, что шаг за шагом они будут осваивать наш рынок, вытесняя, за счет высокого качества и разумной политики, отечественных «валковиков». Попробуем сравнить некоторые технико-ценовые аспекты данной ситуации, например, в случае с рабочими валками чистовых клетей НШС ГП (табл. 2).

Добавим только, что увеличение времени работы валков между переточками дает дополнительный выигрыш покупателю за счет более продолжительной безостановочной работы стана.

1. *Некоторые* аспекты эксплуатации валков на стане горячей прокатки / В. И. Скороходов, П. П. Чернов, В. А. Третьяков и др. // Сталь. — 2001. — № 8. — С. 8-13.
2. *Современные* высокопроизводительные прокатные валки, особенности и перспективы их эксплуатации / М. Синнаве, К. Гостев, В. В. Глухов и др. // Там же. — С. 2-8.
3. *Энциклопедический* словарь по металлургии. Т. 1 / Под ред. И. П. Лякишева. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000.
4. *Proceedings* of the International Conference Rolls 2000, 28-29 March 1996, Birmingham, The Institute of Materials, UK. - 261 p.
5. *Proceedings* of the International Conference Rolls 2000+, 12-14 April, 1999, Birmingham, The Institute of Materials, UK. - 385 p.
6. *42 MWSP* Conference Proceedings, Toronto, Ontario, Canada, October 22-25, 2000. - P. 647-655.

«Элмет-Рол», Киев

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

Минпромполитики, Киев

Поступила 17.12.2001