

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

Издатель: Международная ассоциация «Сварка»

Выходит 4 раза в год

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор
Б. Е. Патон

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

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

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

Адрес редакции:

Украина, 03680, г. Киев-150,
ул. Боженко, 11
Институт электросварки
им. Е. О. Патона НАН Украины
Тел.: (38044) 268 34 84,
261 53 90, 269 26 23
Факс: (38044) 268 04 86
E-mail: journal@paton.kiev.ua
http://www.nas.gov.ua/pwj

Редакторы:

Е. Н. Казарова, Л. Д. Конникова
Электронная верстка:
Д. М. Дяченко, А. И. Сулима,
И. В. Петушков

Свидетельство
о государственной регистрации
КВ 6185 от 31.05.2002

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шевцов В. Л., Жадкевич М. Л., Майданник В. Я., Пузрин Л. Г., Богаченко А. Г. Электрошлаковое литье вместоковки в производстве фонтанной арматуры высокого давления 3

Медовар Л. Б. О прокатных валках будущего и электрошлаковых технологиях их изготовления..... 9

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Тригуб Н. П., Жук Г. В., Пикулин А. Н., Калинин А. Н., Корнийчук В. Д. Электронно-лучевая установка УЭ-185 для оплавления поверхностного слоя слитков..... 12

Иванченко Н. В., Устинов А. И., Мохорт В. А. Термодинамический анализ испарения в вакууме титана и никеля из расплава Ti-Ni..... 15

Лесной А. Б., Демченко В. Ф. Моделирование гидродинамики и массообмена при электронно-лучевом переплаве титановых сплавов 19

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шаповалов В. А., Якуша В. В., Гнздыло А. Н. Тепловое поле крупногабаритных тиглоплавких монокристаллов при комбинированном плазменно-индукционном нагреве 24

ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЕРЕПЛАВ

Лисиенко В. Г., Насыров Я. А., Климов М. И., Альтман П. С., Ташкинов А. Ю., Гончаров А. Е. Влияние ионизации на падение напряжения и частоту капельных замыканий при вакуумном дуговом переплаве высоколегированных сталей 27

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Антонюк С. Л., Король В. Н., Моляр А. Г., Ромашко И. М., Замков В. Н., Топольский В. Ф. Исследование механических свойств кованных полуфабрикатов опытного титанового сплава Т-110..... 30

Бурылев Б. П., Мойсов Л. П. Распределение азота между металлом и шлаком 34

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ

Гасик М. И., Гасик М. М., Поляков О. И., Зубов В. Л. Термодинамическая модель процесса выплавки ферросилиция в высокомоощных руднотермических электропечах 37

ЭНЕРГОРЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ

Лакомский В. И. Математическая модель расчета удельного электрического сопротивления зернистого термоантрацита в зависимости от его фракционного состава..... 48

РЕЦЕНЗИИ И НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

Рецензия на монографию А. М. Krouchinin, A. Sawicki "A theory of electrical arc heating" ("Теория нагрева электрической дугой"). — Publ. office of Tech. University of Czestochowa, 2003. — 174 p. 52

ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка-ярмарка «Сварка. Родственные технологии — 2003» 53

VIII сессия Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук..... 54

II Всеукраинская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Сварка и родственные технологии» 55

Диссертации на соискание ученой степени..... 57

Реклама 58

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

Electrometallurgy Today

Nº 3 (72)
2003

Published since January, 1985

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

Publisher: *International Association «Welding»*

Is published 4 times a year

EDITORIAL BOARD:

Editor-in-Chief
B. E. Paton

M. I. Gasik,
G. M. Grigorenko (vice-chief ed.),
D. M. Dyachenko (exec. secr.),
M. L. Zhadkevich, V. I. Lakomskii,
V. K. Lebedev, L. B. Medovar,
B. A. Movchan, A. N. Petrunko,
N. P. Trigub, A. A. Troyanskii

THE INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL:

G. M. Grigorenko (Ukraine)
V. I. Kashin (Russia)
B. Koroushich (Slovenia)
S. F. Medina (Spain)
A. Mitchell (Canada)
B. E. Paton (Ukraine)
V. Ramakrishna Rao (India)
Ts. V. Rashev (Bulgaria)
J. Foct (France)
T. El Gammal (Germany)

Address:

The E. O. Paton Electric
Welding Institute
of the NAS of Ukraine,
11, Bozhenko str., 03680,
Kyiv, Ukraine
Tel.: (38044) 268 34 84,
261 53 90, 269 26 23
Fax: (38044) 268 04 86
E-mail: journal@paton.kiev.ua
http://www.nas.gov.ua/pwj

Editor:

E. N. Kazarova, L. D. Konnikova
Electron galley:
D. M. Dyachenko, A. I. Sulima,
I. V. Petushkov

State Registration Certificate
KV 6185 of 31.05.2002

All rights reserved.
This publication and each of the articles
contained here in are protected
by copyright.
Permission to reproduce material
contained in this journal must be obtained
in writing from the Publisher.

CONTENTS

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

- Shevtsov V. L., Zhadkevich M. L., Maidannik V. Ya., Puzrin L. G., Bogachenko A. G.** Electroslag casting instead of forging in manufacture of high pressure Christmas tree3
Medovar L. B. About mill rolls of future and electroslag technologies of their production9

ELECTRON BEAM PROCESSES

- Trigub N. P., Zhuk G. V., Pikulin A. N., Kalinyuk A. N., Kornijchuk V. D.** Electron beam equipment UE-185 for fusion of surface layer of ingots12
Ivanchenko N. V., Ustinov A. I., Mokhort V. A. Thermodynamic analysis of evaporation of titanium and nickel in vacuum from melt Ti-Ni15
Lesnoy A. B., Demchenko V. F. Modeling of hydrodynamics and mass exchange in electron beam remelting of titanium alloys19

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

- Shapovalov V. A., Yakusha V. V., Gnizdylo A. N.** Thermal field of large-sized refractory single crystals at combined plasma-induction heating24

VACUUM-ARC REMELTING

- Lisienko V. G., Nasyrov Ya. A., Klimov M. I., Altman P. S., Tashkinov A. Yu., Goncharov A. E.** Effect of ionization on voltage drop and frequency of drop short-circuits in vacuum arc remelting of high-alloy steels27

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

- Antonyuk S. L., Kord V. N., Molyar A. G., Romashko I. M., Zamkov V. N., Topolsky V. F.** Investigation of mechanical properties of forged semi-products of experimental titanium alloy T-11030
Burylyov B. P., Moysov L. P. Nitrogen distribution between metal and slag34

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

- Gasik M. I., Gasik M. M., Polyakov O. I., Zubov V. L.** Thermodynamic model of process of melting ferrosilicium in high-power ore-thermal electrical furnaces37

ENERGY- AND RESOURCES SAVING

- Lakomsky V. I.** Mathematical model of calculation of specific electrical resistance of grained thermoanthracite depending on its fractional composition48

REVIEWS AND SCIENTIFIC DISCUSSIONS

- Review of manuscript "A theory of electrical arc heating" by A. M. Krouchinin, A. Sawicki, Publ. Office of Techn. University of Czestochowa, 2003.—174 p.52

INFORMATION

- International Exhibition-Fair "Welding. Related technologies -2003"53
VIII session of Scientific Council on new materials of the International Association of Academies of Sciences54
II All-Ukrainian Scientific-Technical Conference of young scientists and specialists "Welding and related technologies"55
Theses for scientific degree57
Advertising58

*Journal «Elektrometallurgy Today»
is published in English under the title*

*«Advances in Electrometallurgy», by the E. O. Paton Electric Welding Institute.
Concerning publication of articles, subscription and advertising, please,
contact the editorial board*



УДК 669.187.526.001.2

ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЕ ЛИТЬЕ ВМЕСТО КОВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОНТАННОЙ АРМАТУРЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

**В. Л. Шевцов, М. Л. Жадкевич, В. Я. Майданник,
Л. Г. Пузрин, А. Г. Богаченко**

Показано, что заготовки прочных корпусов фонтанной арматуры (ФА), изготовленные методом ЭШЛ, по показателям пластичности и вязкости превосходят кованый металл корпусов ФА, которые изготавливаются передовыми зарубежными фирмами. Установлено также, что металл ЭШЛ превосходит кованый и по способности воспринимать пластическую деформацию в условиях сложного напряженного состояния. Производство ФА высокого давления с применением ЭШЛ обеспечивает при минимальной себестоимости наиболее высокую ее надежность во время длительной эксплуатации.

It is shown that billets of strong valve bodies of Christmas tree (CT), produced by ESC method, are superior by characteristics of ductility and toughness to the forged metal of valve bodies of CT, which are manufactured by advanced foreign companies. It is established that ESC metal is also superior to the forged metal by the capability to undergo the plastic deformation in the conditions of a complex stressed state. The manufacture of high-pressure CT using ESC provides at minimum cost the highest its reliability during long-time service.

Ключевые слова: фонтанная арматура; прочные корпуса; высокое давление; кованый металл; электрошлаковый литой металл; механические свойства; сопротивление хрупкому разрушению; надежность

Фонтанная арматура применяется для добычи нефти и газа фонтанным методом. Она устанавливается на устье скважины и используется для ее обслуживания во время эксплуатации и управления потоком добываемых продуктов. Фонтанная арматура, которая устанавливается на скважинах большой глубины (порядка 4000 м), работает под давлением до 70 МПа. Повышенная пожароопасность нефти и природного газа и их токсичность требуют особенно высокой надежности работы фонтанной арматуры во время всего длительного периода ее эксплуатации [1]. В первую очередь это касается способности металла корпусов отдельных узлов ФА противостоять хрупкому разрушению при работе под высоким давлением.

В комплект ФА входит массивная головка для подвески колонны насосно-компрессорных труб, стволовые задвижки, задвижки на отводах, дроссели и другие узлы. Полный комплект ФА на давление 70 МПа в собранном виде имеет высоту 3,6 м и массу 3,5 т (рис. 1). В процессе изготовления

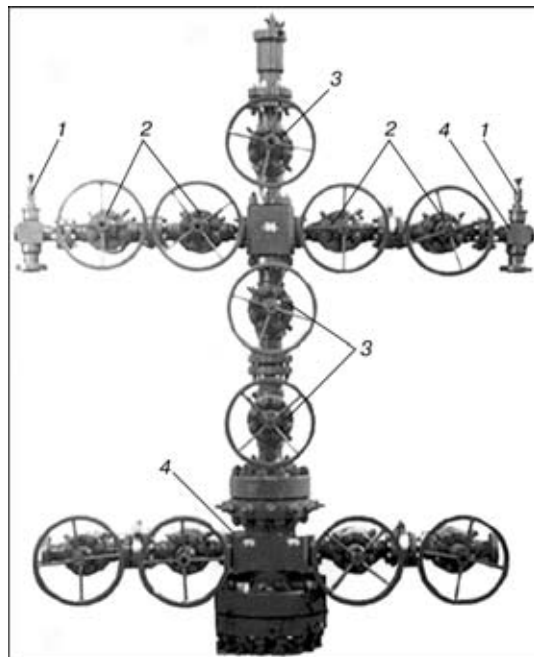


Рис. 1. Фонтанная арматура АФК6-80/50Х70: 1 — дроссели; 2 — задвижки на отводах с проходным сечением диаметром 50 мм; 3 — стволовые задвижки с проходным сечением диаметром 80 мм; 4 — головки насосно-компрессорной трубы

© В. Л. ШЕВЦОВ, М. Л. ЖАДКЕВИЧ, В. Я. МАЙДАННИК, Л. Г. ПУЗРИН, А. Г. БОГАЧЕНКО, 2003



Таблица 1. Механические свойства заготовок корпусов фонтанной арматуры, полученных разными способами

Способ получения	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$, %	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
Литье* (сталь 34CrMo4)	363...396 376	651...729 695	51,1...55,8 54,2	6,0...20,0 11,1	10,0...27,1 17,7	16,3...25,8 21,1
Ковка* (сталь 34CrMo4)	466...496 483	704...782 735	62,6...69,1 65,8	18,0...25,0 22,3	31,1...62,0 48,8	28,5...131,6 95,6
ЭПЛ** (сталь 35ХМ)	548...588 568	700...746 721	78,2...78,8 78,5	17,7...23,3 20,0	63,4...69,5 66,4	146...206 179,3

Примечание. Над чертой приведены минимальные и максимальные значения, под чертой — средние; * Данные фирмы «Cameron» [4];

** Данные фирмы «Элтерм», полученные при испытании 24 заготовок.

Таблица 2. Марочный химический состав сталей, используемых для изготовления прочных корпусов узлов ФА

Марка стали	Содержание, % мас								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	S	P
34CrMo4	0,30...0,37	0,17...0,37	0,50...0,80	0,80...1,20	0,15...0,30	≤ 0,30	Г 0,06	≤ 0,035	≤ 0,035
35ХМ	0,32...0,40	0,17...0,37	0,40...0,70	0,80...1,10	0,15...0,25	≤ 0,30	≤ 0,06	Г 0,035	≤ 0,035

корпус каждого узла такой арматуры подвергается испытанию давлением 105 МПа. В Украине до недавнего времени такую фонтанную арматуру не изготавливали. Потребность в ней удовлетворялась исключительно за счет импорта.

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины совместно с инновационной фирмой «Элтерм» впервые в Украине освоил изготовление надежной фонтанной арматуры, работающей под давлением 70 МПа [2, 3]. При разработке технологии производства такой фонтанной арматуры основное внимание было направлено на повышение надежности ее работы во время длительной эксплуатации. В этой статье мы осветим решение только одной, но, по нашему мнению, наиболее важной задачи — обеспечения надежной работы прочных корпусов ФА при высоком давлении.

Корпуса узлов ФА, особенно задвижек, имеют довольно сложную форму. Масса заготовок, из которых изготавливают эти корпуса, может составлять более 500 кг. Такие заготовки часто получают методами обычного литья. Отливки при изготовлении из них деталей требуют только минимальной механической обработки. Однако из-за низкой теплопроводности материала формы кристаллизация металла при литье происходит замедленно и с небольшим переохлаждением. Вследствие этого в металле отливки формируется крупнозернистая структура, имеет место значительная зональная ликвация легирующих элементов и примесей. Поверхностные слои отливки затвердевают в первую очередь и дальнейшая ее кристаллизация происходит без дополнительной подпитки жидким металлом. В результате этого в теле литой заготовки образуются поры и усадочные рыхлоты, что снижает плотность металла и приводит к относительно низким и нестабильным механическим свойствам литых заготовок. Данные о механических свойствах

заготовок корпусов ФА, полученных разными способами из стали 34CrMo4 и однотипной стали 35ХМ, приведены в табл. 1. Химический состав этих сталей представлен в табл. 2.

Как видно из табл. 1, самыми низкими оказываются показатели пластичности (δ , ψ) и вязкости (KCU) у заготовок корпусов ФА, изготовленных обычным литьем. Именно эти показатели определяют способность металла сопротивляться хрупкому разрушению в условиях объемного напряженного состояния, которое может возникнуть под действием высокого рабочего давления в тех местах корпусов, где присутствуют концентраторы напряжения, например усадочные рыхлоты. Поэтому изготавливать корпуса методом традиционного литья экономически выгодно только при производстве ФА, которая работает под давлением не более 35 МПа. Такое давление не вызывает в литых заготовках корпусов фонтанной арматуры опасного уровня напряжений.

Все зарубежные фирмы, производящие фонтанную арматуру для работы под давлением свыше 35 МПа, изготавливают корпуса ее узлов из кованных заготовок. Кованный металл, в отличие от металла обычных отливок, имеет большую плотность, повышенные прочностные свойства и, что особенно важно для предотвращения опасности хрупкого разрушения, более высокие и стабильные пластичность и вязкость. Однако производство корпусов ФА методамиковки значительно удорожает их изготовление из-за необходимости применять дорогостоящее оборудование, а также увеличивать припуски на размеры заготовок, т.е. повышать объемы механической обработки.

Немецкая фирма «Cameron» — ведущий производитель фонтанной арматуры разработала технологию изготовления заготовок ее корпусов, которая включает выплавку стали в электропечах, разливку ее в металлические изложницы, повторный нагрев

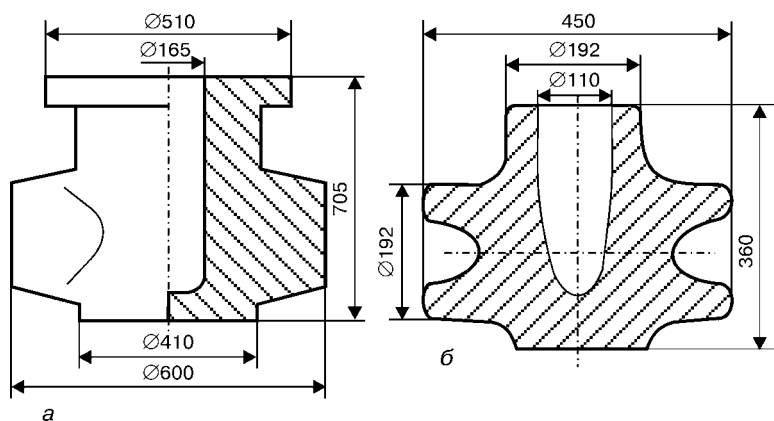


Рис. 2. Схемы заготовок ЭШЛ: а — корпуса энергетической задвижки; б — тройника

слитков и обжатие их на прессах. Затем поверхность полученных поковок обрабатывают и разрезают на заготовки строго определенной массы. Эти мерные куски прессуют в закрытых штампах и получают из них заготовки сложной формы с большой степенью обжатия [4]. Фирма «Самегон», применяя такую трудоемкую технологию, получает заготовки корпусов ФА с высокими механическими свойствами (табл. 1). Наружная конфигурация этих заготовок, как и при обычном литье, близка к форме готовых корпусов задвижек. Однако это преимущество достигается путем использования уникальных ковочных и штамповочных прессов усилием до 35000 т. Отмечая высокое качество и надежность своей продукции, фирма «Самегон» признает при этом, что цена ее фонтанных арматур и задвижек оказывается выше, чем у конкурентов из-за приме-

нения сложного оборудования и дорогостоящих технологий [4].

Вместе с тем, в приведенных фирмой «Самегон» данных обращают на себя внимание пониженные пластические свойства металла фланца и особенно металла патрубка, соединяющего фланец с корпусом задвижки. Наряду с высокими значениями относительного сужения ($\Psi_{\text{прод}}$) и ударной вязкости ($KCU_{\text{прод}}$) продольных образцов патрубка радиальные образцы имеют весьма низкие свойства: $\Psi_{\text{рад}} = 31,1 \%$, а $KCU_{\text{рад}} = 28,5 \text{ Дж/см}^2$ [4]. Показатель анизотропии N , рассчитанный по формуле

$$N = 0,5(\Psi_{\text{прод}}/\Psi_{\text{рад}} + KCU_{\text{прод}}/KCU_{\text{рад}}), \quad (1)$$

для металла этого патрубка равен 3,22. Такое значение показателя N свидетельствует о высокой анизотропии механических свойств металла заготовок корпусов ФА, изготовленных из поковок.

ИЭС им. Е. О. Патона и инновационная фирма «Элтерм» при производстве высококачественной и надежной фонтанной арматуры высокого давления пошли по другому пути и впервые в мире применили для изготовления ее корпусов метод электрошлакового литья (ЭШЛ) [5]. Высокое качество электрошлакового металла ставит его вне конкуренции с металлом открытой выплавки. Этот факт подтверждается многими исследованиями, проведенными у нас и за рубежом [6–8].

Предпосылкой к созданию технологии ЭШЛ заготовок корпусов ФА послужили разработанные ранее в ИЭС им. Е. О. Патона технологии электрошлакового литья корпусов энергетической арматуры, предназначенной для работы на тепловых и атомных электростанциях [5], а также центробежного электрошлакового литья корпусов тройников, используемых на газоконденсатных месторождениях Крайнего Севера при давлении до 35 МПа [9]. При монтаже оборудования эти задвижки и тройники соединяются с трубопроводами при помощи сварки. Для этого их корпуса имеют патрубки (рис. 2), которые при отливке заготовок не препятствуют усадке металла в литейной форме.

Задвижки фонтанной арматуры на концах патрубков имеют фланцы (рис. 3), предназначенные для соединения

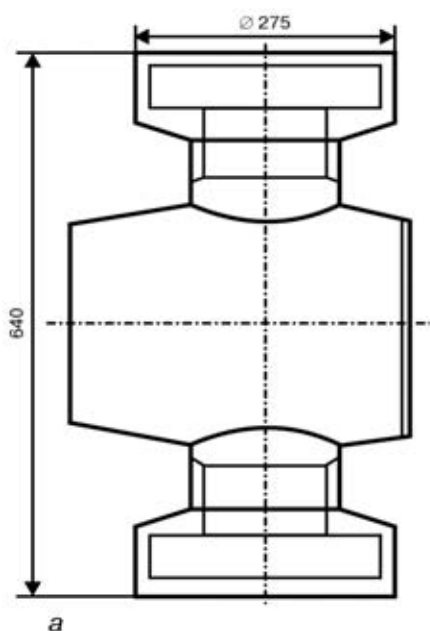


Рис 3. Схема (а) и внешний вид (б) заготовки корпуса ствольной задвижки ФА с проходным сечением диаметром 80 мм, полученной методом электрошлакового литья (тонкими линиями указан наружный контур готовой детали)



Таблица 3. Химический состав стали 35ХМ до и после электрошлакового литья

Объект анализа	Содержание, % мас							Неметаллические включения, % об · 10 ⁻⁴
	C	Si	Mn	Cr	P	S	O, % · 10 ⁻⁴	
Электрод	0,35... 0,37	0,21... 0,31	0,45 ... 0,60	0,93... 1,15	0,014... 0,019	0,015... 0,020	0,21... 0,24	175... 185
Корпус ЭШЛ	0,35... 0,37	0,19... 0,29	0,43... 0,51	0,93... 1,05	0,014... 0,017	0,006... 0,009	0,20... 0,23	98... 122

Примечание. Приведены данные по 29 плавкам

отдельных узлов ФА с помощью шпилек. Такие соединения необходимы для замены задвижек, вышедших из строя в процессе эксплуатации, прямо на действующей скважине. В связи с высокой пожароопасностью сварочные работы там недопустимы [1]. Изготавливать методом ЭШЛ корпуса задвижек с фланцами значительно сложнее, так как фланцы препятствуют усадке металла в литейной форме и способствуют образованию в литой заготовке горячих трещин.

При создании технологии изготовления заготовок корпусов ФА из электрошлакового металла нами были преодолены эти трудности и разработаны два варианта технологии ЭШЛ. Один — переплав расходуемого электрода в специальных составных охлаждаемых водой формах, способных компенсировать продольную температурную усадку заготовки в процессе ЭШЛ. Конфигурация внутренней поверхности этих форм соответствует наружной поверхности выплавляемых заготовок [10]. Другой — центробежное литье с использованием электрошлаковой тигельной плавки металла [11]. Электрошлаковые заготовки корпусов ФА, полученные этими способами, имеют форму и размеры, близкие к готовым корпусам (рис. 3). Заготовки ЭШЛ, так же как заготовки, полученные обычным литьем или штамповкой в закрытых штампах, требуют только минимальной механической обработки по наружной поверхности. При этом качество литых электрошлаковых заготовок не только не уступает качеству кованных, но даже превышает его по многим показателям (табл. 1).

При электрошлаковом переплаве снижается содержание в металле таких вредных примесей, как сера, газы и неметаллические включения. В табл. 3 показано изменение состава стали 35ХМ в процессе

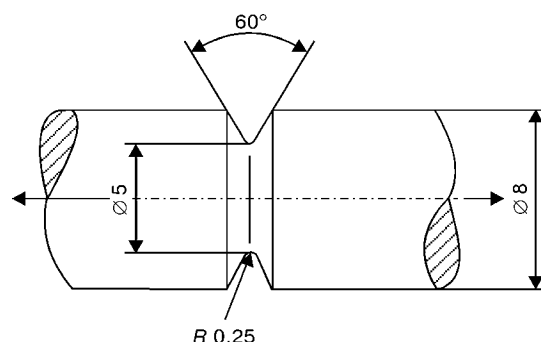


Рис. 4. Схема надреза на образце для испытаний на растяжение

изготовления из нее методом электрошлакового литья заготовок корпусов ФА. Благодаря направленному теплоотводу кристаллизация электрошлаковых заготовок происходит с заметно более высокой скоростью и большим переохлаждением, чем при обычном литье, что способствует получению плотной мелкозернистой структуры металла и уменьшению в теле литой заготовки микроскопической и зональной ликвации. Все это приводит к повышению плотности электрошлакового металла. Например, плотность литой электрошлаковой стали марки 35ХМ, из которой изготавливают корпуса фонтанной арматуры, равна 7,8201 г/см³. В то же время плотность проката из этой стали составляет только 7,7811 г/см³, то есть на 0,5 % меньше [6]. Благодаря всем этим положительным факторам электрошлаковый металл приобретает более высокие пластичность и вязкость, чем кованный (табл. 1). Это способствует повышению сопротивляемости металла хрупким разрушениям, что должно приводить к росту надежности конструкции, изготовленной из литых электрошлаковых заготовок.

Для подтверждения этого положения нами были проведены сравнительные механические испытания литого электрошлакового металла и деформированного металла обычной выплавки с целью определить способность этих металлов сопротивляться разрушению под действием высоких напряжений в условиях объемного напряженного состояния вблизи концентратора и упрочняться в ходе деформации без разрушения. Такое состояние имеют при эксплуатации корпуса узлов фонтанной арматуры.

Прочные корпуса фонтанной арматуры высокого давления изготавливают из конструкционных сталей марок 40Х, 38ХМ, 35ХМ и некоторых других. Для проведения испытаний мы взяли наименее легированную сталь 40Х, которая среди вышеуказанных марок имеет наиболее низкий уровень пластичности. Механические испытания проводили на круглых образцах с надрезом (рис. 4). Эти образцы вырезали в разных направлениях из заготовки литого электрошлакового корпуса задвижки и катаного расходуемого электрода, который использовали для выплавки этой заготовки.

При одноосном растяжении таких образцов в месте надреза возникает объемное напряженное состояние, которое препятствует пластической деформации металла. Причем величина напряжений возле



Таблица 4. Механические свойства гладких образцов из стали 40X

Место вырезки образцов	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$, %	δ , %	ψ , %	KCU , Дж/см ²
Корпус ЭШЛ:						
продольные	<u>482... 505</u> 494	<u>701... 713</u> 707	<u>68,7... 70,8</u> 69,7	<u>23,0... 23,3</u> 23,1	<u>61,9... 65,9</u> 63,9	<u>93,5... 119,9</u> 106,7
радиальные	<u>496... 518</u> 507	<u>699... 741</u> 720	<u>69,9... 71,0</u> 70,5	<u>15,7... 22,0</u> 18,9	<u>59,8... 63,9</u> 61,9	<u>142,1... 142,3</u> 142,2
Электрод (прокат):						
продольные	<u>564... 583</u> 573	<u>876... 876</u> 876	<u>64,4... 66,45</u> 65,4	<u>17,0... 18,7</u> 17,8	<u>57,8... 61,9</u> 59,8	<u>89,9... 103,5</u> 96,7
радиальные	<u>513... 517</u> 515	<u>728... 745</u> 736	<u>68,9... 69,4</u> 69,2	<u>15,7... 18,7</u> 17,2	<u>41,0... 41,2</u> 41,1	<u>43,8... 50,14</u> 47,0

Примечание. Над чертой приведены минимальные и максимальные значения, под чертой — средние.

Таблица 5. Результаты испытаний на растяжение образцов с надрезом

Показатели прочности и пластичности	Место вырезки образцов			
	Корпус ЭШЛ		Электрод (прокат)	
	продольные	радиальные	продольные	радиальные
$\sigma_{ист}$, МПа	<u>1405... 1409</u> 1407	<u>1370... 1394</u> 1382	<u>1263... 1269</u> 1266	<u>1181... 1206</u> 1193
ψ_n , %	<u>16,4... 17,6</u> 17,0	<u>17,5... 19,7</u> 18,6	<u>5,3... 5,7</u> 5,5	<u>1,9... 2,5</u> 2,2

Примечание. Над чертой приведены минимальные и максимальные значения, под чертой — средние.

концентратора (надреза) в несколько раз превышает уровень напряжений вдали от него [12, 13]. Такое объемное напряженное состояние имеет место и в массивных корпусах фонтанной арматуры как вблизи возможных дефектов структуры, так и в местах сопряжения отдельных конструктивных элементов корпуса. Способность металла в таких условиях воспринимать без разрушения пластическую деформацию в местах возникновения максимальных напряжений и тем самым перераспределять нагрузку на менее напряженные участки определяет надежность конструкции в процессе эксплуатации.

При испытании на растяжение образцов с надрезом оценка способности металла сопротивляться хрупкому разрушению производится по величине истинных напряжений при разрушении ($\sigma_{ист}$), отношению этой величины к пределу текучести ($\sigma_{ист}/\sigma_{0,2}$) и пределу прочности ($\sigma_{ист}/\sigma_B$) и относительному сужению металла образца в месте надреза после разрушения (ψ_n). При этом величины $\sigma_{0,2}$ и σ_B определяются на обычных гладких образцах без надреза. Истинные напряжения при разрушении образцов с надрезом определяются как частное от деления усилия разрушения на площадь образца в месте разрушения, измеренную после испытаний.

В табл. 4 приведены механические свойства литой электрошлаковой заготовки из стали 40X и катаного расходуемого электрода в виде прутка диаметром 110 мм после закалки в масло от температуры 860 °С и отпуска при 680 °С, полученные при испытании стандартных цилиндрических 5-крат-

ных образцов без надреза. В этой таблице обращают на себя внимание более высокие по сравнению с литым металлом показатели прочности проката, особенно вдоль прокатки. Однако заметны и более низкие показатели его пластичности и вязкости, а также обычно присущая деформированному металлу анизотропия свойств. Для катаного электрода показатель анизотропии, рассчитанный по формуле (1), составляет 1,76. Следует отметить при этом, что металл литой электрошлаковой заготовки корпуса задвижки из стали 40X практически не имеет анизотропии механических свойств ($N = 1,12$).

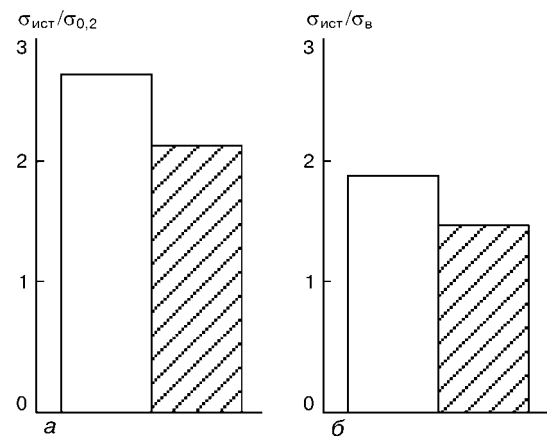


Рис. 5. Отношения $\sigma_{ист}/\sigma_{0,2}$ (а) и $\sigma_{ист}/\sigma_B$ (б) для стали 40X, полученные при сравнительных испытаниях гладких образцов и образцов с острым надрезом: □ — литой электрошлаковый металл; ▨ — деформированный металл открытой выплавки



Результаты испытаний на растяжение образцов с надрезом приведены в табл. 5. Эти образцы изготовлены из тех же заготовок, что и гладкие, и прошли термическую обработку в одной с ними садке. Данные этой таблицы однозначно показывают, что литой электрошлаковый металл значительно превосходит деформированный металл открытой выплавки по величинам истинных напряжений разрушения и особенно относительного сужения в условиях затрудненной пластической деформации в сложнапряженном состоянии. Так, значения Ψ_n , полученные при испытании продольных образцов электрошлакового металла, в 3,4 раза выше аналогичных значений у образцов из деформированного металла. Еще большую разницу имеют значения Ψ_n , полученные на радиальных образцах.

О преимуществе литого электрошлакового металла свидетельствуют также соотношения $\sigma_{ист}/\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{ист}/\sigma_B$, приведенные на рис. 5. Как видно, соотношение $\sigma_{ист}/\sigma_{0,2}$, полученное при испытании образцов из литого электрошлакового металла, на 23 % выше аналогичного соотношения у образцов из деформированного металла. При сравнении соотношений $\sigma_{ист}/\sigma_B$ видно, что это соотношение у электрошлакового металла на 27 % больше, чем у проката. Приведенные выше результаты испытаний позволяют считать, что конструкции, изготовленные из литого электрошлакового металла, имеют больший запас надежности при эксплуатации, чем аналогичные конструкции, выполненные из деформированного металла открытой выплавки. Таким образом, замена поковок при производстве прочных корпусов фонтанной арматуры на электрошлаковые литые заготовки позволяет увеличить надежность конструкции фонтанной арматуры.

Применение электрошлакового литья для изготовления заготовок корпусов позволило ИЭС им. Е. О. Патона и инновационной фирме «Элтерм» не только создать производство фонтанной арматуры на давление 70 МПа с небольшими капитальными вложени-

ями и минимальными производственными затратами, но и существенным образом повысить надежность ее работы во время длительной эксплуатации.

1. Вайсберг Г. Л., Римчук Д. В. Фонтанная безопека. — Харків, 2002. — 474 с.
2. Фонтанная арматура на тиск до 70 МПа / В. І. Артемов, В. В. Канаков, В. Л. Шевцов та ін. // Нафтова і газова промисловість. — 2001. — № 3. — С. 25–28.
3. Производство фонтанной арматуры для глубоких нефтяных и газовых скважин методами электрошлакового литья и плазменно-порошковой наплавки / В. Л. Шевцов, В. Я. Майданник, В. М. Ханенко и др. // Сварщик. — 2001. — №4. — С. 8–9.
4. Стальные поковки вместо стального литья // Рекламный проспект фирмы «Cameroon» (к выставке «Нефтегаз-90»). — 12 с.
5. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. Электрошлаковое литье. — Киев: Наук. думка, 1980. — 192 с.
6. Электрошлаковый металл / Под. ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара — Киев: Наук. думка, 1981. — 680 с.
7. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла / Медовар Б. И., Шевцов В. Л., Мартын В. М. и др. / Под ред. Патона Б. Е., Медовара Б. И. — Киев: Наук. думка, 1988. — 216 с.
8. Uji A., Sato S., Nagata J. Application of ESR for production of heavy thickness material of pressure vessel // Electroslag refining : Proc. Conf. Electroslag Refining Organ. Iron and Steel Inst. and Sheffield Met. and Eng. Assoc. Sheffield, 10–11 Jan., 1973; London: Iron and Steel Inst., 1973. — P. 113–125.
9. Центробежное электрошлаковое литье заготовок тройников / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Л. Шевцов и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1987. — № 1. — С. 3–5.
10. Электрошлаковое литье заготовок корпусов фонтанной арматуры высокого давления / В. Л. Шевцов, В. Я. Майданник, М. Л. Жадкевич и др. // Там же. — 1998. — № 4. — С. 3–12.
11. Центробежное электрошлаковое литье заготовок корпусов задвижек высокого давления / В. Л. Шевцов, В. Я. Майданник, М. Л. Жадкевич и др. // Там же. — 1999. — № 4. — С. 12–22.
12. Гуляев А. П. Металловедение. — М.: Металлургия, 1986. — 542 с.
13. Механические свойства конструкционных материалов при сложном напряженном состоянии. Справочник / А. А. Лебедев, Б. И. Ковальчук, Ф. Ф. Гигиняк, В. П. Ломашевский / Под ред. Трошенко В. Т. — Киев: Наук. думка, 1983. — 366 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Инновационная фирма «Элтерм», Киев

Поступила 15.04.2003



УДК 669.187.56.002.2

О ПРОКАТНЫХ ВАЛКАХ БУДУЩЕГО И ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Л. Б. Медовар

Обсуждаются состояние производства прокатных валков и тенденции его совершенствования. Показано, что прокатные валки ближайшего будущего будут изготавливаться двухслойными с высоколегированным рабочим слоем. Рассмотрены преимущества применения электрошлаковых технологий в производстве двухслойных валков

State-of-the-art of production of mill rolls and tendency of its updating are discussed. It is shown that the mill rolls of the near future will be produced double-layered with a high-alloy working layer. Advantages of application of electroslag technologies in production of double-layer rolls are considered.

Ключевые слова: прокатный валок; электрошлаковый переплав; электрошлаковая наплавка; центробежное литье; СРС

Состояние производства и применения прокатных валков в Украине и странах СНГ вызывает тревогу. По некоторым типам валков отставание от мирового уровня составляет около 30 лет. Самый яркий пример — это двухслойные рабочие валки с рабочим слоем из высокохромистого чугуна для чистовых клетей непрерывных широкополосных станов горячей прокатки. В дальнем зарубежье валки такого типа начали применять еще в начале 70-х годов XX века, а в Украине и странах СНГ только несколько лет назад.

В последние годы в Украине и СНГ на многих станах появились современные валки разных типов ведущих мировых фирм. Специалисты в данной области получили доступ к новейшей информации по валкам. Тем не менее, основные тенденции развития «валкового» хозяйства, взаимосвязь между требованиями рынка, как принято теперь говорить, и практикой производства прокатных валков не столь очевидны. В данной работе сделана попытка очертить некоторые узловые, по мнению автора, проблемы этой области металлургии. Учитывая дискуссионный характер представленных соображений и выводов, намеренно не даются ссылки на многочисленные публикации последнего времени по затрагиваемой проблематике.

Итак, каковы же валки будущего, каково будущее прокатных валков? Это два вопроса, один из которых касается изготовителей валков, а второй — напрямую связан с черной металлургией. Безусловно, эволюция черной металлургии полностью определяет развитие и выбор стратегии производства валков. Нет сомнений в том, что в самом ближайшем будущем в валковой промышленности ожидаются радикальные изменения, которые коснутся не

только технологии и качества продукции, но и отношений с потребителями. Частично эти, без преувеличения революционные, изменения уже начались в мире, однако в Европе данный процесс задержался, в том числе в связи с медленным развитием производства валков нового поколения, включая так называемые «быстрорежущие» валки. До самого последнего времени практически все изготовители валков, использующие технологиюковки и/или литья, жили и работали без проблем с валками для полосовых станов холодной и горячей прокатки.

Сегодня ситуация изменилась. Цена валков традиционного качества резко снизилась, и кое-кто из изготовителей валков оказался неспособным следовать грядущей технической революции и вынужден был закрыть свой бизнес. Ситуация должна усугубиться в самое ближайшее время, ибо валки нового поколения будут иметь срок службы в 3–4 раза больше, чем нынешние валки традиционного качества. Вне всякого сомнения, это уже не разовое улучшение, а революция. Последствия очевидны:

реальные научные знания о валках станут решающим фактором. Пока же часто наблюдается ситуация, когда однотипные валки разных поставщиков существенно отличаются в работе в одном стане, в одной и той же клети. При этом не всегда валки лучшего качества имеют соответственно более высокую цену;

специализация производства только на валках одного типа, например для плоского проката, останется в прошлом. Каждый из изготовителей валков должен быть готов к тому, чтобы делать валки и для листового, и для сортового проката как можно более широкого сортамента. В частности, изготовителям валков для плоского проката необходимо будет выпускать не только рабочие валки чистовых клетей станов горячей прокатки, но и рабочие валки холодной прокатки, валки черновых клетей и валки для толстолистовых станов;



отношения «валковиков» с металлургами также изменятся в будущем. Глобализация и интернационализация в мировой черной металлургии уже приводят к очередному повышению роли технических экспертов в формировании политики металлургических компаний и все более частому превалированию качества над ценой. Качество проката во многом зависит от качества валков. Поэтому повышение качества валков оказывается иногда важнее баланса «цена — качество». Такая ситуация с валками наблюдается в Японии и частично в Азии в целом. Постепенно и в Северной Америке наиболее качественные и дорогие японские «быстрорежущие» валки СРС начинают теснить «быстрорежущие» валки центробежного литья.

Основные изменения в металлургии валков могут быть определены двумя ясными концепциями: увеличение количества МС карбидов, т.е. карбидов особо высокой твердости в рабочем слое валков; увеличение горячей твердости рабочего слоя валков за счет управления вторичным твердением. Это означает применение высоких аустенизирующих температур (более 1100°C) и повышенных температур отпуска для полного исключения остаточного аустенита!

Эти две стратегические металлургические концепции означают все более широкое применение таких материалов, как быстрорежущие и полубыстрорежущие стали, а также отбеленный чугун, упрочненный карбидами. Для технологии производства валков применение указанных материалов предполагает все более широкий переход от валков монолитных, изготовленных из одного материала, к валкам двухслойным с относительно дешевой осью и рабочим слоем, отличающимся от материала оси. Отметим тут один немаловажный факт: для некоторых типов валков, например пильгерстанов и 20-валковых станов Сэндимира, указанные концепции выбора материала давно используются (стали типа 3X2B8, X12M, P6M5).

Сегодня в производстве биметаллических валков для плоского проката применяются три основные технологии: центробежное литье и наплавка по японской технологии СРС или украинской технологии ЭШН ЖМ. В работе [1] дано экспертное сравнение этих технологий и качества валков. Для изготовления чугунных валков с отбеленным слоем, упрочненным карбидами, применяется как центробежное литье, так и стационарное, в том числе двухслойное литье проливом.

В непрерывных широкополосных станах горячей прокатки для первых четырех-пяти клетей чистовой группы в Японии и Северной Америке практически повсеместно применяют двухслойные валки с рабочим слоем из быстрорежущей стали. Для последних клетей чистовой группы — валки с рабочим слоем из отбеленного чугуна, упрочненного карбидами. Примечательно, что стандартные чугунные валки, в том числе двухслойные с рабочим слоем из высокохромистого чугуна, практически не используются. В то же время в Европе заметно отставание с применением «быстрорежущих» валков. В основном они эксплуатируются на тех станах, где прокатывают нержавеющую сталь.

В Азии новые типы валков применяются фактически на всех современных станах. В странах СНГ

«быстрорежущие» валки проходят стадию испытаний только на некоторых станах. Несмотря на существенные различия в распространении новых типов валков по странам, сегодня преимущества «быстрорежущих» валков не вызывают сомнений, особенно с учетом постоянно растущих требований к качеству поверхности и точности горячекатаного листа.

В черновых клетях непрерывных широкополосных станов все чаще используют двухслойные валки с рабочим слоем из высокохромистых, полу- и быстрорежущих сталей. С учетом размеров таких валков их изготавливают пока только центробежным литьем, однако в ближайшем будущем следует ожидать появления такого типа валков, полученных и ЭШН ЖМ. Для толстолистовых станов сегодня наилучшими являются двухслойные валки с рабочим слоем из отбеленного чугуна, упрочненного карбидами, изготовленные центробежным литьем.

Для станов холодной прокатки уже привычными стали кованные рабочие валки из стали с 5 % Сг. Постепенно освоение этих валков начинается и в странах СНГ. Новое поколение рабочих валков станов холодной прокатки — это двухслойные валки с рабочим слоем из полубыстрорежущих сталей, обеспечивающим трехкратное повышение срока жизни валков при высочайшем качестве поверхности вследствие отсутствия микропористости, свойственной валкам с 3...5 % Сг.

Итак, вполне очевидна современная тенденция применения двухслойных валков с высокоэффективным рабочим слоем, повышающим срок службы валка в стане в 3–4 раза. Естественно, что такое увеличение срока службы валков приводит к соответствующему уменьшению их общего расхода по крайней мере в три раза. Сегодня в мире, как уже упоминалось, существуют только три технологии получения двухслойных валков указанных типов. Это центробежное литье и технологии наплавки СРС и ЭШН ЖМ. Попутно отметим, что давние попытки применения бандажированных валков, в том числе и опорных, которые в силу конкретных экономических условий предпринимаются и сегодня, по-видимому, не имеют перспективы. Связано это с тем, что рост требований к точности геометрических размеров проката обуславливает необходимость сохранения геометрии валков в процессе прокатки, что вряд ли может быть обеспечено для бандажированных валков. Но и в этом случае заметна одна важная идея — желание многократно использовать ось валка, ибо масса рабочего слоя валка, стачиваемая в процессе эксплуатации, редко превышает 15 % массы всего валка.

Аналогичные подходы просматриваются и для сортовых валков: в последнее время появились сообщения об успешном применении «быстрорежущих» валков и в сортовых станах. В целом, характеризуя состояние производства прокатных валков, следует отметить еще одну особенность, фактически описанную выше. Речь идет о поразительно широком спектре технологий и материалов. В данном наборе достаточно давно присутствует и электрошлаковый переплав.

Традиционно в валковом производстве ЭШП применяется для выплавки особокачественных кузнечных слитков — заготовок валков холодной прокатки. Существенно и то, что ЭШП сохра-



няет свои позиции в производстве валков особо высокого качества и сегодня. При производстве валков с уровнем твердости 102 HSC, в особенности для современных станов холодной прокатки, ЭШП остается неперменным средством в производстве валков даже из сталей с 3...5 % Сг. Причина этому не только в несколько меньшей микропористости, но и в дополнительном запасе пластичности металла ЭШП по сравнению с металлом открытой выплавки того же химического состава и с тем же уровнем загрязненности. Поэтому ЭШП сохранил и укрепил свои позиции в этом секторе валкового производства. Немаловажно и то, что с учетом отмеченных тенденций усложнения систем легирования валков, без управления затвердеванием слитка и строгого контроля формы и постоянства глубины двухфазной зоны невозможно получить валок со стабильной структурой и потребительскими свойствами. Отметим, что только современные АСУ ТП ЭШП обеспечивают выплавку достаточно однородных слитков для последующейковки и изготовления валка. Но такое применение ЭШП не выходит за рамки традиционного.

Неоднократно предпринимались попытки с помощью ЭШП получить слитки-заготовки валков с переменным химическим составом. Ибо понятно, что валки листовых станов должны иметь переменный состав не только по сечению, но и по длине бочки валка. Созданная под руководством академика Б. И. Медовара технология электрошлаковой наплавки жидким металлом позволяет решить обе задачи — получение заготовки валка с наперед заданной гетерогенностью состава и свойств по сечению и длине. Эти особенности ЭШН ЖМ, а также возможность восстановления изношенных валков данным методом описаны достаточно подробно в специальных публикациях. В свете же рассматриваемых изменений валкового рынка отметим принципиальные возможности ЭШН ЖМ для современных прокатных валков. В Украине и в определенной степени странах СНГ уже вполне реальна ситуация, когда на все большем и большем количестве прокатных станов будут работать валки лучшего качества. Для отечественных изготовителей валков эта близкая перспектива означает только одно — уже сегодня они вступили в конкурентную борьбу с лучшими мировыми валковыми фирмами. Опыт последних лет показывает, что на этом пути наши «валковики» (да и соседи в России) выбрали привычный, но тупиковый путь повторения всего того, что уже создано и работает в передовых валковых и металлургических компаниях. Учитывая отставание по времени, а также необходимость наработки опыта применения современных валков в тех или иных типах станов для прокатки различных марок сталей, можно с уверенностью предположить, что только копирование в расчете на низкую себестоимость к успеху не приведет. В то же время отечественная технология ЭШН ЖМ, успешно освоенная на Ново-Краматорском машиностроительном заводе для высокохромистых двухслойных валков горячей прокатки, позволяет изготавливать двухслойные валки всех перечисленных типов.

В заключение попытаемся обосновать наше видение целесообразности применения именно техно-

логии ЭШН ЖМ для производства двухслойных валков самого сложного состава, валков будущего. Существенный момент — центробежное литье по своей природе не обеспечивает достаточной однородности по толщине высоколегированной отливки, а в нашем случае — по толщине рабочего слоя валка. Японская технология СРС, как уже отмечалось, обеспечивает получение валков наивысшего качества. Однако по природе соединения металла оси и металла рабочего слоя СРС — это процесс пайки, что предопределяет особые требования к подготовке оси под наплавку. В то же время при ЭШН ЖМ соединение разнородных металлов происходит в процессе электрошлаковой сварки, что упрощает подготовку поверхности оси. Кроме того, несмотря на название, СРС (Continuous Pouring for Cladding) — это процесс с порционной подачей жидкого металла в кристаллизатор, как и ЭШН ЖМ. При производстве двухслойных заготовок валков для станов горячей прокатки, катающих лист толщиной около 1 мм, и для станов холодной прокатки по технологии СРС не удастся избежать появления неоднородности структуры наплавляемого рабочего слоя. Это влечет за собой необходимость стачивания с поверхности двухслойной заготовки дополнительного слоя, толщиной до 10...15 мм, а суммарно до 20 мм. В то же время качество поверхности заготовки таково, что достаточно было бы стачивать всего 5...10 мм. При ЭШН ЖМ удастся избежать этих неприятностей и припуски на механическую обработку поверхности такие же, как для стандартных слитков ЭШП. Кроме того, известные особенности электрошлакового процесса таковы, что при ЭШН ЖМ можно реализовать направленное управление карбидообразованием, что принципиально важно для современных валковых материалов. В силу сказанного мы полагаем, что ЭШН ЖМ может стать основной технологией производства двухслойных валков для станов горячей и холодной прокатки плоского проката. При этом, если для рабочих валков непрерывных станов металлургическое качество валков СРС и ЭШН ЖМ сопоставимо при несомненном выигрыше в экономичности ЭШН ЖМ, то для опорных валков станов этих типов ЭШН ЖМ, по-видимому, может стать основным технологическим процессом в самом близком будущем.

Автор признателен своим коллегам, ибо появление данного материала стало возможным только благодаря постоянным дискуссиям со специалистами ИЭС им. Е. О. Патона, ЗАО «Элмет-Рол», ЗАО НКМЗ, Б. Б. Федоровским, А. К. Цыкуленко, В. Я. Саенко, В. И. Усом, А. В. Чернецом, В. Е. Шевченко, И. А. Ланцманом, Г. М. Скударем, В. Б. Шабановым, О. В. Свиридовым, Ю. А. Грушко и Ж.-К. Вэркеном (Франция) и Р. Бэгли (Англия).

Особо ценными были продолжительные обсуждения проблемы производства и применения прокатных валков с академиком Б. Е. Патоном.

1. Медовар Л. Б., Грановский В. К. Проблемы и перспективы производства современных прокатных валков // Проблемы специальной электрометаллургии. — 2001. — № 4. — С. 44–47.

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

Поступила 15.07.2003



УДК 669.187.526.001.5

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ УСТАНОВКА УЭ-185 ДЛЯ ОПЛАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СЛИТКОВ

Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, А. Н. Пикулин,
А. Н. Калинюк, В. Д. Корнийчук

Описана установка и элементы технологии оплавления боковой поверхности слитков металлов и сплавов электронным лучом. Предлагаемая конструкция установки и механизмов позволяет осуществлять оплавление как круглых, так и плоских слитков, причем оплавление плоских слитков производится за одно вакуумирование. Приведены основные технические параметры установки.

Equipment and elements of technology of fusion of a lateral surface of ingots of metals and alloys using electron beam are described. The offered design of the equipment and mechanisms can realize fusion of both round and also slab ingots, the fusion of slab ingots being performed here for one-time evacuation. Main technical parameters of the equipment are given.

Ключевые слова: электронно-лучевое оплавление; слиток; механизм перемещения и вращения; электронно-лучевая пушка

По ряду причин, обусловленных металлургическими и технологическими особенностями, на поверхности слитков из сплавов на основе железа, никеля, тугоплавких металлов, получаемых вакуумно-дуговым, плазменно-дуговым, электронно-лучевым пе-

реплавками, образуются различного рода дефекты: гофры, трещины, плёны, завороты и т. п. Наиболее распространёнными способами удаления этих дефектов являлись механические способы: обдирка, абразивная зачистка, фрезерование, строгание и т. д. [1]. Эти способы характеризуются низкими производительностью и стойкостью инструмента, а также наличием отходов в виде стружки или металлоабразивной пыли, что в конечном итоге составляет 6...15 % массы зачищаемого слитка.

В 80-е годы в промышленности начали интенсивно применяться методы обработки поверхности металлических материалов концентрированными источниками энергии — лазерным и электронным лучом, а также плазменной дугой [2, 3]. Электронно-лучевая обработка поверхностного слоя слитков и заготовок имеет определенные преимущества: наличие в печном пространстве вакуума как защитной и рафинирующей среды, высокая плотность подводимой энергии, прецизионность, простота контроля и управления технологическими параметрами.

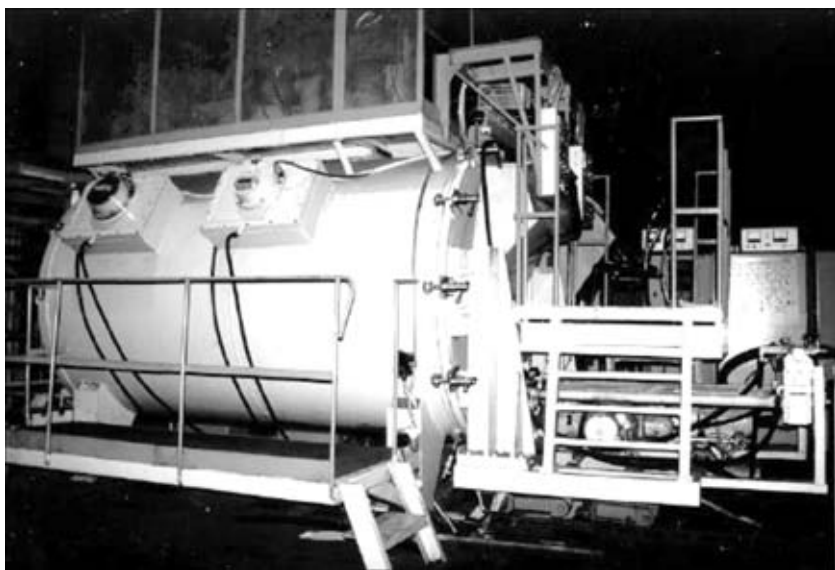


Рис. 1. Внешний вид электронно-лучевой установки УЭ-185

© Н. П. ТРИГУБ, Г. В. ЖУК, А. Н. ПИКУЛИН, А. Н. КАЛИНЮК, В. Д. КОРНИЙЧУК, 2003



В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработана, изготовлена и смонтирована опытно-промышленная установка УЭ-185 для оплавления поверхностного слоя плоских и круглых слитков (рис. 1). В основе работы установки лежит принцип оплавления слитков электронным лучом [4].

Техническая характеристика установки

Габариты оплавляемых слитков, мм:

круглых

диаметр	100... 1100
длина	≤ 2000

плоских

ширина	≤ 970
высота	≤ 165
длина	≤ 2000

Скорость вращения слитков, об/мин:

рабочая	0,1... 0,3
маршевая	10

Максимальное перемещение бабки

задней, мм

Максимальное перемещение механизма

под загрузку слитка, мм

Остаточное давление, Па:

в полости электронных пушек	$1,3 \cdot 10^{-2} \dots 6,6 \cdot 10^{-2}$
в камере оплавления	$1,3 \cdot 10^{-2} \dots 1,3 \cdot 10^{-1}$

Количество электронных пушек, шт. 3

Ускоряющее напряжение, кВ

Номинальный ток пушки, А

Требования, предъявляемые к энерго- и теплоносителям, следующие.

Номинальное напряжение питающей

сети трехфазного переменного тока

при частоте 50 Гц, В

Установленная мощность, кВт

Давление охлаждающей воды, Па

Расход охлаждающей оборотной воды

при температуре 15 °С, м³/ч

Качество охлаждающей оборотной

воды, кл.

Давление горячей воды, Па

Расход горячей воды

при температуре 50 °С, м³/ч

(подаётся перед вакуумированием

установки на 30 мин)

Качество горячей воды, кл.

Расход воздуха при

давлении (2...6)·10⁵ Па, м³/ч

Качество воздуха, кл.

Установка представляет собой вакуумную камеру с механизмами, устройствами и системами, обеспечивающими проведение технологического процесса оплавления (рис. 2). Вакуумная камера оплавления — это горизонтально расположенный цилиндрический сосуд с двойными стенками, соединенными между собой фланцами, изготовленный из низкоуглеродистой стали. В зазоре между стенками циркулирует охлаждающая вода. Внутренний диаметр камеры 1800 мм, длина 3000 мм. Толщина стенок вакуумной камеры обеспечивает жесткость и надежную защиту обслуживающего персонала от рентгеновского излучения. По всей длине камеры расположены смотровые системы, позволяющие наблюдать за технологическим процессом.

К камере подводится патрубок для соединения с системой вакуумных насосов. Патрубок комплектуется предохранительным клапаном, предназначенным для стравливания газов при аварийном повышении давления в камере плавки.

Вакуумная камера герметизируется двумя вертикальными крышками, на одной из которых устанавливаются механизмы вращения и перемещения круглых или плоских слитков. Внизу камеры находятся два люка, на которые устанавливаются механизмы вертикального перемещения плоских слитков и предотвращения их прогиба в процессе оплавления.

Механизм вращения и перемещения круглых слитков состоит из крышки, которая своей боковой поверхностью стыкуется с камерой, а кронштейнами крепится к раме откатной тележки. На раме размещены четыре вальки для оплавления круглых слитков. Вальки получают вращательное движение от привода, имеющего регулировку скорости вращения. Откат механизма осуществляется приводом с цепной передачей. Крышка имеет смотровую систему для наблюдения за технологическим процессом.

В механизме вращения и перемещения плоских слитков на оси боковой поверхности крышки, которая стыкуется с камерой, закреплен патрон с подвижными и неподвижными водоохлаждаемыми медными башмаками и две балки, соединенные между собой траверсой. На балках крепится и перемещается продольно бабка задняя, также имеющая установленный на оси патрон. Слиток прямоугольного сечения крепится башмаками в патронах и получает вращение от привода. В остальном конструкция механизма вращения и перемещения плоских слитков повторяет механизм для круглых слитков.

В качестве источника нагрева используются три аксиальные пушки «Патон-300», разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона [5]. Пушки смонтированы на водоохлаждаемых фланцах в верхней части камеры.

Вакуумная система электронно-лучевой установки позволяет раздельно вакуумировать камеру оплавления и электронно-лучевые пушки. Предваритель-



Рис. 2. Механизм вращения слитков

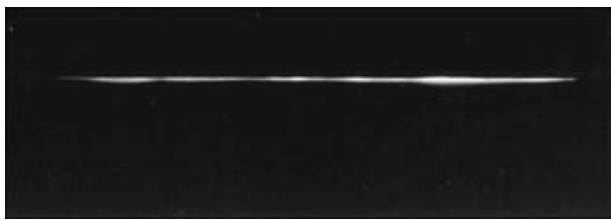


Рис. 3. Процесс оплавления

тельное разрежение в вакуумной камере создается системой механических насосов НВЗ-300 и 2ДВН-1500. Вакуумирование камеры оплавления осуществляется двумя паромасляными бустерными насосами 2НВБМ630, а внутренних полостей электронно-лучевых пушек — высоковакуумными диффузионными насосами Н160/700.

Система охлаждения состоит из комплекса гидроблоков и коллекторов, обеспечивающих подачу и слив воды, используемой для охлаждения камеры, механизмов, насосов и теплонагруженных узлов установки.

Для обеспечения режимов оплавления (стабилизации лучей пушек, скорости вращения слитков, работы вакуумных агрегатов, измерения степени разрежения и т. п.) служит система управления и контроля за технологическим процессом.

Технологию оплавления круглых слитков можно разделить на три этапа: предварительный (подготовительный); собственно оплавление слитка; заключительный.

Предварительный этап. Оператор цеховым краном (грузоподъемностью 10 т) укладывает оплаваемый слиток на валки механизма вращения и перемещения круглых слитков, проверяет работу привода вращения. Затем включает привод и стыкует крышку механизма с камерой при помощи зажимов. Крышку, находящуюся с противоположной стороны камеры и перемещающуюся по балке на подвеске, оператор также стыкует с камерой при помощи зажимов. Вакуумирует установку, включает систему охлаждения установки.

Этап оплавления слитка. Оператор включает источник высоковольтного питания и систему управления пушками. Включает привод вращения валков, на которых лежит слиток. Затем постепенно увеличивает ток накала, фокусируя при этом лучи электронных пушек на слитке, выводит пушки на рабочий режим. Оплавляет слиток по заданной технологической схеме. Процесс оплавления слитков показан на рис. 3, а их внешний вид — на рис. 4.

Заключительный этап. После необходимой выдержки (остывания) слитка в вакууме оператор раз-

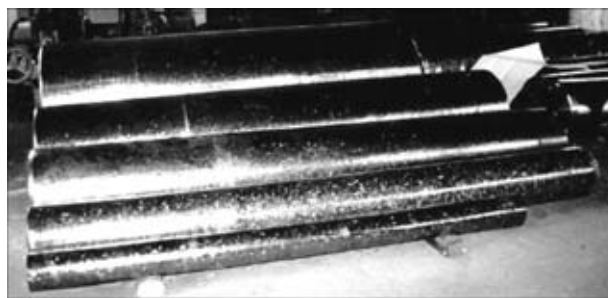


Рис. 4. Оплавленные слитки диаметром 115... 600 мм

герметизирует установку (крышка освобождается от зажимов). Расстыковывает крышку механизма вращения и перемещения круглых слитков с установкой и при помощи цехового крана вынимает оплавленный слиток.

Для оплавления плоских слитков необходимо выполнить аналогичный комплекс работ, отличающийся от предыдущего только некоторыми технологическими особенностями. При проведении предварительного и заключительного этапов эти особенности связаны с необходимостью фиксации плоского слитка в специальном устройстве, обеспечивающем его вращение при оплавлении. Это устройство смонтировано на механизме вращения и перемещения плоского слитка. Технологию оплавления в данном случае можно разделить на четыре этапа (по числу граней плоского слитка). После оплавления одной из граней слитка процесс прерывается, слиток поворачивается на 90° и затем оплавляется следующая грань. Операция поворота повторяется до оплавления всех граней слитка.

Электронно-лучевая установка УЭ-185 позволяет увеличить выход годного металла до 15 % и улучшить экологическую обстановку в производственных цехах.

1. Шуралев М. В. Методы зачистки поверхностных дефектов металла. — М.: Металлургиздат, 1953. — 56 с.
2. К вопросу о плазменно-дуговом переплаве поверхностного слоя слитков вакуумно-дугового переплава / Ю. В. Латаш, Г. Ф. Торхов, Ю. И. Моделкин и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1983. — Вып. 18. — С. 75–79.
3. Шиллер З., Гайзик У., Панцер З. Электронно-лучевая технология. / Пер. с нем. В. П. Цишевского. — М.: Энергия, 1980. — 527 с.
4. Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
5. Электронно-лучевая установка УЭ-121 / Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, П. А. Пап и др. // Современная электрометаллургия. — 2003. — № 2. — С. 17–20.

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

Поступила 20.04.2003



УДК 669.187.526.001.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ ТИТАНА И НИКЕЛЯ ИЗ РАСПЛАВА Ti–Ni

Н. В. Иванченко, А. И. Устинов, В. А. Мохорт

С учетом реальных значений термодинамических свойств титана и никеля в расплаве Ti–Ni проанализированы характеристики испарения в вакууме компонентов в зависимости от их концентрации в расплаве и его температуры. Показано, что с повышением температуры расплава сплавов системы Ti–Ni коэффициент испарения никеля существенно уменьшается. Рассчитан химический состав жидкой ванны в интервале температур от 1600 до 2200 К, необходимый для достижения эквимолярного состава паровой фазы.

Taking into account the real values of thermodynamic properties of titanium and nickel in melt Ti–Ni the characteristics of evaporation of components in vacuum are analyzed depending on their concentration in melt and its temperature. It is shown that with increase in melt temperature of alloys of Ti–Ni system the coefficient of evaporation of nickel is greatly decreased. Chemical composition of molten pool in the range of temperatures from 1600 to 2200 K, required for attaining equiatomic composition of vapour phase, is calculated.

Ключевые слова: нитинол; электронно-лучевое испарение; скорость испарения; коэффициент испарения

В последние годы значительное внимание уделяется созданию устройств на основе сплава Ti–Ni (нитинола), близкого по составу к эквимолярному. Это обусловлено тем, что данные сплавы имеют стабильные характеристики эффекта памяти формы после многократных циклов формоизменения с амплитудой деформации до 10 % [1]. Особый интерес представляют миниатюрные устройства и имплантаты на основе нитинола [2]. Для создания таких устройств и имплантатов требуется нитинол в виде тонкой фольги с заданными характеристиками формоизменения. Получение тонкой фольги нитинола путем прокатки затруднено из-за высокой чувствительности его механических свойств к примесям и формированию текстуры. Поэтому в ряде работ [3, 4] развиваются технологии получения тонкой фольги из паровой фазы. С этой точки зрения представляется перспективным использование методов, основанных на электронно-лучевом испарении слитка на основе Ti–Ni заданного состава и конденсации пара в вакууме. В свою очередь, необходимые для реализации этого процесса слитки (мишени) должны быть очищены от примесей и иметь определенное соотношение компонентов. Получение таких слитков возможно, например, путем электронно-лучевого переплава титана и никеля в вакууме, что обеспечивает их рафинирование. Поскольку применение в обоих процессах электронно-лучевого нагрева будет вызывать испарение компонентов сплава, в настоящей работе проведен термодинамический анализ испарения титана и никеля в широком интервале температур и содержания.

Скорость испарения компонентов в вакууме описывается уравнением Ленгмюра

$$J = X_i \gamma_i P_i^0 (M_i/2 \pi RT)^{1/2}, \quad (1)$$

где J — поток компонента i из расплава, кг/(м²·с); X_i — концентрация компонента i в расплаве, выраженная в атомных долях; γ_i — коэффициент термодинамической активности компонента i в расплаве; P_i^0 — парциальное давление паров над чистым компонентом i , Па; M_i — молекулярная масса компонента i , кг/моль; $R = 8,3143$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная; T — абсолютная температура расплава, К.

Давление паров над чистыми никелем и титаном в жидком состоянии можно рассчитать, используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\lg P_i^0 = -A/T + B + C \lg T + 10^{-3}DT. \quad (2)$$

Соответствующие значения коэффициентов уравнения (2) представлены в табл. 1. С учетом значений этих коэффициентов выражение (1) для расчета парциального давления паров никеля и титана в системе единиц СИ приобретает вид:

$$P_{\text{Ni}}^0 = 133 T^{-0,618} \cdot 10^{(-20839/T + 11,617)},$$

$$P_{\text{Ti}}^0 = 133 T^{-0,373} \cdot 10^{(-22046/T + 10,581)}. \quad (3)$$

Термодинамические свойства компонентов системы Ni–Ti по данным разных авторов были оптимизированы как по модели идеального ассоциированного раствора [6], так и в рамках модели Ред-



Таблица 1. Константы уравнения Клапейрона–Клаузиуса для никеля и титана [5]

Компоненты расплава	A	B	C	D
Никель	20830	11,617	-0,618	0
Титан	22946	10,581	-0,373	0

лиха–Кистера [7]. В соответствии с этой моделью, в случае двухкомпонентного твердого раствора избыточная свободная энергия образования жидкой фазы описывается уравнением

$$\Delta G^{\text{ex}} = X_A X_B \sum_{n=0}^m L^{(n)} (X_A - X_B)^n, \quad (4)$$

где

$$L^{(n)} = A_n + B_n T + C_n T \ln T + E_n T^3 + F_n T^4. \quad (5)$$

Очевидно, что представление термодинамических свойств компонентов в границах модели Редлиха–Кистера есть ни что иное, как разложение в степенной ряд концентрационной зависимости избыточной свободной энергии образования жидкого раствора $L^{(n)}$ с коэффициентами, которые отображают ее температурную зависимость.

Значения коэффициентов, описывающих оптимизированные термодинамические свойства жидкой фазы в сплавах системы Ti–Ni, представлены в табл. 2. Таким образом, концентрационно-температурная зависимость избыточной свободной энергии образования жидкой фазы приобретает вид

$$\Delta G^{\text{ex}} = X_{\text{Ni}} X_{\text{Ti}} [-206852 + 95,427 T - 6,69 \cdot 10^{-6} T^3 + 9,359 \cdot 10^{-10} T^4 + (-66096 + 23,758 T) (X_{\text{Ni}} - X_{\text{Ti}})]. \quad (6)$$

Как известно, коэффициент активности γ_i связан с парциальной избыточной свободной энергией $\Delta \bar{G}_i^{\text{ex}}$ следующим соотношением:

$$\gamma_i = \exp (\Delta \bar{G}_i^{\text{ex}} / RT). \quad (7)$$

Необходимые для подстановки в равенство (7) значения $\Delta \bar{G}_i^{\text{ex}}$ были рассчитаны по известным соотношениям между интегральными и парциальными термодинамическими величинами, которые для данной бинарной системы имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{Ni}}^{\text{ex}} &= \Delta G^{\text{ex}} - X_{\text{Ti}} \partial \Delta G^{\text{ex}} / \partial X_{\text{Ti}}; \\ \Delta \bar{G}_{\text{Ti}}^{\text{ex}} &= \Delta G^{\text{ex}} + (1 - X_{\text{Ti}}) \partial \Delta G^{\text{ex}} / \partial X_{\text{Ti}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставив зависимость (4) в систему уравнений (8), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{Ni}}^{\text{ex}} &= X_{\text{Ti}}^2 [L^{(0)} + (3X_{\text{Ni}} - X_{\text{Ti}})L^{(1)}]; \\ \Delta \bar{G}_{\text{Ti}}^{\text{ex}} &= X_{\text{Ni}}^2 [L^{(0)} + (X_{\text{Ni}} - 3X_{\text{Ti}})L^{(1)}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Общие выражения зависимостей скоростей испарения никеля и титана из расплава получаем подста-

Таблица 2. Термодинамические параметры избыточной свободной энергии жидкой фазы сплавов системы Ni–Ti в рамках модели Редлиха–Кистера

n	A_n	B_n	C_n	E_n	F_n
0	-206852	95,427	0	$-6,69 \cdot 10^{-6}$	$9,359 \cdot 10^{-10}$
1	-66096,6	23,758	0	0	0

* n — порядок разложения

новкой в уравнение Ленгмюра (1) парциальных давлений паров над чистыми компонентами (3) и активностей, рассчитанных по выражению (6). В результате зависимость скоростей испарения никеля и титана от состава расплава и температуры приобретает вид:

$$J_{\text{Ni}} = 133 X_{\text{Ni}} \exp (X_{\text{Ti}}^2 (L^{(0)} + (3X_{\text{Ni}} - X_{\text{Ti}}) L^{(1)}) / RT) \times \times T^{-0,618} \cdot 10^{(-20830/T + 11,617)} (M_{\text{Ni}} / 2\pi RT)^{0,5}, \quad (10)$$

$$J_{\text{Ti}} = 133 X_{\text{Ti}} \exp (X_{\text{Ni}}^2 (L^{(0)} + (X_{\text{Ni}} - 3X_{\text{Ti}}) L^{(1)}) / RT) \times \times T^{-0,373} \cdot 10^{(-22946/T + 10,581)} (M_{\text{Ti}} / 2\pi RT)^{0,5}. \quad (11)$$

Таким образом, основываясь на зависимостях (3), можно рассчитать парциальные давления паров никеля и титана над чистыми компонентами, а по уравнениям (9) — парциальные избыточные свободные энергии никеля и титана в жидком растворе, что позволяет проанализировать массовые потоки паров этих компонентов из расплава в зависимости от концентрации и температуры жидкого раствора.

На рис. 1. представлены зависимости скоростей испарения компонентов из расплава эквимоного

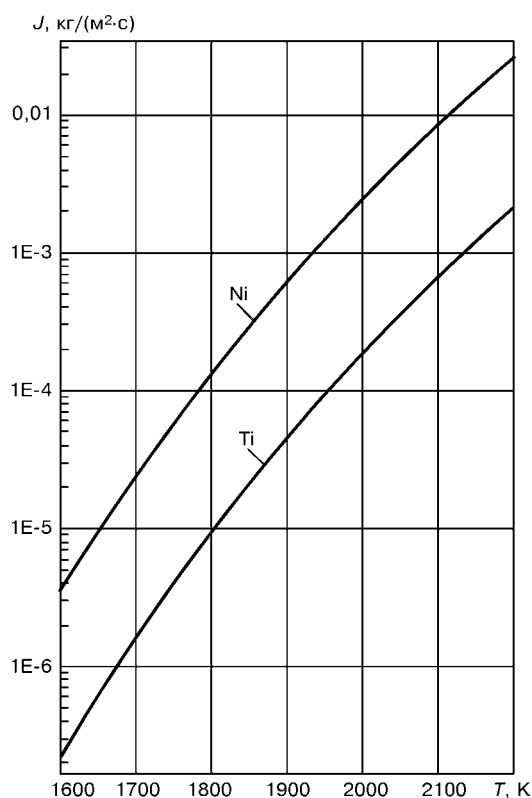


Рис. 1. Температурная зависимость скорости испарения никеля и титана из расплава эквимоного состава

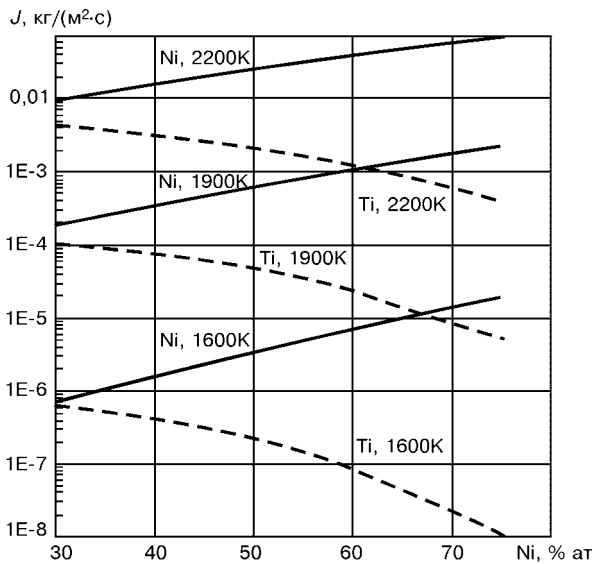


Рис. 2. Зависимость скорости испарения никеля и титана из расплава от концентрации никеля в интервале температур 1600... 2200 К

состава в интервале температур 1600... 2200 К. Видно, что кривые температурной зависимости скоростей испарения для обоих компонентов практически эквидистантны, а скорость испарения титана приблизительно в 10 раз меньше, чем никеля.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости скоростей испарения титана и никеля, рассчитанные при температурах 1600, 1900 и 2200 К. Видно, что с уменьшением концентрации никеля скорость его испарения падает, а скорость испарения титана увеличивается. Так, при 1900 К понижение концентрации никеля в расплаве от 70 до 30 % ат вызывает понижение его скорости испарения от $2,18 \cdot 10^{-3}$ до $1,8 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), тогда как скорость испарения титана возрастает с $5,19 \cdot 10^{-6}$ до $1,06 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с).

Изменение состава сплава во время выдержки в жидком состоянии лучше всего характеризует коэффициент испарения ER (evaporation ratio). Его выводят из условия конгруэнтного испарения, при котором отношение молекулярных потоков W обоих компонентов равняется отношению атомных частиц компонентов в расплаве $W_{Ni}/W_{Ti} = X_{Ni}/X_{Ti}$. Молекулярные потоки рассчитываются по формулам:

$$W_{Ni} = J_{Ni}/M_{Ni}; \quad (12)$$

$$W_{Ti} = J_{Ti}/M_{Ti}. \quad (13)$$

Очевидно, что если

$$ER = (W_{Ni}/W_{Ti}) \cdot (X_{Ti}/X_{Ni}) > 1, \quad (14)$$

расплав обедняется никелем. Поскольку между J_i и W_i существуют простые соотношения (12) и (13),

$$W_i = X_i \gamma_i P_i^0 (2\pi RT M_i)^{-1/2}. \quad (15)$$

Очевидно, что при условии идеальности расплава ($\gamma_i = 1$) коэффициенты испарения от состава спла-

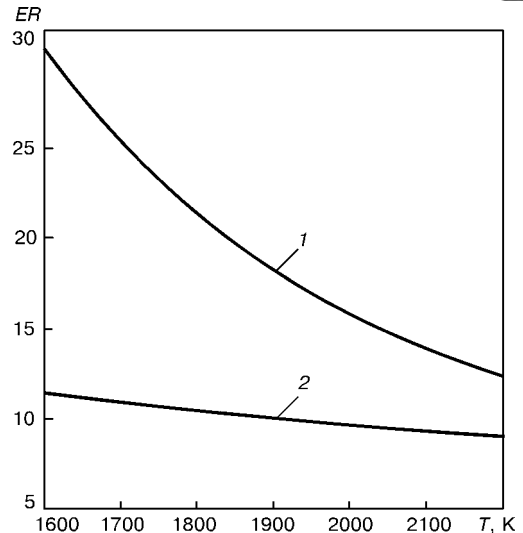


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента испарения из расплава эквиатомного состава: 1 — рассчитанная в приближении идеального раствора; 2 — с учетом отклонения термодинамических свойств от идеальности

ва не зависят, а зависят только от температуры и соотношения молекулярных масс компонентов:

$$ER = (P_{Ni}^0/P_{Ti}^0) \cdot (M_{Ti}^{1/2}/M_{Ni}^{1/2}). \quad (16)$$

Отклонение термодинамических свойств расплава от идеальности может существенно влиять на температурную и концентрационную зависимости ER :

$$ER = [\exp(\bar{\Delta G}_{Ni}^{ex}/RT) \cdot P_{Ni}^0 M_{Ti}^{1/2}] / [\exp(\bar{\Delta G}_{Ti}^{ex}/RT) \cdot P_{Ti}^0 M_{Ni}^{1/2}], \quad (17)$$

поскольку коэффициенты активности никеля и титана имеют сложную зависимость от температуры и состава (9). На рис. 3 приведены температурные зависимости ER для сплава эквиатомного состава, рассчитанные в приближении идеального раствора и с учетом отклонения термодинамических свойств компонентов от идеальности. Видно, что коэффициент испарения, задаваемый выражением (17), не только имеет существенно меньшие значения, чем в приближении идеального раствора (16), но и намного слабее зависит от температуры.

С практической точки зрения важным представляется установить концентрационные зависимости ER при различных температурах расплава (рис. 4). Как отмечалось выше, в идеальном приближении ER не зависит от состава расплава. Однако рассматривая результаты, полученные с учетом отклонения термодинамических свойств компонентов от идеальности, следует отметить, что при уменьшении концентрации никеля в расплаве коэффициент испарения также уменьшается, причем тем больше, чем ниже температура расплава.

Из зависимостей, представленных на рис. 3 и 4, следует, что для сохранения заданного соотношения компонентов в процессе рафинирования слитков температуру расплава необходимо поддерживать более высокой (~2200 К), поскольку в этом случае

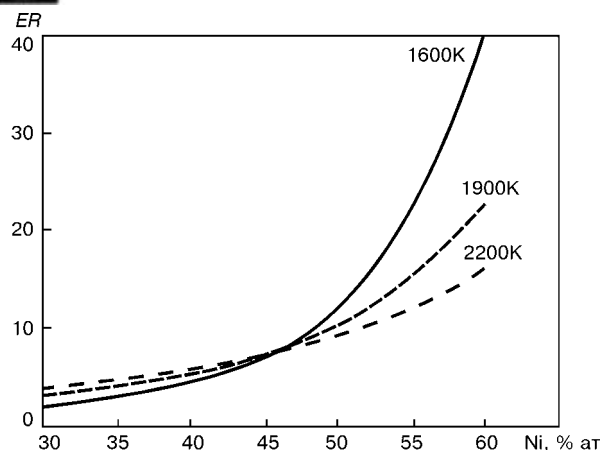


Рис. 4. Зависимость коэффициента испарения от концентрации никеля в сплаве в интервале температур 1600...2200 К

ER для сплавов с содержанием никеля, большим чем 45 % ат, уменьшается.

Рассмотрим условия формирования конденсатов на основе Ti-Ni эквиатомного состава при электронно-лучевом испарении слитка того же состава. Ясно, что на начальных стадиях электронно-лучевого испарения слитка состав расплавленной ванны будет изменяться из-за того, что парциальное давление никеля больше, чем титана. В результате обогащения ванны титаном его скорость испарения по истечении некоторого времени сравняется со скоростью испарения никеля. Тогда состав ванны можно определить из условия равенства молекулярных потоков никеля и титана

$$W_{Ni} = W_{Ti}, \quad (18)$$

или

$$X_{Ni} \exp(\Delta G_{Ni}^{ex}/RT) \cdot P_{Ni}^0 \cdot (2\pi M_{Ni} RT)^{-1/2} - X_{Ti} \exp(\Delta G_{Ti}^{ex}/RT) \cdot P_{Ti}^0 \cdot (2\pi M_{Ti} RT)^{-1/2} = 0. \quad (19)$$

Результаты численного решения этого уравнения для различных температур жидкой ванны представлены на рис 5. Видно, что для получения конденсатов, близких по составу к эквиатомному, концентрация никеля в расплаве в диапазоне температур 1600...2200 К должна быть меньше 31,55 % ат Ni. Принимая во внимание результаты расчета, представленные на рис. 4, можно заключить, что для таких составов жидкой ванны коэффициент испарения изменяется незначительно при изменении температуры расплава. Это обстоятельство будет способствовать сохранению соотношения компонентов в паровом потоке и как следствие обеспечит незначительное отклонение состава паровой фазы от состава слитка при флуктуациях температуры жидкой ванны в процессе испарения слитка.

Выводы

1. Скорость испарения никеля из никель-титанового расплава эквиатомного состава почти на порядок превышает скорость испарения титана.

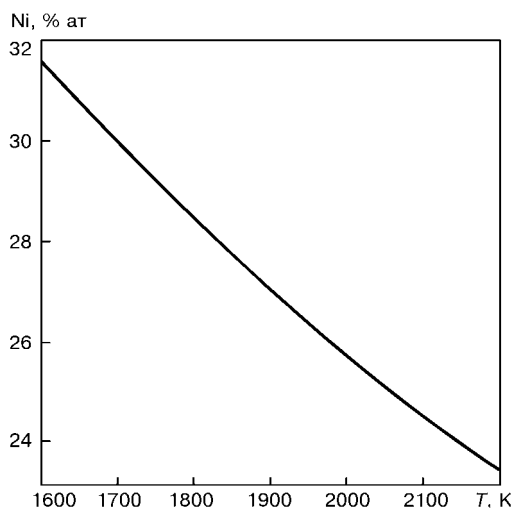


Рис. 5. Влияние температуры на концентрацию никеля при одинаковой интенсивности молекулярных потоков титана и никеля

2. Повышение концентрации никеля в расплаве сопровождается возрастанием его скорости испарения, причем наиболее интенсивный рост должен наблюдаться при концентрации никеля более 50 % ат.

3. С повышением температуры расплава с концентрацией никеля, большей чем 45 % ат, коэффициент испарения начинает существенно уменьшаться. Поэтому для сохранения в слитках сплава Ni-Ti концентрации никеля более 45 % ат температуру расплава в процессе их рафинирования необходимо повышать.

4. Обогащение титаном расплава сплава Ti-Ni, близкого по составу к эквиатомному, будет способствовать стабилизации процесса испарения в условиях случайных флуктуаций температуры ванны.

1. *Engineering aspects of shape memory alloys* / T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman. — London: Butterworth-Heinemann, 1990.
2. *Мургазизов М. З., Гюнтер В. Э., Итин В. И.* Сверхэластичные имплантаты и конструкции из сплавов с памятью формы в стоматологии. — Quintessenz Verlags — GmbH, Berlin, 1993. — С. 15–53.
3. *Ho K. K., Carman G. P.* Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target // *Thin Solid Films*. — 2000. — **370**. — P. 18–29.
4. *Deposition and characterization of TiNi-base thin films by sputtering* / J. P. Chu, Y. W. Lai, T. N. Lin, S. F. Wang // *Material Science and Engineering*. — 2000. — **A277**. — P. 11–17.
5. *Свойства неорганических соединений* / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. — Ленинград: Химия, 1983. — 392 с.
6. *Turchanin M. A., Belokonko I. V., Turchanin A. A.* Enthalpies of formation of liquid binary Ni-(Ti, Zr and Hf) alloys. *Schriften des Forschungszentrums julich reihe energie-technik* // *Energy Technology*. — 2000. — **15**. Part 1. — P. 93–97.
7. *Turchanin M. A., Agraval P. G., Turchanin A. A.* Modeling of the temperature-concentration dependence of the thermodynamic properties and metastable phase equilibrium in Binary Ni-(Ti, Zr, Hf) systems // Abstracts of the 6th International School-Conference «The Phase Diagrams in Materials Science», Ukraine, Kyiv, 14–20 October, 2001.

МЦЭЛТ ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
НТУУ «Киевский политехнический университет»

Поступила 21.03.2003



УДК 669.187.526.001.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССООБМЕНА ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ПЕРЕПЛАВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

А. Б. Лесной, В. Ф. Демченко

Проведено численное моделирование процессов тепломассообмена и гидродинамики при затвердевании слитка электронно-лучевого переплава. Модель базируется на сопряженном решении уравнений конвективного тепломассопереноса и гидродинамики. Учитывается движение расплава под воздействием термокапиллярных и гравитационных сил, возникающих при наличии градиентов температур и концентраций в металлической ванне. Проанализированы факторы и установлены закономерности формирования химической неоднородности в жидком и затвердевающем металле.

Numerical modeling of processes of heat-mass exchange and hydrodynamics in solidification of ingots of electron beam remelting was made. The model is based on conjugate solution of equations of convective heat-mass transfer and hydrodynamics. The melt motion under the action of thermocapillary and gravitational forces occurring at the presence of gradients of temperatures and concentrations in metal pool is taken into consideration. Factors are analyzed and regularities of formation of chemical non-homogeneity in molten and solidifying metal are established.

Ключевые слова: электронно-лучевой переплав; численное моделирование; тепловые, гидродинамические, массообменные процессы; испарение; химическая неоднородность; кристаллизация слитка ЭЛП

В технологических процессах выплавки слитков способами специальной электрометаллургии, при сварке плавлением и в других родственных технологиях, связанных с плавлением и кристаллизацией металла, определяющее влияние на формирование химической неоднородности в затвердевающем металле оказывает динамика движения расплава. Практически для всех указанных случаев значения массового и температурного числа Пекле значительно превосходят единицу, что свидетельствует о преимущественном влиянии конвективных потоков на тепломассообмен в расплаве.

Несмотря на понимание важной роли гидродинамического фактора в достижении требуемых технологических результатов, исследования конвекции металлической ванны носят в настоящее время весьма ограниченный и, в определенной степени, поверхностный характер. Такое состояние вопроса, прежде всего, связано с большими экспериментальными трудностями, обусловленными высокими температурами, агрессивностью среды, непрозрачностью расплава, малыми объемами ванны (при сварке) и другими факторами. В связи с этим значительное развитие получили методы математического моделирования процессов затвердевания, которые позволяют сократить дорогостоящие натурные эксперименты, в особенности на начальных этапах отработки технологий и проектирования оборудования [1].

Имеющиеся работы по математическому моделированию массообменных процессов при электрон-

но-лучевом переплаве (ЭЛП) можно условно разделить на две группы. К первой относятся модели с сосредоточенными параметрами, базирующиеся на уравнениях интегрального баланса массы [2, 3]. Как правило, в этих работах используется априорный коэффициент массообмена приповерхностных слоев зеркала ванны с идеально перемешиваемым ядром расплава, который фактически определяет диффузионное сопротивление гидродинамического пограничного слоя и интенсивность массообменных процессов. Ограниченность этих моделей не позволяет использовать их для исследования нестационарных процессов испарения при существенно неравномерном электронно-лучевом нагреве поверхности зеркала ванны, который наиболее характерен для большинства технологических схем ЭЛП. Во вторую группу выделим математические модели с непосредственным расчетом конвективно-диффузионного массопереноса в жидком металле, учитывающие неравномерность удельных потоков испарения в зависимости от температуры и концентрации компонентов расплава вблизи поверхности зеркала ванны. В качестве характерных представителей этой группы рассмотрим модели [4–7], в которых расчет массообменных процессов состоит из двух частей. В первой части рассчитывается термическая модель в переходном режиме [5], которая используется для определения теплового состояния слитка. Во второй — модель взаимного переноса вещества, тепловой энергии и импульса в ванне металла. Особенность вычислений такова, что моделирование массообменных процессов проводится в «зафиксированной» ванне металла, форма которой получена на основе результатов первой термической модели. Аналогичные подходы были использованы для рас-

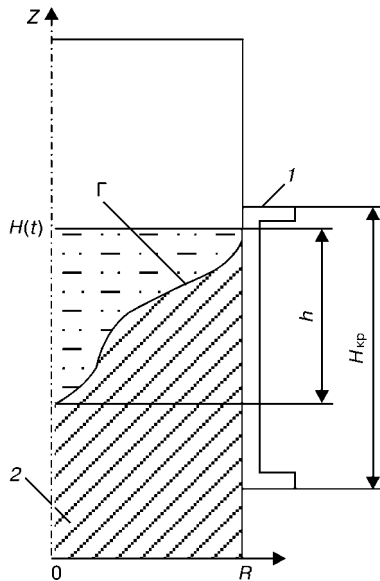


Рис. 1. Схема математической модели формирования слитка ЭЛП круглого сечения: 1 — кристаллизатор; 2 — затвердевший слиток; $H(t)$ — текущая высота слитка; Γ — фронт затвердевания; h — глубина ванны; $H_{кр}$ — высота кристаллизатора

чета гидродинамических процессов в слитках вакуумно-дугового переплава [6, 7]. Использование такого приближения с целью снижения объема вычислений в определенной степени оправдано тем, что при достижении слитком высоты, соизмеримой с двумя диаметрами кристаллизатора, тепловой режим слитка близок к квазистационарному [1] и форма ванны с течением времени практически не меняется. С другой стороны, решение задач тепло- и массообмена отдельно от гидродинамической неизбежно приводит к искажению полученного решения, поскольку теряется взаимосвязь процессов переноса тепла, массы и импульса. Наиболее существенным недостатком «статической» ванны является отсутствие возможности прогнозировать химическую неоднородность в формирующейся твердой фазе. В то же время прогнозирующие оценки процессов массопереноса при электронно-лучевом переплаве представляют интерес по нескольким причинам. Во первых, необходимы количественные оценки кинетики испарения легирующих элементов, особенно с высокой упругостью пара, для компенсации их угара. Во вторых, необходимо иметь качественное представление о закономерностях формирования неоднородности в жидком и затвердевающем металле. В третьих, желательно иметь возможность получить представление о характере распределения как легирующих, так и примесных элементов в произвольном сечении слитка для определения выхода годного металла, соответствующего техническим требованиям.

В настоящей статье, в отличие от рассмотренных ранее работ, предлагается компьютерная модель сопряженных процессов тепломассообмена и гидродинамики, которая позволяет прослеживать кинетику формирования теплового и концентрационного состояния слитка в жидком и затвердевшем металле при ЭЛП с промежуточной емкостью титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия (ВТ6, ВТ20), начиная с заливки первой порции металла до достижения квазистационарного состояния в слитке.

Математическая модель теплообмена и гидродинамики [8] была дополнена уравнениями конвективной диффузии. Отметим основные положения расширенной модели. Предполагается осевая симметрия тепловых, концентрационных и гидродинамических полей в слитке. В связи с этим трехмерная задача была сведена к решению двумерной в цилиндрических координатах (рис. 1). Расчет тепло-массообменных процессов учитывает конвективно-кондуктивный, конвективно-диффузионный механизм переноса тепловой энергии и массы, а также турбулентный характер движения расплава. Задача гидродинамики решается на базе полной системы уравнений Навье–Стокса в приближении Обербека–Буссинеска. Учитываются следующие факторы, приводящие к движению жидкого металла: во первых, объемная гравитационная конвекция, возникающая в поле силы тяжести при наличии градиентов температур и концентраций в расплаве; во вторых, учитывается поверхностная термокапиллярная конвекция Марангони, возникающая вследствие изменения сил поверхностного натяжения при неравномерном нагреве свободной поверхности зеркала ванны.

Процессы массопереноса в многокомпонентном расплаве описываются уравнением конвективной диффузии

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (\nabla \nabla) C_i = \text{div} (D_i^{(0)}(T) \nabla C_i); \quad (1)$$

$$\Omega = \{ 0 < r < R, 0 < z < H(t) \}, \quad t \in [0, t^*],$$

где C_i — концентрация i -го компонента; ∇ — вектор скорости; $D_i^{(0)}(T) = D_i + \frac{L}{2} |\nabla|$ — коэффициент диффузии, учитывающий турбулентный характер переноса i -го вещества; L — средний масштаб турбулентных вихрей, по которым происходит усреднение. Для расчета коэффициента диффузии D_i используется температурная зависимость

$$D_i = D_i^{(0)} \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (2)$$

где ΔE — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $D_i^{(0)}$ — предэкспоненциальный множитель, см²/с.

Изменение высоты слитка в модели может учитываться несколькими способами: дискретно — слив металла порциями из промежуточной емкости, непрерывно — аксиальный переплав и комбинацией дискретного и непрерывного ввода металла.

На фронте затвердевания предполагается выполнение условий сопряжения удельных потоков массы ликвидирующего элемента:

$$\begin{cases} D_i^{(L)} \frac{\partial C_i^{(L)}}{\partial n} \big|_{\Gamma} - D_i^{(S)} \frac{\partial C_i^{(S)}}{\partial n} \big|_{\Gamma} = v_n (C_i^{(S)} - C_i^{(L)}) \\ C_i^{(S)} \big|_{\Gamma} = K_i C_i^{(L)} \big|_{\Gamma}, \end{cases} \quad (3)$$

где v_n — проекция вектора скорости затвердевания на нормаль к межфазной границе; K_i — равновесный коэффициент распределения i -го элемента; индексы S, L соответствуют твердой и жидкой фазам.



Граничные условия были сформулированы следующим образом. На оси, боковой и донной поверхностях слитка массообмен отсутствует:

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0. \quad (4)$$

На зеркале ванны условия локального баланса массы учитывают: поступление переплавляемого металла в кристаллизатор с исходной концентрацией $C_i^{(0)}$; удельный поток массы легирующего элемента, поступающий из глубины расплава за счет конвективно-диффузионного механизма, и потери за счет испарения:

$$\rho D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=H(t)} = v_i^{(м\alpha c)} + v_i^{(исп)}, \quad (5)$$

откуда

$$v_i^{(м\alpha c)} = m(r) \rho \left(C_i \Big|_{z=H(t)} - C_i^{(0)} \right) v_z(r, t) \Big|_{z=H(t)}, \quad (6)$$

где ρ — удельная плотность расплава; $v_i^{(м\alpha c)}$ — удельный массовый поток, связанный с поступлением переплавляемого металла в кристаллизатор с исходной концентрацией растворенного вещества $C_i^{(0)}$ и скоростью $v_z(r, t) \Big|_{z=H(t)}$; $m(r)$ — поверхностная плотность распределения капель (зависит от специфики переплава); $v_i^{(исп)}$ — удельный массовый поток, связанный с испарением растворенного вещества. Модель испарения базируется на законе Ленгмюра. В работе [9], оперирующей кинетическим уравнением Больцмана, показано, что в условиях технологического вакуума ЭЛП 1...0,1 Па это соотношение позволяет адекватно рассчитывать локальные скорости испарения:

$$v_i^{(исп)} = \frac{\alpha \gamma_i P_i^0 C_i \Big|_{z=H(t)}}{\sqrt{2\pi R M_i T} \Big|_{z=H(t)}}, \quad (7)$$

где α — коэффициент аккомодации; M_i — молярная масса; γ_i — коэффициент активности вещества в растворе; P_i^0 — давление насыщенного пара чистого компонента. Здесь

$$P_i^0 = A_i \exp \left(- \frac{B_i}{T \Big|_{z=H(t)}} \right), \quad (8)$$

где A_i, B_i — константы.

В начальный момент времени $t = 0$ предполагается существование затравочного объема жидкого металла высотой $H(0)$ с однородным концентрационным полем $C_i(r, z, 0) = C_i^0 = \text{const}$.

Для численной реализации комплексной сопряженной модели тепломассообмена и гидродинамики применяется совместный лагранжево-эйлеровый метод [10], использующий аппроксимацию на локальных лагранжевых сетках конвективных членов в уравнениях переноса вместе с субстанциональными производными. Этот метод за счет минимизации эффектов счетной диссипации обеспечивает приемлемую точность численного решения [11] на достаточно грубых пространственных и временных сетках. Задача рассчитывалась в естественных переменных с использованием схем расщепления урав-

нений по физическим подпроцессам. Программное обеспечение, разработанное в среде Compaq Visual Fortran 6.5, позволяет проводить расчеты полного временного цикла формирования слитка ЭЛП (начиная с заливки первой порции, вывода усадочной раковины и охлаждения поверхности слитка до заданной температуры) на персональных компьютерах.

Рассмотрим факторы, обуславливающие формирование химической неоднородности в металлической ванне: во первых, периодическое поступление из промежуточной емкости жидкого металла исходной концентрации; во вторых, технологическая специфика ЭЛП такова, что вблизи стенки кристаллизатора свободная поверхность расплава должна более интенсивно обогреваться для поддержания цилиндрической части жидкой ванны. В этих условиях неравномерность теплового потока приводит к неравномерности испарения легирующих и примесных компонентов расплава и соответственно к формированию химической неоднородности в жидкой фазе; в третьих, сложный характер направленного конвективного массопереноса в объеме расплава под воздействием гравитационных и термокапиллярных сил.

Расчеты проводились для выплавки титанового сплава ВТ6 со следующими технологическими параметрами: диаметр кристаллизатора 40 см, массовая производительность переплава 50 г/с, общая мощность электронно-лучевого обогрева 65...70 кВт, продолжительность накопления жидкого металла в промежуточной емкости 120 с, содержание алюминия в расплаве, поступающем в кристаллизатор, 7%, равновесный коэффициент распределения алюминия на фронте затвердевания близок к 1. При расчетах использовалась наиболее широко применяющаяся в действующих технологиях ЭЛП схема распределения теплового потока электронно-лучевого обогрева — равномерный для центральной зоны зеркала ванны и с максимальным сосредоточением только вблизи стенки кристаллизатора (рис. 2, а).

В этих условиях в объеме жидкого металла формируется интенсивное вихревое течение, локализованное вблизи стенки кристаллизатора в верхней части металлической ванны, в то время как центральные объемы ванны перемешиваются незначительно (рис. 3, б). Это обстоятельство приводит к равномерному испарению алюминия с центральной части зеркала ванны (рис. 2, б).

В зоне повышенного тепловложения формируется наибольший перегрев металла над температурой ликвидус — в 4 раза выше, чем в центральной части ванны (рис. 2, в), который обуславливает увеличение потерь легкоиспаряющихся компонентов в 1,5 раза, что в свою очередь влечет за собой формирование химической неоднородности в жидком металле вблизи поверхности испарения. В зоне повышенного тепловложения $0,7 < r < 1,0 R$ в приповерхностной части ванны формируются объемы расплава наиболее обедненные алюминием (рис. 4).

Конвективными потоками обедненный металл транспортируется по двум направлениям: вдоль свободной поверхности от периферии к оси слитка и в виде нисходящего потока вдоль фронта затвердевания, при этом расплав с более высоким содержанием алюминия оттесняется в центральные объемы ван-

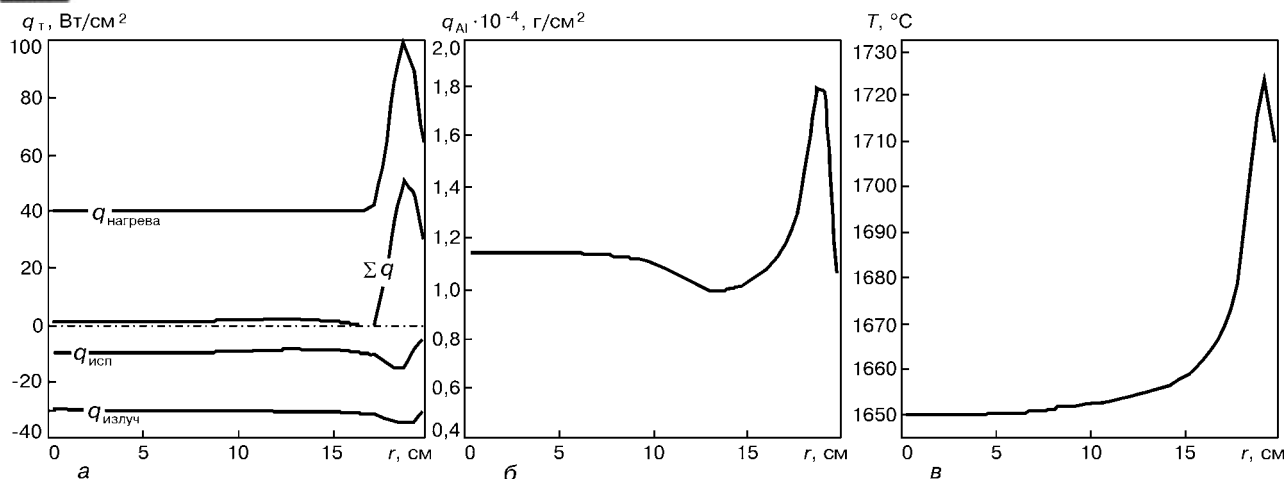


Рис. 2. Удельные тепловые потоки (а), удельные потоки испарения алюминия (б) и температуры поверхности ванны (в)

ны. В результате этого химический состав жидкого металла становится неоднородным как в радиальном, так и в осевом направлениях (рис. 4, 5). Следует подчеркнуть, что нисходящий конвективный поток вдоль фронта затвердевания (рис. 3, б, 4) определяет основной механизм образования химической неоднородности вдоль радиуса затвердевающего слитка. В то время, как конвективный поток расплава вдоль свободной поверхности препятствует массопереносу более обогащенного алюминием расплава из ядра к зеркалу ванны, уменьшая испарение легирующего компонента, чем и обусловлен прогиб кривой на рис. 2, б.

Расчеты показывают (рис. 3, а), что наименее благоприятные условия для формирования химической однородности вдоль оси слитка складывают-

ся на переходных этапах начала и завершения переплава. Периодическое поступление жидкого металла из промежуточной емкости с более высоким содержанием алюминия, чем в металлической ванне, в затвердевшем металле проявляется в виде незначительных скачков концентрации только вблизи боковой поверхности слитка $0,95 < r < 1,0 R$. Центральная же часть слитка характеризуется достаточно высокой однородностью как по высоте, так и по радиусу.

Выводы

1. Разработана математическая модель для расчета нестационарных процессов теплообмена и гидродинамики, протекающих при электронно-лучевом переплаве титановых сплавов с повышенным

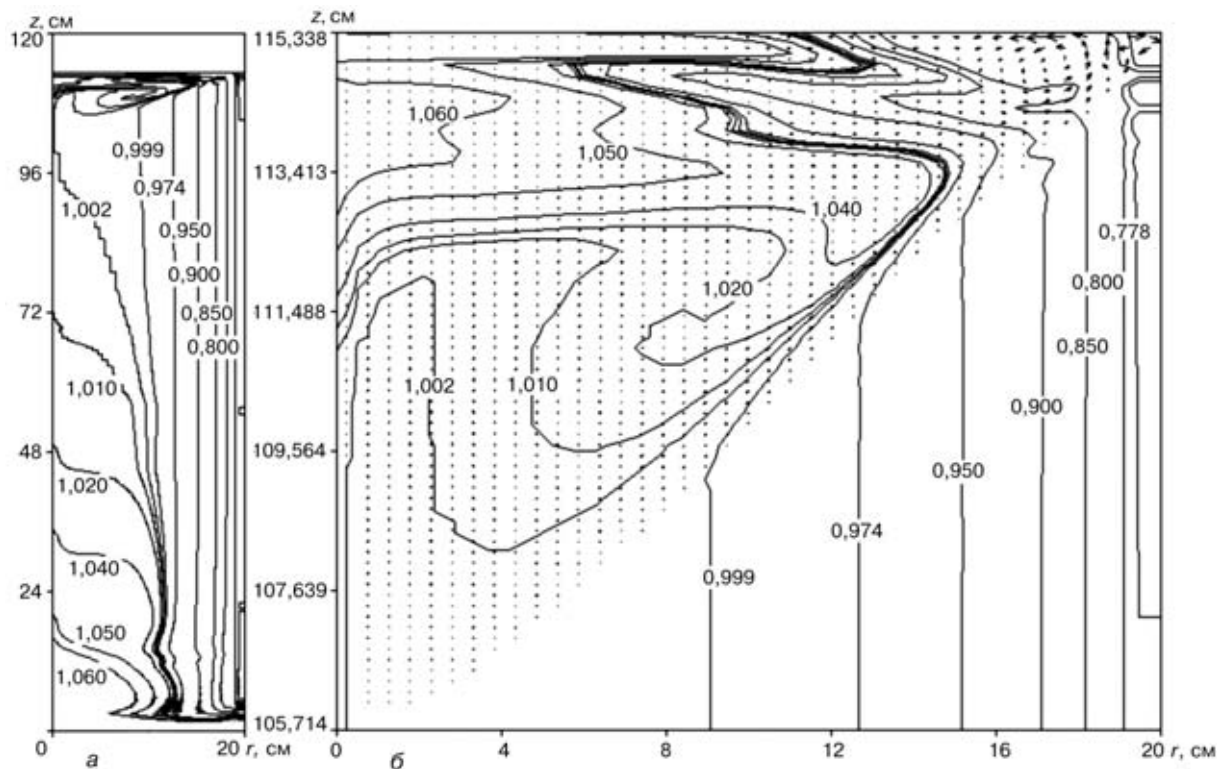


Рис. 3. Относительное распределение алюминия ($C_{\text{Al}}/C_{\text{Al}}^x$) в затвердевшем слитке (а), в металлической ванне (б) и гидродинамика расплава при равномерном подогреве центральной части свободной поверхности расплава ($C_{\text{Al}}^x = 6,6\%$ — характерная концентрация алюминия в затвердевшем металле)

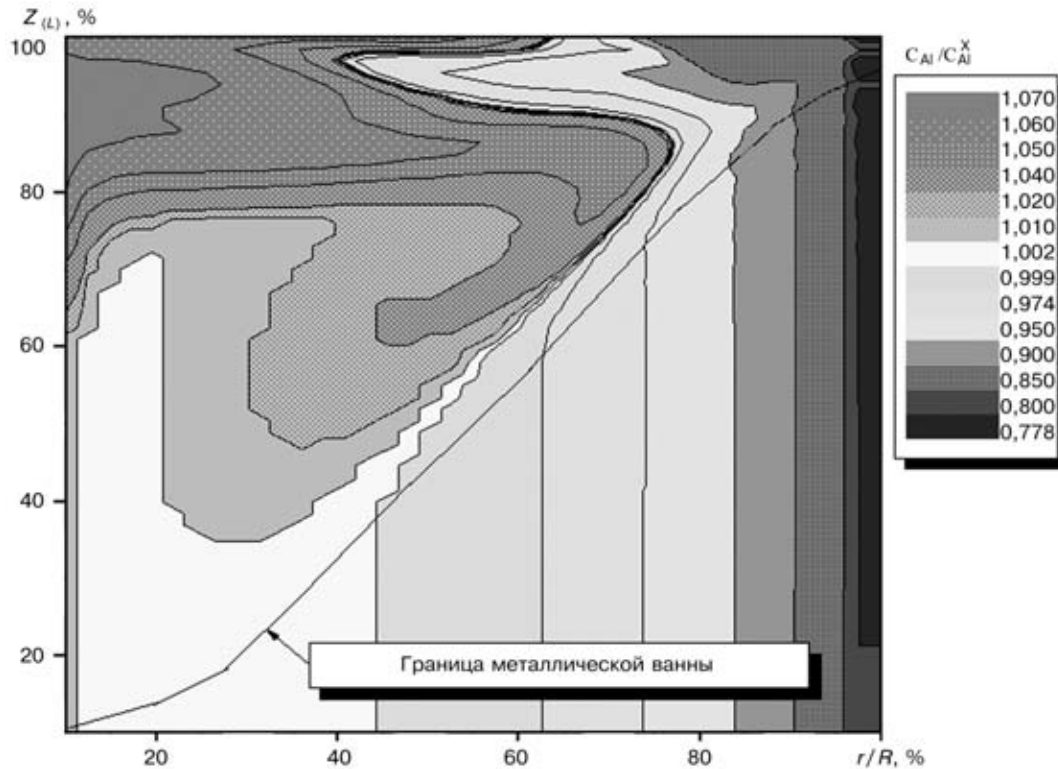


Рис. 4. Карта изоконцентрат относительного распределения алюминия в металлической ванне при равномерном подогреве центральной части свободной поверхности расплава ($Z_{(L)} = (1 - (H(t) - z) / h) \cdot 100\%$)

содержанием алюминия. Модель позволяет исследовать тепловое, концентрационное и гидродинамическое состояние слитка в зависимости от технологических параметров переплава.

2. Приведенные результаты позволяют оценить удельные потоки испарения и массовые потери алюминия, относительное распределение легирующего компонента по сечению выплавленного слитка, степень угара и выделить в слитке зоны с повышенной химической однородностью.

3. Выявлены закономерности и механизмы формирования локальной химической неоднородности в жидком и затвердевающем металле при равномерном подогреве центральной зоны зеркала ванны с максимальным сосредоточением теплового потока только вблизи стенки кристаллизатора.

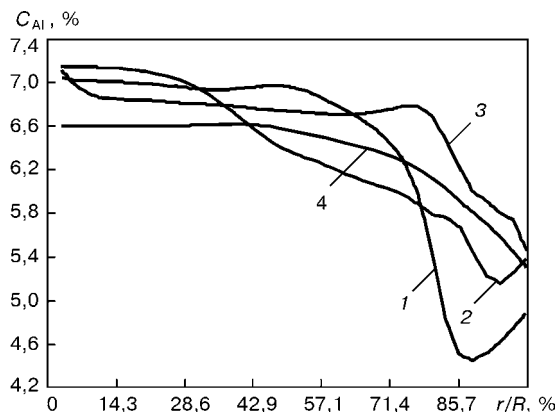


Рис. 5. Распределение алюминия вдоль радиуса слитка для горизонтов металлической ванны: 1 — 114 см; 2 — 113 см; 3 — 112 см; 4 — 105 см

1. Патон Б. Е. Современные электронно-лучевые технологии Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 2. — С. 22–34.
2. Математическая модель расчета состава металла при электронно-лучевом переплаве жаропрочных сплавов на основе никеля / В. Н. Бороненков, М. Л. Жадкевич, А. М. Саламатов, С. В. Ахонин // Там же. — 1995. — № 2. — С. 24–35.
3. Испарение алюминия из сплавов на основе титана в процессе электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью / И. Ю. Варич, С. В. Ахонин, Н. П. Тригуб, А. Н. Калинин // Там же. — 1997. — № 4. — С. 15–21.
4. Термогидродинамическое состояние расплава при электронно-лучевом переплаве слитка титана / Ж. П. Белло, А. Жарди, А. Анс, Д. Аблизер // Там же. — 1997. — № 3. — С. 3–18.
5. Electron beam remelting of superalloys with low evaporation losses and high cleanliness / M. Blum, A. Choudhury, M. Romberg, H. Scholz // Proc. Conf. on electron beam melting and refining. — State of the art 1992, Reno (USA). — P. 160–168.
6. Jardy A., Ablitzer D. Comportement du puits liquide des lingots VAR // Memoires et etudes scientifiques de la Revue de Metallurgie. — 1990. — 87, N 7–8. — P. 421–427.
7. Jardy A., Ablitzer D. On convective and turbulent heat transfer in VAR ingot pools // 5th Int. Conf. on modelling of casting, welding and advanced solidification processes. — Sept. 1990, Davos (Suisse). — P. 699–706.
8. Лесной А. Б., Демченко В. Ф., Жадкевич М. Л. Моделирование гидродинамики и теплообмена при кристаллизации слитков электронно-лучевого переплава // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 17–21.
9. Белло Ж. П., Дюваль А., Аблизер Д. Кинетика процессов испарения в вакуумной металлургии // Там же. — 1999. — № 4. — С. 25–39.
10. Демченко В. Ф. Разностные схемы для уравнения конвективной диффузии // Proceedings International Colloquium. — София: ВМЕИ, 1983. — С. 24–49.
11. Демченко В. Ф., Лисний О. Б. Лагранжево-ейлеровый метод численного розв'язку багатовимірних задач конвективної дифузії. // Доповіді Національної академії наук України. — 2000. — № 11. — С. 71–75.

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

Поступила 23.06.2003



УДК 669.178.58.001.57

ТЕПЛОВОЕ ПОЛЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ТУГОПЛАВКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ*

В. А. Шаповалов, В. В. Якуша, А. Н. Гниздыло

Приведены результаты исследований тепловых полей крупных монокристаллов вольфрама в условиях плазменно-индукционной зонной плавки (ПИЗП). Показано, что использование схемы ПИЗП с неподвижным плазменно-дуговым источником нагрева позволяет вырастить монокристаллы вольфрама диаметром не более 70 мм. Сканирование плазменно-дугового источника нагрева по радиусу кристалла дает возможность увеличить его диаметр. Даны соотношения мощностей источников плазменно-дугового и индукционного нагрева при выращивании больших кристаллов.

Results of investigations of thermal fields of large single crystals of tungsten in the conditions of plasma-induction zone melting (PIZM) are presented. It is shown that the use of PIZM with fixed plasma-arc heat source allows growing single crystals of tungsten of diameter of not more than 70 mm. Scanning of plasma-arc heat source along the radius of crystal gives an opportunity to increase its diameter. The ratios of capacities of sources of plasma-arc and induction heating in growing large crystals are given.

Ключевые слова: математическая модель; плазменно-индукционная зонная плавка; тепловое поле; внутренние напряжения; крупные монокристаллы тугоплавких металлов.

Плазменно-индукционная зонная плавка благодаря применению двух независимых источников нагрева [1] и возможности тонкого регулирования технологических параметров открывает широкие возможности для управления процессом роста монокристаллов. Однако высокая температура плавления и сложность оборудования делают такой способ получения кристаллов сложным и трудоемким.

Поэтому вопрос оптимизации технологических параметров имеет актуальное значение при разработке технологии ПИЗП как для лабораторных исследований, так и для внедрения ее в производство. Рациональное и эффективное решение такого рода задач, как показывает современная мировая практика, связано с математическим моделированием технологического процесса.

Научный интерес исследований выращивания монокристаллов тугоплавких металлов лежит в плоскости изучения температурного состояния слитка по мере его роста. Полученные знания о рас-

пределении температуры в сечении слитка, о форме и кривизне поверхности границы раздела фаз позволяют эффективно влиять на процессы структурообразования монокристаллов и оптимизировать технологию в плане регулирования мощности источников нагрева в заданных пределах.

Ранее в работе [2] на примере математической модели нами были проведены исследования теплового состояния тугоплавких монокристаллов, формирующихся в условиях комбинированного плазменно-индукционного нагрева. Однако выявленные закономерности и диапазоны изменения мощности были получены на образцах небольших размеров (диаметром 20... 30 мм). Вопрос о тепловом состоянии крупных кристаллов в этой работе не рассматривался.

Цель настоящей работы состоит в изучении теплового состояния монокристаллов тугоплавких металлов больших размеров (диаметром до 100 мм) и сравнении полученных результатов с ранее выявленными зависимостями на небольших образцах.

Температурное поле монокристаллов исследовали с помощью математической модели на примере вольфрама. Описание математической модели плаз-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Научного технологического центра Украины.

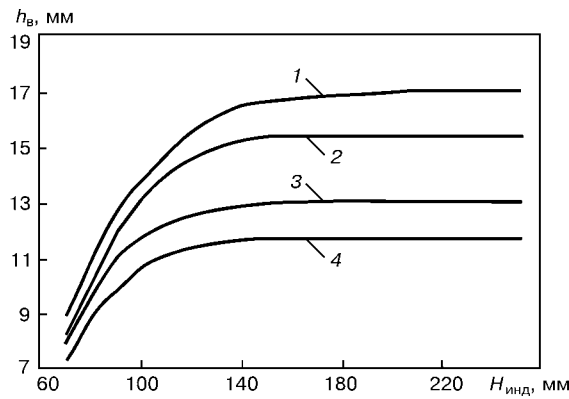


Рис. 1. Зависимость глубины ванны от высоты зоны обогрева

менно-индукционного нагрева, принятая идеализация источников нагрева, начальные и граничные условия уравнения теплопроводности подробно представлены в работах [2, 3]. Диаметры кристаллов изменяли в диапазоне от 20 до 100 мм. Их высота, как и в предшествующей работе [2], составляла не менее трех диаметров. Влияние высоты индуктора на картину температурного поля тем сильнее, чем выше удельная мощность индукционного нагрева. При изучении теплового состояния монокристаллов диаметром 20...30 мм удельную мощность индукционного нагрева изменяли в пределах 100...400 Вт/см². В проводимых исследованиях мы ограничились наиболее реальным значением 300 Вт/см². Влияние высоты индуктора $H_{\text{инд}}$ на глубину металлической ванны h_b при различных диаметрах монокристалла показано на рис. 1. Кривые 1–4 отражают данную зависимость для следующих диаметров: 100; 80; 70 и 60 мм. Мощность плазматрона при этом составляла соответственно 49; 33; 25,2 и 19 кВт.

В работе [2] было установлено, что глубина ванны остается постоянной в том случае, когда высота индуктора превышает диаметр слитка в три раза. Из рис. 1 следует, что с увеличением диаметра монокристалла нарушается ранее выявленная для небольших образцов зависимость влияния высоты индуктора (зоны обогрева) на глубину ванны. В исследуемом диапазоне диаметров монокристалла соотношение высота индуктора/диаметр кристалла уменьшается с 3 до 1,5.

Математическая модель, применяемая для исследования температурных полей, по нашему мнению, достаточно точно отражает истинную картину влияния высоты индуктора на глубину ванны. Что касается формы границы раздела фаз, то здесь появляются новые вопросы, связанные с идеализацией плазменного источника нагрева. Тепловой поток, воспринимаемый ванной, условно разделен в модели на две зоны, в пределах которых его мощность постоянна. На практике, при использовании плазменно-дуговых источников нагрева, протяженность зоны с низкой интенсивностью потока, как и зоны нагрева с более высокой интенсивностью (зона пятна дуги) неизвестна.

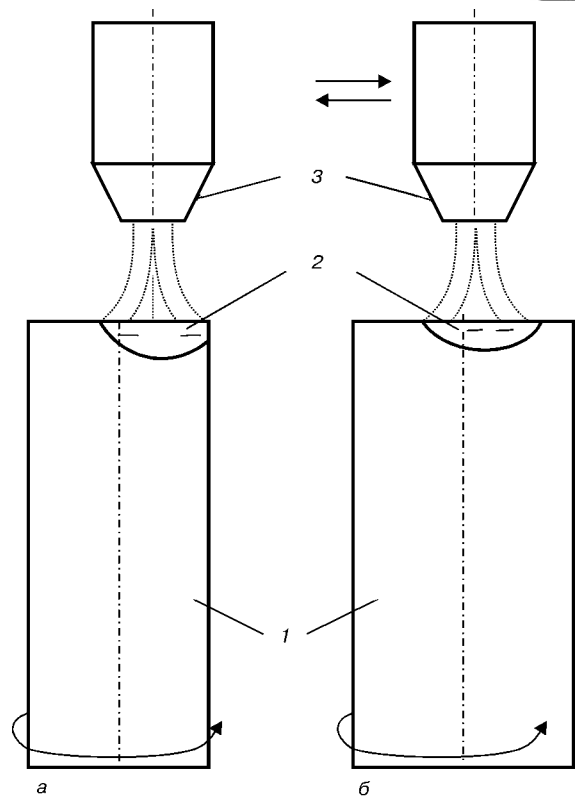


Рис. 2. Схемы ПИЗП для выращивания крупных цилиндрических кристаллов: а — плазмотрон неподвижен; б — плазмотрон сканирует по радиусу монокристалла; 1 — монокристалл; 2 — металлическая ванна; 3 — плазмотрон

С увеличением линейных размеров монокристаллов (диаметра) исследуемая схема комбинированного нагрева не обеспечивает формирования жидкой ванны требуемых размеров. Поэтому выращивание монокристаллов диаметром более 60...70 мм будет проблематично. Косвенно этот вывод следует из рис. 1, так как установленное ранее соотношение между критической высотой индуктора и диаметром монокристалла нарушается после увеличения диаметра последнего выше приведенных значений. Для получения более крупных монокристаллов целесообразно металлическую ванну размером менее диаметра кристалла перемещать по всей формируемой поверхности. Здесь могут быть предложены различные варианты, но в каждом из них плазмотрон расположен осесимметрично по отношению к кристаллу. Процесс формирования кристалла проходит сплошно со смещением наращиваемой дорожки или без смещения и сменой направления вращения кристалла после перехода к новому слою.

Использование схемы с неподвижным плазмотроном (рис. 2, а) также накладывает ограничения на предельные значения диаметра монокристалла, так как диаметр ванны должен быть больше радиуса монокристалла. При значительном увеличении ванны появляются проблемы, аналогичные тем, которые характерны для осесимметричной схемы. Процесс, схема которого приведена на рис. 2, б, позволяет выращивать монокристаллы практически любого размера, однако на практике он может быть ограничен по мощности высокочастотного генератора.

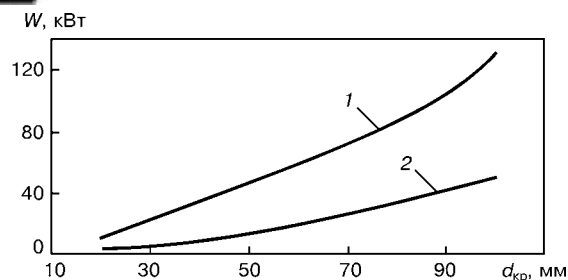


Рис. 3. Изменение мощности тепловых потоков, воспринимаемых монокристаллом, в зависимости от диаметра последнего при совмещенном нагреве плазматроном и индуктором: 1 — индукционный нагрев; 2 — плазменно-дуговой нагрев

ра в случае необходимости обогрева всего монокристалла. Если для поддержания необходимой температуры в нижней части кристалла использовать иной вид обогрева, например радиационный, то при сравнительно небольшой мощности высокочастотного генератора, необходимой только для удержания от проливов металлической ванны и обогрева верхней части монокристалла, можно выращивать кристаллы достаточно большого диаметра.

Проведенные исследования по моделированию тепловых полей позволяют определить соотношение мощностей плазменно-дугового и высокочастотного источников нагрева. На рис. 3 показано изменение мощности W тепловых потоков, воспринимаемых монокристаллом от каждого источника нагрева. При проведении экспериментов ориентировались на следующее. Независимо от диаметра монокристалла $d_{кр}$ высота ванны на его боковой поверхности поддерживалась постоянной. Высота индуктора была минимальной, исходя из условия, что ее дальнейшее увеличение не влияет на глубину ванны по оси кристалла. Как следует из анализа рис. 3, с увеличением диаметра монокристалла соотношение между количеством теплоты, передаваемой ему высокочастотным и плазменно-дуговым нагревателями, снижается от 4,26 до 2,7 при увеличении диаметра кристалла от 20 до 100 мм. В основе полученного соотношения лежит масштабный фактор.

Соотношение является оценочным и изменяется по мере увеличения высоты монокристалла, так как при этом необходимо повышать удельную мощность нагрева $W_{уд}$ для поддержания требуемой температуры в нижней части кристалла. Нами было установлено, что удельная мощность подогрева нижней части кристалла при использовании двухсекционного индуктора [2] не может быть меньше 55 Вт/см² (рис. 4), так как для условий релаксации внутренних напряжений температура подогрева нижней части кристалла должна быть более 0,5 $T_{пл}$ [4] (для вольфрама это выше 1880 К).

Таким образом, при минимизации мощности индукционного нагревателя суммарное значение генерируемой им мощности при достижении кристаллом длины, равной 10...40 диаметрам, может вырасти в 2,5–2,8 раза. Поэтому реальное соотношение мощностей источников индукционного и плазменно-дугового нагрева для достаточно длинных кристаллов будет изменяться в пределах 7:1...10:1. Меньшее

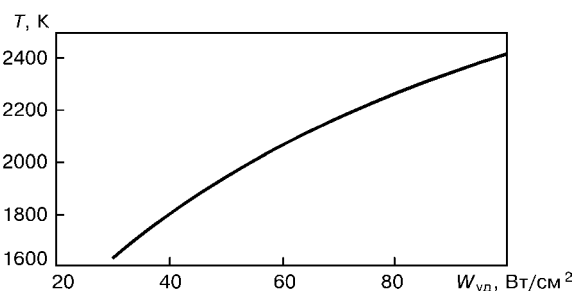


Рис. 4. Зависимость температуры монокристалла вольфрама от удельной мощности нагрева

значение для более крупных кристаллов, а большее — для кристаллов малых диаметров.

Из приведенных результатов исследований можно сделать вывод о том, что существенные различия картин температурного поля и соотношения мощностей источников плазменно-дугового и индукционного нагрева для крупных монокристаллов тугоплавких металлов и кристаллов небольших размеров обусловлены, главным образом, масштабным фактором, учитывающим теплофизические характеристики материала, его объем и геометрию теплоотдающей поверхности.

При разработке технологии получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов (диаметром более 60...70 мм) целесообразно использовать плазменный источник нагрева небольшой единичной мощности, необходимой для наведения ванны жидкого металла размером менее диаметра выращиваемого кристалла, и перемещать ее по поверхности формирования заданным образом. При этом следует использовать для выращивания невысоких кристаллов, с целью поддержания стабильных тепловых условий роста, индукционный обогрев по всей высоте формируемого слитка. В случае выращивания достаточно крупных кристаллов следует применять нагреватель, состоящий из двух секций. Верхняя индукционная секция будет выполнять функции удержания ванны жидкого металла от проливов, стабилизации геометрии фронта кристаллизации, а также снятия теплового удара от факела плазменной дуги в зоне кристалла, граничащей с областью раздела твердой и жидкой фаз. Функции второй секции нагревателя (индукционной или радиационной) будут состоять в поддержании необходимых тепловых условий для релаксации внутренних напряжений в нижней части слитка.

1. *Выращивание тугоплавких металлических монокристаллов* // В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 21–29.
2. *Шаповалов В. А., Якуша В. В., Гниздыло А. Н. Тепловое поле монокристалла при комбинированном нагреве* // Современная металлургия. — 2003. — № 1. — С. 22–24.
3. *Шаповалов В. А. Тепловое поле монокристалла вольфрама при плазменно-индукционной зонной плавке* // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 30–32.
4. *Золотаревский В. С. Механические свойства металлов*. — М.: Металлургия, 1983. — 352 с.

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

Поступила 07.05.2003



УДК 669.187.2 -982. 537.56/.57

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ НА ПАДЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ЧАСТОТУ КАПЕЛЬНЫХ ЗАМЫКАНИЙ ПРИ ВАКУУМНОМ ДУГОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

В. Г. Лисиенко, Я. А. Насыров, М. И. Климов,
П. С. Альтман, А. Ю. Ташкинов, А. Е. Гончаров

В промышленных условиях проведен эксперимент по вакуумному дуговому переплаву электрода диаметром 380 мм из легированной стали в кристаллизатор диаметром 465 мм. Разработана статистическая модель изменения падения напряжения на дуге в зависимости от длительности релаксационного периода ионизации. Предложенная модель может использоваться для оптимального управления процессом вакуумного дугового переплава.

Experiment on vacuum arc remelting of 380 mm diameter electrode of alloy steel into 465 mm diameter mould was performed in the industrial conditions. Static model of changing voltage drop at arc depending on duration of relaxation period of ionization has been developed. The offered model can be used for optimum control of process of vacuum arc remelting.

Ключевые слова: ионизация; межэлектродный промежуток; падение напряжения; частота капельных замыканий

Введение

Ионизацией при плавке условно называют сложный комплекс явлений, состоящий из непосредственно ионизации и возбуждения паров или газов в зазоре между электродом (катодом) и ванной жидкого металла (анодом) [1]. Ионизация происходит при испарении и конденсации низкокипящих примесей и легирующих добавок магния, хлористого магния, марганца и т. д. Основная часть светящегося облака имеет зеленовато-голубой цвет, который ближе к «короне» слитка меняется на желтый и красный. Свечение может иметь вид выраженного шлейфа и следовать за анодным пятном, скользящим по траектории. Свечение может быть кратковременным, 1...5 с, отрываясь от дуги и самостоятельно высвечивая промежуток между электродом и изложницей, а может быть продолжительным, 5...100 с, скрывая под своим ярким пятном зеркало расплавленного металла и нижний торец электрода.

Основная цель работы — провести анализ ионизации и определить ее влияние на параметры падения напряжения на дуге и частоту капельных замыканий во время плавки.

Экспериментальная часть и обсуждение

При проведении плавки падение напряжения на дуге U_d и частоту капельных замыканий $F_{к.з.}$ регистрировали на промышленном компьютере AWS-800 фирмы «Advantech» с частотой 1 Гц. Все данные усредняли по пяти предшествующим точкам. Давление в печи поддерживали на уровне 2 Па, межэлектродный промежуток — 15 ± 5 мм во всем периоде плавки, ток дуги — 6 кА. На рис. 1 показаны зависимости падения напряжения на дуге и частоты

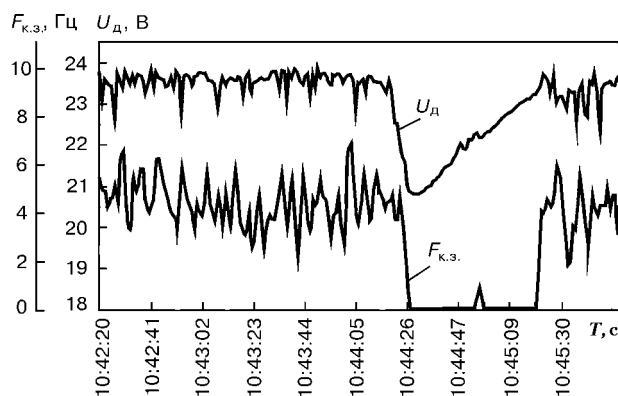


Рис. 1. Зависимость падения напряжения на дуге и частоты капельных замыканий от времени

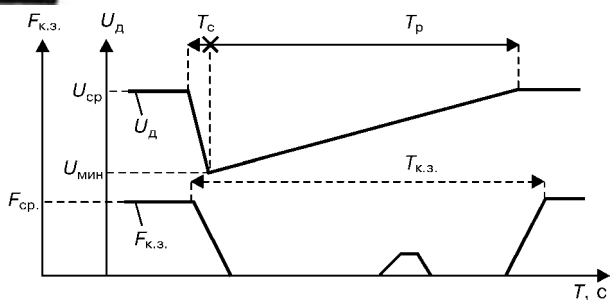


Рис. 2. Графическая модель ионизации при вакуумном дуговом переплаве

капельных замыканий от времени при переплаве в кристаллизаторе диаметром 465 мм электрода диаметром 380 мм из высоколегированной стали.

При ионизации происходит снижение падения напряжения на дуге на 1...5 В и уменьшение частоты капельных замыканий вплоть до ее отсутствия [2, 3]. В связи с этим решили проанализировать наиболее характерные процессы ионизации в течение всего периода плавки. Использовали 15 различных диаграмм ионизаций. Каждая диаграмма отличалась средним падением напряжения на дуге до ионизации $U_{ср}$, минимальным падением напряжения во время ионизации $U_{мин}$, разницей между падением напряжения на дуге до ионизации и ее минимальным значением $U_{разн}$, а также усредненной частотой капельных замыканий $F_{ср}$ до ионизации.

Каждая ионизация определяется следующими параметрами: временем спада напряжения T_c , временем релаксационного процесса падения напряжения T_p , временем, при котором значение частоты капельных замыканий близко к нулю $T_{к.з.}$. В итоге была предложена графическая модель поведения ионизации, представленная на рис. 2. В таблице приведены данные по каждой ионизации во время плавления.

Параметры падения напряжения на дуге и частоты капельных замыканий для каждой ионизации

№ ионизации	$U_{мин}$, В	$U_{разн}$, В	T_c , с	T_p , с	$T_{к.з.}$, с
1	19,9	3,6	3,0	80	73
2	21,1	2,4	2,0	40	34
3	20,7	2,8	3,0	45	41
4	21,6	1,9	5,0	49	43
5	21,5	2,0	4,5	50	44
6	22,0	1,5	4,0	20	15
7	22,0	1,5	3,0	16	11
8	20,3	3,2	6,0	70	62
9	21,0	2,5	4,0	54	47
10	21,2	2,3	3,0	42	35
11	20,9	2,6	7,0	60	55
12	21,1	2,4	3,0	47	44
13	21,0	2,4	4,0	38	31
14	21,2	2,3	2,0	30	24
15	21,7	1,8	2,0	25	19

Примечание. $U_{ср}$ для всех диаграмм ионизации составляет 23,5 В.

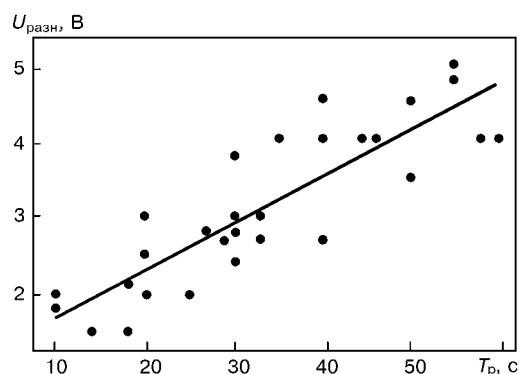


Рис. 3. Зависимость $U_{разн}$ от длительности релаксационного процесса ионизации: точки — данные экспериментов; сплошная линия — предсказание по уравнению (1)

Используя пакет Statistica 5.1, провели анализ зависимости величины $U_{разн}$ от длительности релаксационного процесса T_p . Зависимость хорошо аппроксимируется следующим линейным уравнением:

$$U_{разн} = 0,028 T_p + 1,046. \quad (1)$$

Коэффициент регрессии для данной модели равен 0,778, что говорит о том, что модель достаточно хорошо описывает полученные данные эксперимента. На рис. 3 показано распределение $U_{разн}$ в зависимости от длительности релаксационного процесса T_p , а на рис. 4 — диаграмма рассеивания зависимости экспериментальных данных от предсказанных значений $U_{разн}$ по уравнению (1).

Кроме того, провели анализ остатков, т. е. определили разность значений $U_{разн}$, предсказанных по уравнению (1) и полученных экспериментально. На рис. 5 показан график нормированной функции распределения остатков.

Из рис. 4, 5 можно сделать вывод об адекватности предложенного регрессионного уравнения (1). Таким образом, по изменению параметра $U_{разн}$ можно с высокой долей вероятности сделать предположение о длительности ионизации и времени ее окончания. Характерной особенностью ионизации является прекращение капельных замыканий во

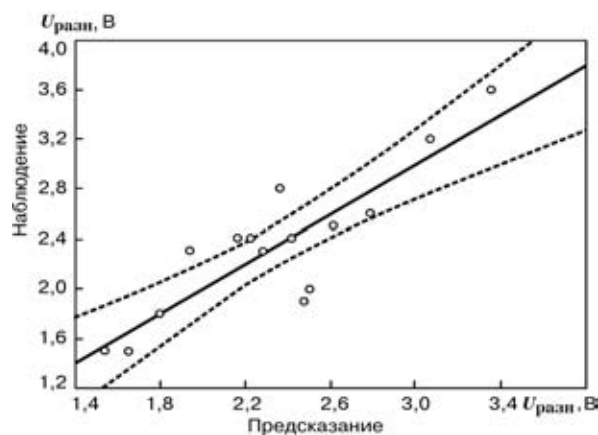


Рис. 4. Диаграмма рассеивания зависимости наблюдаемых (экспериментальных) данных от предсказанных по уравнению (1). Сплошная линия представляет собой зависимость по уравнению (1), пунктиром показан 95 %-ный интервал относительно линии регрессии

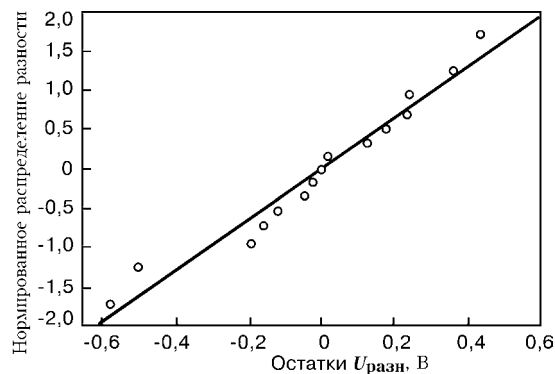


Рис. 5. График нормированной функции распределения остатков. Сплошная линия — функция распределения; точки — значения остатков

время релаксационного процесса. В течение периода ионизации $F_{к.з.}$ равна нулю, и только в некоторых случаях возникают так называемые «шумы»: каплюющий металл с торца электрода приводит к короткому замыканию с ванной жидкого металла. Частота этих «шумов» имеет порядок 1...2 Гц, продолжительность не более 3...5 с и ее легко отличить, исходя из того, что частота капельных замыканий до ионизации составляет 6...8 Гц и более.

Применение модели при управлении ВДП

Работа автоматизированных регулирующих систем вакуумного дугового переплава выполняется, как правило, либо по параметрам падения напряжения, либо по частоте капельных замыканий [4]. При длительной (затяжной) ионизации, т. е. падении напряжения и отсутствии частоты капельных замыканий, возможно ухудшение работы автоматических регуляторов, а следствием этого может быть нестабильность управления процессом плавки.

В соответствии с предложенной регрессионной моделью имеется возможность идентифицировать ионизацию как явление и с учетом заданной модели оптимально управлять процессом плавления.

Выводы

1. Падение напряжения на дуге при вакуумном дуговом способе переплава резко скачкообразно уменьшается, при этом длительность релаксационного периода медленно возрастает до первоначального значения.
2. Зависимость скачкообразного изменения падения напряжения от длительности релаксационного процесса хорошо описывается линейной моделью.
3. Частота капельных замыканий во время релаксационного процесса ионизации практически прекращается и ее уровень составляет 0,5...1,5 Гц.
4. Предложенная регрессионная модель может использоваться в автоматических регуляторах плавки для управления движением плавящегося электрода.

1. Плавка и литье титановых сплавов // А. Л. Андреев, Н. Ф. Аношкин, Г. А. Бочвар и др. — М.: Металлургия, 1994. — 386 с.
2. Вакуумный дуговой переплав сплава Inconel 718 // Ф. Д. Заннер, Р. Л. Уильямсон, Р. П. Гаррисон и др. // Журнал Общества специалистов по минералам и металлам. — 1997. — Сер. В, т. 28. — С. 841–853.
3. Современные стратегии контроля вакуумного дугового переплава чувствительных к ликвации сплавов // Ф. Д. Заннер, М. Э. Скланджер, К. Л. Хайсинджер, Д. Д. Бимен // Журнал Общества специалистов по минералам и металлам. — 1991. — Сер. В, т. 94. — С. 37–46.
4. Альперович М. Е. Автоматизация и оптимизация основных процессов спецэлектрометаллургии. — М.: Металлургия, 1990. — 176 с.

Верхнесалдинское металлургическое
производственное объединение
Поступила 22.04.2002



ПОДПИСЫВАЙТЕСЬ НА ЖУРНАЛЫ ИЭС ИМ. Е.О. ПАТОНА:

«Современная электрометаллургия»
4 выпуска в год, подписной индекс 70693, тел.: (044) 269 26 23, 268 34 84,
(с 1985 по 2002 гг. журнал издавался под названием «Проблемы специальной электрометаллургии»);

«Автоматическая сварка»
12 выпусков в год, подписной индекс 70031, тел.: (044) 227 63 02, 269 26 23;

«Техническая диагностика и неразрушающий контроль»
4 выпуска в год, подписной индекс 74475, тел.: (044) 261 58 81, 269 26 23;

«The Paton Welding Journal»
перевод на английский язык журнала «Автоматическая сварка»,
12 выпусков в год, подписной индекс 21971, тел.: (044) 269 26 23, 227 63 02;

«Advances in Electrometallurgy»
перевод на английский язык журнала «Современная электрометаллургия»
4 выпуска в год, тел.: (044) 269 26 23, 268 34 84

Подписка в Украине по каталогам агентств:
«Пресса» ♦ «Идея» - тел.: (044) 568 5715 ♦ «KSS» - тел.: (044) 464 0220 ♦ «САММИТ» - тел.: (044) 254 5050

Подписка в Российской Федерации по каталогу агентства «Роспечать»
Подписка через редакции журналов на годовые комплекты,
отдельные выпуски и статьи, в т.ч. в электронном виде (600 dpi, *.pdf формат)

<http://www.nas.gov.ua/pwj>



ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ОПЫТНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА Т-110

С. Л. Антонюк, В. Н. Король, А. Г. Моляр,
И. М. Ромашко В. Н. Замков, В. Ф. Топольский

Определены прочностные характеристики кованых полуфабрикатов опытного высокопрочного ($\alpha+\beta$)-титанового сплава системы Ti-Al-Mo-V-Nb-Fe-Zr (Т-110) после различных режимовковки и термической обработки. Разработаны технологические параметрыковки и термической обработки, обеспечивающие необходимый уровень механических свойств. Показано, что кованый сплав Т-110 по уровню прочности не уступает поковкам промышленного сплава ВТ22 в отожжённом состоянии.

Strength characteristics of forged semi-products of experimental high-strength ($\alpha+\beta$)-titanium alloy of Ti-Al-Mo-V-Nb-Fe-Zr (Т-110) system after different conditions of forging and heat treatment are defined. Technological parameters of forging and heat treatment providing the required level of mechanical properties are developed. It is shown that the as-annealed forged alloy Т-110 is inferior by the level of strength to the forgings of industrial alloy VT22.

Ключевые слова: титановые сплавы; термическая обработка;ковка; микроструктура; механические свойства.

Введение

Прогресс авиационной техники сопровождается постоянным повышением требований к качеству и уровню свойств применяемых материалов с целью обеспечения как максимальной эксплуатационной надежности летательных аппаратов, так и их высокой весовой эффективности.

Для уменьшения массы летательных аппаратов в конструкциях их силовых элементов применяют высокопрочные двухфазные ($\alpha+\beta$)-титановые сплавы. Прочность этих сплавов определяется не только степенью легирования, но и параметрами обработки давлением, последующей термической или термо-механической обработки. Однако с повышением прочности сплава, как правило, снижается его пластичность, что является существенным недостатком материала при изготовлении из него конструкций, работающих на вибрацию, повторную статику, изгиб, ударные нагрузки. Поэтому в последнее время все большее внимание уделяется совершенствованию ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, оптимизации параметров деформирования слитков при изготовлении из них полуфабрикатов и режимам упрочняющей термической обработки.

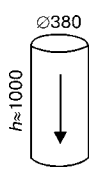
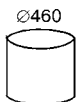
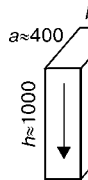
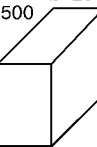
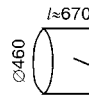
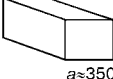
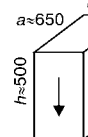
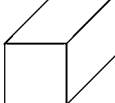
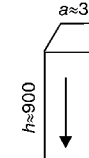
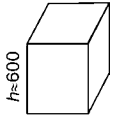
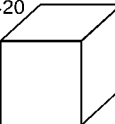
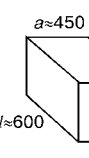
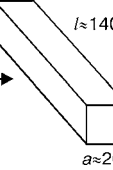
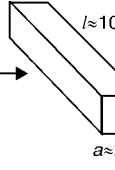
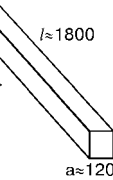
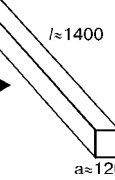
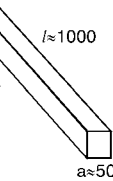
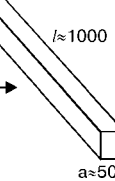
Физико-химические и теплофизические особенности титана и сплавов на его основе требуют тща-

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

Низкая теплопроводность титана и его сплавов отрицательно влияет непосредственно на процесс горячей деформации. Вследствие теплового эффекта деформации при больших степенях укова наблюдается значительный перегрев металла в зонах интенсивной деформации, ухудшение его структуры и свойств. Особенно это проявляется при неблагоприятных режимахковки (осадки) заготовок, сортовой прокатки прутков и других деформационных процессов. Предупредить образование таких зон с неблагоприятной структурой возможно только при тщательном выборе схемы, степени, скорости и начальной температуры деформации металла.



Таблица 1. Режимы деформации и нагрева при ковке опытного титанового сплава Т-110

Операция	Слиток		Слиток-сляб		Продолжительность операции, ч
	Схема 1		Схема 2		
	а	б	а	б	
Нагрев	1180 °С	1050 °С	1180 °С	1050 °С	3
Осадка на 1/3 высоты					
Смена оси и протяжка на квадрат					0,5
Смена оси и осадка на 1/3 высоты					
Подогрев заготовки	920 °С	950 °С	920 °С	950 °С	0,5
Протяжка на квадрат 200 мм и рубка на мерные заготовки					0,5
Подогрев заготовок	900 °С	920 °С	900 °С	920 °С	0,5
Протяжка на квадрат 120 мм и рубка на мерные заготовки					0,5
Подогрев заготовок	850 °С	860 °С	850 °С	860 °С	1
Протяжка на квадрат 50 мм и рубка на мерные заготовки					0,5

При температурах нагрева, необходимых для горячей деформации или термической обработки, титановые сплавы активно взаимодействуют с кислородом, азотом, водородом и другими газами атмосферы, происходит их диффузия в глубь металла, образуются поверхностные газонасыщенные слои. Они характеризуются высокой твердостью и низкой пластичностью, способствуют появлению поверхностных надрывов при деформации, ухудшению качества поверхности полуфабрикатов. Эффективный метод предотвращения образования газонасыщенных слоёв — применение защитных покрытий,

предохраняющих металл от поглощения газов не только при нагреве, но и в процессе самой деформации и последующего охлаждения.

Нагрев ($\alpha+\beta$)-сплавов титана до температур, соответствующих однофазной β -области, сопровождается значительным повышением пластичности, особенно при деформировании литого металла, снижением сопротивления деформированию. Однако деформация только в β -области не позволяет получить структуру металла, обеспечивающую его высокие эксплуатационные свойства. Оптимальная структура может быть получена при деформации в ($\alpha+\beta$)-обла-



сти, однако пластичность металла, особенно в литом состоянии, в этом интервале температур значительно ниже, а сопротивление деформированию выше. В практике промышленного производства это противоречие преодолевается при осуществлении деформации в две стадии: деформации слитков в β -области и последующей деформации в $(\alpha+\beta)$ -области. Степень деформации на этих стадиях подбирают, исходя из требуемого общего формоизменения металла при изготовлении полуфабриката. Минимальное значение степени деформации на первой стадии определяется необходимостью получения мелкозернистой макроструктуры, на второй стадии — получением оптимальной микроструктуры. Применительно к различным видам полуфабрикатов этот принцип реализуется в различных вариантах значений степени и температуры деформации [1].

Цель данной работы состояла в том, чтобы установить параметры деформации при ковке и режимы последующей термической обработки, обеспечивающие требуемый уровень механических свойств титанового сплава Т-110.

Методика эксперимента

В качестве исходных литых заготовок сплава Т-110 использовали слитки-слябы размером 400×200×1000 мм, а также круглые слитки диаметром 380 мм и длиной 1000 мм. Слитки выплавляли

Таблица 2. Механические свойства сплава Т-110 послековки

Схемаковки	Вид полуфабриката	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU , Дж/см ²
1-а	Пруток	1131... 1162	11,6... 16	40,8... 50,4	39... 44
	Поковка	1119... 1153	14... 18	47,3... 53	38... 49
1-б	Поковка	1063... 1083	14... 16	34,4... 47,3	35... 50

(двойной переплав) в электронно-лучевой установке с промежуточной ёмкостью УЭ-121 в НПП «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона. Для правильного выбора температурных условий деформирования и режимов последующей термической обработки методом закалки определяли температуру полиморфного $\beta \leftrightarrow (\alpha+\beta)$ превращения литого металла. Для

Таблица 3. Механические свойства кованных прутков после термической обработки

Режим термической обработки	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU , Дж/см ²
1	1100... 1150	9,6... 13,5	34,4... 49,8	40... 44
2	1180... 1240	9,6... 16,9	41,6... 53,7	40... 56
3	1130... 1195	13,1... 20,8	48... 58,2	49... 57

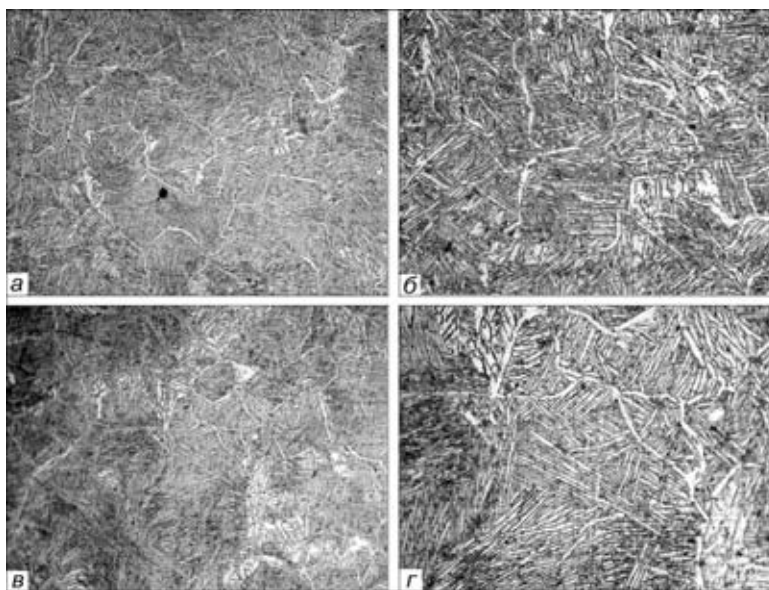


Рис. 1. Микроструктура сплава Т-110 послековки по схемам 1-а (а, б) и 1-б (в, г); а, в — $\times 200$; б, г — $\times 400$

обоих слитков она составила 905 °С. В качестве примера приведем химический состав круглого слитка сплава Т-110, % мас: Ti — основа, Al 5,35, Mo 1,10, V 1,37, Nb 5,04, Fe 1,60, Zr 0,35, O₂ 0,09, N₂ 0,02, H₂ 0,003.

Круглый слиток и слиток-сляб подвергали предварительной ковке на прутки диаметром 120 мм. Далее этот прутки перековывали на квадратный прутки со стороной 50 мм и подвергали термической обработке.

В условиях данной работы требовалось получить следующие механические свойства: $\sigma_b \geq 1100$ МПа, $KCU \geq 40$ Дж/см², т. е. необходимо было обеспечить высокую пластичность при одновременном сохранении высокого уровня прочности. Такие граничные условия являются типичными при выборе материалов для высоконагруженных элементов самолетных конструкций, в частности шасси.

Деформацию ковкой выполняли по двум схемам (табл. 1) соответственно для слитка и сляба. Параметром, который изменяли в процессековки, была температура. При этом обязательным условием было то, чтобы деформация на предпоследний промежуточный и окончательный размеры выполнялась при температуре ниже температуры $\beta \rightarrow (\alpha+\beta)$ превращения не менее чем на 50 °С.

Таблица 4. Механические свойства полуфабрикатов из сплава BT22

Вид полуфабриката	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU , Дж/см ²
Пруток диаметром 42 мм	1180	16,5... 17,0	56... 58,9	40
Пруток диаметром 70 мм	1196... 1198	12... 16	35,2... 40,9	48... 53
Пруток диаметром 120 мм	1200... 1210	4,6... 5,4	16... 17,1	28... 29
	1240	10... 12	28,6... 32,2	21... 28

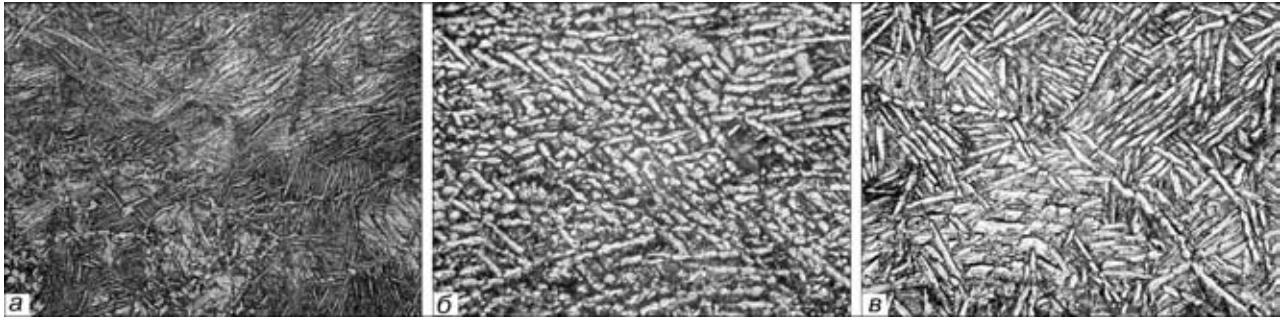


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) кованных прутков из сплава Т-110 после термической обработки: по режимам: а — 1; б — 2; в — 3

Для определения оптимальных температурных режимов ковки провели предварительную ковку небольших темплетов массой 20 кг с соблюдением всех операций, приведенных в табл. 1. Темплеты были перекованы на прутки и поковки и затем подвергнуты термической обработке по одному общему режиму: отжиг при температуре 780°C , выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе со скоростью $5...8^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты испытаний этих поковок и прутка на статическое растяжение и ударную вязкость приведены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что схема ковки 1-а дает более стабильные результаты и обеспечивает лучшее сочетание механических характеристик, чем ковка по схеме 1-б. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в первом случае на первом переходе ковки в процессе деформации при более высокой температуре нагрева имеет место лучшая проработка исходной литой структуры. Анализ микроструктуры ковального металла подтверждает такое предположение (рис. 1). Тип зерна микроструктуры соответствует 4–6 типу по 9-типной шкале ВИАМ. Однако после ковки по схеме 1-б вследствие недостаточной проработки структуры литого металла в процессе деформации в его микроструктуре наблюдается существенная разноразмерность.

По результатам этих предварительных экспериментов ковку круглого слитка и слитка-сляба выполняли по схеме 1-а. Кованные прутки подвергали термической обработке по следующим режимам: 1. Нагрев до температуры 750°C , выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе; 2. Нагрев 870°C , выдержка 0,5 ч, охлаждение с печью до 800°C , выдержка 0,5 ч, охлаждение с печью до 750°C , выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе; нагрев 380°C , выдержка 8 ч, охлаждение на воздухе; нагрев 570°C , выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе; 3. Вакуумный отжиг при температуре 850°C , выдержка 1 ч.

Режимы термической обработки сплава Т-110 были выбраны ранее [2]. Механические свойства кованных прутков после термической обработки представлены в табл. 3. Для сравнения в табл. 4 приведены типичные после термической обработки свойства полуфабрикатов из сплава ВТ22.

Микроструктура металла прутков после термической обработки представлена на рис. 2.

Исследования структуры показали, что макроструктура прутков соответствует 4–5 баллу по 10-балльной шкале макроструктур, а тип зерна микроструктуры соответствует 3–4 типу по 9-типной шкале микроструктур. Микроструктура металла

прутков после термической обработки по режимам 2 и 3 имеет глобулярную морфологию α -выделений внутри зёрен. Причем в процессе ступенчатой обработки глобуляризация выделений α -фазы происходит в более полном объеме. Наряду с глобулярными выделениями в структуре присутствуют и пластинчатые выделения. Такой тип структуры относят к бимодальной. При вакуумной термообработке (режим 3) глобулярных выделений значительно меньше, а пластинчатые выделения формируют структуру в виде корзиночного плетения.

Выводы

1. Выбраны параметры ковки опытного титанового сплава Т-110. Установлено, что для более полной проработки литой структуры в процессе деформирования предварительную ковку в β -области необходимо выполнять при температуре не ниже 1100°C .

2. Кованные прутки из сплава Т-110 имеют уровень прочности в отожженном состоянии не менее 1100 МПа, не уступая по этому показателю сплаву ВТ22, а по уровню пластичности и ударной вязкости его превосходят.

3. Вакуумный отжиг (режим 3) позволяет получить наиболее высокую пластичность и ударную вязкость сплава Т-110. Многоступенчатая термическая обработка (режим 2) сплава Т-110 обеспечивает наилучшее сочетание показателей прочности и пластичности. Отжиг при температуре 750°C (режим 1) является наиболее простым по исполнению видом термической обработки и также обеспечивает минимально необходимый уровень механических свойств.

4. Макро- и микроструктура полученных кованных прутков соответствует 4–5 баллу 10-балльной шкалы макроструктур и 3–4 типу 9-типной шкалы микроструктур, т. е. соответствует требованиям, предъявляемым к параметрам структуры этого типа полуфабрикатов.

1. *Полуфабрикаты из титановых сплавов* / В. К. Александров, Н. Ф. Аношкин, А. Г. Бочвар и др. — М.: Металлургия, 1979 — 512 с.
2. *С. Л. Антоноук, А. Г. Моляр, А. Н. Калинюк, В. Н. Залисов. Титановые сплавы для авиационной промышленности Украины // Современная электрометаллургия. — 2003. — № 1. — С. 10–14.*

АНТК им. О. К. Антонова, Киев

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

Поступила 07.06.2003



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ

Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов

Приведены расчетные уравнения для определения растворимости азота в металлических и шлаковых расплавах. Рассмотрены термодинамические свойства шлаковых расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. С помощью приведенных уравнений установлены значения растворимости азота в металле и шлаке, а также коэффициент распределения азота между шлаком и металлом.

Calculation equations are given for determination of nitrogen solubility in metal and slag melts. Thermodynamic properties of slag melts of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system are considered. Using the given equations the values of nitrogen solubility in metal and slag, and also the coefficient of nitrogen distribution between the slag and metal are established.

Ключевые слова: растворимость азота; коэффициент распределения; активность компонентов; состав металла и шлака

К настоящему времени есть много экспериментальных данных о растворимости азота в металлической фазе и существенно меньше — в шлаках, хотя для определения коэффициентов распределения азота надо иметь данные о его растворимости в обеих фазах.

В настоящей работе приведены расчетные уравнения растворимости азота в металле и шлаке и определено влияние разных факторов на изменение содержания азота в этих расплавах.

Растворимость азота в металле на основе железа ранее изучена в работе [1]. Содержание азота в разных составах расплава Fe-C-Si-P можно определить из уравнения

$$\lg [\% \text{N}] = -\frac{700}{T} - 0,98 + \frac{1}{2} \lg P_{\text{N}_2} - \frac{2,0x_{\text{Si}}}{x_{\text{Fe}}} - \frac{1,75x_{\text{C}}}{x_{\text{Fe}}} - \frac{1,6x_{\text{P}}}{x_{\text{Fe}}} + \lg (2x_{\text{Fe}} - 1), \quad (1)$$

где P_{N_2} — парциальное давление азота в газовой фазе; x — атомная доля компонентов; T — абсолютная температура.

Для более полной характеристики поведения азота в металле важно знать его растворимость в шлаках. Вывод уравнений основывается на теории неметаллов, растворенных в смешанных растворителях [2]. С учетом концентрационной зависимости энергии взаимодействия коэффициент активности f_3 вещества 3 в растворе из компонентов 1 и 2 определяется уравнением

$$RT \ln f_3 = \frac{2x_3}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(01)} + \frac{2x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(2)} - \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(1)} - RT \ln (x_1 + x_2 - x_3), \quad (2)$$

где $\varphi_{33}^{(01)}$, $\varphi_{33}^{(2)}$ и $\varphi_{33}^{(1)}$ — энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества, в чистом растворителе 1 и при добавлении компонента 2 соответственно; $\frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(1)} = \Delta G^{\text{изб}}$ — избыточная молярная энергия Гиббса для раствора из компонентов 1 и 2.

Если раствор насыщен компонентом 3 и находится в равновесии с чистым веществом 3, имеющим активность, равную единице, то

$$\ln x_3 = -\ln f_3, \quad (3)$$

а из выражений (2) и (3) находим растворимость

$$RT \ln x_3 = -\frac{2x_3}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(01)} - \frac{2x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(2)} + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 + x_2} + RT \ln (x_1 + x_2 - x_3). \quad (4)$$

Подставляя $x_2 = 0$ или $x_1 = 0$, получаем растворимость вещества 3 в чистых компонентах 1 и 2:

$$x_3^{(1)} = (1 - 2x_3) \exp \left(-\frac{2x_3}{1 - x_3} \frac{\varphi_{33}^{(01)}}{RT} \right); \quad (5)$$

$$x_3^{(2)} = (1 - 2x_3) \exp \left(-\frac{2x_3}{1 - x_3} \frac{\varphi_{33}^{(01)}}{RT} - \frac{2\varphi_{33}^{(2)}}{RT} \right). \quad (6)$$

Тогда из выражений (4)–(6) следует

$$RT \ln x_3 = \frac{x_1}{1 - x_3} RT \ln x_3^{(1)} + \frac{x_2}{1 - x_3} RT \ln x_3^{(2)} + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{1 - x_3}. \quad (7)$$



При малом количестве растворенного вещества 3 значением мольной доли в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей. Выведенные уравнения легко обобщаются для систем, содержащих n компонентов растворителя i , в котором растворено вещество j :

$$RT \ln x_i = \sum_{i=1}^n x_i RT \ln x_j^{(i)} + \Delta G. \quad (8)$$

Таким образом, для расчета растворимости азота в сложных системах надо знать значения его растворимости в чистых компонентах, а также термодинамические свойства раствора, образованного этими компонентами.

Избыточная энергия Гиббса тройного раствора определяется уравнением

$$\Delta G^{\text{изб}} = RT (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 + x_3 \ln f_3) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln f_i, \quad (9)$$

где f_i — коэффициент активности компонентов i ; n — число компонентов растворителя.

Из выражения (9) следует, что для шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо знать коэффициенты активности компонентов. Результаты расчета для системы CaO-SiO_2 приведены в работе [3]. Активности в расплавах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и в тройной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ определены экспериментально разными методами, обзор которых приведен в работе [4].

Для получения интерполяционных формул концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов в бинарных расплавах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ воспользуемся выражением

$$RT \ln f_i = (1 - x_i)^2 Q_{ij} + K, \quad (10)$$

где x_i — ионная доля компонента i ; Q_{ij} — энергия смешения компонентов i и j ; K — постоянная, которая зависит от выбора стандартного состояния компонента i .

Значения Q_{ij} приведены в работах [3–5]. Из разных опытных данных получаем $Q_{13} = -200$ кДж/моль, $Q_{12} = -240$ кДж/моль и $Q_{23} = -160$ кДж/моль. В дальнейших расчетах принимаем среднее значение $Q_{13} = -200$ кДж/моль.

Молярная энергия Гиббса тройного расплава может быть определена согласно работе [3] по уравнению

$$G = x_1 G_1 + x_2 G_2 + x_3 G_3 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) + x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23} + q x_1 (3x_2 - 1)^2. \quad (11)$$

Из этого выражения можно получить значения химических потенциалов компонентов растворителя

$$\mu_i = \frac{\partial G (x_1 + x_2 + x_3)}{\partial x_i}, \quad (12)$$

а так как

$$\mu_i = G_i + RT \ln x_i + RT \ln f_i, \quad (13)$$

то коэффициенты активности оксидов кремния (IV) и алюминия (III) определяются уравнениями:

$$RT \ln f_2 = [Q_{11} + 6q (3x_2 - 1)] x_1 (1 - x_2) - x_1 x_3 Q_{13} + x_3 (1 - x_2) Q_{23}; \quad (14)$$

$$RT \ln f_3 = [-Q_{12} - 6q (3x_2 - 1)] x_1 x_2 + x_1 (1 - x_3) Q_{13} + x_2 (1 - x_3) Q_{23}. \quad (15)$$

Значение $Q_{23} = -70$ кДж/моль определили из выражения (14) с учетом значений $Q_{12} = -113$ кДж/моль, $q = 26,4$ кДж/моль и $Q_{13} = -200$ кДж/моль по опытным данным активности кремнезема в шлаках с содержанием глинозема до 20 % мас в интервале температур 1723... 1823 К.

Полученные значения Q_{ij} проверяли путем сопоставления результатов расчета по уравнениям (14) и (15) с опытными данными измерений активности оксида кремния (IV) и оксида алюминия (III) в тройных расплавах $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ЭДС при 1903 К.

С учетом выражений (9) и (11) для избыточной энергии Гиббса тройного расплава $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ получим

$$\Delta G^{\text{изб}} = -113 x_1 x_2 - 200 x_1 x_3 - 70 x_2 x_3 + 26,4 x_1 (3x_2 - 1)^2. \quad (16)$$

Из уравнений (8) и (16) с учетом опытных данных [6] находим, что логарифм растворимости азота в гипотетически чистых CaO , SiO_2 и Al_2O_3 составляет около 1,4; -0,3 и 1,7. Эти значения подтверждаются экспериментальными данными о растворимости азота в основных и кислых шлаках. Обычно содержание азота в белых шлаках восстановительного периода превышает таковое в шлаках окислительного периода при производстве стали в дуговых электропечах.

Расчетное уравнение (8) растворимости азота в шлаках при 1773 К и $P_{\text{N}_2} = 0,92$ атм (93220 Па) примет вид

$$\lg [\%N] = 1,4_{\text{CaO}} - 0,5 x_{\text{SiO}_2} + 1,7 x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{19,15 T}. \quad (17)$$

Сравнение результатов расчета с опытными [6] показано в таблице. Ошибка в определении растворимости азота в шлаках разного состава в среднем составляет около 20 % от измеряемой величины, что находится несколько выше пределов точности экспериментальных определений. Большое расхождение в предпоследних значениях опытного и расчетного содержания азота, видимо, объясняется наличием большого количества карбида кальция в этом шлаке, который увеличивает растворимость азота. Кроме того, из таблицы следует, что расчетные значения растворимости азота ниже для высокоосновных шлаков, в которых присутствует CaC_2 ,

Растворимость азота в шлаках системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{N_2} = 0,92$ атм (93220 Па), $T = 1773$ К)

Химический состав						Содержание азота, % мас	
Массовые проценты			Ионные доли			опытное	расчетное
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	x_{Ca}	x_{Si}	x_{Al}		
23	57	20	0,244	0,542	0,224	0,234	0,303
30	50	20	0,304	9,473	0,223	0,153	0,208
40	40	20	0,403	0,376	0,221	0,187	0,175
50	30	20	0,500	0,280	0,220	0,210	0,366
60	20	20	0,597	0,185	0,118	0,250	0,232
40	60	—	0,417	0,583	—	0,407	0,460
40	50	5	0,435	0,505	0,060	0,312	0,345
40	50	10	0,410	0,477	0,113	0,266	0,234
40	35	25	0,400	0,326	0,274	0,442	0,159
55	40	5	0,562	0,382	0,056	0,544	0,427
50	40	10	0,508	0,380	0,112	0,435	0,277
48	40	12	0,488	0,378	0,134	0,324	0,246
30	40	30	0,269	0,335	0,296	0,203	0,305
35	39	36	0,315	0,329	0,356	0,306	0,174
50	—	50	0,476	—	0,524	1,460	0,004
50	50	—	0,518	0,482	—	0,462	0,509

не учтенный в опытах [6] и расчетной формуле (17). Это позволяет считать, что выражение (17) даст хорошие результаты при расчете растворимости азота в различных шлаках сварочного производства.

Выполненные расчеты коэффициентов распределения азота между шлаковой и металлической фазами показали, что растворимость азота в шлаках не зависит от марки металла, но зависит от основности шлака. Предельное содержание азота в металлической фазе не зависит от состава шлака, но существенно отличается в зависимости от состава металла, что обусловлено различным влиянием легирующих элементов на растворимость азота. Известно [1], что марганец и хром повышают растворимость, а углерод, кремний, фосфор и никель — уменьшают. Поэтому конечное содержание азота определяется количеством легирующих элементов, температурой и парциальным давлением азота в газовой фазе.

Коэффициент распределения азота между шлаком и металлом

$$L = \frac{(\% \text{ N})}{[\% \text{ N}]} \quad (18)$$

определяется в первую очередь составом контактирующих металлической и шлаковой фаз.

Коэффициент распределения можно определить, зная значения коэффициентов активности азота в шлаке и металле:

$$L = \frac{a_{\text{N}}^{\text{шл}}}{a_{\text{N}}^{\text{мет}}} = \frac{(\% \text{ N}) f_{\text{N}}^{\text{шл}}}{[\% \text{ N}] f_{\text{N}}^{\text{мет}}} \quad (19)$$

Коэффициент активности азота в металлической фазе можно рассчитать по уравнениям, подобным приведенным в работе [1], а коэффициент активности азота в шлаках широкого диапазона сос-

тавов при $P_{N_2} = 1$ атм (101325 Па) определить по выражению

$$f_{\text{N}} = 0,48 - \lg \frac{x_{\text{Ca}} + x_{\text{Mg}}}{x_{\text{Si}}} - \lg K_{\text{N}} \quad (20)$$

Если за стандартное состояние азота примем его состояние в шлаке с основностью, равной единице, то в этом случае $f_{\text{N}}^{\text{шл}} = 1$ и $\lg K = 0,48$.

С учетом этих выражений коэффициент распределения азота между шлаком и металлом из уравнения (19) составит $L = 8$. Он зависит только от температуры и не изменяется с изменением состава металла и шлака в широком интервале концентраций. Затронутая проблема насыщения наплавленного металла азотом из шлакового расплава актуальна и ее решение позволит регулировать количество азота в металле путем изменения состава шлакового расплава.

1. Бурылев Б. П. О газонасыщенности чугунов // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. — 1964. — № 3. — С. 118–121.
2. Бурылев Б. П. К теории растворов неметаллов в смешанных растворителях // Журн. физ. химии. — 1965. — 39, № 5. — С. 1157–1163.
3. Кожеуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков. — Свердловск: Металлургиздат, 1955. — 163 с.
4. Бурылев Б. П., Срывалин И. Т., Корпачев В. Г. Применение приближенных методов для расчета термодинамических свойств оксидных и металлических систем. — Краснодар, 1986. — 483 с. Деп. № 498-хп-86 от 14.03.86 г.
5. Мойсов Л. П., Бурылев Б. П. Физико-химические основы создания новых сварочных материалов. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1993. — 80 с.
6. Камышов В. М., Есин О. А., Чушмарев С. К. Растворимость азота в безжелезистых шлаках // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1964. — № 7. — С. 24–28.

ОАО НИИМонтаж, Краснодар

Поступила 16.01.2002



УДК 621.365.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ В ВЫСОКОМОЩНЫХ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПЕЧАХ

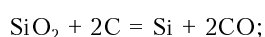
М. И. Гасик, М. М. Гасик, О. И. Поляков, В. Л. Зубов

По результатам компьютерного моделирования равновесий в системе $\text{Si-O-C-(H}_2, \text{H}_2\text{O)}$ предложена термодинамическая модель процесса получения ферросилиция (кремнистых сплавов), учитывающая влияние водорода и влаги в газовой фазе высокотемпературной реакционной зоны руднотермической электропечи на термодинамическую стабильность газовой и конденсированных фаз при восстановлении кварцита углеродом.

Thermodynamic model of process of producing ferrosilicium (silicon alloys) has been offered from the results of computer modeling equilibriums in $\text{Si-O-C-(H}_2, \text{H}_2\text{O)}$, taking into account the effect of hydrogen and moisture in gas phase of high-temperature reaction zone of ore-thermal electrical furnace on thermodynamic stability of gas and condensed phases in reduction of quartzite with carbon.

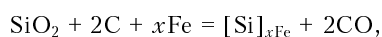
Ключевые слова: компьютерное моделирование; термодинамическое равновесие; кремний; восстановление; кварцит; водород; влага; окислительно-восстановительный потенциал; устойчивость газовой фазы; непроизводительный расход углерода; влага углеродистого восстановителя

Термодинамические модели, позволяющие прогнозировать параметры процессов высокотемпературного углеродотермического восстановления кремния из кварцита в руднотермических электропечах при производстве кристаллического кремния марок Кр00... Кр3 с массовой долей $\text{Si} \geq 99... 96 \%$ и ферросилиция самого широкого сортамента марок ФС20... ФС92 с массовой долей $19 \leq \text{Si} \leq 94 \%$, являются современной физико-химической базой для создания промышленных технологий кремнистых сплавов (включая производство ферросиликохрома, силикоалюминия и пр.) [1]. Эти модели основываются на анализе равновесия реакций в системах Si-O-C (кремний кристаллический) и Fe-Si-O-C (ферросилиций), а в более общем случае Me-Si-O-C (Cr-Si-O-C — ферросиликохром; Al-Si-O-C — силикоалюминий и др.). Схематично процесс получения кремния кристаллического может быть описан реакцией



$$K_{\text{Si}} = P_{\text{CO}}^2 \text{ и } \Delta G^\circ_{\text{Si}} = 697390 - 359,07 T \text{ [Дж/моль]},$$

где K — константа равновесия; ΔG° — стандартное изменение энергии Гиббса, а ферросилиция —



где x — стехиометрический коэффициент;

$$K_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} P_{\text{CO}}^2,$$

где a_{Si} — активность кремния в насыщенном углеродом растворе $\text{Fe-Si-C}_{\text{нас}}$. Изменение энергии Гиббса последней реакции при постоянной температуре и давлении определяется активностью кремния в сплаве, которая в свою очередь является функцией концентрации кремния в ферросилиции.

Процессы восстановления кремнезема углеродом протекают с участием двух промежуточных соединений — газообразного монооксида кремния $\text{SiO}_{\text{газ}}$ и твердого карбида кремния SiC , который термически устойчив до температуры $(2818 \pm 40) \text{ K}$, при более высокой температуре он разлагается на газообразный кремний $\text{Si}_{\text{газ}}$ и твердый графит.

В соответствии с правилом фаз Гиббса система Si-O-C с двумя внешними параметрами — варьируемой температурой и постоянным давлением — при наличии четырех конденсированных фаз (SiO_2 , C , SiC и Si) и двухкомпонентной ($\text{SiO}_{\text{газ}}$, CO) газовой фазы описывается системой из шести химических реакций:



Первоначально в работах И. С. Рябчикова [2] и Н. В. Толстогузова [3] на основе термодинамического анализа указанных реакций была построена диаграмма фазовых равновесий конденсированных фаз в координатах $\lg(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) - 1/T$. В более поздних публикациях ряда авторов с привлечением новых термодинамических данных и алгоритмов расчета уточнялись ее отдельные структурные элементы (диаграмма на рис. 1, построенная нами с использованием данных работы [4]).

В. Ю. Миндин и С. М. Мазмишвили [5] проанализировали систему Si–O–C, основываясь на минимизации энергии Гиббса закрытой системы

$$\Delta G_{\text{общ}} = \sum_1^n x_j \left[\Delta G_j^\circ + RT \ln \frac{P_{x_j}}{\sum_1^n x_j} \right] + \sum_{n+1}^{n+k} \Delta G_j^\circ x_j,$$

где n — число газообразных компонентов; k — число конденсированных фаз, учитываемых на данной стадии расчета; R — универсальная газовая постоянная; P — давление газовой фазы; x_j — количество молей j -го компонента; ΔG_j° — стандартное изменение энергии Гиббса j -го компонента. Для замкнутой по массе (количеству молей) системы соблюдается условие

$$\sum_{j=1}^{n+k} a_{ij} x_j = b_i, \quad i = 1 \dots m,$$

где a_{ij} — количество атомов сорта i в j -м компоненте; b_i — общее количество атомов сорта i в системе; m — количество сортов атомов в системе.

В расчетах учитывались следующие компоненты: газообразные (состояние идеального газа) — O_1 ; O_2 ; O_3 ; C_1 ; C_2 ; C_3 ; CO ; CO_2 ; Si ; Si_2 ; SiO ; SiO_2 ; SiC_2 ; Si_2C ; конденсированные (индивидуальные чистые вещества, не образующие растворов) — C ; Si ; SiO_2 ; SiC . Вычисления в работе [5] выполнены в интервале температур 1700... 2900 К при давлении 10,1 МПа и мольном отношении $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5$ и 3,0. Результаты представлены как изменение количества компонентов газовой фазы и конденсированных фаз в координатах $x_j - N_{\text{C}}/N_{\text{Si}}$ при различных температурах (с шагом 200 К), а также в виде диаграммы областей устойчивости конденсированных фаз в координатах $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} - T$.

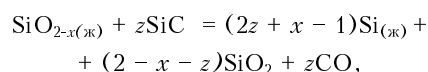
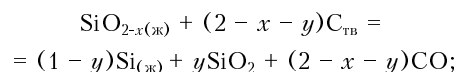
Аналогичный метод использовали авторы работы [6] для расчета взаимодействия кремнезема с углеродом при температурах 2000... 3000 К, давлении 0,1 МПа и мольном отношении C/SiO_2 от 0,8 до 2,4. В этой работе показано влияние температуры на равновесное содержание соединений (газообразных и конденсированных) и представлены области стабильности конденсированных фаз в координатах $N_{\text{C}}/N_{\text{SiO}_2} - T$.

И. С. Куликовым [7] разработан метод термодинамического анализа системы Si–O–C, который основывается на реакциях атомизации (диссоци-

ации индивидуальных веществ на составляющие их атомы, находящиеся в состоянии идеального газа). В соответствии с этим методом по значениям энергии атомизации определяется парциальное давление составляющих газовой фазы при различных температурах. В качестве условия устойчивости конденсированной фазы принимается превышение парциального давления парообразного компонента P_i над давлением его насыщенного пара $P_{\text{нас}}$ при заданной температуре $P_i \geq P_{\text{нас}}$.

В развитие термодинамических исследований в отдельных работах изучались вероятные механизмы восстановления кремнезема углеродом при выплавке ферросилиция и кристаллического кремния. Балансовый метод термодинамического анализа, направленный на изучение предполагаемого механизма углеродотермических восстановительных процессов на отдельных стадиях получения ферросилиция и кремния в руднотермических электропечах, был разработан В. И. Бердниковым [8]. Модель, предложенная Ю. Г. Пономаренко [9], базируется на анализе наиболее энергоемкого из возможных процессов, протекающих в ванне ферросилициевой (или кремниевой) электропечи, так называемого химического кипения. Предполагается, что этот процесс стабилизирует температуру термодинамической системы на уровне, определяемом равенством равновесного давления, образующегося в локальном объеме газа (пара), и внешнего давления.

Н. Ф. Якушевичем и Г. В. Галевским в работе [10] обобщены и проанализированы термохимические и термокинетические модели восстановления кремнезема (кварцита) углеродом. Согласно [10], одной из главных особенностей взаимодействия элементов в системах Si–O–C и Fe–Si–O–C является «извлечение» кислорода из решетки кварца или кристобалита — полиморфных модификаций кремнезема — с образованием нестехиометрической дефицитной по кислороду фазы SiO_{2-x} (здесь x — показатель нестехиометричности — число вакансий на два атома кислорода), температура перехода которой в жидкое состояние составляет приблизительно 1743 К. В соответствии с этой гипотезой в локальных зонах контакта кремнезем–кокс в присутствии SiC и $\text{Si}_{\text{пар}}$ жидкий кремний (ферросилиций) формируется в результате взаимодействия расплава $\text{SiO}_{2-x(\text{ж})}$ с углеродом восстановителя и карбидом кремния по реакциям



где y — доля образующегося SiO_2 ; z — доля SiC, вступающего в реакцию.

Во всех рассмотренных моделях и схемах равновесная газовая фаза представлена двумя компонентами — газообразным монооксидом кремния $\text{SiO}_{\text{газ}}$ и монооксидом углерода CO. Обоснованность



такого представления убедительно доказана в работах [1–11]. Вместе с тем, в нашей публикации [12] получила развитие предложенная М. И. Гасиком идея о влиянии водорода (и азота) газовой фазы руднотермической печи, выплавляющей кристаллический кремний и ферросилиций с различным содержанием кремния, что применимо также к кремнистым сплавам самого широкого спектра. Забегая вперед, отметим, что учет содержащегося в газовой фазе системы Si–O–C–(H) водорода приводит к смещению равновесия таким образом, что температура стабильного существования расплава Si (или Fe–Si) ощутимо снижается. Этим можно объяснить имеющиеся практические (производственные) данные (температуру на выпуске и содержание кремния в сплаве), а также относительно высокую концентрацию водорода в сплавах, приводящую к пористости слитков ферросилиция. Последнее наблюдение, которое, к сожалению, было оставлено без должного внимания прежними разработчиками термодинамических моделей углеродотермического восстановления кремнезема в условиях реального процесса производства кремния и ферросилиция (кремнистых сплавов), легло в основу выдвинутой рабочей гипотезы.

Вместе с тем, известен ряд экспериментальных работ, посвященных определению растворимости молекулярного водорода в железоремнистых сплавах, содержащих 0... 100 % Si. Температурные зависимости растворимости водорода в жидком и твердом кремнии при 1523... 1683 К, по данным Т. Б. Костиной и Б. А. Баума [13], описываются уравнениями:

$$\lg K_{\text{H}}^{\text{Si}} = -5780/T - 0,726; \quad \lg K_{\text{H}}^{\text{Si}} = -12700/T + 3,97.$$

В работе [14] температурная зависимость растворимости молекулярного водорода в чистом кремнии представлена уравнением

$$\lg [\% \text{H}]_{\text{Si}} = 0,0447 - 5312/T.$$

Опубликованных экспериментальных данных о растворимости водорода в кристаллическом кремнии промышленной выплавки нам обнаружить не удалось.

Растворимость водорода в расплавах Fe–Si имеет экстремальный характер с минимумом приблизительно 10... 15 см³/100 г при 50... 55 % ат Si [13]. Авторы работы [14] приводят уравнение, описывающее температурную зависимость растворимости водорода в модельных сплавах Fe–Si, содержащих 75 % мас Si

$$\lg [\% \text{H}]_{75\% \text{ Si}} = -0,6638 - 4526/T.$$

Определению содержания водорода в промышленном (коммерческом) ферросилиции посвящены работы [14–19]. Концентрация водорода в быстрозакаленных пробах 75%-ного расплава ферросилиция, по данным П. В. Гельда и В. И. Явойского [15], составляла на летке печи, в ковше и слитках соответственно 26,54, 22,40 и 21,20 см³/100 г.

В работе Я. С. Щедровицкого [11] отмечено (со ссылкой на данные Б. А. Баума), что концентрация водорода в расплаве ферросилиция при выпуске из печи достигает 30... 40 см³/100 г для ферросилиция марки ФС65 и 70 см³/100 г — марки ФС75, что в 3... 6 раз превышает его концентрацию в слитках. В работе [16] было определено содержание водорода в 75%-ном расплаве ферросилиция. Результаты показали, что в начале, середине и конце выпуска из печи (на струе) в сплаве концентрация водорода в ферросилиции составляла соответственно 22,5, 5,0 и 32,5 см³/100 г, а в начале, середине и конце разливки (после выдержки в ковше) — соответственно 17,5, 16,0 и 15,2 см³/100 г.

Приведенные данные, несмотря на порой существенное отличие в численных значениях, показали, что содержание водорода в промышленном (коммерческом) ферросилиции превышает растворимость его в сплавах Fe–Si при $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа и $T = 1800... 2100$ К. Причиной этому может служить то, что в зоне дуги руднотермической электропечи водород существует не только в молекулярной, но и в атомарной форме. Высока также вероятность образования газообразных ионов водорода в плазме электрической дуги. Так, при плазменно-дуговой плавке на поверхности металлической ванны, контактирующей с дугой (плазменным факелом), образуется зона абсорбции, химический потенциал газа в которой должен быть выше, чем химический потенциал газа, растворенного в металле, поскольку происходит поглощение газа металлом. При температуре приблизительно 6000 К водородная плазма практически полностью атомизирована, в отличие от азотной плазмы, для которой при тех же условиях $P_{\text{N}_2} \geq 50$ кПа и $P_{\text{N}_2} > P_{\text{N}}$ [17]. Поверхность ванны, не покрытая плазменным факелом, представляет собой зону десорбции, в которой происходит частичная дегазация металла. Соотношение площадей поверхностей зон десорбции и абсорбции определяет, в конечном итоге, превышение концентрации растворенных газов над растворимостью, вычисленной в предположении выполнимости закона Сиверта.

Как показала практика, при плазменно-дуговой плавке металлов содержание водорода может в несколько раз превышать его стандартную растворимость $[\text{H}] = K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$, что отмечается, например, в работе [18], авторы которой связывают это с повышенной активностью частиц газа в столбе электрической дуги. Аналогичные явления, безусловно, должны иметь место и в электропечах, выплавляющих кремний кристаллический и ферросилиций (кремнистые сплавы), тем более, что площадь зоны контакта металла с электрической дугой составляет 30... 80 % площади металлической ванны в зависимости от содержания кремния (нижняя граница соответствует ферросилицию марки ФС25, верхняя — марки ФС90).

Расчеты равновесия в расширенной системе Si–O–C–(H) выполнялись с учетом данных П. В. Гельда

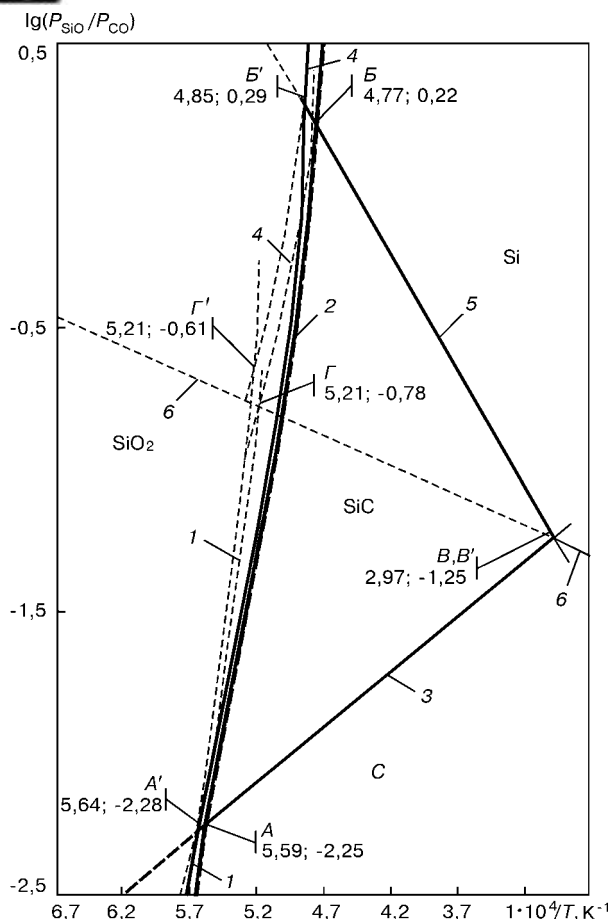


Рис. 1. Диаграмма стабильности конденсированных фаз в системе Si–O–C–(H): обозначения линий и точек см. в тексте; цифры у кривых — номера химических реакций

да и О. А. Есина [19], которые проанализировали термодинамику реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ и показали, что молекулярный водород является гораздо более слабым восстановителем по отношению к SiO_2 , чем даже СО. Выполненные нами с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5.0 (ESM Software, Outokumpu, Финляндия) и новых термодинамических данных работы [4] расчеты равновесия в системах Si–O–C–(H₂O) и Si–O–C–(H) при температурах 1500...3000 К показали, что отношение $\lg(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ находится в пределах $-3,46...-4,46$ для первой системы и $-2,86...-4,39$ для второй. Эти данные подтверждают выводы работы [19] о том, что в системе Si–O–C–H водород не может рассматриваться как восстановитель кремния. Поэтому было принято, что в расширенной системе Si–O–C–(H) водород выступает инертным разбавителем, парциальное давление которого входит как слагаемое в выражение для полного давления газовой фазы $P_\Sigma = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2}$, хотя водород и оказывает определенное влияние на электросопротивление газовой фазы в подэлектродном пространстве (дуговом разрядном промежутке). Атомарный водород в расчетах не учитывался, поскольку при температуре $T \leq 3500$ К, в отличие от зоны влияния электрических дуг, отношение $P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2} \geq 1$, а

именно при такой температуре протекают процессы восстановления в рассматриваемой системе.

Термодинамические данные работы [4], которые представляются нам наиболее надежными из всех имеющихся, включены в рекомендации IUPAC и CODATA и используются в отечественных и зарубежных банках термодинамических данных. Результаты расчетов $\Delta G^\circ(T)$ реакций (1)–(6) аппроксимированы линейными уравнениями $\Delta G^\circ T = \Delta H^\circ T - \Delta S^\circ T$, что позволило упростить математическую модель, линеаризовав температурные зависимости логарифмов констант равновесия реакций $\lg K = A/T + B$:

$$\lg K_{P(1)} = -33505/T + 16,45;$$

$$\lg K_{P(2)} = -70897/T + 32,86;$$

$$\lg K_{P(3)} = 3886/T + 0,089;$$

$$\lg K_{P(4)} = -31389/T + 14,57;$$

$$\lg K_{P(5)} = -8119/T + 3,656;$$

$$\lg K_{P(6)} = -2116/T + 1,88.$$

Так же, как и в работах [2, 3], результаты вычислений равновесия представлены в виде диаграммы стабильности конденсированных фаз в координатах $\lg(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) - 1/T$. Отношение $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ для реакций (3), (5) и (6) определяется непосредственно из констант равновесия, а для реакции (4) — из уравнения

$$P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = \sqrt{K_4} / (P_\Sigma - P_{\text{H}_2} - K_4).$$

Для реакции (1) $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ определяется решением системы уравнений

$$K_1 = P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}};$$

$$P_{\text{Si}} + P_{\text{CO}} = P_\Sigma - P_{\text{H}_2},$$

которые тривиальным образом сводятся к квадратному уравнению.

Для реакции (2) отношение $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ может быть получено из системы уравнений

$$K_2 = P_{\text{SiO}}^3 P_{\text{CO}};$$

$$P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} = P_\Sigma - P_{\text{H}_2},$$

т. е. как решение уравнения четвертой степени.

В расчетах приняли парциальное давление газоразбавителя печной газовой атмосферы (H₂) равным

$$P_{\text{H}_2} = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Па и}$$

$$P_\Sigma = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Полученная диаграмма стабильности конденсированных фаз системы Si–O–C–(H) представлена на рис. 1 (сплошные линии). Для наглядности и визуализации степени влияния водорода в газовой фазе на положение линий и точек (их смещение), соответствующих моно- и невариантным равновесиям сосуществующих конденсированных фаз, диаграмма Si–O–C–(H) совмещена с диаграммой «идеальной» системы Si–O–C (жирные штриховые



линии), рассчитанной с использованием тех же термодинамических данных [4] (штриховые линии для уравнений (1), (2) и (4), координаты которых смещаются при введении в систему водорода). На рис. 1 сплошные линии соответствуют моновариантному равновесию: 1 — (SiO_2 ; C); 2 — (SiO_2 ; SiC); 3 — (C; SiC); 4 — (SiO_2 ; Si); 5 — (Si; SiC) и 6 — (Si; C). Нонвариантному равновесию отвечают указанные точки (обозначения со штрихом относятся к системе Si—O—C—(H), без штриха — к системе Si—O—C); цифры при точках — их координаты:

Точки нонвариантного равновесия	A; A'	B; B'	B; B'
Сосуществующие компоненты	(SiO_2 ; C; SiC)	(SiO_2 ; SiC; Si)	(SiC; C; Si)

Бивариантное равновесие — области стабильности конденсированных фаз SiO_2 , Si, SiC, C — обозначено соответствующими химическими формулами.

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие водорода в подэлектродных газовых полостях ванны руднотермической электропечи приводит к расширению области термодинамической стабильности кремния и карбида кремния. Это отчетливо проявляется в строении диаграммы на рис. 1: координаты точки B — $T = 2096$ К и $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 1,66$; точки B' — $T = 2062$ К и $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 1,95$. Существенно различаются и координаты точек A и A'. Координаты точки A соответствуют $T = 1790$ К и $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 0,0056$; точки A' — $T = 1773$ К и $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 0,0052$.

Таким образом показано, что обнаруживаемое высокое содержание водорода в ферросилиции является следствием значительного парциального давления водорода в подэлектродных полостях, и это непременно нужно учитывать при термодинамическом анализе реакций углеродотермического восстановления кремния из кремнезема. Хотя молекулярный водород и не принимает непосредственного участия в реакциях восстановления, наличие его в системе Si—O—C—(H) смещает границы области термодинамической стабильности конденсированной фазы целевого компонента (кремния) в реальных условиях руднотермической электропечи при выплавке кремния и ферросилиция (или иных кремнистых сплавов) в область более низких температур, что улучшает термодинамические условия их плавки.

Также нужно отметить, что обнаруживаемое на практике высокое содержание водорода в расплаве ферросилиция на выпуске из печи, существенно превышающее его растворимость, определенную в соответствии с законом Сиверта, обуславливает необходимость физико-химического обоснования процесса взаимодействия водорода газовой фазы высокотемпературной подэлектродной полости электродугового разряда с расплавом ферросилиция (кремния).

Другой не менее важный эффект, обсуждаемый в настоящей работе, состоит в том, что, как будет показано ниже, весьма существенную роль в процессах электротермического производства кремнистых ферросплавов, основой которых является углеродотермическое восстановление кремния из кремнезема, играет поступающая вместе с шихтовыми материалами влага. В этой части статьи мы вначале рассмотрим термодинамические аспекты влияния паров воды на равновесный состав газовой и конденсированных фаз системы Si—O—C— H_2O , а затем выскажем наши соображения, касающиеся источников поступления воды в ванну электропечи, причем именно в высокотемпературные ($T \geq 1773$ К) зоны восстановительных процессов. Такой порядок изложения представляется нам целесообразным по следующим причинам:

высокое содержание водорода в ферросилиции обусловлено наличием в газовой фазе водорода со значительным парциальным давлением (см. выше);

маловероятно, чтобы весь водород вносился тяжелыми углеводородами восстановителя (из кокса, углей и др.) несмотря на то, что, по данным Е. М. Тайца [20], его содержание в каменном угле составляет от 3,5 до 6,0 % мас, а в коксе — около 1...2 % мас;

наиболее вероятным источником воды является влага природных минералов [21] рудной составляющей шихты, а в еще большей мере, влага кокса (мокрого тушения), поровая структура которого по природе своей является фрактальной [22, 23], что и позволяет этому материалу удерживать воду до температуры приблизительно 1773 К и выше. Итак, влага, несомненно, вносится в ванну руднотермической электропечи. Правильным будет вначале выяснить степень ее влияния на восстановительный процесс, а затем, в случае положительного ответа на первый вопрос, рассматривать источники поступления.

В предыдущей публикации [24] нами рассматривались причины непроизводительного расхода восстановителей в ферросплавных процессах. Было показано, что ведущую роль играет окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы печной атмосферы, в частности, при производстве кремнистых сплавов (преимущественно ферросилиция) наличие компонентов-окислителей, таких как пары воды и диоксид углерода. Причем, именно $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ является тем окислительным компонентом газовой фазы, который обеспечивает рециклинг SiO_2 в ванне электропечи и тем самым приводит к непроизводительному расходу углерода восстановителя. Вышесказанное можно подтвердить на примерах схемы, включающей реакции диспропорционирования газообразного монооксида углерода $2\text{SiO}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{Si}$ и окисления образующегося кремния парами воды $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$, или суммарной реакции $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$.

Отметим, что монооксид углерода также может играть роль окислителя по отношению к $\text{SiO}_{\text{газ}}$, пос-

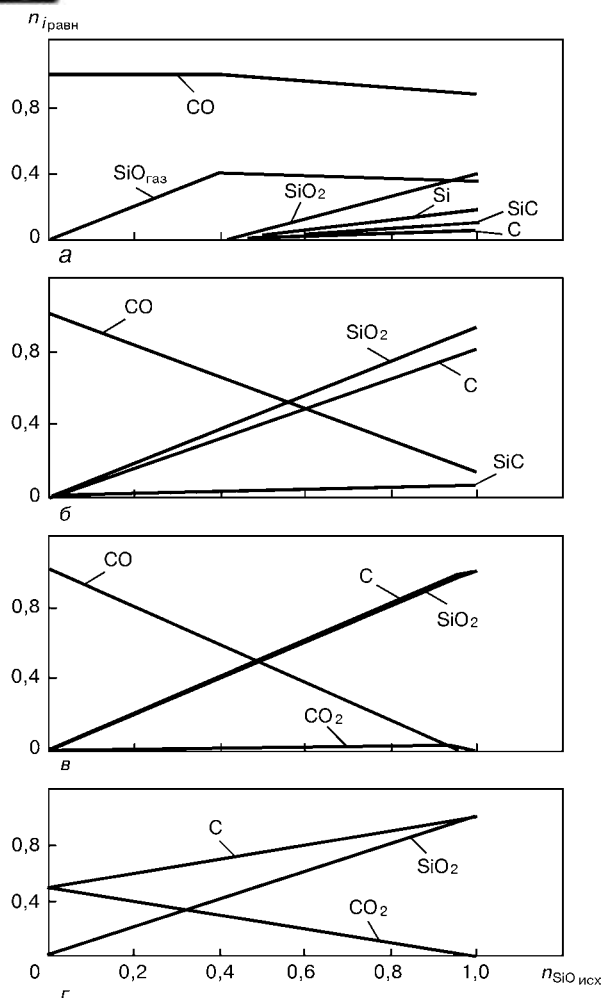
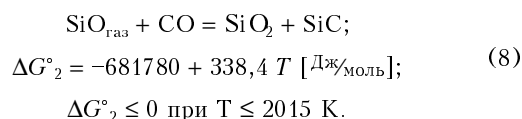
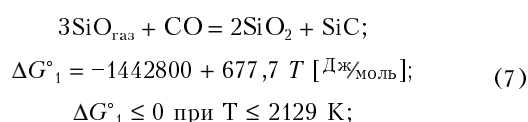
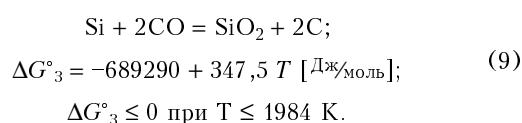


Рис. 2. Компьютерное моделирование стабильности двухкомпонентной газовой фазы при различном отношении $\text{CO}:\text{SiO}_{2\text{газ}}$ в исходной смеси: а – 2123; б – 1773; в – 1273; г – 773 К; $n_{i\text{равн}}$ – количество молей компонента в равновесии

кольку в условиях руднотермической электропечи реализуются следующие реакции:

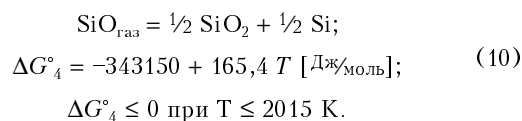


Кроме того, образующийся в результате реакции диспропорционирования газообразного монооксида углерода кремний также может быть окислен монооксидом углерода:



Таким образом, газовая фаза $\text{CO}-\text{SiO}_{\text{газ}}$, характерная для процесса получения ферросилиция

(кремнистых сплавов), неустойчива при температурах, меньше, чем 2130 К, за счет протекания реакций (7)–(9), а при $T < 2075 \text{ К}$ – за счет реакции диспропорционирования:



Отметим, что схема, включающая реакции (7)–(10), не может служить обоснованием необходимости избытка углерода против стехиометрического его содержания при производстве ферросилиция (кремнистых сплавов), как полагают, например, авторы работы [25]. На самом деле, наряду с образованием окисленного компонента SiO_2 в ходе указанных реакций одновременно образуются и восстановленные компоненты: SiC – по (7); Si – по (10); свободный углерод – по (8) и (9). Иными словами, баланс углерода и кислорода замкнут, и при повышении температуры в результате переноса с опускающейся шихтой продуктов этих реакций в нижние горизонты ванны направление процессов в соответствии с изменением энергии Гиббса меняется на обратное.

Конечно, нужно также учитывать, что вынос аморфного SiO_2 , продукта реакций (7)–(10), из ванны печи существенно превышает суммарные потери углерода, полученного в результате реакций (8)–(9) с пылью и SiC , продукта реакции (7) – со шлаками. На практике, это всегда учитывается при расчетах шихты [1, 11, 25].

Роль и значение газовой фазы в восстановительных процессах при получении ферросилиция (кремнистых сплавов), и особенно газообразного монооксида кремния, подтверждались многими исследованиями [1–11]. Обстоятельный обзор предлагавшихся термодинамических моделей выполнен нами в работе [12]. Несмотря на несколько различные исходные посылки и различную в деталях интерпретацию результатов все упомянутые работы сходятся в одном – равновесное соотношение $\text{CO}:\text{SiO}_{\text{газ}}$ во многом определяет ход и итоги восстановления SiO_2 углеродом. Большая часть рассмотренных в работах [1–11] термодинамических моделей (исключением являются работы [5, 6]) основывается на анализе изменения энергии Гиббса в реакциях, протекающих в системе $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ в стандартных условиях (ΔG°_i), что не всегда достаточно корректно, поскольку необходимо учитывать также массовую долю компонентов в исходной смеси – идея, принадлежавшая еще Дж. В. Гиббсу [26].

В этой связи в настоящей работе нами была исследована стабильность – в смысле возможности реализации реакций (7)–(10) – двухкомпонентной газовой фазы $\text{CO}-\text{SiO}_{\text{газ}}$ при понижении температуры. Иными словами, смоделированы условия, возникающие при фильтрации газа через слой шихтовых материалов к колошнику руднотермической электропечи.



Расчеты равновесия в газовой фазе CO–SiO_{газ} выполнены с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5.0 (ESM Software, Outokumpu, Финляндия), реализующего алгоритм минимизации энергии Гиббса, основное уравнение которого с учетом баланса массы записывается в виде

$$\Phi = \sum_i n_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) + \sum_j \lambda_j \left(n_j^\circ - \sum_i \nu_{ij} n_i \right), \quad (11)$$

где n_i — количество молей i -го вещества; μ_i° — стандартное значение химического потенциала ($T, P = \text{const}$); n_j° — общее количество молей частиц базиса (элементарных химических форм, в нашем случае химических элементов); λ_j — множители Лагранжа; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент для j -й частицы базиса в i -й реакции и новых термодинамических данных [4].

На рис. 2 приведены данные только о тех веществах, количество молей которых в равновесии $n_i \geq 0,01$. Состав газовой фазы представлен количеством молей n_i компонентов, а не парциальным давлением, с тем, чтобы легче можно было отслеживать его изменение. Так, в расчетах принимали $n_{\text{CO}} = 1$ моль и варьировали n_{SiO} в пределах 0...1 моль, а отклонение от состава исходной смеси интерпретировалось, например, как результат протекания химических реакций (7)–(10).

На основе анализа полученных данных можно сделать следующие выводы. При температуре 2123 К (рис. 2, а), когда в соответствии с уравнениями для стандартной энергии Гиббса реакций (7)–(10) состав газовой фазы CO–SiO_{газ} не должен претерпевать изменений по сравнению с исходной смесью, система остается стабильной только при $n_{\text{SiO}} \leq 0,4$ моль. Дальнейшее увеличение n_{SiO} в исходной смеси приводит к изменению равновесного состава, причем реализуются не только высокотемпературные реакции $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7) (появление конденсированного SiC) и $\text{SiO}_{\text{газ}} = 1/2 \text{SiO}_2 + 1/2 \text{Si}$ (10) (наличие конденсированного Si, опережающего рост количества SiO₂), но и низкотемпературные $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (8) и $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$ (9), приводящие к образованию свободного углерода. Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что в термодинамических исследованиях недостаточно опираться только на данные о стандартной энергии Гиббса химических реакций, но нужно также учитывать количество веществ, составляющих исходную систему. Иными словами, определенные из констант равновесия по второму или третьему закону термодинамики ΔG°_T для индивидуальных химических реакций характеризуют весьма специфические стандартные условия их протекания. Вычисления для сколько-нибудь реальной системы требуют иного подхода, например использования метода термодинамических потенциалов Гиббса [26], который сводится в конечном счете к минимизации подходящей (в зависимости от термо-

динамических условий сопряжения системы с окружением) характеристической (производящей) функции. Для условий $T, P = \text{const}$ — это уравнение (11). Мы не рассматривали здесь теорию химического сродства [27, 28], позволяющую учесть производство энтропии в системе с химическими реакциями и рассматривать химические процессы как неравновесные. Результаты настоящей работы получены целиком и полностью в рамках равновесной термодинамики.

При понижении температуры газовой фазы CO–SiO_{газ} (рис 2, б–з) наблюдается как количественные (изменение количества молей сосуществующих фаз), так и качественные (редукция числа сосуществующих химических веществ, особенно конденсированных фаз) изменения равновесной системы. Так, при 1773 К (рис. 2, б) практически полностью исчезает кремний, резко возрастает содержание SiC; в газовой фазе не наблюдается монооксид кремния SiO_{газ} во всем интервале изменения его содержания в исходной смеси. Он полностью расходуется по реакциям $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7) и $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (8) (что проявляется в снижении количества молей CO по сравнению с исходной смесью), а также частично — по реакции диспропорционирования $\text{SiO}_{\text{газ}} = 1/2 \text{SiO}_2 + 1/2 \text{Si}$ (10), где некоторое количество (хотя и малое, ввиду развития реакции (9) $\text{Si} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$) свободного кремния еще присутствует. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту окислительного потенциала газовой фазы. Уже при 1273 К (рис. 2, в) начинает появляться равновесный CO₂, а конденсированные фазы представлены только углеродом и SiO₂.

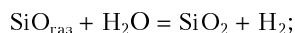
При 773 К (рис. 2, з) газовая равновесная фаза редуцируется к однокомпонентной и состоит лишь из CO₂, а конденсированные фазы представлены только SiO₂ и углеродом. В случае $n_{\text{SiO}} = 0$ состав равновесной газовой фазы полностью контролируется реакцией

$$\begin{aligned} \text{CO} &= 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{C}; \\ \Delta G^\circ_{12} &= -84480 + 86,9 T \text{ [Дж/моль]}; \\ \Delta G^\circ_T &\leq 0 \text{ при } T \leq 972 \text{ К}, \end{aligned}$$

а при добавлении в исходную смесь монооксида кремния также реакцией $\text{SiO} + 1/2 \text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + 1/2 \text{C}$. Полученные при такой относительно низкой температуре данные следует рассматривать с учетом кинетических факторов, поскольку достижение системой термодинамического равновесия может потребовать значительного времени.

Равновесие в расширенной системе SiO–CO–H₂O изучали при соотношении CO: SiO = 1 (что соответствует условиям формирования расплава ферросилиция в руднотермических электропечах в соответствующих температурных условиях — $T \geq 2123$ К), варьируя количество H₂O в исходной смеси в интервале 0...1 моль (рис. 3). Разумеется, верхняя граница интервала изменения H₂O кажется чрез-

мерно завышенной. Это сделано для того, чтобы отследить изменения, происходящие при введении в исходную смесь SiO–CO влаги. При $T = 2123$ К (рис. 3, а) наблюдается заметный рост содержания CO в равновесной газовой фазе, что является результатом подавления реакций $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7) и $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (8) конкурирующим процессом



$$\Delta G^\circ_{12} = -546460 + 195,4 T [\text{Дж/моль}]; \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ_{12} \leq 0 \text{ при } T \leq 2797 \text{ К.}$$

Та же реакция приводит к значительному увеличению содержания SiO_2 в равновесной системе, а также кремния, карбида кремния и углерода (ср. с рис. 2, а). Это результат наличия водорода в равновесной газовой фазе, образующегося по реакции (12) и расширяющего области стабильности Si и SiC (см. рис. 1). Существенно снижается содержание $\text{SiO}_{\text{газ}}$, причем зависимость приобретает экстремальный характер с максимумом, соответствующим $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,21$ моль. Пары воды в равновесной системе появляются при $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0,91$ моль. Таким образом, возникает ситуация, которая, на первый взгляд, может показаться парадоксальной: наличие в системе окислителя (паров воды) влечет за собой повышение содержания восстановленного компонента — кремния. На самом же деле, если обратить внимание на то, что влага, вносимая в систему на стадии приготовления исходной смеси, полностью расходуется по реакции $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ (12), а образующийся водород сдвигает равновесие реакций (1), (2) и (4)



таким образом, что границы областей стабильности Si и SiC в расширенной системе Si–O–C–(H₂O, H₂), как это было показано выше, смещаются в направлении более низких температур, по сравнению с системой Si–O–C, ситуация выглядит вполне естественно.

Еще один важный момент, непосредственно связанный с непроизводительным расходом углерода (избытком восстановителя против стехиометрического при производстве ферросилиция), в свете полученных результатов выглядит следующим образом. В практике производства кремнистых сплавов (кремния кристаллического, ферросилиция, ферросиликохрома и др.) расчет необходимого количества углерода восстановителя основан на составлении материальных балансов плавки. При этом учитываются следующие статьи расхода: на восстановление кремния из кремнезема (кварцита, золы коксика) по стехиометрической реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$; на реакции образования монооксида кремния с потерей части $\text{SiO}_{\text{газ}}$ вместе с колошниковым газом; на реакции восстановления примес-

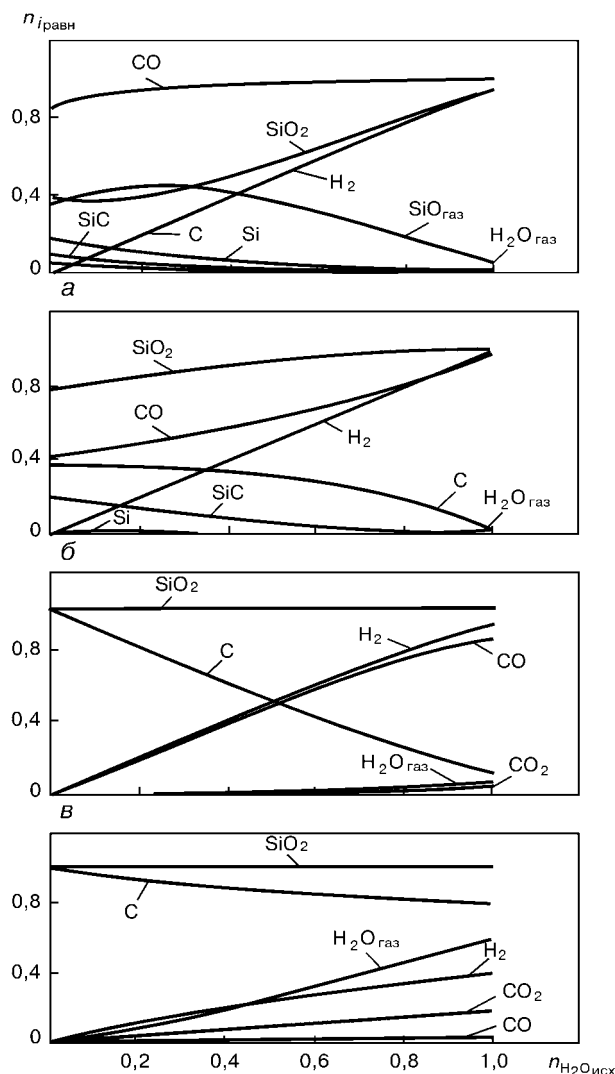


Рис. 3. Компьютерное моделирование стабильности газовой фазы системы CO–SiO_{газ}–H₂O_{газ} в зависимости от содержания H₂O в исходной смеси при отношении CO:SiO_{газ} = 1: а – з – см. рис. 2

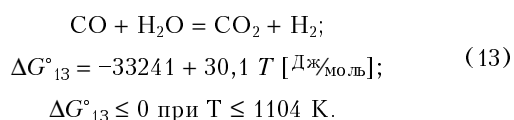
ных металлов (алюминия, кальция, бария и др.) при переходе их в ферросилиций; на окисление углерода восстановителя на колошнике (угар); потери незначительной части SiC с печными шлаками, содержащими от 10 до 25 % мас SiC; потери незначительной части сплава в виде корольков ферросилиция со шлаком. Полагают при этом, что влага, вносимая в печь шихтовыми материалами, испаряется на колошнике (или в верхних горизонтах электропечи), а избыток восстановленного кремния (в сравнении с термодинамическими расчетами по той или иной модели) относят либо за счет неравновесности системы, либо исправляют, скорректировав активность кремния в сплаве. Отличительной чертой предлагаемой нами модели в аспекте обсуждаемого эффекта является учет влияния водорода газовой фазы на равновесие процесса углеродотермического восстановления кремния из кремнезема при производстве кремнистых сплавов. Причем неважно (это следует из результатов исследования систем Si–O–C–(H), изложенных в работе [12], а также выше в настоящей работе, и Si–O–C–(H₂O) (рис. 3, а)) вносится ли водород в газовую среду в молекулярной форме



в составе углеводородов или образуется в высокотемпературных зонах при взаимодействии влаги шихты с монооксидом кремния, например по реакции (12): $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$. С другой стороны, для интерпретации и объяснения механизма возникновения эффекта «избытка восстановителя» именно реакция (12) является определяющей — на восстановление SiO_2 , образующегося от окисления монооксида кремния $\text{SiO}_{\text{газ}}$ парами воды, требуется дополнительное количество углерода, которое, в известном смысле, можно считать непродизводительным (см. работу [24]).

Понижение температуры в системе $\text{SiO}-\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ приводит, так же как и в системе $\text{SiO}-\text{CO}$, к редукции количества сосуществующих химических веществ, сопровождающейся изменением количества сохранившихся соединений. Так, при 1773 К (рис. 3, б) практически полностью исчезает $\text{SiO}_{\text{газ}}$ как за счет протекания реакций $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7) и $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (8), так и за счет получающей все большее развитие (по мере роста H_2O в исходной смеси) реакции $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ (12). Причем, реакция (8) превалирует над (7), что имеет свое отражение в существенно опережающем росте содержания углерода, по сравнению со средой SiC , хотя содержание последней также увеличивается при понижении температуры от 2123 до 1723 К. Заметно возрастает содержание SiO_2 , что отражает эффект совместного действия процессов, описываемых реакциями $3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7), $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (8) и $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ (12). Содержание CO газовой фазы ниже, чем при 2123 К, но увеличивается по мере роста H_2O в исходной смеси, причем так же, как при 2123 К, до уровня 1 моль за счет подавления реакций (7) и (8) реакцией (12).

При 1273 К пары воды в равновесной системе появляются уже при $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,4$ моля в исходной смеси, CO_2 — при $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,6$ моля, что является результатом получающей развитие реакции водяного газа:



Причем, реакция (13) по условиям температурной зависимости ΔG°_{13} реализуется, как и следовало ожидать, при значительном избытке H_2O в исходной смеси. Резкое снижение содержания углерода указывает на возможность его окисления парами воды: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ или (что менее вероятно при этой температуре) $1/2 \text{C} + \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Количество SiO_2 , достигнув уровня $n_{\text{SiO}} = 1$ моль, даже при $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ не изменяется с увеличением $n_{\text{H}_2\text{O}}$.

При температуре 773 К наблюдается наличие водяного пара (начиная с $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,005$ моль в исходной смеси его количество возрастает до 0,6 моль при $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ моль в исходной смеси). При этом резко снижается содержание H_2 и CO в газовой

фазе; содержание CO_2 возрастает, по-видимому, в результате реакции $\text{CO} = 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{C}$, о чем свидетельствует уменьшение по сравнению с $T = 1273 \text{ К}$ содержания углерода в равновесной системе, несмотря на более интенсивное протекание реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ (возможно, и $1/2 \text{C} + \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Обращает на себя внимание и чрезвычайно низкое содержание CO в термодинамически равновесной системе (0,01... 0,03 моль). Здесь так же, как и для системы $\text{CO}-\text{SiO}$, результаты должны рассматриваться и в кинетическом аспекте достижения системой равновесия.

Обсудим теперь возможные источники поступления влаги в реакционные зоны печи. Фактически все шихтовые материалы, используемые при выплавке ферросилиция (кварцит, железная стружка, коксик), являются источниками поступления влаги в ванну руднотермической электропечи. В кварците влага может содержаться как в микротрещинах, так и в газожидкостных (флюидных) включениях. Последние содержат летучие компоненты (прежде всего воду), участвующие в магматических процессах как в виде растворенных в расплаве веществ, так и в виде самостоятельной флюидной фазы. Флюидные включения обычно многофазны. Их основные компоненты следующие: вода; соли (NaCl , CaCl_2 , KCl); карбонаты и сульфаты железа и магния — в меньших количествах; газы (преимущественно CO_2 , который может присутствовать в виде жидкости; кроме того, в подчиненных количествах CO , CH_4 , H_2 , H_2S , N_2 , HCl , HF , SO_2 , NH_4 , Ar и др.) Газо-жидкостные включения при комнатной температуре подразделяются на однофазные, которые содержат только газ или только жидкость, двухфазные (во включении присутствуют газ и жидкость), трехфазные, состоящие из двух газов и жидкости или из двух жидкостей и газа, многофазные (включения с дочерними фазами), содержащие газ, жидкость и дочерние минералы. Содержание воды в кварцитах может достигать 0,5 % (характерное значение составляет приблизительно 0,3 %). Вода, связанная в кварцитах, приводит к термическому растрескиванию последних. Такие кварциты не используются в руднотермических процессах, поскольку растрескивание кварцита на колошнике или на небольшой глубине ванны приводит к образованию большого количества мелочи и, в результате, к снижению газопроницаемости столба шихты и нарушению хода электропечи.

Влага железной стружки (гидрооксиды железа большей частью как продукты атмосферной коррозии) также, по-видимому, не может сыграть сколько-нибудь существенной роли, поскольку количество ее незначительно, а кроме того, термическая стойкость гидрооксидов железа совершенно недостаточна для того, чтобы доставить влагу в высокотемпературные зоны ванны.

Наиболее вероятным источником поступления влаги может служить углеродистый восстановитель, в частности коксик. В пользу такого заклю-



чения можно привести следующие аргументы. Так, по данным исследований, проведенных зарубежными учеными, сеть пор (диаметр наименьших из которых составляет около 2 нм) в углях и коксе, используемых в качестве восстановителей в ферросплавных процессах, имеет фрактальную структуру с фрактальной размерностью $D_c \approx 3$. Образцы для исследований получали при обработке каменного угля при 1023 К водой. По оценкам зарубежных исследователей, поверхность поровой структуры составляет не менее 1000 м²/г. Влага, адсорбированная на ней, связана с поверхностью материала наведенными дипольным моментом молекул воды ван-дер-ваальсовыми силами с энергией связи, равноценной энергии идеального газа при давлении 2000 МПа. Эта оценка энергии адсорбции хорошо совпадает с данными работы [21], где для воды мономолекулярной адсорбции приводятся значения энергии 40...120 кДж/моль, а для воды полимолекулярной адсорбции — менее 40 кДж/моль. Для термической активации десорбции и испарения воды при таких значениях энергии адсорбции в соответствии с правилом Трутона $\Delta H_{\text{пар}} = 10,4 RT$ [29] требуется температура до 1850 К.

Фрактальная размерность сети пор угля $D_p = 2,8...3,0$, обработанного азотом и водяным паром при высокой температуре, была выявлена по характеру малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на образце по его способности поглощать азот, а также с помощью сканирующего туннельного микроскопа. При окислении водяным паром разрушались стенки между микроскопическими полостями и возникала хаотическая система взаимосвязанных каналов с диаметрами от 1,5...2,0 до 300...340 нм. Общая пористость исследованных образцов составляла 0,3...0,6, что соответствует пористости большинства углеродистых восстановителей. При указанных параметрах и площади 0,38 нм², приходящейся на одну молекулу воды, на поверхности нанопор может адсорбироваться до 7 % влаги, которая не определяется техническим анализом углеродистого восстановителя по причинам, рассмотренным выше.

Движение молекул воды в каналах нанопористой структуры углеродистого восстановителя уже нельзя рассматривать как движение газа в приближении сплошной среды. Е. В. Калашников и Б. З. Певзнер [30] предложили рассматривать такое движение как дислокационно-динамическую диффузию в модели Френкеля-Канторовой, учитывающую локальное сохранение импульса при взаимодействии с периодическим потенциальным полем, создаваемым атомами, формирующими стенки канала. Помимо модуля сдвига материала, формирующего канал, в рамках предложенной модели энергия активации диффузии зависит от поляризуемости молекул (частиц) диффузанта. Поскольку поляризуемость атома инертного газа на порядок ниже поляризуемости дипольных молекул воды, диэлектрическая проницаемость которой в тонких пленках к тому же значительно снижается (с 81 в

объеме до 3...40 нм в тонких пленках, причем в пленках толщиной 0,5...0,6 нм значения диэлектрической проницаемости не превышают 3–4 [21]), заметный массоперенос, связанный с преодолением активационного барьера высотой 1,25 эВ (120 кДж/моль) при каждом единичном диффузионном смещении, будет наблюдаться по достижении температуры, составляющей не менее 1390 К. В условиях двумерной диффузии на поверхности пор время, необходимое для удаления влаги из материала, значительно превысит время пребывания восстановителя в ванне электропечи.

Массоперенос влаги по каналам микрометрового размера также затруднен ввиду повышения вязкости связанной воды в 1,1 раза в пленках толщиной 200...300 нм и в 1,6 раз — в пленках толщиной 10 нм [21].

Иными словами, углеродистый восстановитель служит не только поставщиком влаги в руднотермическую печь, но является еще и средством транспорта ее в реакционную зону. По мере расходования кусочков кокса на восстановительные процессы содержащаяся в них связанная вода высвобождается и принимает самое активное участие, как это показано выше, в физико-химических процессах высокотемпературных реакционных зон электропечи.

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. — М.: СП «Интермет-Инжиниринг», 1999. — 764 с.
2. Рябчиков И. С. Термодинамическое исследование системы Si–O–C при высоких температурах // Изв. АН СССР. Металлы. — 1966. — № 2. — С. 11–19.
3. Толстоузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. — М.: Металлургия, 1992. — 238 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справоч. изд. в 4 т., 8 кн. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. / Под ред. В. П. Глушко. — Т. 2, кн. 2. — М.: Наука, 1979. — 344 с.
5. Миндин В. Ю., Мазмишвили С. М. Термодинамический анализ взаимодействия в системе двуокись кремния–углерод // Журн. приклад. химии. — 1984. — № 5. — С. 1204–1206.
6. Hatchison S. G., Richardson L. S., Wal C. M. Carbothermic Reduction of Silicon Dioxide: A Thermodynamic Investigation // Metallurgical Transactions. — 1988. — V. 198. — P. 249–253.
7. Куликов И. С. Термодинамическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 576 с.
8. Бердников В. И. Применение балансового термодинамического анализа к исследованию механизма восстановления кремния в ферросплавной печи // Сталь. — 1991. — № 2. — С. 42–45.
9. Пономаренко Ю. Г. Расчеты к модели углеродотермического восстановления кремния в электропечи // Там же. — № 4. — С. 35–37.
10. Якушевич Н. Ф., Галевский Г. В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния и алюминия. — Новокузнецк: Сибир. ГПУ, 1995. — 250 с.
11. Щедровицкий Я. С. Высокремнистые ферросплавы. — Свердловск: Металлургиздат. Свердлов. отд-ние, 1961. — 254 с.
12. Влияние водорода печной газовой фазы на термодинамическую стабильность компонентов конденсированной фазы в системе Si–O–C–(H) / М. И. Гасик, М. М. Гасик, В. Л. Зубов, О. И. Поляков // Сталь. — 2002. — № 12. — С. 30–35.
13. Костина Т. Б., Баум Б. А. Растворимость водорода в жидких сплавах железа с кремнием // Журн. физ. химии. — 1971. — Т. XLV, вып. 4. — С. 813–815.
14. Klean O. S., Engh T. A. Dissolved impurities in FeSi development of a filter sampler // INFACON-7. — Trondheim, Norway, 1995. — P. 441–516.



15. Гельд П. В., Явойский В. И. Изучение причин растворения газов в ферросплавах. — Свердловск: УПИ, 1950. — 138 с.
16. Личман В. С., Кравченко В. А., Серебренников А. А. Улучшение качества 75%-ного ферросилиция машинной разливки // Сталь. — 1970. — № 4. — С. 322.
17. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке / Отв. ред. Б. Е. Патон. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.
18. Houden D., Milner D. Hydrogen absorption in arc melting // British Welding. — 1963. — 10, N 6. — P. 304–316.
19. Гельд П. В., Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. — Ч. I. — Свердловск: Металлургиздат, 1950. — 516 с.
20. Тайц Е. М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса. — М.: Металлургиздат, 1961. — 300 с.
21. Королев В. А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросов. образоват. журн. — 1996. — № 9. — С. 79–85.
22. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 528 с.
23. Bale H. D., Smith P. W. Small-angle x-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties // Phys. Rev. Lett. — 1984. — V. 53. — P. 596–599.
24. Гасик М. И., Зубов В. Л., Поляков О. И. Проблема непроизводительного использования восстановителей при выплавке ферросплавов // Сталь. — 2002. — № 3. — С. 81–84.
25. Толстогузов Н. В., Елкин К. С., Толстогузов В. Н. Исследование закономерностей расхода углерода при плавке сплавов кремния // Там же. — 1995. — № 10. — С. 40–42.
26. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982. — 584 с.
27. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / Под ред. В. М. Глазова. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
28. Пригожин И., Конденди Д. Современная термодинамика: — М.: Мир, 2002. — 461 с.
29. Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — 929 с.
30. Калашиников Е. В., Певзнер Б. З. Движение атома гелия по каналу соразмерного диаметра в рамках модели Френкеля-Канторовой // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44, вып. 2. — С. 283–288.

Национальная металлургическая академия Украины,

Днепропетровск

Поступила 28.03.2003

МАРОЧНИК СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ. — М.: Машиностроение, 2001. — 784 с.

Вышел в свет новый «Марочник сталей и сплавов», который содержит около 600 марок сталей и сплавов черных металлов.

Добавлены сведения более чем о 100 марках сталей и сплавов, не вошедших в первое издание. Для каждой марки указаны назначение, химический состав, механические свойства в зависимости от состояния поставки, температуры, режимов термообработки, поперечного сечения заготовок, места и направления вырезки образца, описан комплекс технологических свойств.

В новом издании существенно расширены разделы, посвященные конструкционным, высоколегированным, инструментальным и литейным сталям, введены новые разделы «Транспортные стали», «Строительные стали».

Наряду с системой маркировки сталей по евронормам и национальным стандартам приведено расширенное описание современных методов маркировки сталей. Впервые представлены сведения о маркировке в европейских странах: Германии, Франции, Италии, Швеции.

В приложениях к Марочнику приведены: физические свойства; полисы прокаливаемости различных материалов (в новом Марочнике значительно увеличено количество рисунков); механические свойства в зависимости от температур отпуска, испытания, ковочных температур; жаропрочные свойства; марки, характеристики и области применения электротехнических, транспортных и строительных сталей; три новые таблицы: модуль упругости при сдвиге кручением, сравнительная шкала температур, соответствие российских и зарубежных стандартов; таблица перевода твердостей по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу и Шору; соответствие различных шкал температур.

Значительно пополнился перечень зарубежных сталей, близких по химсоставу к российским, обновлены используемые ГОСТы, ТУ, добавлены новые издания в список литературы.

В соответствии с замечаниями и предложениями специалистов редакция изменила порядок расположения материала, сделав его максимально удобным для пользователей.



Приобрести «Марочник сталей и сплавов» можно непосредственно в издательстве «Машиностроение»,
прислав заявку в отдел реализации:

факс (095) 269-48-97 (работает круглосуточно); e-mail: realiz@mashin.ru;

почтовый адрес 107076, Москва, Стромынский пер., 4, ФГУП Издательство «Машиностроение».



УДК 669.187.2.51.001.57:537.311.3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЗЕРНИСТОГО ТЕРМОАНТРАЦИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

В. И. Лакомский

Показано, как можно, используя представления Р. Хольма о реальном контакте двух фрагментов твердого тела, получить аналитическую зависимость удельного электрического сопротивления сыпучей массы от внутреннего удельного сопротивления материала твердого тела и фракционного состава сыпучей смеси.

How to obtain the analytical dependence of specific electrical resistance of bulky mass on internal specific resistance of solid body material and fractional composition of bulky mixture is shown.

Ключевые слова: сыпучие материалы; электросопротивление сыпучей смеси; фракционный состав зернистого материала

На промышленном предприятии ОАО «Украинский графит» работает несколько мощных электрических печей-кальцинаторов по производству термоантрацита. Вследствие ряда недостатков в их конструкции наблюдается перерасход электроэнергии. Настоящая статья есть первая работа ИЭС им. Е. О. Патона по усовершенствованию технологии и конструкции таких печей.

Основной характеристикой качества производимого в печах-кальцинаторах электротермоантрацита является удельное электрическое сопротивление (УЭС). Количественное определение УЭС производится по методу, регламентированному ГОСТ 4668–75, если речь идет о внутривзаводском потреблении или поставках в страны СНГ. Если же термоантрацит экспортируется в страны дальнего зарубежья, то УЭС должно оцениваться по международному стандарту ISO 10143.

Согласно первому стандарту, для определения УЭС термоантрацит необходимо подробить до фракции 0,40... 0,315 мм и измерять электросопротивление прессовки под давлением 6 МПа $\pm$ 0,1 %. Если же УЭС определяется по международному стандарту, то термоантрацит измельчают до размеров частиц 1,0... 0,5 мм, а давление снижают до 3 МПа $\pm$ 1 %.

Общеизвестно, что электрический ток через сыпучий электропроводный материал протекает как по самим частицам этого материала, так и по точкам электрического контакта между ними. Также известно, что контактное электрическое сопротивление всегда превышает сопротивление массы самого материала. Следовательно, чем мельче частицы, тем больше мест перехода тока с частиц одного элементарного слоя в частицы другого слоя, тем ниже электросопротивление зернистого материала. Иными словами, чем лучше подроблен сыпучий материал, тем выше его электропроводность.

Далее, можно *a priori* сказать, что с повышением давления на массив сыпучего материала сопротивление последнего будет понижаться вследствие того, что материал уплотняется, а количество точек электрического контакта возрастает. При этом объем пор, заполненных воздухом, не участвующих в электропроводности прессовки, уменьшается. Кроме того, при увеличении давления снижается электросопротивление контактирующих друг с другом частиц как вследствие увеличения площади реального контакта между частицами, так и более сильного прижатия друг к другу контактирующих поверхностей.

Учитывая сказанное, легко понять, что значения УЭС, измеренного по двум стандартам, не обязательно будут совпадать и тем более не будут представлять собой удельное электрическое сопротивление антрацита как массивного материала, а также в виде шихты печи-кальцинатора.



В то же время для того, чтобы квалифицированно анализировать процессы электрического нагрева антрацита в шахте печи и управлять этими процессами, необходимо знать УЭС термоантрацита самого различного фракционного состава, какой только можно использовать для кальцинации.

Таким образом, задача состоит в том, чтобы найти аналитическую зависимость УЭС сыпучего материала различного фракционного состава от УЭС того же материала, но в виде монолита и степени дробления этого монолита. Иными словами, показать, как изменяется УЭС электропроводного материала по мере его дробления.

Для получения аналитической зависимости между УЭС сыпучего материала и размером его частиц представим себе следующую модель электропроводного зернистого материала. Примем, как это делается при моделировании дисперсных сред [1], что сыпучий материал представляет собой набор шарообразных частиц радиусом r , однородных по химическому составу и структуре. Далее рассмотрим рядовую укладку частиц зернистого материала вначале на определенной длине, а затем многорядную укладку на определенной площади и, наконец, решим, сколько уложится одинаковых частиц в единице объема при той же схеме укладки.

Нетрудно представить себе, что на единице длины в этом случае укладывается в ряд n_l количество частиц, равное $1/2r$, а на единице площади размещается $n_s = 1/4r^2$ количество частиц. Что же касается единичного объема, то последний будет содержать $n_v = 1/8r^3$ частиц. Такую укладку в кристаллографии называют кубической. Если соединить центры соседних шаров, то получим куб, сторона которого равна $2r$. В этом случае все восемь шаровых сегментов с центрами в углах куба равны между собой, а сумма их объемов равна полному объему одного шара. Тогда объем, занимаемый порами в каждой ячейке, состоящей из восьми шаров, равен $\frac{8r^3 - 4/3\pi r^3}{8r^3}$. Как видно из этой формулы, объем пор не зависит от радиуса шара и составляет 47,67 % общего объема ячейки. Грубо говоря, только половина объема сыпучего материала при такой укладке заполнена шарообразными частицами, вторая половина объема — это поры. Такая схема укладки является «рыхлой», она неустойчива при механическом воздействии на массив сыпучего материала и при интенсивном встряхивании материал может уплотниться, а его насыпная масса возрастет.

При кубической укладке каждая частица шаровой формы имеет шесть точек контакта с соседними шарами: один контакт с нижним, второй с верхним и четыре с боковыми шарами. Поскольку электрический ток есть векторная величина, то в этом случае только два контакта каждого шара будут проводить электрический ток.

В природе, кроме приведенной укладки, существует также плотная, так называемая тетраэдрическая укладка. Эта укладка в отличие от кубической устойчивая, и как бы мы ни встряхивали сыпучий материал дальнейшего уплотнения никогда не произойдет. При такой укладке линии, соединяющие центры трех соседних шаров, образуют равносторонний треугольник. В этой системе каждый шар

имеет уже не шесть, а двенадцать точек контакта: четыре с верхними шарами, четыре с нижними и столько же с боковыми. Объем пустот между шарами в этом случае составляет всего лишь 25,95 %.

Согласно теории контактной теплопередачи в дисперсных средах [1] — явлению, аналогичному электропроводности сыпучих материалов, — схема кубической укладки шаров близка к реальным структурам свободных от внешней нагрузки насыпных масс. Такая структура образуется при высыпании из бункера без последующей трамбовки какого-либо дисперсного материала. Анализ этой структуры имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Учитывая схему засыпки в печь дробленого антрацита и условия формирования столба шихты в шахте печи, примем для анализа процессов передачи электрического тока в слое электропроводного сыпучего материала кубическую схему укладки элементарных шаров и попытаемся установить аналитическую зависимость между электросопротивлением сыпучего материала и его фракционным составом.

Следуя классической теории электрических контактов [2], примем, что переход электрического тока из одной частицы твердого материала в другую осуществляется через так называемые a -пятна по терминологии Рогнара Хольма — автора этой теории. Указанные a -пятна весьма малы по сравнению с видимой геометрической площадью контакта. В связи с этим электрический ток, проходя через них, претерпевает существенное сжатие до входа в a -пятно и расширение после выхода из него уже в другой частичке электропроводного материала. Исследователи, изучавшие контактное термическое сопротивление [3], считают, что форма контактного a -пятна, особенно если речь идет о соприкосновении двух тел с шероховатой поверхностью, как у антрацита, приближается к кругу.

На сжатие в одном и расширение в другом зерне антрацита электрических силовых линий затрачивается определенная работа, пропорциональная сопротивлению, равному, согласно работе [2], $\rho_0/2a$, где ρ_0 — удельное электрическое сопротивление самого термоантрацита, a — радиус элементарного a -пятна. Приведенное выражение относится к одному a -пятну радиусом a , оно учитывает как сопротивление сжатия при входе тока в a -пятно, так и сопротивление расширения при выходе тока из a -пятна. В реальных же контактах обычно насчитывается множество контактных пятен. Поскольку электрический ток одновременно протекает по всем имеющимся пятнам, то сопротивление стягивания в целом в n раз будет меньше и составит $\rho_0/2na$.

В математических расчетах используют первое выражение контактного сопротивления, поскольку число отдельных a -пятен подсчитать невозможно. В то же время величину a в выражении $\rho_0/2a$ рассматривают как радиус приведенного a -пятна, представляющего собой сумму отдельных реальных a -пятен. В частности, при анализе схемы перетекания тока с одного куска угля в другой в слое антрацита кубической укладки мы будем рассматривать, как условились выше, одно приведенное a -пятно.

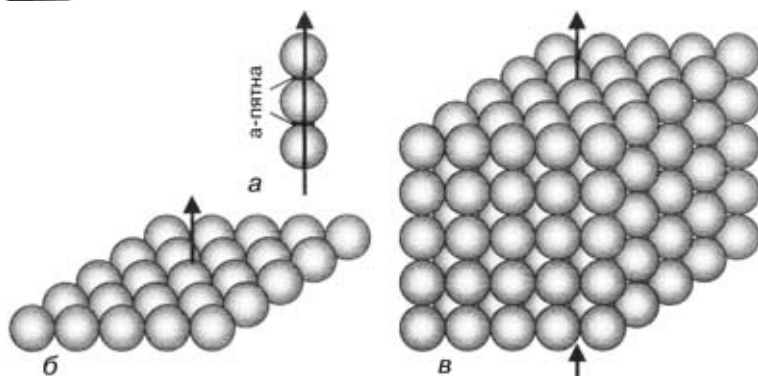


Схема расположения зерен твердого материала: *a* — в один ряд; *б* — в одной плоскости; *в* — в виде куба (стрелками показаны направления электрического тока)

Для расчета электрического сопротивления при прохождении тока по объему шаровидной частицы прибегнем к известному в математике приему — вместо шара мысленно представим себе равнообъемный цилиндр, у которого высота равна радиусу шара, а радиус цилиндра составляет $\sqrt[2]{3}$ радиуса шара. Тогда электрическое сопротивление при прохождении тока по объему частицы антрацита воображаемой цилиндрической формы составит $\frac{3\rho_0}{4\pi r}$, где r есть принятый нами выше радиус шарообразной частицы антрацита.

Поскольку электрический ток, проходя через каждую частицу при ее рядовой укладке, последовательно преодолевает как контактное сопротивление, так и сопротивление объема самой частицы, то полное сопротивление каждой элементарной частицы сыпучего материала (рис. *a*) есть сумма этих сопротивлений $R_{\Sigma} = \frac{\rho_0}{2a} + \frac{3\rho_0}{4\pi r}$ или после преобразо-

$$\text{вания } R_{\Sigma} = \frac{\rho_0}{2} \left(\frac{1}{a} + \frac{3}{2\pi r} \right).$$

Теперь оценим электрическое сопротивление единицы объема сыпучего материала, будь это кубический сантиметр или кубический метр, что по существу есть УЭС рассматриваемого зернистого материала в разных единицах измерения. Электрическое сопротивление одного слоя частиц рядовой укладки на единице площади будет равно полному сопротивлению каждой элементарной частицы, поделенному на число частиц в этом слое, что следует из правила параллельного включения сопротивлений (рис. *б*). В единице объема, скажем куба (рис. *в*), разместится столько слоев частиц, сколько их уложится на длине ребра этого куба. Следовательно, полученное частное надо будет умножить на количество слоев в этом кубе. Таким образом, электрическое сопротивление единицы объема зернистого материала или то же, что УЭС этого сыпучего материала, будет составлять $\rho_{\text{см}} = \frac{R_{\Sigma}^4 r^2}{2r}$.

Если теперь подставить в это выражение значение полного электрического сопротивления элементарной частицы рассматриваемого материала, то после необходимых преобразований получим искомое аналитическое выражение

$$\rho_{\text{см}} = \rho_0 \left(\frac{r}{a} + \frac{3}{2\pi} \right). \quad (1)$$

Данное уравнение можно упростить, убрав второй член в скобках, представляющий собой внутреннее сопротивление материала шара, поскольку оно мало по сравнению с контактным сопротивлением, и тогда получим:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_0 \frac{r}{a}. \quad (2)$$

Проанализируем приведенные аналитические зависимости УЭС сыпучего материала от размера составляющих его частиц. Из зависимостей следует, что:

УЭС измельченного электропроводного материала всегда больше УЭС монолитного материала, ибо значение a никогда не может достигнуть, а тем более превысить значение r , что следует из представленного выше определения величины a ; чем крупнее частицы смеси сыпучего материала, то есть, чем больше значение r , тем выше УЭС фракционного материала и, разумеется, больше его отличие от УЭС монолита;

в том, что УЭС сыпучего материала отличается от УЭС монолита, весьма существенную роль играет размер a -пятна реального электрического контакта, что следует из математических и физических соображений;

с ростом силы прижатия контактирующих частиц друг к другу диаметр приведенного a -пятна увеличивается, следовательно УЭС сыпучего материала должно понижаться, что и наблюдается на практике (в толстом слое сыпучего материала, через который проходит электрический ток, в нижнем монослое, ощущающем давление вышележащих слоев, сопротивление всегда ниже, а плотность тока выше). В общем плане радиус реального контакта определяется внешней силой, прилагаемой к контактной паре, и твердостью ее материала, если речь идет об однородном материале, или твердостью более мягкого материала в случае разнородных.

Рассмотрим теперь область применимости полученной зависимости относительно радиуса частиц отдельных фракций термоантрацита. Что касается максимального значения r , то с физической точки зрения ограничений нет, а с точки зрения технологии термообработки «зеленого» антрацита вряд ли будет целесообразно использовать фракцию крупнее, чем 25 мм. В противном случае резко возрастет неоднородность свойств отдельных кусков получаемого в печи термоантрацита. Значение r гипотетически надо признать минимальным, когда оно равно радиусу приведенного a -пятна.

Как известно, значение a увеличивается с ростом давления. До каких же давлений можно пользоваться полученной зависимостью? Специальные исследования показали [4], что для того, чтобы сопротивление порошков углеродных материалов сравнялось с сопротивлением монолита, нужно повысить давление до 150 МПа.



Чтобы пользоваться полученными аналитическими зависимостями в практических расчетах, необходимо знать УЭС самого материала как монолита и его температурную зависимость, а также радиус a -пятна для антрацита при различных давлениях и температуре. Удельное электрическое сопротивление самого материала при комнатной температуре можно определить методом амперметра-вольтметра, вырезав из наиболее крупных частиц термоантрацита образцы в виде параллелепипеда с возможно большим отношением длины последнего к стороне его поперечного сечения. Учитывая неоднородность и анизотропность антрацитов, для получения достоверных данных необходимо проанализировать большое количество образцов.

Недавно мы определили УЭС термоантрацита, полученного в печи газового нагрева, так как только в этой печи обжигается антрацит крупных фракций, пригодных для того, чтобы вырезать из них образцы длиной 40 мм и сечением 7×7 или 8×8 мм. Было измерено УЭС восьми образцов. Как и ожидалось, оно оказалось разным и составило от 74,8 до 134,1 мкОм·м. Воспроизводимость результатов измерений на каждом образце была прекрасной: на шести образцах погрешность определений не выходила за пределы $\pm 1\%$, на двух образцах — за пределы $\pm 2,8\%$.

Результаты определения по ГОСТ 4668–75 УЭС того же термоантрацита, но в измельченной пробе, показали в среднем 900 мкОм·м. Если теперь воспользоваться уравнением (2), то можно определить, что радиус приведенного a -пятна в соответствии с гостовским измерением (фракционный состав угля 0,315... 0,400 мм, давление на прессовку 60 МПа) будет составлять от 15 до 27 мкм.

Сколько значительно влияние давления на электрическое сопротивление слоя измельченного угля можно показать, если измерить УЭС этого угля в слое толщиной 210... 250 мм без внешнего давления. Так, УЭС термоантрацита фракции 4... 6 мм составляет 41460 мкОм·м. Этому значению УЭС соответствует радиус приведенного a -пятна, равный 6 мкм, а для фракции 8... 10 мм — 10 мкм.

Этот пример свидетельствует о том, что в электрокальцинаторе, в котором столб угольной шихты достигает двух метров, УЭС сыпучего материала изменяется в процессе обжига антрацита от десятков тысяч мкОм·м в верхних слоях столба шихты (но не в самых верхних, куда поступает «зеленый» антрацит) до нескольких тысяч мкОм·м в нижних слоях перед выгрузкой из печи и это только в связи с влиянием давления, не говоря уже о других факторах, скажем, температуре.

Зная зависимость УЭС сыпучего материала от его фракционного состава и что УЭС смеси аддитивно по отношению к ее фракциям [5, 6], можно получить расчетное значение электрического сопротивления смеси дробленого антрацита при комнатной температуре и отсутствии давления на уголь. Для этого надо только задаться значением радиуса a -пятна.

Примем, что фракционный состав угля (по массе), поступающего на кальцинацию, таков: фракции 6... 10 мм — 40 %, фракции 10... 15 мм — 30 %, фракции 15... 20 мм — 20 %, а фракции 20... 25 мм — 10 %. Примем также, что средний радиус приведенного a -пятна составляет 20 мкм (это самое смелое предположение). Теперь, воспользовавшись полученной выше зависимостью, определим УЭС каждой фракции при комнатной температуре и отсутствии давления на слой угля, используя в расчете среднеарифметический радиус частиц фракции. УЭС угля фракции 6... 10 мм будет составлять 20000, фракции 10... 15 мм — 31250, фракции 15... 20 мм — 43750 и, наконец, фракции 20... 25 мм — 56250 мкОм·м. Средневзвешенное значение УЭС смеси в этих условиях составит 31750 мкОм·м.

Разумеется, в печи УЭС термоантрацита будет иным (меньшим), так как последний будет находиться под изменяющимися по высоте столба шихты давлением и температуре. Кроме того, хотелось бы подчеркнуть, что указанное УЭС кускового антрацита есть величина истинная, а не условная, определяемая по ГОСТу.

Из сказанного выше видно, что радиус a -пятна имеет большое значение для расчетов УЭС электротермоантрацита, особенно его зависимость от давления на пятно контакта и свойств антрацита как контактного материала. В литературе, насколько нам известно, такие данные отсутствуют. Кстати, отсутствует также и представление о структуре a -пятна на антраците. Можно только по аналогии с процессом измерения микротвердости антрацита предполагать, что реальное контактное пятно для определения электросопротивления при прохождении электрического тока будет подобно отпечатку индентора при измерении микротвердости. Что же касается последнего, то авторитеты в области углеродных материалов признают [7], что «микротвердость антрацита можно замерить лишь на очень небольших участках исследуемого образца, да и то при полном отсутствии пластических деформаций». В связи с этим можно предположить, что a -пятно на антраците будет представлять собой очень малую по размерам локальную зону хрупкого разрушения, в которой присутствуют удаленные микропродукты разрушения.

1. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. — М.: Гостехтеоретиздат, 1954. — 444 с.
2. Хольм Р. Электрические контакты. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — 464 с.
3. Шлыков Ю. П., Ганин Е. А., Царевский С. Н. Контактное термическое сопротивление. — М.: «Энергия», 1977. — 328 с.
4. Агроскин А. А. Физика угля. — М.: Недра, 1965. — 352 с.
5. Агроскин А. А. Тепловые и электрические свойства углей. — М.: Металлургиздат, 1959. — 266 с.
6. Арьякос Г. Я. Электропроводность смеси порошкообразных углистых материалов. — ЖТФ. — 1934. — Т. IV, вып. 2. — С. 307–312.
7. Филалов А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: «Аспект пресс», 1997. — 418 с.

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

Поступила 05.05.2003



РЕЦЕНЗИЯ на монографию А. М. Krouchinin, A. Sawicki «A theory of electrical arc heating» («Теория нагрева электрической дугой»). — Publ. office of Tech. University of Czestochowa, 2003. — 174 p.

Авторами монографии являются профессор А. М. Кручинин из России и доктор наук А. Савицкий из Польши — известные ученые в области электротехники и электро-технологии. Тема монографии актуальна, так как она посвящена разработке теории нагрева электрической дугой. Этот процесс широко применяется в плазменной и дуговой сварке, в электротермии.

В главе I приведены общие принципы нагрева электрической дугой, даны характеристики термической плазмы столба дуги, приведены геометрические ограничения и пространственная стабильность дуги.

Рассмотрена дуга в турбулентном газовом потоке и дано представление о двухслойной модели дуги, которая подробно проанализирована в главе II. Здесь изучены характеристики катодов дуговых устройств, работающих при атмосферном давлении, дается структура двухслойной модели, функции напряженности электрического поля и радиуса двухслойной модели дуги. Приведено решение уравнения энергии, на основе которого получены условия подобия дуг и универсальные функции электропроводности и излучения плазмы столба.

В главе III авторами рассмотрена цилиндрическая часть столба дуги в дуговых и плазменных печах. Введено понятие коэффициента теплоотдачи дуги и разработаны способы обобщения параметров дуг для различных теплообменных структур процесса нагрева в дуговых и плазменных установках. В результате, что можно считать несомненным достоинством главы, предложены методы расчета характеристик дуги постоянного тока в дуговых сталеплавильных и плазменно-дуговых печах.

Эти методы расчета позволяют получить температурный профиль дуг и базовые электрические и термические параметры, которые определяют нагрев дугой в этих печах.

Глава IV посвящена изучению поведения дуги в рядном канале плазматрона и в сопле плазменной горелки. Рассмотрены газодинамические и геометрические условия дуги, горящей в канале плазматрона, и даны обобщенные характеристики напряженности электрического поля. Разработаны методы расчета параметров, в том числе температурного профиля, дуги в канале, сжатой газовым потоком и стенками.

В главе V авторами рассмотрена коническая часть столба дуги в плазменных и дуговых печах и сформулирован принцип моделирования и расчета параметров конусной части столба дуги. Получена обобщенная функция падения напряжения, обусловленная конвективным рассеянием энергии электрического поля.

На основании применения этой функции разработан метод расчета геометрических, электрических и термических характеристик конической части модели дуги в плазменных и электрических дуговых печах постоянного тока.

Глава VI посвящена анализу характеристик действующей дуги в электрических дуговых печах переменного тока. В основе подхода к анализу лежит предложенный принцип замещения дуги переменного тока эффективным значением дуги постоянного тока и получение функций коэффициента теплоотдачи двухслойной модели эффективной дуги. В результате предложен способ обобщения и расчета электрических и термических параметров дуги при различных значениях уровня мощности и напряжения печного трансформатора, параметров силового электрического контура дуговых сталеплавильных печей переменного тока.

К достоинствам данной методики расчета следует отнести учет теплофизических характеристик жидкометаллической ванны для различных стадий плавки. Для дуговых сталеплавильных печей переменного тока различных модификаций разработаны новые критерии выбора рабочего тока и импеданса дополнительного реактора, а также определена связь устойчивости контроллера мощности с параметрами печи.

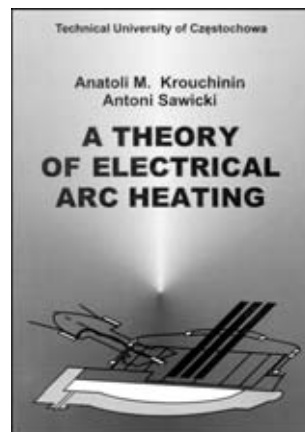
И, наконец, в последней VII главе рассмотрены электрические и термические характеристики плазматронов с косвенным нагревом. В результате создана методика расчета параметров плазматрона для струйной плазменной технологии при условии постоянства установленной мощности и температуры струи на выходе из сопла.

Материал монографии весьма полезен всем специалистам, занимающимся расчетами и конструированием дуговых и плазменных печей постоянного и переменного тока. Он может быть использован для разработки разнообразного электротермического оборудования.

К недостаткам монографии можно отнести недостаточное освещение тенденций и перспектив развития оборудования для дуговых и плазменных процессов нагрева на постоянном и переменном токе.

В целом, материал, представленный в рецензируемой работе, изложен доступно и в достаточном объеме. Монография вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым на сегодняшний день к научной литературе, а ее полезность для специалистов очевидна.

А. С. Письменный, И. В. Пентегов





МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА-ЯРМАРКА "СВАРКА. РОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-2003"

20–23 мая 2003 г. в г. Киеве на базе выставочного центра «КиевЭкспоПлазма» состоялась Международная выставка-ярмарка «Сварка. Родственные технологии-2003». Ее организаторами выступили Научно-технический комплекс «ИЭС им. Е. О. Патона», Общество сварщиков Украины и Экспонентр «Наука».

В приветственном слове к участникам выставки академик Б. Е. Патон отметил, что весенний Киев дает широкую возможность ознакомиться с последними достижениями в области сварки и родственных технологий благодаря участию в выставке многих предприятий, организаций и фирм Украины, стран Содружества и дальнего зарубежья. Мировой рынок сварочной технологии и техники имеет постоянную тенденцию роста, а инвестиции в сварку приносят ожидаемый экономический и технологический результат. Это обуславливает постоянный рост популярности специализированных национальных и международных сварочных выставок.

На церемонии открытия выставки зам. директора ИЭС им. Е. О. Патона академик НАНУ С. И. Кучук-Яценко отметил, что выставки по сварке и родственным технологиям в Киеве приобрели регулярный характер. Это обусловлено заметным ростом спроса на сварочное оборудование, технологии и материалы. Есть серьезные успехи в экономике страны, наблюдается рост НВП. Сварочные технологии — неотъемлемое звено в этом продукте. В целом в мире около 50% отраслей, вносящих вклад в НВП с помощью сварки и родственных ей технологий. В выставке принимали участие свыше 50 предприятий и фирм Украины. Среди них лидеры по выпуску сварочного оборудования — Каховский завод ЭСО и фирма «СЭЛМА». Около 50 стендов демонстрировали успехи молодых предприятий, уже заявивших о себе.

На церемонии открытия выступили также начальник управления горсовета и президент Киевской торговой палаты. В заключение зам. директора ИЭС им. Е. О. Патона академик НАНУ Л. М. Лобанов вручил ряду организаций и фирм сертификаты по управлению качеством УКСЕПРО серии ISO 9001. Среди них фирма «СЭЛМА» (Украина), «ЭСАБ» в Украине, Боллер и УТП (Германия, Австрия), «Межгосметиз» (Россия). «Межгосметизу» вручен также сертификат DVS SERT.

Выставка-ярмарка собрала свыше 70 организаций и фирм из 9 стран ближнего и дальнего зарубежья — России, Украины, Швеции, Германии, Австрии, Великобритании, Польши, Молдовы, Чехии.

На выставке достаточно полно были представлены оборудование, технологии и материалы по следующей тематике:



- машины и оборудование для оснащения заготовительного производства и финишной обработки сварных конструкций
- материалы для сварки, наплавки, пайки и других родственных процессов
- оборудование, технологии и сырьевые материалы для производства электродов, порошковых проволок, флюсов, припоев и др.
- промышленные газы
- оборудование и технологии дуговой сварки
- оборудование и технологии для сварки давлением
- оборудование и технологии для специализированных способов сварки
- системы управления сварочными процессами, роботы и робототехнические комплексы
- оборудование и технологии для наплавки и нанесения покрытий
- средства защиты сварщиков от вредных производственных факторов
- неразрушающий контроль и техническая диагностика сварных соединений
- оборудование для термической обработки сварочных материалов и сварных соединений
- технология ремонта металлоконструкций и изделий
- научное и информационное обеспечение.

Весьма представительной на выставке-ярмарке была экспозиция НТК «ИЭС им. Е. О. Патона». Она демонстрировала достижения ученых института во многих областях сварочной науки и родственных ей технологий, дополнялась стендами опытных заводов сварочных материалов и свароч-





ного оборудования, а также ряда организаций и центров, входящих в НТК.

Традиционно разнообразными и обновленными выглядели стенды Каховского завода электросварочного оборудования — мирового лидера в области рельсосварочных машин, фирмы «СЭЛМА» (г. Симферополь), «Техмаш» (г. Одесса), «Фрониус» (Австрия), «Бинцель Украина» (г. Киев), ЧПФ «Авантаж» (г. Киев), Донмет (г. Краматорск), «Зонт» (г. Одесса), ЗАО «Сварка» (г. Киев) и других.

Производители сварочных и наплавочных материалов, оборудования для их производства были представлены известными предприятиями и фирмами, такими как «Арсэл» (г. Донецк), «ТМ Велдтек» (г. Киев), «Запорожский завод сварочных флюсов и стеклоизделий», «Коин» (г. Киев), «Компания Рослов», Лосиноостровский электродный завод (г. Москва) и др.

На выставке достаточно полно были представлены вспомогательное оборудование для дуговых способов сварки и наплавки, индивидуальные средства защиты сварщиков.

Параллельно с выставкой-ярмаркой 20–22 мая работал научно-технический семинар на тему «Прогрессивные технологии сварки в промышленности». В его рамках состоялись три секционных заседания по направлениям:

— сварка и родственные технологии в наземном и подземном транспорте (пред. секции д-р техн. наук В. И. Дворецкий)

— сварка и родственные технологии в строительстве (пред. секции канд. техн. наук В. А. Ковтуненко)

— сварка и родственные технологии в металлургии и горнодобывающей промышленности (пред. секции канд. техн. наук И. А. Рябцев)

Тематика секций вызвала интерес у посетителей выставки. К началу их работы был издан сборник тезисов докладов, распространенный среди его участников.

Все дни работы на выставке царила деловая обстановка. Представители многих предприятий и учебных центров Украины смогли ознакомиться с последними достижениями в области сварочного производства, наладить контакты, конкретно договориться о приобретении необходимого оборудования и материалов.

По общему впечатлению выставка-ярмарка в Киеве удалась, она придаст новый импульс развитию деловых связей между производителями и потребителями продукции сварочного производства.

В. Н. Липодаев

VIII СЕССИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ АКАДЕМИЙ НАУК

28–29 мая 2003 г. в г. Киеве в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины проходила очередная VIII сессия Научного совета по новым материалам Комитета по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (МАН).

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

В первый день работы Научного совета, 28 мая, проходили заседания секций «Материалы на основе титана», «Материалы на основе меди» и «Полимерные материалы», а 29 мая состоялось пленарное заседание.

Пленарное заседание сессии Научного совета открыл его председатель академик Б. Е. Патон. В начале своего выступления он сообщил, что месяц назад МАН получила статус организации, входящей в ЮНЕСКО, что является подтверждением весомого вклада МАН в развитие европейской и мировой науки. В сентябре 2003 г. исполняется 30 лет со дня образования Научного совета по новым материалам в рамках Академии наук СССР, который после развала Советского Союза не прекратил своего существования, а был преобразован в Научный совет по новым материалам МАН.

Академик Б. Е. Патон поздравил принимающего участие в работе Научного совета академика НАН Украины М. И. Гасика с избранием его в мае текущего года иностранным членом Российской академии наук.

Б. Е. Патон объявил, что пленарное заседание VIII сессии Научного совета посвящается наноматериалам и нанотехнологиям. Согласно многочисленным прогнозам, проблема разработки и совершенствования наноматериалов и нанотехнологий в соответствии с возрастающими потребностями современной техники будет оставаться одной из самых приоритетных в материаловедении XXI века. Об этом свидетельствуют данные о значительном росте инвестиций в эту область исследований в мире. Например, в США инвестиции в разработку наноматериалов и нанотехнологий за последние 5–6 лет увеличились примерно в пять раз. Несмотря на недостаточное бюджетное финансирование науки в целом, в научных учреждениях академий, входящих в МАН, все же уделяется внимание исследованиям в области создания наноматериалов и нанотехнологий. Например в РАН это самое «модное» направление исследований. В институтах НАН Украины (ИМФ им. Г. В. Курдюмова, ИЭС им. Е. О. Патона, ИПМ им. И. М. Францевича, ИТМ им. В. М. Бакуля, ФТИМС, Институт химии высокомолекулярных соединений и др.), а также в Киевском национальном университете