

SOVREMENNAYA ELEKTROMETALLURGIYA

(Electrometallurgy Today)

Nº 3 (84)
2006

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. Lakomsky,
V. K. Lebedev, L. B. Medovar,
B. A. Movchan, A. N. Petrunko,
N. P. Trigub, A. A. Troyanskii

THE INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL:

D. Ablitzer (France)
G. M. Grigorenko (Ukraine)
B. Koroushich (Slovenia)
S. F. Medina (Spain)
A. Mitchell (Canada)
B. E. Paton (Ukraine)
Ts. V. Rashev (Bulgaria)
J. Foct (France)
T. El Gammal (Germany)

Address:

The E. O. Paton Electric
Welding Institute
of the NAS of Ukraine,
11, Bozhenko str., 03680,
Kyiv, Ukraine
Tel./fax: (38044) 528 34 84,
529 26 23
E-mail: journal@paton.kiev.ua
http://www.nas.gov.ua/pwj

Editor:

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

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

Eryomin E. N. Application of modifying for improvement of
properties of nitrogen-containing stainless steel ring-shaped billets,
produced by the method of centrifugal electroslag casting 3

**Lakomsky V. V., Pomarin Yu. M., Grigorenko G. M.,
Orlovsky V. Yu.** Towards the problem of nitrogen transportation
through the molten slag 8

ELECTRON BEAM PROCESSES

**Trigub N. P., Zhuk G. V., Chepinsky A. A., Tarasov K. K.,
Kurilenko P. V., Antipieva N. V., Kopylova N. E.** Investigation of
process of manufacture of hot-rolled and cold-formed pipes from
cast non-formed pipe billets of titanium alloy VT1-0 produced by
the method of electron beam melting 11

Stelmakh Ya. A., Melnichenko T. V., Movchan B. A. Structure
and properties of thick MgO condensates produced by electron
beam evaporation 15

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

**Grigorenko G. M., Pomarin Yu. M., Orlovsky V. Yu.,
Lakomsky V. V.** Kinetics of nitrogen absorption by highly-reactive
metals in arc and plasma melting 20

**Kostyakov V. N., Poletaev E. B., Grigorenko G. M.,
Medved S. N., Shevchuk E. A.** Phosphorus behavior in
liquid-phase reduction melting 23

VACUUM-INDUCTION MELTING

Chervonyi I. F., Shvets E. Ya., Egorov S. G. Silicon melting in
vertical induction crucible-free zonal melting 27

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

**Kurenkova V. V., Malashenko I. S., Trokhimchenko V. V.,
Chervyakova L. M., Rabinovich A. A.** Short-time strength of
brazed joints of nickel alloy VZhL12U at 20 and 950 °C temperature 30

Khizhnyak V. G., Pomarin Yu. M., Tereshchenko P. A.
Titanizing of tungsten-free hard alloys TN20 and KKhN15 41

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

**Novikov N. V., Kapran I. I., Sokolov K. D., Gasik M. I.,
Ovcharuk A. N.** Innovation technological processes of refining
electric furnace ferronickel using advanced industrial methods.
Information 3. Processes and technology of refining ferronickel in
acid and basic oxygen converters 44

**Savjuk A. N., Derevyanchenko I. V., Kucherenko O. L.,
Proidak Yu. S., Stovpchenko A. P., Kamkina L. V.,
Grishchenko Yu. N.** Specifics of semi-product production for
producing ultralow-carbon steel in electric arc furnace 49

ENERGY-AND RESOURCES SAVING

**Kostyakov V. N., Grigorenko G. M., Poletaev E. B., Medved S. N.,
Shevchuk E. A.** Power capacity of process of liquid-phase
reduction melting 54

INFORMATION

Akhonin S. V. International Conference «Titanium in CIS-2006» 57

Thesis for scientific degree 58

L. Ya. Shvartsman is 65 59

5th International Conference «Hydrogen economy and hydrogen
treatment of materials» 60

Books, manuscripts, Proceedings of Conferences 61

In memory of G. N. Okorokov 48

Journal «Sovremennaya Elektrometallurgiya»

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 621.74.042:669.187.56

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ КОЛЬЦЕВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ЛИТЬЯ

Е. Н. Еремин

Описана новая технология центробежного электрошлакового литья кольцевых заготовок из высокопрочных нержавеющей сталей, включающая модифицирование металлического расплава дисперсными частицами молибдена и ванадия. Приведены результаты испытания литого металла и показаны преимущества модифицированных литых заготовок.

New technology of centrifugal casting of ring-shaped billets of high-strength stainless steels including modifying of molten metal with dispersed particles of molybdenum and vanadium is described. Results of testing cast metal are given and advantages of modified cast billets are shown.

Ключевые слова: центробежное электрошлаковое литье; кольцевые заготовки; азотсодержащие стали; модифицирование; структура; механические свойства

Потребность современного производства в кольцевых заготовках очень велика. Особенно широко применяются они в судостроении, энергетике, химической и нефтехимической промышленности, в авиационной и ракетной технике. Так, например, в газотурбинных и турбореактивных двигателях кольцевые детали ответственного назначения составляют 25...30 % общей массы двигателя [1].

Выбор способа получения полых заготовок зависит от их назначения. Для изготовления таких деталей зачастую применяют литейные и механические (обработка давлением, резание на металлорежущих станках) способы.

Заготовки, получаемые открытыми способами литья, имеют существенные недостатки — невысокое качество металла и трудность выполнения плотных отливок. При плавке и разливке жидкий металл длительное время находится в контакте с огнеупорной кладкой печи, ковша, проводки, литейной формой и атмосферой. В результате он насыщается газами и неметаллическими включениями. Одновременная заливка больших порций металла и медленная кристаллизация способствуют возникновению

в отливке усадочных раковин, зональной и дендритной ликвации, а также структурной неоднородности. Поэтому упомянутые литые заготовки применяют преимущественно для изготовления деталей общего назначения.

Заготовки для ответственных конструкций получают из слитков сплошного сечения с помощью различных способов горячего передела —ковки, прошивки, прессования, раскатки [1]. Серьезные недостатки этой технологии заключаются в высокой стоимости заготовок, обусловленной применением большого количества промежуточных операций (ковки слитков на биллеты, обдирки, разрезки их на заготовки, прошивки заготовок, раздачи, калибровки), низком коэффициенте использования металла и необходимости применения дорогостоящего кузнечно-прессового и прокатного оборудования. Таким образом, использование горячей деформации при производстве кольцевых заготовок — это вынужденная мера, к которой прибегают из-за низкого качества литья. Поэтому получение литых заготовок, максимально приближающихся по форме и размерам к готовому изделию и по качеству не уступающих деформированным, является актуальной задачей.



Рис. 1. Внешний вид таблетки модификатора

Все изложенное в полной мере относится и к кольцевым заготовкам из азотсодержащих нержавеющих сталей, в частности из сталей 15X12H2AM, 15X12H2MBФAB и др., широко используемых для изготовления деталей и узлов энергетических установок, работающих в условиях повышенных температур и подвергающихся в процессе эксплуатации значительным нагрузкам различного характера. Требования, предъявляемые к изделиям из этих сталей, могут быть в основном удовлетворены только в случае применения деформационной обработки, поскольку свойства литых сталей этих марок даже после рафинирующих переплавов и оптимальных режимов термообработки ниже, чем кованных. Изготовление деталей и узлов с большими габаритами и массой из кованных заготовок сопровождается неоправданно большим расходом дорогостоящих материалов и низкой производительностью.

Большими возможностями при решении этой проблемы характеризуется способ центробежного электрошлакового литья (ЦЭШЛ), суть которого заключается в переплаве металла в плавильной емкости (тигле), способствующей накоплению жидкого металла и шлака в нужных количествах и последующей их заливке во вращающуюся форму. При этом обеспечивается эффективное рафинирование и надежная защита от воздействия атмосферы накаливаемого в тигле металла, значительно снижается угар легирующих элементов. Важным преимуществом процесса, по сравнению с традиционными, является простота оборудования и оснастки.

Вместе с тем, как показали исследования, для высоколегированных сталей и сплавов, кристаллизация которых сопровождается значительным развитием дендритной химической неоднородности из-за наличия в их составе сильно ликвирующих элементов, уровень механических свойств литых заготовок, полученных способами электрошлакового литья, все же ниже, чем у кованных [2]. Пониженный уровень механических, а особенно пластических свойств, имеют и литые заготовки из стали 15X12H2MBФAB.

Одним из путей решения данной проблемы является разработка способов управления структурой металла электрошлаковых отливок, а следовательно

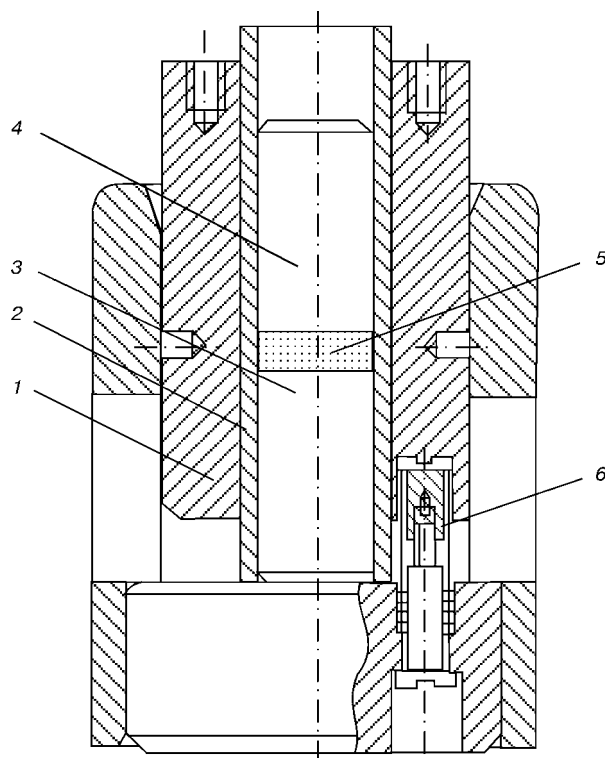


Рис. 2. Пресс-форма для изготовления таблеток модификаторов: 1 — обойма; 2 — вкладыш; 3, 4 — соответственно нижний и верхний пуансоны; 5 — таблетка модификатора; 6 — выталкивающее устройство

но, и его механических свойств, поскольку последние являются структурно-чувствительными.

С этой целью исследовали комплексное объемное модифицирование азотсодержащей хромоникелевой стали 15X12H2MBФAB при электрошлаковом литье заготовок типа «фланец» массой до 50 кг и толщиной стенки до 30 мм. Применяли модификатор, в состав которого входит молибден, ванадий и никель. Выбор модификатора осуществляли из следующих соображений. Дисперсные частицы молибдена с высокой температурой плавления являются инокуляторами — центрами зародышеобразования. Ванадий имеет подобную молибдену кристаллическую решетку, небольшую разницу в электроотрицательности и атомном диаметре, что обуславливает образование между ними непрерывных рядов твердых растворов [3]. В силу известного принципа «подобное смачивается (адсорбируется) подобным» [4], атомы ванадия при вводе модификатора в расплав избирательно адсорбируются поверхностью частиц молибдена. Большое сродство ванадия к азоту должно увеличивать зародышеобразующую активность частиц молибдена. Никель обеспечивает изоляцию частиц инокулятора (молибдена) друг от друга, предотвращая тем самым их слипание и коагуляцию на стадии ввода модификатора в расплав.

Модификатор получали смешиванием порошковых компонентов дисперсностью 0,5... 1,0 мкм с последующим их прессованием под удельным давлением 500... 700 МПа в брикет-таблетку диаметром 30 мм и толщиной 10 мм (рис. 1). Прессовали таб-



Таблица 1. Химический состав стали 15X12H2MBФAB

Тип металла	Массовая доля элементов, %									
	C	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	S	P	N
Электрод	0,16	12,34	1,96	1,48	0,87	0,25	0,32	0,006	0,009	0,05
ЦЭШЛ без модифицирования	0,15	12,17	1,95	1,41	0,84	0,18	0,25	0,003	0,007	0,06
ЦЭШЛ с модифицированием	0,15	12,21	1,95	1,46	0,85	0,23	0,28	0,003	0,007	0,07
ТУ 14-1-1161-75	0,13...0,18	11,0...12,5	1,4...2,1	1,35...1,65	0,65...1,0	0,18...0,30	0,2...0,35	≤ 0,05	Г 0,030	0,02...0,08

летку в специальном приспособлении (рис. 2). В ходе прессования происходит взаимное движение частиц относительно друг друга, благодаря чему разрушается оксидная пленка на их поверхности. Размеры таблеток выбраны из соображений достаточно быстрого растворения их в жидком металле (30...60 с), а также чтобы одна таблетка приходилась на 10 кг обрабатываемого расплава. Такие брикеты имеют значительную плотность, обуславливающую их быстрое прохождение через расплавленный шлак, что обеспечивает высокую степень усвоения модификаторов металлической ванной. Модификатор вводили в расплав при температуре 1750 °С за 2...3 мин до слива расплава в кокиль. Соотношение и количество частиц инкуляторов и активирующей добавки подбирали опытным путем, добиваясь максимального измельчения структуры литого металла.

Эксперименты проводили на установке А-550У, укомплектованной медной гарнисажной водоохлаждаемой плавильной емкостью, центробежным устройством и кокилем. В качестве переплавляемого металла использовали прутки сортового проката соответствующей стали.

Поскольку при ЦЭШЛ скорость кристаллизации металла в зоне формирования изделия велика, то большое значение имеет состав применяемого флюса. Последний должен отличаться невысокой темпе-

ратурой плавления, большим интервалом затвердевания, характеризоваться существенной текучестью при высокой скорости охлаждения и обеспечивать стабильность гарнисажного слоя по всей поверхности заготовки. Поэтому использовали флюс системы $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ с добавкой до 10 % SiO_2 , позво-

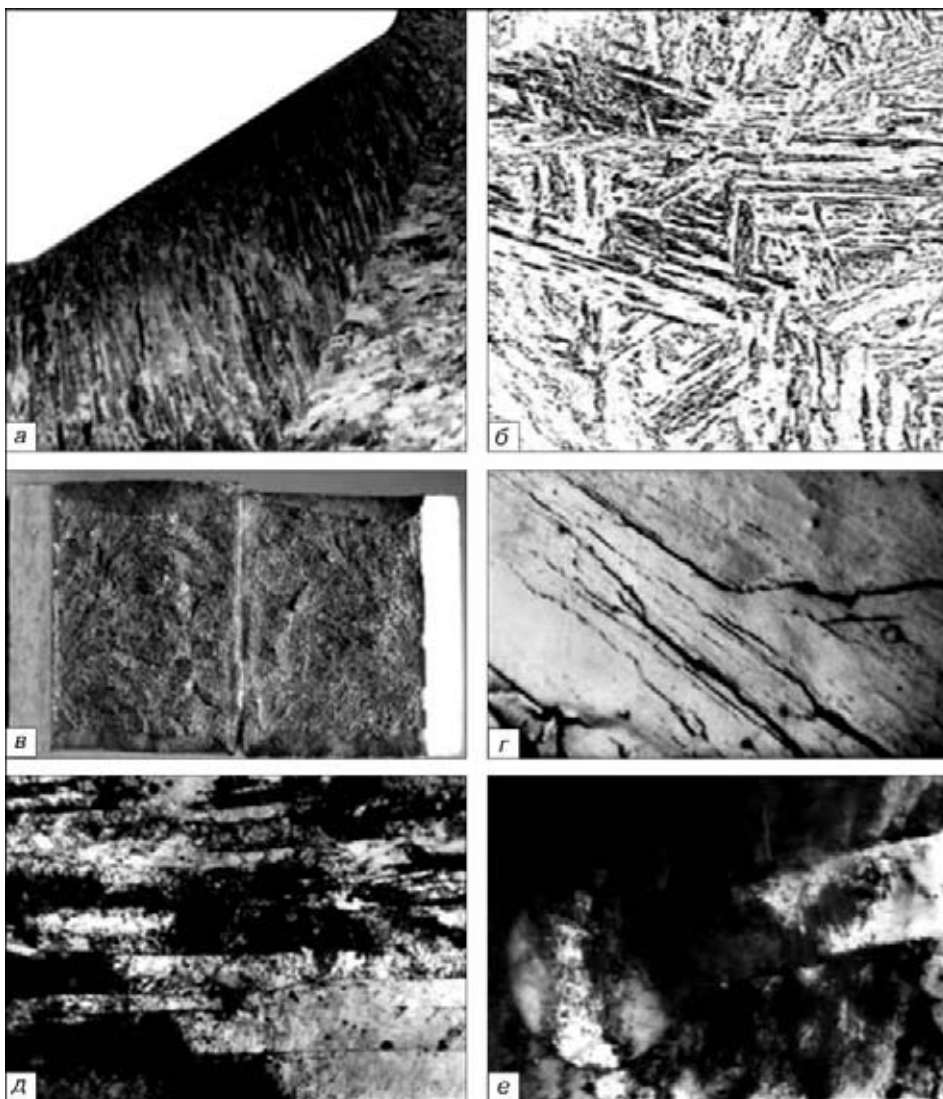


Рис. 3. Структура литой кольцевой заготовки из немодифицированной стали 15X12H2MBФAB электрошлаковой плавки: а — макроструктура; б — микроструктура, X500; в — рельеф излома; г — микрофрактограмма излома, X5000; д — тонкая структура кристаллов α -мартенсита, X22000; е — δ -феррит в мартенситной матрице, X27000



Таблица 2. Механические свойства стали 15X12H2MBФAB

Тип металла	σ_B	σ_{02}	δ	Ψ	$KCU, \text{ }^2$ МДж/м	Термическая обработка
	МПа		%			
ЦЭШЛ без модифицирования	1067	838	11	27	0,32	Нормализация 1130 °С, отпуск 750 °С, закалка с 1120 °С в масло, отпуск 700 °С
ЦЭШЛ с модифицированием	1056	862	18	59	0,68	
ТУ 14-1-1161-75	≥ 1030	≥ 830	≥ 14	≥ 55	≥ 0,59	

ляющий повысить формирующие свойства флюса и его пластичность в твердом состоянии [2].

Данные химического анализа, выполненного на оптико-эмиссионном анализаторе ARG-MET-930 SP (табл. 1), свидетельствуют о том, что состав металла отливки, полученной центробежным электрошлаковым литьем с использованием данного флюса, по большинству основных легирующих элементов изменяется незначительно и укладывается в марочный состав. Металлографические исследования показали, что

литой немодифицированный металл имеет направленную транскристаллитную структуру с большой протяженностью первичных осей дендритов (рис. 3, а). Микроструктура такого металла представляет собой крупногильчатый мартенсит, пластины которого имеют характерную ориентировку и расположены преимущественно под углом 60° (рис. 3, б).

Результаты механических испытаний такого металла на образцах, вырезанных в тангенциальном

направлении, при нормальной температуре (табл. 2) показали, что его пластические свойства значительно уступают таковым деформированного металла и не соответствуют техническим условиям.

При изучении поверхности изломов ударных образцов после испытаний установлено, что макроизломы имеют полу- и хрупкий характер (рис. 3, в). Микрофрактографические исследования свидетельствуют о том, что излом представляет собой транскристаллитный скол с характерным «речным узором» (рис. 3, г).

Электронно-микроскопические исследования показали, что основной структурной составляющей является ОЦК — α -мартенсит, кристаллы которого образуют пакеты плоскопараллельных пластин (рис. 3, д). Остаточного аустенита не обнаружено. Вместе с тем в мартенситной матрице имеется некоторое ко-

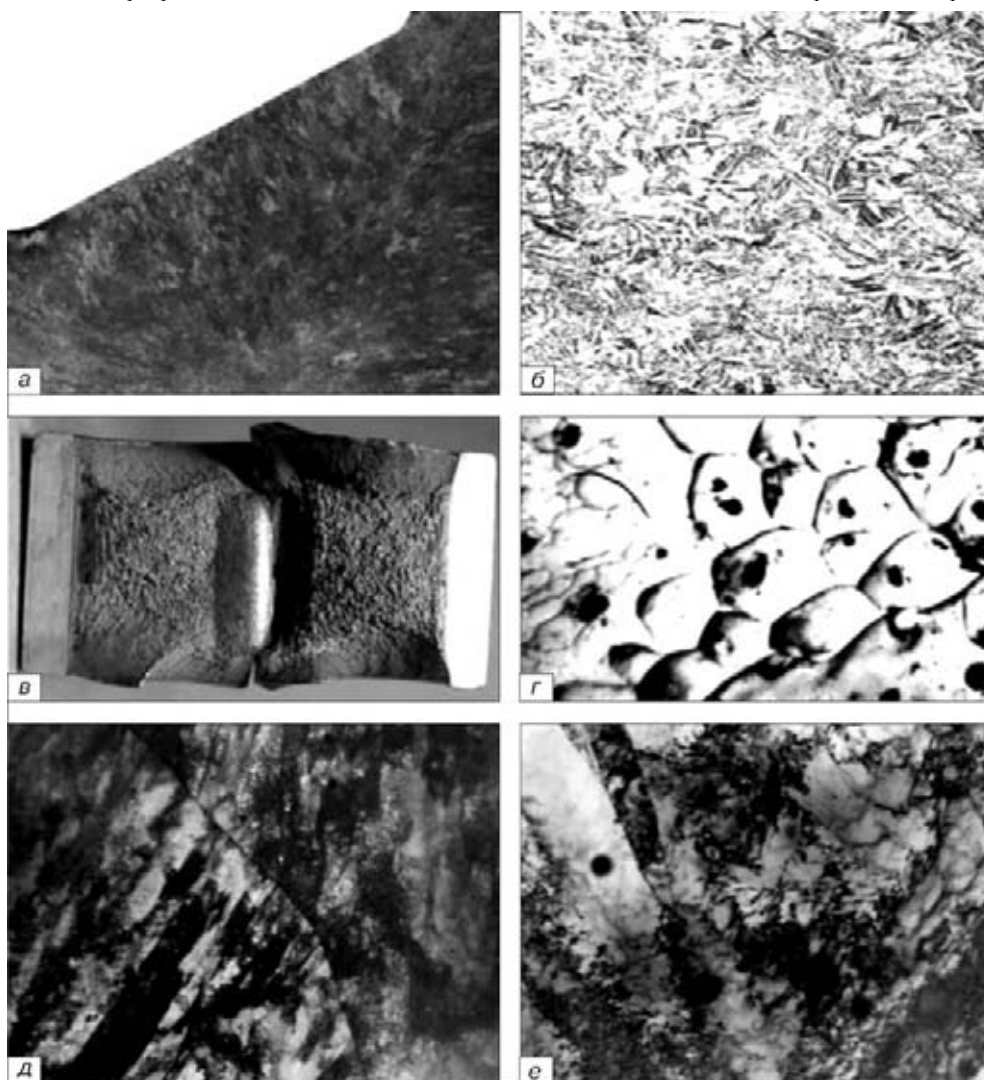


Рис. 4. Структура литой кольцевой заготовки из модифицированной стали 15X12H2MBФAB электрошлаковой плавки: а — макроструктура; б — микроструктура, X500; в — рельеф излома; г — микрофрактограмма излома, X5000; д — тонкая структура α -мартенсита с прослойками остаточного аустенита, X22000; е — оксикарбонитриды, X50000



личество структурно-свободного δ -феррита, который обнаружен в виде включений, расположенных как внутри, так и по границам бывших аустенитных зерен (рис. 3, *е*). По-видимому, это и приводит к значительному ухудшению пластичности литого металла. Подобное влияние δ -феррита на ударную вязкость и жаростойкость нержавеющих сталей отмечено и в работах [5, 6].

Введение в металл модификатора приводит к существенному изменению получаемых структуры и свойств литого металла. Наилучшего состояния структуры и механических свойств достигают при соотношении частиц инокуляторов и активирующей добавки 1:2 и массе модификатора 0,5... 0,8 %. Устраняются зоны трансформации в кольцевых отливках, резко уменьшаются размеры дендритов, приобретающих благоприятную форму по всему объему закристаллизовавшегося металла (рис. 4, *а*). Пластинки α -мартенсита не имеют преимущественной ориентировки (рис. 4, *б*). Механические испытания показали, что модифицированный литой металл по всем характеристикам превосходит немодифицированный и находится на уровне свойств деформированного.

При исследовании изломов ударных образцов установлено, что все зоны разрушения (центральные, боковые и долома) имеют практически одинаковый, характерный для вязкого разрушения, рельеф (рис. 4, *в*). Основной микрофрактографической характеристикой разрушения является ямочный излом (рис. 4, *г*). В микроструктуре такого металла крупных выделений δ -феррита не обнаружено. Вместе с тем наряду с мартенситом появляется остаточный аустенит, расположенный в основном между мартенситными кристаллами в пакете в виде тонких прослоек (рис. 4, *д*). Границы между соседними α -кристаллами, как правило, малоугловые. Кроме того, во всех местах структуры обнаруживаются дисперсные частицы, по-видимому, оксикарбонитридов, которые выглядят как округлые черные включения различных размеров (рис. 4, *е*).

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что использованный модификатор является оптимальным для формирования структуры металла электрошлаковых отливок, определяющей пластические характеристики азотсодержащих мартенсит-

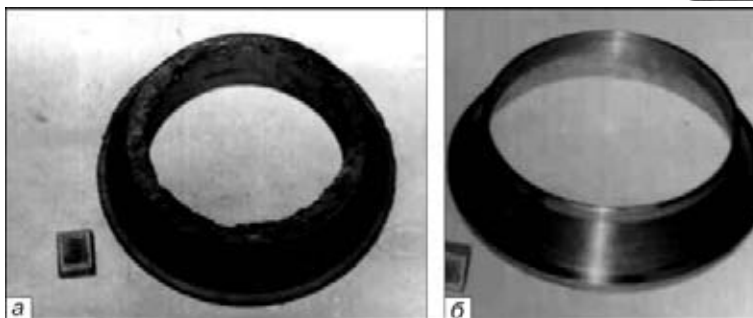


Рис. 5. Общий вид литой кольцевой заготовки (*а*) и готовая деталь, полученная из нее после механической обработки (*б*)

ных и мартенситно-стареющих сталей. Очевидно, появление остаточного аустенита и отсутствие δ -феррита определяют более высокие пластические свойства модифицированной литой стали 15X12H2MBAB.

В результате исследований разработана технология литья кольцевых заготовок газотурбинных двигателей из высокопрочных азотсодержащих сталей. Одна из таких литых заготовок и изготовленная из нее деталь показаны на рис. 5.

Таким образом, кольцевые заготовки, произведенные способом ЦЭШЛ с применением модифицирования металла дисперсными инокуляторами, по уровню свойств не уступают горячедеформированным. В то же время они менее трудоемки и дешевле.

1. *Электрошлаковая выплавка полых стальных заготовок* / Б. И. Медовар, Л. В. Чекотило, Л. В. Павлов и др. // Пробл. спец. электрометаллургия. — 1972. — Вып. 17. — С. 23–38.
2. *Металлургия электрошлакового процесса* / Б. И. Медовар, А. К. Цыгуленко, В. Л. Шевцов и др. — Киев: Наук. думка, 1986. — 248 с.
3. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. — М.: Наука, 1971. — 356 с.
4. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев: Наук. думка, 1972. — 230 с.
5. *Анастасиади Г. П., Колчина Р. В., Смирнова Л. Н.* Влияние скорости охлаждения и термической обработки на химическую микронеоднородность стали 09X16H4БЛ // Металловед. и терм. обраб. металлов. — 1985. — № 9. — С. 35–37.
6. *Материалы в машиностроении*: Справ. В 5 т. Т. 3. Специальные стали и сплавы / Под ред. Ф. Ф. Химушина. — М.: Машиностроение, 1968. — 446 с.

Омск. гос. техн. ун-т

Поступила 01.03.2006



О ТРАНСПОРТЕ АЗОТА ЧЕРЕЗ ЖИДКИЙ ШЛАК

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

На основе анализа литературных источников рассмотрена возможность транспорта азота через жидкие оксидные и фторидно-оксидные шлаки. Высказано предположение о том, что азотопроницаемость может определяться не растворимостью азота в шлаке, а, по всей видимости, значением химического потенциала газа в шлаке и металле.

The feasibility of nitrogen transportation through the molten oxide and fluoride-oxide slags is considered on the basis of analysis of literature sources. Assumption is made that nitrogen permeability can be defined not by the solubility of nitrogen in slag, but, probably, by a value of chemical potential of gas in slag and metal.

Ключевые слова: азот; шлак; проницаемость; химический потенциал

Азот в сталях рассматривается не только как вредная примесь, но и как самостоятельный легирующий элемент. Таким образом, при выплавке или вторичном переплаве необходимо в одних случаях удалять азот из металла, а в других — удерживать его в металле или легировать металл азотом. Считают, что при наличии жидкого шлака, присутствующего во многих металлургических процессах, невозможно легировать металл азотом непосредственно из газовой фазы. Поэтому легирование металла азотом следует осуществлять путем введения в металлический расплав азотированных ферросплавов [1, 2] или нитридов легирующих элементов [3]. Удаление азота из металла происходит только в результате ассимиляции шлаком нитридных включений, а не вследствие транспорта азота к металлу через шлак в газовую фазу [4].

Изучение поведения азота при выплавке стали в дуговых электропечах и при электрошлаковом переплаве показало, что возможны деазотация и азотирование металла в зависимости от создаваемых условий плавки [5, 6]. Следовательно, чтобы ответить на вопрос о возможности азотировать металл, покрытый слоем жидкого шлака, непосредственно из газовой фазы, необходимо рассмотреть процесс плавки металла с целью определения условий транспорта азота через шлак.

Транспорт азота через шлак называют газопроницаемостью, которая определяется как произведение предельной растворимости азота в шлаке C_N и коэффициента диффузии азота в шлаке D_N [7–9]:

$$P_N = C_N D_N.$$

В толще шлака присутствуют два вида диффузии (молекулярная и конвективная), однако по-

ка не выяснено, какая из них лимитирует процесс транспорта азота. С учетом методики оценки по значению критерия Пекле [10, 11] можно утверждать, что в процессе массопереноса азота в шлаке доля молекулярной диффузии, по сравнению с конвективной, ничтожно мала.

Растворимость азота в шлаках определяли при исследовании двойной системы газ–шлак. А азотопроницаемость предполагает передачу азота газовой фазы через шлак металлу в тройной системе газ–шлак–металл. При изучении последней установлено, что транспортные свойства шлаков определяются термодинамическими условиями, созданными не только на границе раздела фаз газ–шлак, но и на границе шлак–металл [12–14]. Поэтому необходимо учитывать не столько растворимость азота в шлаке, сколько движущую силу всего процесса передачи азота от газа к металлу, заключающуюся в разности значений химического потенциала азота в различных областях системы газ–шлак–металл. Таким образом, азотопроницаемость, как и диффузия, является энергезависимым процессом и происходит интенсивнее при воздействии дополнительных энергетических импульсов, поступающих извне, например при дуговом воздействии на систему газ–шлак–металл [6].

С целью проверки изложенных предположений нами проведены сравнительные эксперименты — две серии плавов в печи Таммана в азоте с использованием графитовых тиглей. В первой серии плавили шлак, а во второй — металл (сталь X18H10) под слоем шлака. Использовали шлаки оксидных и фторидно-оксидных систем. Содержание азота в шлаке и металле определяли методом Кьельдаля.



Результаты исследований показали, что массовая доля азота в шлаке больше при взаимодействии азота газовой фазы со шлаком без участия металла, чем азота со шлаком в присутствии металла. Так, например, в случае контактирования газовой фазы со шлаком без металла растворимость азота в шлаке $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-15\% \text{ TiO}_2$ составляет 0,136, во флюсе АН-295 (16 % CaF_2 -51 % Al_2O_3 -31 % CaO) — 0,119 %, а в присутствии металла растворимость в них равняется соответственно 0,026 и 0,052 %. Содержание азота в металле равно 0,035 (шлак $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-15\% \text{ TiO}_2$) и 0,026 % (шлак АН-295), что ниже равновесной концентрации 0,17 %, рассчитанной для условий взаимодействия жидкого металла с атмосферой азота. Следовательно, шлак в описанных условиях передает азот из газовой фазы к металлу, а не оставляет его в своем объеме.

Для объяснения отмеченных неясностей процесса газопроницаемости шлаковых расплавов необходимо на основе литературных данных представить механизм транспорта азота через шлаковый расплав, а для этого рассмотреть строение последнего.

Существует несколько моделей строения шлаков, возникших не одновременно, а в соответствии с развитием теории строения жидкости. Согласно современным предположениям, шлаки представляют собой раствор ионов [15] с присутствующими в растворе свободными электронами [16]. Ионы могут быть в виде малоподвижных многоатомных комплексов, а также свободно перемещающихся многоатомных и свободных. В оксидных системах наличие свободных ионов маловероятно, но возможно во фторидных и фторидно-оксидных системах, где могут протекать обменные реакции с образованием летучих фторидных соединений и свободных ионов [17–19]. Конструктивно шлаковый расплав является набором плотно упакованных сфер (одно- или несколькоатомных ионов) [20, 21], среди которых, в соответствии с «дырочной» моделью, жидкости Я. И. Френкеля имеются полости («дырки»). В них (в зависимости от размера) может размещаться растворяемый в шлаке одиночный или комплексный ион. Эти полости, в отличие от вакансий в кристаллических телах, могут иметь различные размеры и изменяемые параметры [22].

Количество «дырок» определяет значение таких структурно-чувствительных свойств шлаковых расплавов, как плотности и поверхностное натяжение. В соответствии с «дырочной» моделью, вероятный объем «дырки» V и поверхностное натяжение σ связаны следующей зависимостью:

$$V = 0,68 \left(\frac{kT}{\sigma} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Определив радиус «дырки», можно оценить размер частиц, способных размещаться в «дырках».

Вязкость жидкости зависит как от значения энергии активации вязкого течения, так и от уровня

свободного объема. Эта зависимость выражена в формуле А. И. Бачинского [9]:

$$\eta = \frac{A}{V_S}, \quad (2)$$

где A — константа; V_S — свободный объем жидкости, равный разности ее собственного и удельного объемов.

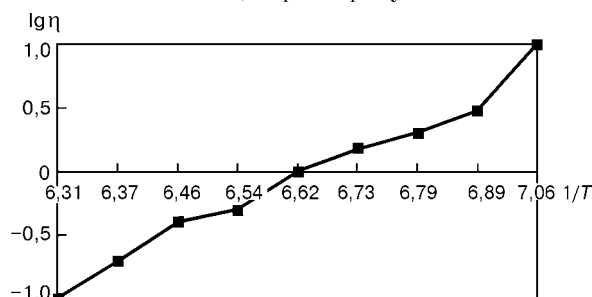
Таким образом, свободный объем жидкости равен сумме объемов всех «дырок» $V_S = nV$, а ее вязкость связана с поверхностным натяжением выражением, полученным в результате объединения зависимостей (1) и (2):

$$\eta = \frac{A}{0,68n} \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{3/2}.$$

Чем больше «дырок», тем меньше вязкость, и чем больше поверхностное натяжение, тем больше вязкость. В описаниях некоторых исследований [23, 24] утверждается, что при насыщении шлаковых расплавов азотом увеличивается вязкость и поверхностное натяжение шлаков. Следовательно, при растворении азот или его соединения заполняют «дырки», уменьшая свободный объем, что и приводит к росту значения структурно-чувствительных свойств.

Об указанных изменениях структуры свидетельствует следующее. Если, например, построить зависимость вязкости шлаковых расплавов от температуры в координатах $\lg \eta - 1/T$ (на рисунке приведена зависимость для шлака 50 % CaF_2 , 25 % CaO , 25 % Al_2O_3), то зафиксированные изломы на графиках соответствуют температуре структурного изменения расплавов, приводящего к варьированию количества и (или) размеров «дырок» [24, 25]. Подобные закономерности обнаружены при обработке результатов исследований электропроводности шлаков [26].

Растворимость азота в шлаках, согласно мнению многих исследователей, подчиняется закону Сиверса и зависит от степени окисленности газовой фазы над шлаковым расплавом [16, 27]. Движущей силой перемещения азота является разность его концентраций в соответствии со степенью окисленности различных слоев шлакового расплава. И в то же время следует отметить, что азот присутствует в шлаковом расплаве не как самостоятельный ион, а в виде соединений с катионом, характеризующимся высоким



Зависимость вязкости шлака 50 % CaF_2 , 25 % CaO , 25 % Al_2O_3 от температуры в координатах $\lg \eta - 1/T$



сродством к азоту. Из всего набора часто встречаемых компонентов шлаков можно выделить такие катионы с высоким сродством к азоту, как титан, алюминий, кальций и кремний, а также углерод.

Кремний присутствует в шлаках в виде термодинамически прочного диоксида, участвующего в создании прочных оксидных комплексов. Поэтому кремний, по-видимому, не может связываться с азотом. Титан, как и кремний, присутствует в шлаках в виде термодинамически прочных оксидов и, вероятно, не может образовывать нитридные соединения. Кальций (при определенных условиях, возможно, и алюминий) в результате обменных реакций может выделяться в свободном состоянии и образовывать нитридные соединения в шлаковом расплаве [28, 29].

Добавляемый в шлаки при переплаве металлический кальций не только раскисляет шлаковый расплав, но и, испаряясь (вследствие высокой упругости пара его), снижает окислительный потенциал газовой фазы, способствует улучшению транспорта азота из газа в металл [30, 31].

По мнению многих исследователей, углерод с азотом в шлаковых расплавах может образовывать радикалы типа цианидов CN^- или цианамидов CN_2^{2-} [32, 33]. Но эти радикалы сами по себе, по всей видимости, существовать не могут и должны иметь связи с катионами металлов.

Поэтому наши дальнейшие исследования будут направлены на изучение транспортных свойств фторидно-оксидных шлаковых систем.

1. О рациональной технологии азотирования металла при производстве трансформаторной стали / А. Г. Кузьменко, Е. Ф. Мазуров, В. Т. Черненко и др. // Электрометаллургия. — 2003. — № 3. — С. 16–20.
2. Исследование возможностей улучшения высокопрочной строительной стали марки 16Г2АФ / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1975. — Вып. 1. — С. 34–40.
3. Stein G., Menzel I., Dorr H. Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels // Steel Research. — 1987. — № 1. — P. 32–38.
4. Включения и газы в сталях / В. И. Явойский, С. А. Близиюков, А. Ф. Вишкарев и др. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.
5. Снижение содержания азота при выплавке стали в сверхмощной ДСП / Е. Л. Корзун, А. Г. Пономаренко, А. В. Гальченко и др. // Электрометаллургия. — 2001. — № 11. — С. 3–8.
6. Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 3. — С. 14–16.
7. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
8. Камышов В. М., Есин О. А., Чучмарев С. К. Азотопроницаемость жидких шлаков // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1965. — № 2. — С. 57–61.
9. Новохатский И. А. Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
10. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. — 432 с.
11. Жмойдин Г. И. Кинетика рафинирования электродного металла шлаком // Восстановление и рафинирование железа: Сб. ст. — М.: Наука, 1968. — С. 105–117.
12. Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е. О некоторых особенностях переноса в оксидных фазах // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1975. — № 5. — С. 20–25.
13. Пономаренко А. Г., Каришин В. П., Морозов А. Н. Стехиометрическая разупорядоченность и свойства жидких шлаков, образованных прочными окислами // Физико-химические основы производства стали: Сб. ст. — М.: Наука, 1968. — С. 71–76.
14. О возможности деазотации стали при внепечном рафинировании шлаковыми смесями / Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, В. А. Менделев, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1987. — № 3. — С. 43–47.
15. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1966. — Ч. 11. — 703 с.
16. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 256 с.
17. Капранов Г. И., Яковлев Н. Ф., Соха Ю. С. Поведение азота в шлаках ЭШП // Высоколегированные азотные стали: Сб. докл. — Варна, 1989. — С. 120–122.
18. Iwamoto N. Structure of slag. Review 2. The Role of CaF_2 in slag // Trans. of JWRI. — 1975. — 4, № 1. — P. 91–99.
19. Sohn I., Min D. J., Park J. H. Thermodynamic study on the effect of CaF_2 on the nitrogen and carbon solubility in the $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ slag system // Steel Research. — 1999. — 70, № 6. — P. 215–220.
20. Жмойдин Г. И., Чаттерджи А. К. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$. — М.: Металлургия, 1986. — 296 с.
21. Сокольский В. Э., Казимиров В. П., Кузьменко В. Г. Модель структуры оксидно-фторидных расплавов на основе плотной упаковки атомов кислорода // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 4. — С. 63–73.
22. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
23. Влияние газов на поверхностное натяжение окисных расплавов / А. М. Коваленко, И. А. Новохатский, А. К. Петров, Г. С. Ершов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах: Сб. ст. — Киев: Наук. думка, 1971. — С. 186–189.
24. Жмойдин Г. И., Молдавский О. Д. Вязкость фторсодержащих расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — № 1. — С. 70–73.
25. Жмойдин Г. И. Плавкость фторсодержащих шлаков // Там же. — 1969. — № 6. — С. 9–16.
26. Жмойдин Г. И. Электропроводность фторсодержащих расплавов // Там же. — 1970. — № 3. — С. 69–74.
27. Влияние окислительного потенциала на растворимость азота в шлаковых расплавах / Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, Т. Фройде, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1993. — № 3. — С. 10–15.
28. Поволоцкий Д. Я., Кричевец М. И., Кожеуров В. А. Распределение кальция между сталью и шлаком, содержащим два аниона разной валентности // Изв. АН СССР. Металлы. — 1966. — № 2. С. 5–8.
29. Филиппов С. И., Дедушев Л. А., Клюев М. М. Анализ процесса восстановления кальция алюминием из фторидных шлаков // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1972. — № 3. — С. 19–24.
30. Легирование азотом из газовой фазы в процессе ЭШП / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 3–8.
31. О возможности транспорта азота через фторидные шлаки с металлическим кальцием при ЭШП / Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский, А. Д. Рябцев и др. // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 4. — С. 12–14.
32. Камышов В. М., Есин О. А., Чучмарев С. К. Растворимость азота в безжелезистых шлаках // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1964. — № 7. — С. 24–28.
33. Ершов Г. С., Орлов Ю. Г. Поведение азота в шлаковой и металлической фазах при выплавке легированных сталей // Изв. АН СССР. Металлы. — 1965. — № 6. — С. 28–37.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 31.03.2006



УДК 669.187.526:51.001.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГОРЯЧЕКАТАНЫХ И ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ ТРУБ ИЗ ЛИТОЙ НЕДЕФОРМИРОВАННОЙ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0, ПОЛУЧЕННОЙ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, А. А. Чепинский,
К. К. Тарасов, П. В. Куриленко,
Н. В. Антипова, Н. Е. Копылова

Разработана технология производства горячекатаных и холоднодеформированных труб непосредственно из слитков электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью. Исследовано качество труб промежуточных и готовых размеров. Показано, что механические свойства труб соответствуют требованиям государственных стандартов.

Technology of manufacture of hot-rolled and cold-formed pipes directly from ingots of electron beam cold hearth melting has been developed. Quality of pipes of intermediate and finished sizes was investigated. It is shown that mechanical properties of pipes are in compliance with requirements of State standards.

Ключевые слова: вакуумная электронно-лучевая плавка; трубная заготовка; слитки; входной контроль

логии электронно-лучевой плавки с промежуточной ёмкостью (ЭЛПЕ) и полунепрерывной разливки в

В настоящее время для изготовления трубной заготовки диаметром 110...150 мм используют слитки диаметром 400 и 600 мм, выплавленные электронно-лучевым или вакуумно-дуговым способом [1, 2]. Трубную заготовку производят путемковки слитков на гидропрессах и ковочных машинах в интервале температур 1000...1050 °С. Затем полученные заготовки подвергают обточке для удаления дефектов и газонасыщенного (альфированного) слоя.

Для существенного снижения энерго- и трудозатрат, а также расходного коэффициента металла в промышленных условиях на агрегате ТПА 140 использовали в качестве трубной заготовки литой недеформированный слиток.

Наиболее эффективным и экономичным способом получения слитков на основе титана является вакуумная электронно-лучевая плавка. Основным отечественным поставщиком таких слитков для последующего передела в трубы является НППЦ «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона, на котором по техно-

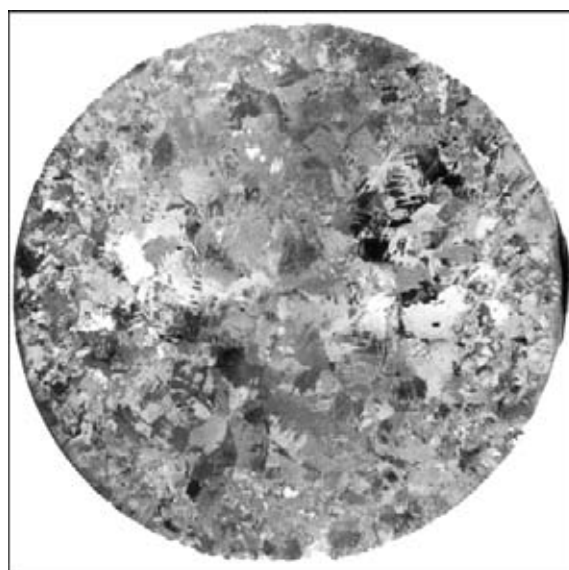


Рис. 1. Макроструктура поперечного сечения слитка

© Н. П. ТРИГУБ, Г. В. ЖУК, А. А. ЧЕПИНСКИЙ, К. К. ТАРАСОВ, П. В. КУРИЛЕНКО,
Н. В. АНТИПЬЕВА, Н. Е. КОПЫЛОВА, 2006



Таблица 1. Механические свойства литой заготовки (при 20 °С)

№ образца	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCU_2 , Дж/см ²
1	415	330	24	42	17,5
2	345	310	13	36	21,7

вакууме в проходной водоохлаждаемый кристаллизатор отливали слитки диаметром 110 мм, длиной 1500... 1600 мм из титанового сплава ВТ1-0. Поверхность слитков подвергали электронно-лучевому оплавлению для удаления поверхностных дефектов без механической обработки и увеличения выхода годного на 8... 10 % [3].

Входной контроль слитков показал, что по качеству поверхности и геометрическим размерам они соответствуют требованиям ТУ У 27.5-23712944-005-2001 «Заготовка трубная литая из титановых сплавов марок ВТ1-00, ВТ1-0, ВТ6, ПТ-3В».

В ходе исследований зафиксировано, что макроструктура слитков — плотная, однородная, характеризуется зёрнами, близкими к равноосным (рис. 1). Размер зерна на основной площади темплета (поперечное сечение) соответствует баллу № 10 по десятибалльной шкале макроструктур (инструкция № 1054-76 ВИАМ), а по окружности темплета на глубину 15 мм структура является более мелкозернистой и соответствует баллу № 6. Макроструктура ковальной заготовки, применяемой по существующей технологии, соответствует баллу № 4-5. Дефектов в виде пор, раковин, трещин, инородных включений не обнаружено.

Микроструктура заготовок крупнозернистая имеет грубоиглочатое мартенситное строение, соответствует баллу № 8-9. Содержание водорода в заготовке составляет 0,003 %.

Механические свойства литой заготовки характеризуются неравномерностью из-за грубой крупнозернистой структуры (табл. 1).

Поскольку до настоящего времени в промышленных условиях прошивку литой трубной заготовки на косовальковом стане не производили, пред-

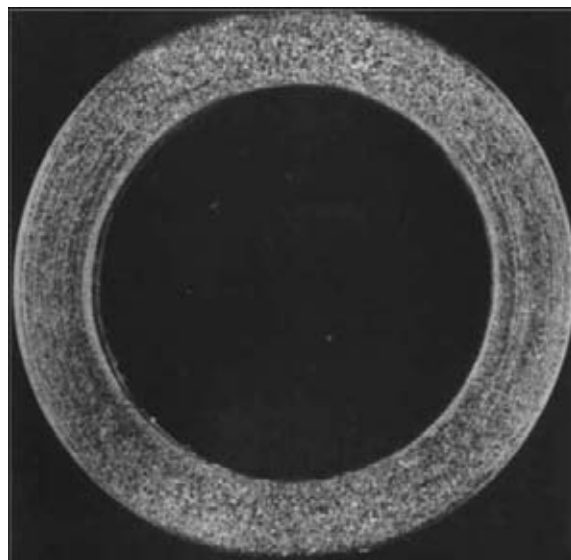


Рис. 2. Макроструктура горячекатаных труб

ставляло интерес определить ее оптимальные температурно-деформационные параметры. С этой целью испытан литой металл на «прошиваемость», определены допустимые критические обжатия. Для этих целей изготовлены конические образцы размерами 30×35×100 мм. Прокатку образцов производили на лабораторном прошивном стане типа ЦКБ-78. Перед прокаткой образцы нагревали в электрической печи Г-30. Прокатку осуществляли при четырёх значениях температуры (950, 1000, 1050 и 1100 °С).

Для определения критического обжатия после прокатки образцы разрезали вдоль образующей по диаметру. Значение критического обжатия вычисляли по формуле [1]

$$\delta_{кр} = \left(1 - \frac{1}{1 - \sqrt[3]{1 + \frac{6 \tan \beta \cdot l_{кр}}{d_{кр}}}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где β — угол наклона образующей конического образца; $d_{кр}$ — диаметр конического образца в сечении начала образования полости; $l_{кр}$ — расстояние от переднего конца образца до начала образования полости.

Таблица 2. Механические свойства горячекатаных передельных труб

№ образца	Временное сопротивление разрыву σ_B		Предел текучести σ_T		Относительное удлинение δ_5 , %	Относительное сужение ψ , %
	кгс/мм ²	МПа	кгс/мм ²	МПа		
1-1	51,0	499,8	43,0	421,4	21,0	45
1-2	52,0	509,6	50,0	490,0	21,0	44
1-1	42,5	416,5	36,5	357,7	32,0	64
1-2	47,0	460,6	41,5	406,7	24,0	55
1-1	44,0	431,2	39,0	382,2	25,0	61
1-2	45,5	445,9	41,0	401,8	27,0	60
1-1	51,0	499,8	45,0	441,0	24,5	48
1-2	49,5	485,1	46,0	450,8	23,0	52
Стандартный	35,0... 58,0	343... 568	Не менее			
			25,0	245,0	20,0	42



Рис. 3. Микроструктура (X100) горячекатаных труб

Анализ проведенных исследований показал, что все образцы прокатывались без разрушений, вскрытия полости в центральной части не обнаружено.

На основании полученных данных для изготовления горячекатаных труб выбрали степень обжата заготовок 16...17 % в интервале значений температуры 950...1050 °С.

Горячую прокатку передельных труб на размер 108,0×15,0 мм производили на трубопрокатной автоматической установке ТПА 140 по существующей технологии. Металл в методической печи нагревали до температуры в центре 980...1010 °С.

Процесс деформации на всех участках передела (прошивной стан поперечно-винтовой прокатки, раскатный косовальковый и калибровочный станы, правильная машина) [4] протекал стабильно и не отличался от процесса прокатки труб, изготавлива-

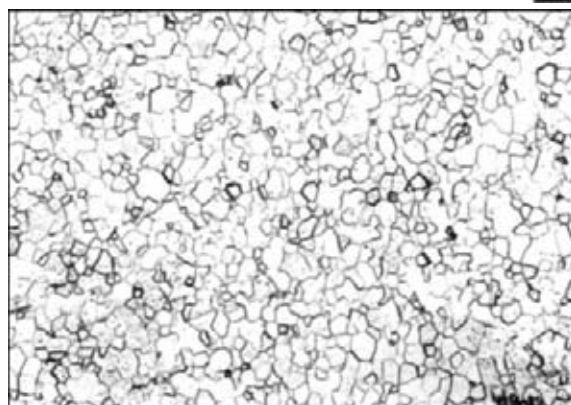


Рис. 4. Микроструктура (X200) холоднокатаной трубы, полученной по традиционной технологии из ковальной заготовки

емых из ковальной заготовки. Коэффициент вытяжки при этом составил 2,168; степень деформации — более 50 %.

Горячекатаные передельные трубы размером 108×15×(3180...3500) мм подвергали контролю на соответствие требованиям ГОСТ 21945–76 «Трубы бесшовные горячекатаные из сплавов на основе титана» по группе качества Б, т. е. с обычным качеством поверхности без механической обработки. Визуальный осмотр наружной и внутренней поверхности показал, что качество поверхности соответствует ГОСТ 21945–76. Геометрические размеры и кривизна труб также находятся в пределах требований указанного стандарта.

Металл труб имеет крупнозернистую структуру с мартенситным строением (рис. 2, 3).

Глубина газонасыщенного слоя не превышает таковую слоя, образующегося в процессе прокатки труб по существующей технологии.

Таблица 3. Механические свойства и количество водорода в трубах промежуточных размеров в условиях комнатной температуры

№ прохода	σ_b , МПа	s_r , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²	Массовая доля водорода, %
Заготовка	510	445	24,0	54,0	11,0	0,0060
I	485	345	23,0	61,0	10,6	0,0060
II	490	350	23,5	60,5	11,0	0,0061
III	530	390	26,0	Не определяли		0,0061
IV	550	415	32,0	»»		0,0060
I	490	355	25,0	62,0	14,8	Не определяли
II	485	340	25,0	61,5	15,0	0,0060
III	455	325	27,0	Не определяли		
IV	465	335	37,0			

Таблица 4. Механические свойства труб готовых размеров

Размер труб, мм	20 °С						150 °С			
	σ _в , МПа		σ _т , МПа		δ ₅ , %		σ _в , МПа		σ _т , МПа	
	Концы труб									
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
32,0×1,5	470	460	335	345	39	40	370	370	275	275
25,0×3,0	560	570	450	470	29	35	440	460	360	370
Стандартный	343...568		245		24		216		147	

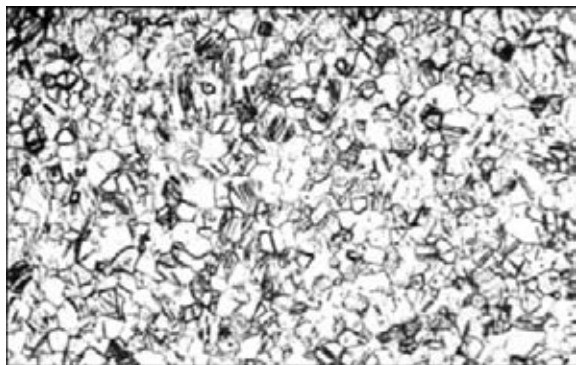


Рис. 5. Микроструктура (X200) холоднокатаной трубы, полученной из литой заготовки

Механические свойства труб в горячекатаном состоянии соответствуют свойствам термообработанных труб по ГОСТ 21945–76, но при этом обнаруживается неравномерность распределения значений относительного удлинения в трубах в пределах одной плавки.

Холодный передел труб производили в ЗАО «Завод СЕТАБ Никополь». Трубы сданы в производство после механической обработки (расточки и обточки на глубину по 1,0 мм с внутренней и наружной поверхностей). Все операции обработки труб от сдачи в производство до сдаточного контроля осуществляли по действующей технологии.

Переделную заготовку после механической обработки и трубы промежуточных размеров подвергали отжигу в проходной печи по существующему режиму для сплава ВТ1-0 при температуре $(770 \pm 10)^\circ\text{C}$.

От труб по переделам отбирали образцы для исследования механических свойств, микроструктуры и содержания водорода (табл. 3).

Микроструктура труб промежуточных размеров представляет собой смесь рекристаллизованных зерен проработанной α -фазы и остатков непроработанной горячекатаной структуры, что является характерным для таких труб.

С увеличением количества проходов в процессе холодной деформации происходит измельчение зерна и выравнивание структуры, что способствует постепенному увеличению пластичности труб промежуточных размеров, по сравнению с горячекатаным состоянием, и улучшению качества поверхности.

Микроструктура труб готовых размеров отличается от таковой труб, изготовленных из ковальной за-

готовки (рис. 4). Она мелкозернистая, но состоит из смеси равноосных рекристаллизованных зерен α -фазы и остатков непроработанных зерен мелкоигльчатого строения (рис. 5).

Оценку качества готовых труб производили в соответствии с требованиями ГОСТ 22897–86.

Механические свойства, содержание водорода, качество сплющивания и раздачи труб готовых размеров определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 22897–86 на образцах, отобранных с двух концов труб.

Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Механические свойства труб, несмотря на наличие мелкоигльчатой структуры, удовлетворяют требованиям ГОСТ 22897–86, пластические свойства при этом находятся на достаточно высоком уровне (табл. 4).

Технологические испытания на качество сплющивания и раздачу всех труб показали удовлетворительные результаты. Содержание водорода во всех трубах составляло 0,0060 %. Трубы подвергали УЗК (100 %). Дефектов при этом не выявлено.

Таким образом, проведенные исследования показали, что с целью получения равноосного рекристаллизованного зерна в готовых трубах и равномерного распределения механических свойств целесообразно применение при прошивке на стане поперечно-винтовой прокатки слитка большого диаметра, что позволит увеличить степень деформации и тем самым приведет к более полной проработке структуры горячекатаных переделных труб.

1. *Полуфабрикаты* из титановых сплавов / Н. Ф. Аношкин, М. З. Ерманык, Г. Д. Агарков и др. — М.: Металлургия, 1979. — 512 с.
2. *Калинюк А. Н., Козловец О. Н., Ахонин С. В.* Производство полуфабрикатов из титановых слитков, полученных методом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 2. — С. 25–28.
3. *Электронно-лучевое* оплавление слитков титана / А. Н. Пикулин, Г. В. Жук, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 4. — С. 17–19.
4. *Прошивка* в косовальковых станах / А. П. Чекмарёв, Я. Л. Ваткин, М. И. Ханин и др. — М.: Металлургия, 1967. — 206 с.

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

ООО «Днепрметаллургобеспечение», Днепропетровск

ЗАО «Завод СЕТАБ Никополь», Никополь

Поступила 20.03.2006



УДК 669.187.826

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОЛСТЫХ КОНДЕНСАТОВ MgO, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

Я. А. Стельмах, Т. В. Мельниченко, Б. А. Мовчан

Исследовано влияние температуры подложки на структуру, морфологию поверхности, микротвердость и вязкость разрушения K_{Ic} конденсатов MgO толщиной до 100 мкм, полученных электронно-лучевым испарением и осаждением в вакууме на подложках из стали Ст3 в интервале температур 300... 1000 °С. Представлена температурная зависимость ширины столбчатых кристаллитов MgO. Показано, что микротвердость MgO постоянна в заданном диапазоне температур и не меняется при высокотемпературном отжиге. Установлено, что температура конденсации предопределяет характер формирования рельефа поверхности и текстуру конденсатов.

The effect of substrate temperature on structure, morphology of surface, microhardness and fracture toughness K_{Ic} of MgO condensates of up to 100 mm thickness, produced by electron beam evaporation and deposition in vacuum on substrates of St.3 within the 300... 1000 °C interval of temperatures, was studied. Temperature relationship of width of MgO columnar crystallites is given. It is shown that microhardness of MgO is constant in the preset range of temperatures and not changed at high-temperature annealing. It was established that the temperature of condensation predetermines the nature of formation of the surface relief and texture of condensates.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение; MgO; толстые конденсаты; подложка с градиентом температур; микротвердость; вязкость разрушения; морфология поверхности; микроструктура; структурные зоны

Интерес к использованию материалов на основе MgO в качестве конструкционных, износостойких и других триботехнических покрытий предопределен такими свойствами керамики, как термическая стабильность и коррозионная стойкость, удовлетворительная теплопроводность, малый коэффициент электропроводности и высокий уровень прочностных свойств. В настоящее время тонкие покрытия MgO находят применение в качестве соединительного (согласующего) подслоя при получении оксидных покрытий таких, как высокотемпературные сверхпроводники или сегнетоэлектрики на полупроводниковых подложках [1, 2]. Покрытия MgO используют в качестве защитных для диэлектриков на панели плазменного дисплея, что улучшает их разрядные характеристики и продолжительность эксплуатации панели [3]. Увеличение толщины покрытия может обеспечить его многоцелевое использование в качестве демпфирующего подслоя и, например, для конструкционного применения. Отсутствие полиморфных превращений в MgO позволяет использовать его в широком диапазоне температур.

В настоящей работе исследовано влияние температуры подложки на структуру и некоторые свой-

ства (микротвердость, вязкость разрушения K_{Ic}) конденсатов MgO толщиной до 100 мкм, полученных электронно-лучевым испарением на подложках из стали Ст3 в интервале температур 300... 1000 °С.

Одним из основных факторов, определяющих характер формирования структуры и свойств конденсатов, является температура подложки. Во многих случаях оптимальные физические свойства конденсатов получают в определенном узком диапазоне температур. Исследование конденсатов при фиксированных температурных условиях осаждения достаточно трудоемко. Представленная в работе методика осаждения конденсатов на подложку с заданным вдоль ее оси градиентом температур позволяет за один эксперимент получить информацию о структуре и свойствах конденсированных материалов в заданном непрерывном интервале температур осаждения.

Подложка (рис. 1) представляет собой пластину из стали Ст3 длиной 237 мм, шириной 48 мм, толщиной 2,4 мм. Для легкого разделения конденсата на отдельные образцы с обеих сторон подложки фрезеровали поперечные канавки глубиной 0,9 мм; ширина образца составляла 9 мм. Рабочую поверхность подложки обрабатывали до 6 класса чистоты и обезжиривали ацетоном. Указанная модель подложки позволяет быстро разделить ее на образцы без использования традиционных способов резки, приводящих к повреждению покрытия.

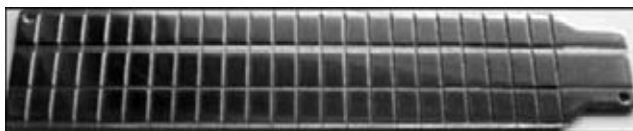


Рис. 1. Внешний вид подложки

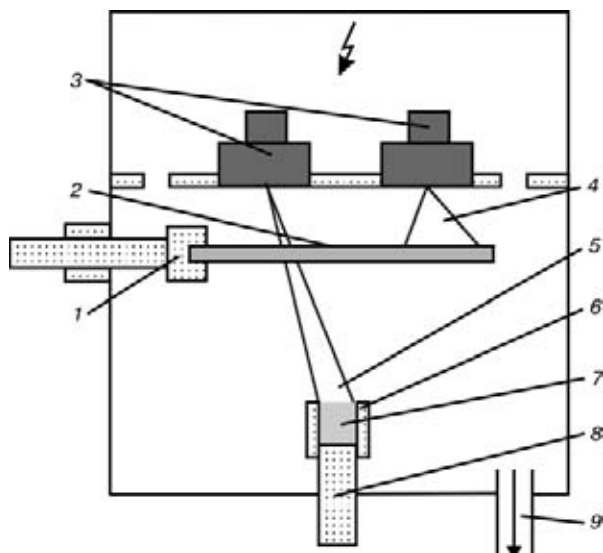
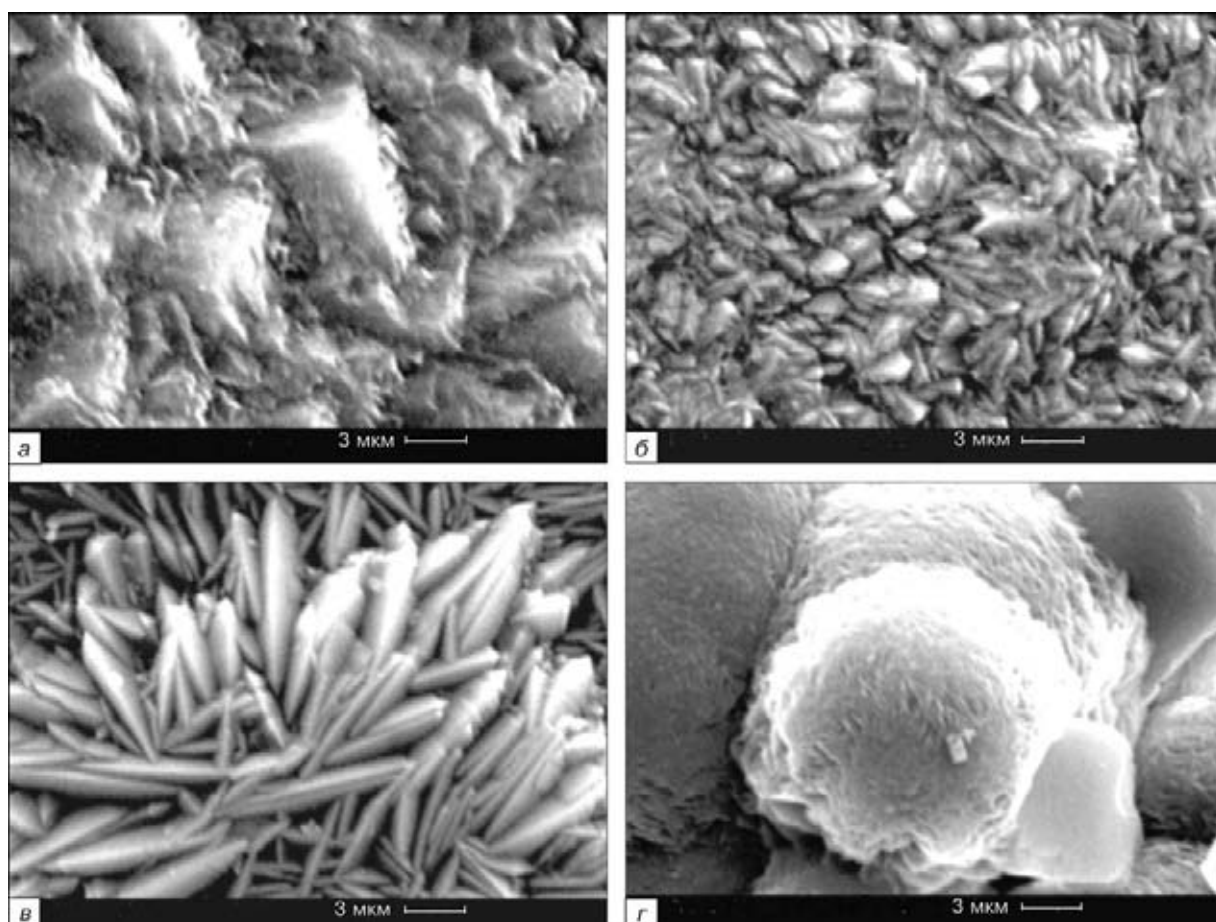


Рис. 2. Схема процесса осаждения MgO в вакуумной камере: 1 — водоохлаждаемый медный шток; 2 — подложка; 3 — электронно-лучевые пушки; 4, 5 — электронный луч соответственно для нагрева и испарения; 6 — тигель; 7 — таблетка MgO; 8 — шток подачи MgO; 9 — к вакуумному насосу

В качестве исходного материала использовали порошок оксида магния чистоты Ч (99,4 % чистого MgO), таблетки которого получали способом холодного прессования с последующим отжигом при температуре 1100 °С.

Осаждение конденсатов MgO осуществляли по схеме, приведенной на рис. 2. Подложку закрепляли в горизонтальном водоохлаждаемом штоке. Противоположный конец подложки нагревали электронным лучом, в результате устанавливался градиент температуры 300...1000 °С. В течение 30 мин очищали поверхность образца потоком ионов аргона. Затем при вакууме в рабочей камере $(2...3) \cdot 10^{-2}$ Па электронным лучом осуществляли испарение и осаждение парового потока на подложку. Скорость конденсации составляла 4...9 мкм/мин. Контролировали температуру при помощи пяти хромель-алюмелевых термопар, подключенных к компьютеру и позволяющих прецизионно (с точностью до 15 °С) измерять распределение температуры вдоль подложки.

Структуру и состав конденсатов анализировали с использованием сканирующего микроскопа Cam-Scan, оснащенного энергодисперсионной системой локального анализа Energy 200. Измерения микротвердости конденсатов проводили по методу Виккерса при нагрузке 0,098...0,50 Н с использованием оптического микроскопа Polyvar-Met. Вязкость раз-

Рис. 3. Микроструктура поверхности конденсата MgO при T_s , °С: а — 500; б — 600; в — 750; г — 950

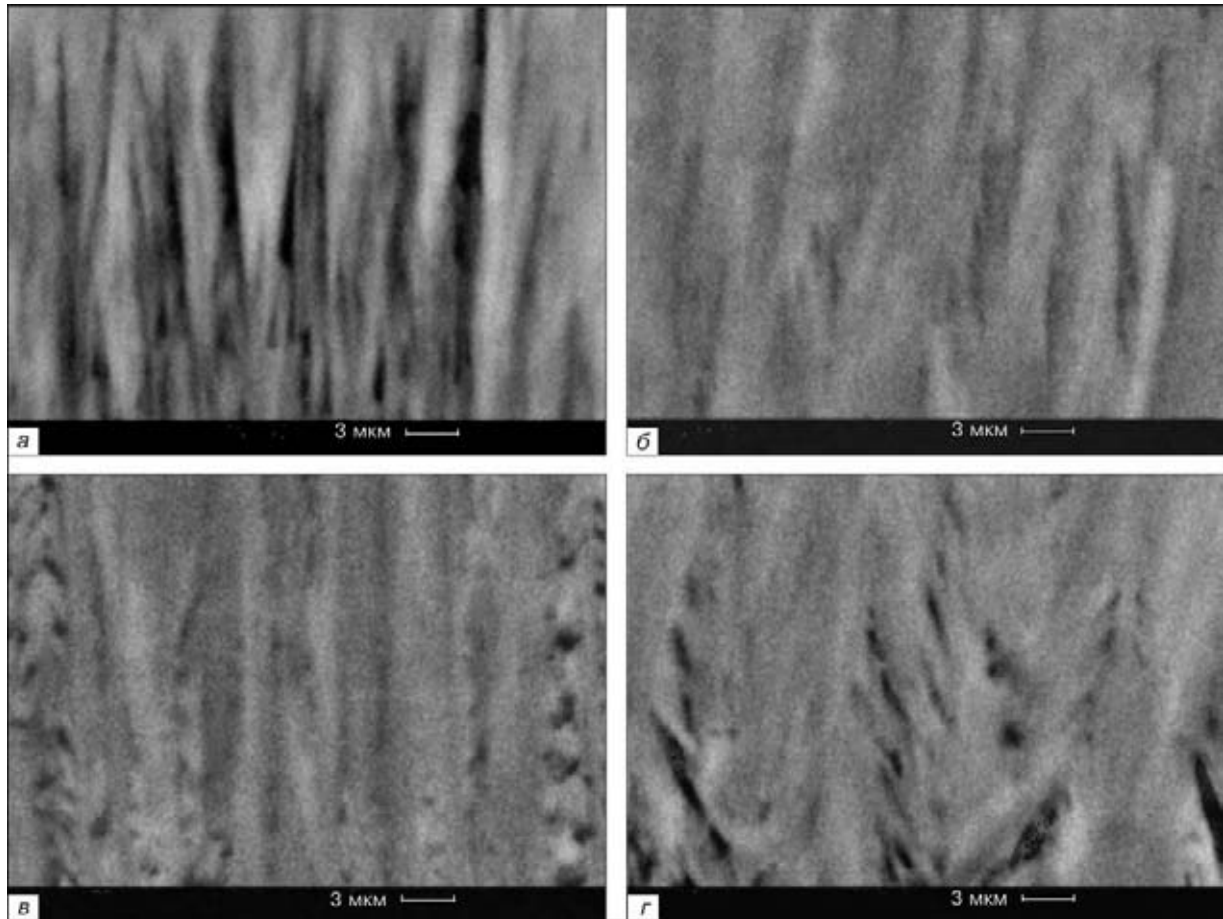


Рис. 4. Микроструктура конденсатов MgO при T_s , °C: а — 320; б — 500; в — 600; г — 750

рушения K_{1c} определяли путем индентирования конденсатов по методу Виккерса при нагрузке 1 Н. Рентгеноструктурный анализ конденсатов выполняли на установке «Дрон-4» в излучении $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 15,4178$ нм).

Микроструктура поверхности конденсатов представлена на рис. 3. Температура конденсации определяет характер формирования рельефа поверхности конденсатов MgO. Увеличение температуры подложки приводит к возрастанию шероховатости поверхности конденсатов. Микроструктура поперечных сечений конденсатов, полученных при различных температурах, представлена на рис. 4. Конденсаты имеют столбчатую структуру, размер кристаллитов которой зависит от температуры конденсации. С ее повышением происходит увеличение ширины столбчатых кристаллитов от 1 мкм при 320 °C до 18 мкм при 1100 °C (рис. 5).

Анализ микроструктуры конденсатов и температурной зависимости ширины столбчатых кристаллитов позволил определить критические значения температуры формирования структуры конденсата $T_1 = 0,24T_{\text{пл}}$ и $T_2 = 0,4T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления MgO, К) которые, согласно структурной модели, предложенной в работе [4], ограничивают температурную зону формирования столбчатой структуры.

В области температуры $T_1 < T < T_2$ доминирующее значение имеют процессы поверхностной диффузии, приводящей к формированию столбчатых кристаллитов, причем различие в поверхностной энергии отдельных граней кристаллитов обеспечивает развитие текстуры. Этот факт подтвержден результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым на дифрактограмме конденсата, полученного при температуре 500 °C, интенсивность пиков (111) и (222) MgO в несколько десятков раз больше, чем пиков (220) и (311) (рис. 6).

Анализ конденсатов с использованием просвечивающей электронной микроскопии показал, что отдельные кристаллиты состоят из микрокристаллов

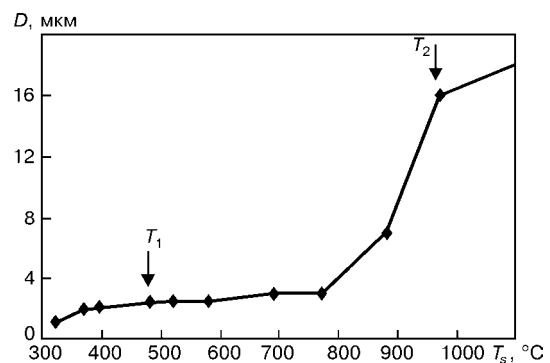


Рис. 5. Зависимость ширины D столбчатых кристаллитов MgO от температуры T_s подложки

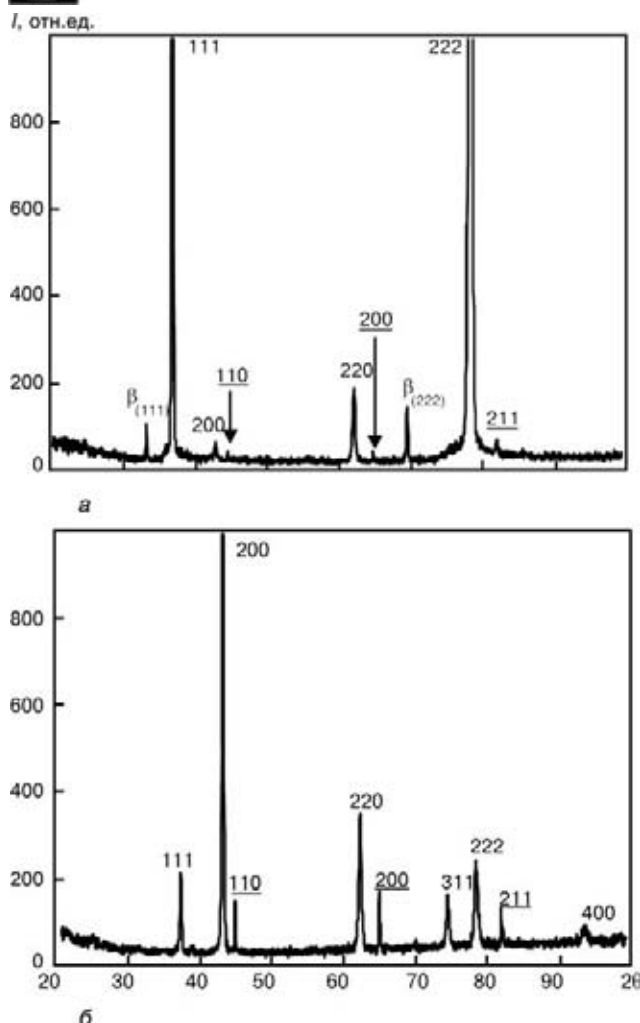


Рис. 6. Дифрактограммы образцов конденсатов MgO при T_s , °C: а — 500; б — 950; I — интенсивность излучений; (hkl) — MgO ($d = 4,212$); (hkl) — подложка

с преимущественной ориентацией (рис. 7), размер которых не превышает 0,1 мкм. При температуре конденсации $< T_1$ в условиях ограниченной поверхностной диффузии и влияния эффекта затенения в процессе конденсации происходит формирование конусообразных кристаллитов с высокой плотностью дефектов по границам (рис. 4, а). Повышение температуры конденсации выше T_2 сопровождается развитием объемной диффузии, что приводит к росту размеров кристаллитов и нарушению их ориентированного роста (рис. 4, в, рис. 6, б).

Следует отметить, что формирование конденсата MgO в области высоких температур имеет особенности. Характер формирования структуры конденсатов на основе оксидов определяется составом паровой фазы [5]. В процессе электронно-лучевого испарения MgO формируется паровая фаза, состоящая из паров MgO, магния, атомарного и молекулярного кислорода [6]. Повышение температуры подложки приводит к взаимодействию двух конкурирующих процессов — увеличения энергии адсорбатов магния и кислорода на поверхности подложки и уменьшения адсорбционной способности атомов магния при температуре подложки выше

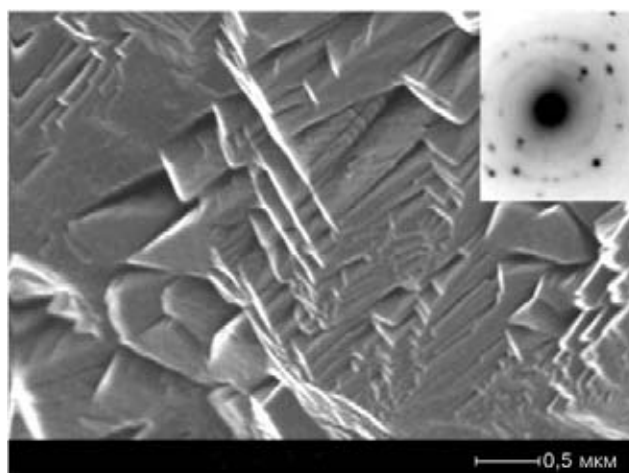


Рис. 7. Структура поверхности излома конденсата MgO, полученного при температуре подложки $T_s = 500$ °C

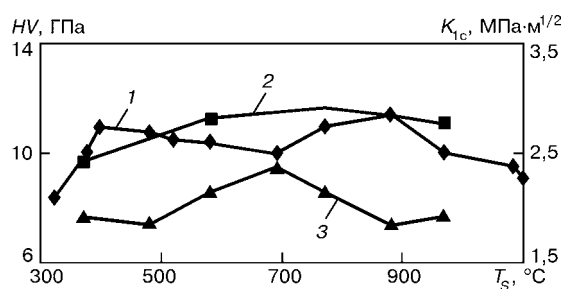


Рис. 8. Зависимость микротвердости и вязкости разрушения конденсатов MgO от температуры: 1 — исходный конденсат; 2 — после отжига при 1000 °C, 1 ч, $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па; 3 — K_{Ic}

температуры плавления магния, что способствует реиспарению магния в процессе конденсации.

О реиспарении магния свидетельствует снижение концентрационного соотношения Mg/O до 1,35 (для стехиометрического оксида магния Mg/O = 1,52). Повышение температуры подложки до 1000 °C усиливает действие указанных процессов, что приводит к формированию конденсата с крупными кристаллитами, высокой пористостью по границам кристаллитов и рыхлой поверхностью (рис. 3, з).

Температурная зависимость микротвердости конденсатов MgO показана на рис. 8. Как следует из представленной зависимости, температура конденсации не оказывает существенного влияния на микротвердость MgO. Незначительное ее снижение в области низких (< 400 °C) и высоких (> 900 °C) температур связано с повышенной пористостью по границам кристаллитов, обусловленной направленностью парового потока по отношению к подложке и эффектом затенения.

Образцы конденсата из разных температурных зон подвергали отжигу по следующему режиму: 1000 °C, 1 ч, $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Анализ отожженных конденсатов показал, что микротвердость MgO не меняется при высокотемпературном отжиге. Это служит дополнительным подтверждением термической стабильности конденсатов MgO. Данный факт отмечается и в работе [7], где показано, что ориентированный рост конденсата в большей степе-



ни определяется температурой осаждения, чем последующего отжига, причем формирование ориентации происходит на стадии зародышеобразования за счет поверхностной диффузии.

Для оценки трещиностойкости полученных конденсатов использовали в качестве критерия вязкость разрушения K_{1c} , определяемую по известному методу Эванса, усовершенствованному в работе [8]. Способ основан на определении длины трещины, возникающей в материале вокруг отпечатка при индентировании алмазной пирамиды по методу Виккерса при малой нагрузке. Вязкость разрушения K_{1c} вычисляли по формуле

$$K_{1c} = 1,018Ha^{1/2}(E/H)^{0,4}(c/a - 1)^{-1/2} [\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}], \quad (1)$$

где H — микротвердость, ГПа; E — модуль Юнга, равный 245 ГПа; a — половина диагонали отпечатка, м; c — длина трещины от центра отпечатка, м.

Результаты определения вязкости разрушения представлены на рис. 8. Температурная зависимость K_{1c} коррелирует с температурной зависимостью микротвердости с обратным знаком. Формирование текстуры в процессе конденсации может влиять на трещиностойкость конденсата. Так, в работе [9] отмечалось, что формирование трещин вокруг отпечатка при индентировании алмазной пирамиды в значительной степени зависит от ориентации монокристалла MgO.

Таким образом, электронно-лучевое испарение позволяет получать конденсаты MgO толщиной до 100 мкм, характеризующиеся довольно высокой

микротвердостью (до 14 ГПа) и удовлетворительной трещиностойкостью. Формирование структуры и рельефа поверхности конденсатов зависит от температуры конденсации.

1. Yoon Jong-Gul, Kim Kun. Growth of highly textured LiNbO₃ thin film on Si with MgO buffer layer through the sol-gel process // Applied physics letters. — 1996. — **68**, No. 18. — P. 2523–2525.
2. Fork D. K., Anderson G. B. Epitaxial MgO on GaAs(111) as a buffer layer for z-cut epitaxial lithium niobate // Ibid. — 1993. — **63**, No. 8. — P. 1029–1031.
3. Kim Soo Gil and Kim Hyeong. MgO thin films deposited by electrostatic spray pyrolysis for protecting layers in AC-plasma display panel // J. of the Korean physical society. — 1999. — **35**, No. 7. — P. 180–183.
4. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. — 1969. — **28**, No. 4. — С. 653–660.
5. Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth // J. Vac. sci. technol. A. — 2003. — **21**, No. 5. — P. S. 117–S. 128.
6. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 573 с.
7. Yoon Jong-Gul, Kyoo Oh Hun, Jong Lee Sung. Growth characteristics and surface roughening of vapor-deposited MgO thin films // Physical review B. — 1999. — **60**, No. 4. — P. 2839–2843.
8. Niihara K., Morena R. DPH. Hasselman. Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the Indentation method with low crack-to-indent ratio // J. materials science letters. — 1982. — **1**, No. 1. — P. 13–16.
9. Khan M. Y., Brown L. M., Chaudhri M. M. The effect of crystal orientation on the indentation cracking and hardness of MgO single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1992. — N 25. — P. A257–A265.

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

Поступила 25.04.2006

2–6 октября, 2006 г., Украина, г. Харьков

Харьковская нанотехнологическая ассамблея:

- ◆ **7-я международная конференция «Вакуумные технологии и оборудование» (ICVTE-7)**
- ◆ **международный научно-практический симпозиум «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности» (ISNFCI)**
- ◆ **18-й международный симпозиум «Тонкие пленки в оптике и нанoeлектронике» (ISTFONE-18)**
- ◆ **международный семинар «Вакуумно-дуговой разряд: физика, технологии и устройства» (ISVA)**
- ◆ **2-я школа молодых ученых и специалистов по нанотехнологиям, наноструктурным покрытиям и пленкам**

По интересующим вопросам обращаться в оргкомитет ассамблеи:

тел.: (057) 335-64-32; тел./факс: (057) 335-25-45

E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua

www.ottom.com.ua

Технический секретарь
Кириленко Анна Юрьевна



УДК 669.187.826

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОТА ЖИДКИМИ ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИ ДУГОВОМ И ПЛАЗМЕННОМ ПЛАВЛЕНИИ

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

Исследована кинетика поглощения азота жидкими ванадием, цирконием и ниобием способами дугового и плазменного плавления металла в интервале температур 2273... 2873 К и диапазоне парциальных давлений азота 0,09... 25,00 кПа. Разработана методика непосредственного измерения температуры металла во время плавления цветовыми пирометрами. Показано, что с ростом температуры скорость поглощения азота возрастает, а пороговая концентрация не изменяется, по сравнению с абсорбцией азота в обычном колебательном состоянии (левитационное плавление). Скорость поглощения азота при плазменном плавлении выше, чем при дуговом, что связано с большей энергетической активацией молекул азота в газовой фазе.

Kinetics of absorption of nitrogen by molten vanadium, zirconium and niobium has been investigated using methods of arc and plasma melting of metal within the 2273... 2873 K interval of temperatures and 0.09... 25.00 kPa range of partial pressures. Procedure of direct measurement of metal temperature during melting using color pyrometers has been developed. It is shown that with growth of temperature the rate of nitrogen absorption is increased, and the threshold concentration is not changed as compared with nitrogen absorption in conventional oscillating state (levitation melting). The rate of nitrogen absorption in plasma melting is higher than that in arc melting that is associated with a high-energy activation of nitrogen molecules in a gas phase.

Ключевые слова: азот; кинетика; константа скорости реакции

Проведены исследования термодинамических и кинетических параметров процесса абсорбции азота в обычном колебательном состоянии (способом левитационного плавления) высокореакционными металлами [1, 2]. Представляет интерес изучение абсорбции азота этими металлами при дуговом и плазменном нагреве, поскольку молекулы газа, получая дополнительную энергию от концентрированного источника нагрева, будут находиться в возбужденном состоянии, и характер их взаимодействия может измениться.

Исследования проводили на лабораторной установке, созданной в Институте электросварки им. Е. О. Патона, позволяющей контролировать, кроме параметров процесса плавки при дуговом и плазменном способах, температуру жидкого металла цветовыми пирометрами (рис. 1).

Температуру измеряли через отверстие в донной части кристаллизатора и смотрового окна в днище водоохлаждаемой камеры. Таким образом, путем

экранирования дуги кристаллизатором исключали влияние излучения факела на показания пирометра.

Предварительно исследовано влияние тока дуги на изменение температуры расплава (рис. 2).

Результаты экспериментов свидетельствуют о возможности достаточно плавно регулировать температуру металла в ходе плавления для сопоставления данных при абсорбции возбужденного и невозбужденного газа с жидким металлом.

Исследовали абсорбцию азота высокореакционными металлами (ниобием, ванадием, цирконием) в ходе дугового и плазменного плавления при значениях температуры и парциального давления азота, используемых в случае левитационного плавления [1] для возможности сравнения результатов.

Кинетику поглощения азота жидким ниобием изучали при дуговом и плазменном плавлении в условиях температуры 2923 К и парциального давления азота 0,25... 25 кПа.

Как при дуговом, так и при плазменном плавлении (рис. 3) с возрастанием парциального давления азота в газовой фазе увеличивается его равно-

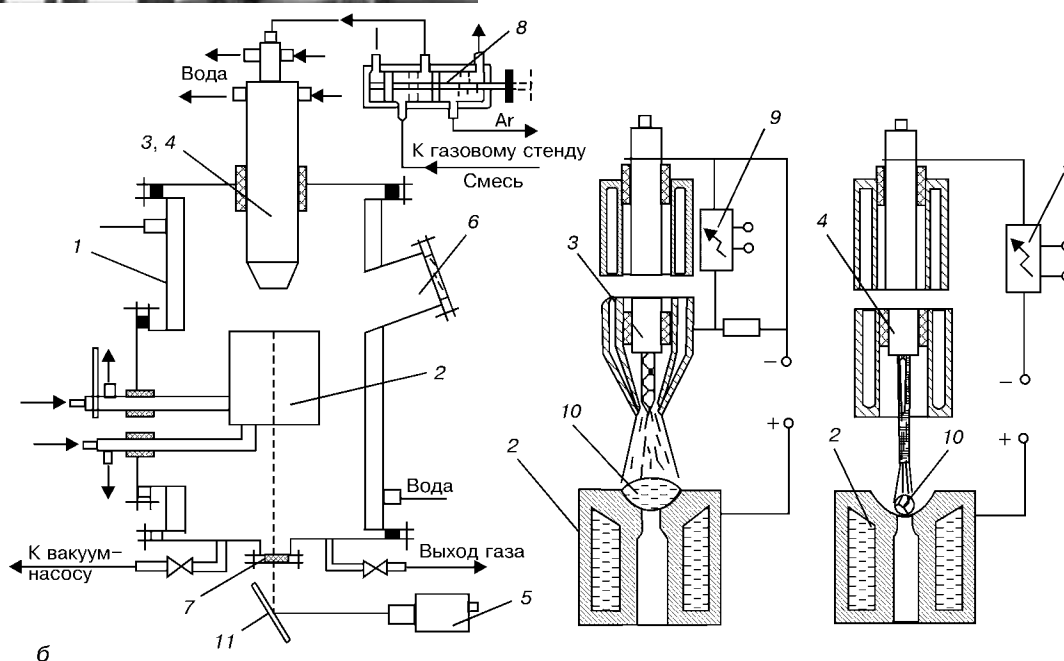
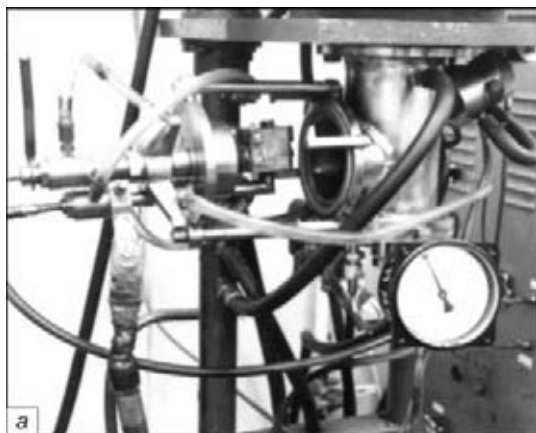


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) установки для исследования поглощения азота при плазменном (а) и дуговом (б) плавлении металлов с непосредственным замером температуры: 1, 2 — водоохлаждаемые соответственно камера и кристаллизатор; 3, 4 — соответственно плазменная и дуговая горелки; 5 — цветовой пирометр; 6, 7 — окна соответственно смотровое и для замера температуры; 8 — переключатель газов; 9 — осциллятор; 10 — расплавленный металл; 11 — зеркало

весная (пороговая) концентрация в металле, а также скорость поглощения азота жидким ниобием. Следует обратить внимание на то, что скорость процесса поглощения азота при дуговом плавлении выше, чем при левитационном, но ниже, чем при плазменном нагреве (рис. 3). Это объясняется энергетическим состоянием молекул азота, отличающихся определенным запасом нерелаксированной колебательной энергии. Непосредственный контакт их с расплавом приводит к увеличению скорости реакции поглощения азота.

Кинетику абсорбции азота жидким ванадием изучали при значениях температуры 2273 и 2473 К и различных уровнях парциального давления азота в газовой фазе. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при дуговом и плазменном плавлении рост парциального давления азота в газовой фазе приводит к повышению скорости поглощения его жидким ванадием, а также к увеличению пороговой концентрации азота. Повышение температуры расплава при постоянном парциальном давлении

азота, с одной стороны, увеличивает скорость насыщения жидкого металла азотом, а с другой, — уменьшает его предельное содержание в металле (рис. 4). Это не противоречит общим законам термодинамики, поскольку при увеличении температуры растворимость азота в жидких высокореактивных металлах уменьшается.

Изучена также кинетика поглощения азота чистым цирконием. С учетом проведенных аналогичных исследований с использованием плавки во взвешенном состоянии, показавших невозможность достижения равновесия в системе Zr-N, выбраны температура, парциальное давление азота и длитель-

ность выдержки жидкого циркония в азоте такими, чтобы исключить образование нитридов на поверхности металла. В связи с этим эксперименты проводили при значениях температуры 2273 и 2573 К и уровнях парциального давления азота 0,09 и 0,56 кПа. Скорость поглощения азота цирконием возрастала с увеличением температуры и парциального давления азота и была значительно выше, чем при плавлении циркония в обычном колебательном состоянии (рис. 5) [2].

Для сравнения скоростей абсорбции азота различными металлами при всевозможных видах плавления рассчитаны коэффициенты массопередачи в соответствии с уравнениями первого β и второго $K\beta$ порядка по методике, опубликованной в работах [1, 2] (таблица).

Как видно из таблицы, наибольшая скорость поглощения азота зафиксирована у ниобия. При левитационном плавлении скорость абсорбции азота ниобием описывается уравнением второго порядка, а при дуговом и плазменном — уравнением первого

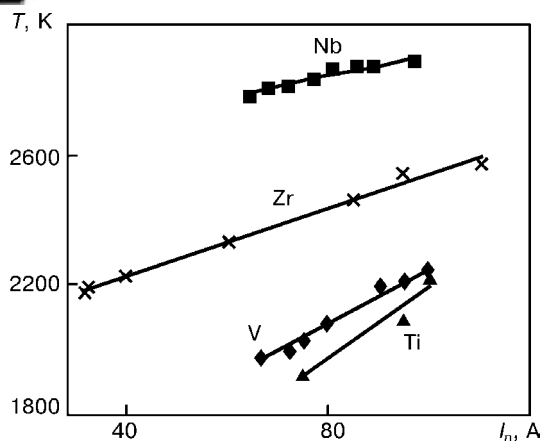


Рис. 2. Зависимость температуры металла от тока дуги при дуговом плавлении

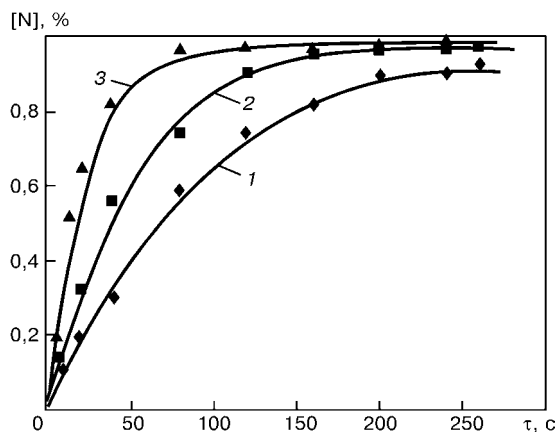


Рис. 3. Кинетика поглощения азота жидким ниобием при различных способах плавления ($T = 2923$ К, $P_{N_2} = 1$ кПа): 1 — левитационный; 2 — дуговой; 3 — плазменный

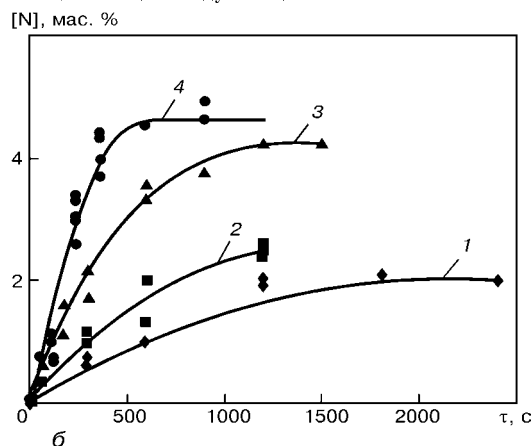
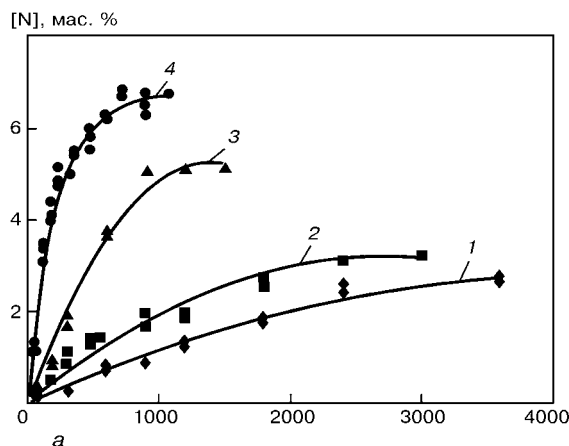


Рис. 4. Кинетика поглощения азота жидким ванадием при дуговом плавлении в условиях температуры T , К, при P_{N_2} : а — 2273; б — 2473; 1 — 0,09; 2 — 0,25; 3 — 0,56; 4 — 1,0 кПа

порядка. Это, по-видимому, связано с тем, что при плавлении ниобия дугой или плазмой изменяется энергетическое состояние атомов металла, находящихся в адсорбционном слое. Таким образом, лимитирующим звеном реакции поглощения азота становится его диффузия в металле (в диффузионном слое), а не химико-адсорбционное звено, как при левитационном плавлении.

Сравнение значений коэффициентов массопередачи, описывающих скорость абсорбции азота высокорекреационными металлами при левитационном, дуговом и плазменном способах, показывает, что использование концентрированных источников плавления способствует увеличению скорости поглощения азота этими металлами.

Кроме того, в результате проведенных исследований впервые обнаружено, что значения равновесных концентраций азота в исследованном диапазоне его парциальных давлений при различных способах плавления близки. В случае ниобия (рис. 3) при левитационном, дуговом и плазменном способах они различаются не более, чем на 10 %. Значения равновесных концентраций азота в ванадии, достигаемых при дуговом плавлении (рис. 4), например при температуре 2473 К и парциальном давлении азота 1,0 кПа, составляют 4,77 %, а при 2273 К и 0,56 кПа — 5,13 %. При левитационном плавлении равновесные концентрации азота при тех же условиях равняются соответственно 5,0 и 5,6 % [2]. Различие между ними не превышает 7 %.

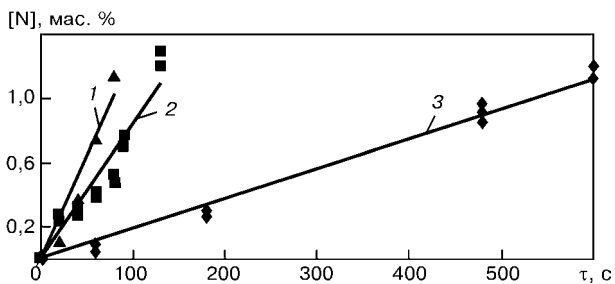


Рис. 5. Кинетика абсорбции азота цирконием при дуговом плавлении: 1 — $T = 2573$ К; $P_{N_2} = 0,56$ кПа; 2 — 2273 К; $P_{N_2} = 0,56$ кПа; 3 — 2273 К; $P_{N_2} = 0,09$ кПа

Металл	Способ плавления	P_{N_2} , кПа	T , К	β , см/с	K_{β} , см/с
Nb	Левитационный	1,0	2923	—	$1,48 \cdot 10^{-3}$
	Дуговой	—	—	$1,88 \cdot 10^{-3}$	—
	Плазменный	—	—	$0,421 \cdot 10^{-2}$	—
V	Левитационный	1,0	2273	—	$6,05 \cdot 10^{-5}$
	Дуговой	—	—	—	$1,68 \cdot 10^{-4}$
Zr	Левитационный	0,09	2273	—	$2,78 \cdot 10^{-5}$
	Дуговой	—	—	—	$1,65 \cdot 10^{-4}$



В случае поглощения азота такими металлами, как железо, никель и медь, энергия возбужденных молекул азота имеет существенное значение, что позволяет при плазменном плавнении в десятки (железо) и даже сотни (медь, никель) раз повысить содержание азота, по сравнению со стандартной растворимостью [3, 4].

Для высокорекреационных металлов энергия возбужденных молекул азота практически не оказывает существенного влияния на равновесное содержание его в металле, а лишь способствует увеличению скорости поглощения. Одним из объяснений отмеченных особенностей может служить сравнение значений энергии Гиббса, рассчитанных в работе [5] для реакции абсорбции азота различными жидкими металлами при дуговом и плазменном плавнении. Для высокорекреационных металлов его значение намного ниже (ванадий — 2,67; ниобий — 8,9 кДж), чем для металлов с низким сродством к азоту (железо — 149,38; никель — 147,08 кДж) [5].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в металлах с высокой (ванадий, ниобий и др.), в отличие от металлов с низкой, абсорбционной спо-

собностью (железо, никель и др.), не происходит значительного увеличения содержания азота за счет дополнительной энергии возбужденных дугой молекул газа, поскольку процесс поглощения азота высокорекреационными металлами сопровождается выделением, а не поглощением тепла.

1. *Investigation of kinetics of absorption of nitrogen by highly reactive liquid metals* / G. M. Grigorenko, Yu. M. Pomarin, V. Yu. Orlovsky, V. V. Lakomsky // LMPC 2003. — Nancy, 2003. — P. 367–374
2. *Азот в жидких высокорекреационных металлах и сплавах* / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, В. В. Лакомский. — Киев: Сталь, 2003. — 154 с.
3. *Лакомский В. И.* Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
4. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 189 с.
5. *Лакомский В. И., Помарин Ю. М., Григоренко Г. М.* Термодинамика реакций взаимодействия азота из атмосферы электрической дуги с жидкими металлами // Пробл. спец. электротехнологии. — 1993. — № 2. — С. 72–77.

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

Поступила 31.03.2006

УДК: 669.046:66.046.5:546.18

ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

**В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко,
С. Н. Медведь, Е. А. Шевчук**

Изучено поведение фосфора при жидкофазной плавке отвального электросталеплавильного шлака. Показано, что совмещение окислительного и восстановительного периодов при жидкофазной плавке не позволяет осуществить дефосфорацию металла.

Behavior of phosphorus in liquid-phase melting of non-utilizable electric steel melting slag was studied. It is shown that combination of oxidizing and reduction periods in liquid-phase melting does not make it possible to realize the metal dephosphorization.

Ключевые слова: жидкофазная плавка; теплообмен; отвальный электросталеплавильный шлак; металл; фосфор

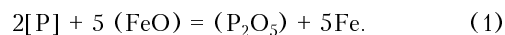
Поведение фаз при жидкофазной плавке оксидсодержащих материалов имеет свои особенности, поскольку протекание физико-химических процессов в плавильной ванне происходит в пенящемся шлаке. Интенсификации процессов тепло- и массопереноса в ванне способствуют перемешивание и высокие температуры в зоне интенсивного теплообмена при плавке в дуговой печи.

Одной из вредных примесей в стали является фосфор. Хрупкие прослойки, обогащенные фосфо-

ром, располагаются в межзеренном пространстве и снижают пластические свойства металла. Особенно заметно это проявляется при низких температурах.

Для окисления фосфора необходимо ведение плавки в сильноокислительных условиях на высокоосновных шлаках [1].

Фосфор окисляется в фосфорный ангидрид P_2O_5 по реакции



При высокой температуре P_2O_5 легко восстанавливается углеродом и железом до элементарного фосфора, который немедленно растворяется в металле.



Таблица 1. Химический состав шлаков окислительного периода плавки различных сталей

Марка стали	Массовая доля компонентов шлака, %								
	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	$\frac{CaO}{SiO_2}$	P
Высокоуглеродистая	44,2	18,28	6,38	4,80	15,48	6,52	2,57	2,40	0,27
Среднеуглеродистая	42,4	20,82	7,16	3,65	9,48	12,28	3,90	2,00	0,11
Низкоуглеродистая	37,2	16,50	6,71	4,01	10,12	20,30	4,80	2,30	0,14

Фосфорный ангидрид, характеризуясь довольно сильными кислотными свойствами при температуре 1600 °С, легко соединяется с оксидом железа FeO с образованием фосфата $3FeO \cdot P_2O_5$. При достаточной концентрации CaO в шлаке фосфорный ангидрид связывается в прочное соединение $4CaO \cdot P_2O_5$. В результате в шлаке получается смесь железистого и кальциевого фосфатов. Таким образом, фосфорный ангидрид распределяется между свободными основаниями шлака с преобладанием в нем фосфатов железа и кальция.

Наличие в шлаках свободного кремнезема разрушает тетракальциевый фосфат $4CaO \cdot P_2O_5$, а углерод и марганец, присутствующие в расплаве, восстанавливают фосфорный ангидрид. Поэтому изменение основности шлака в сторону повышения в нем содержания SiO₂ вызывает переход фосфора из шлака в металл, поскольку при высокой температуре SiO₂ вытесняет из $4CaO \cdot P_2O_5$ пятиокись фосфора с образованием силиката ($4CaO \cdot P_2O_5 + SiO_2 \rightarrow P_2O_5 + 4CaO \cdot SiO_2$), а фосфор ангидрида восстанавливается углеродом или железом на границе раздела шлак–металл, в результате чего переходит в металл. Поэтому в печи с кислой футеровкой осуществить дефосфорацию металла практически невозможно.

Возрастание температуры способствует повышению интенсивности взаимодействия между углеродом металла и оксидом железа FeO шлака. Поэтому увеличение температуры сопровождается существенным понижением содержания оксида железа в шлаке, особенно в слое, непосредственно примыкающем к металлу. При достаточно высокой температуре дефосфорация металла происходит медленно или совсем не происходит. При низком содержании

углерода в металле (<0,2 %) температура оказывает лишь небольшое влияние на окисление фосфора [2].

При плавке металла в печах с основной футеровкой условия дефосфорации наиболее благоприятны в период расплавления шихты, характеризующийся низкой температурой металла и его высокой окисленностью. На характер протекания дефосфорации существенное влияние оказывают примеси, содержащиеся в металле. Так, марганец, кремний, хром и другие элементы, отличаясь большим сродством к кислороду, заметно замедляют скорость дефосфорации металла.

Дефосфорация металла в процессе плавки более эффективна при обеспечении окислительной среды, высокой активности оксидов железа в шлаке, достаточно высокой основности шлака, наличии шлаков с незначительным содержанием фосфора, замене шлака, низкой температуре металла.

В работе [3] приведены результаты исследования скорости окисления фосфора в зависимости от его количества в металле, парциального давления кислорода и температуры. Установлено, что кинетика дефосфорации определяется количеством кислорода в граничных поверхностях металла, степенью перехода кислорода к контактной поверхности, на которой осуществляется реакция окисления фосфора, степенью перехода фосфора к той же поверхности, собственно реакцией окисления фосфора с образованием фосфорного ангидрида.

Скорость дефосфорации выражается следующей формулой:

$$-\frac{dP}{d\tau} = ([O]_{\text{н}} - [O]_{\text{ж}}) D / \frac{A}{\delta} V.$$

где $dP/d\tau$ — скорость дефосфорации, %/с; $[O]_{\text{н}}$ — количество кислорода на контактной поверхности металл–шлак, %; $[O]_{\text{ж}}$ — содержание кислорода в момент τ в металле, %; D — коэффициент диффузии кислорода к контактной поверхности, см²/с; V — общий объем жидкого металла, см³; A — площадь контактной поверхности, на которой происходит реакция, см²; δ — толщина диффузионного слоя металла, равная 0,004 см.

В приведенной выше формуле $A/\delta = 1,91 \cdot 10^2 = \text{const}$.

Выполненные авторами расчеты позволили сделать вывод, что лимитирующей стадией дефосфорации металла является диффузионное поступле-

Таблица 2. Зависимость количества фосфора в сплаве от содержания углерода

Массовая доля элементов, %				
C	Si	Mn	Fe	P
6,52	13,23	75,80	4,22	0,130
6,39	12,56	77,45	3,48	0,120
1,90	18,00	80,00	3,53	0,069
1,89	17,00	70,64	10,40	0,062
1,80	13,24	77,70	7,19	0,072
1,68	14,10	75,66	8,50	0,058



Таблица 3. Химический состав выплавленного сплава

Номер плавки	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
4.11	7,61	0,60	1,92	35,40	1,28	0,065	0,018	50,5
4.12	6,70	0,093	1,48	29,20	2,15	0,068	0,020	59,4
4.13	5,74	0,20	1,78	34,47	2,45	0,057	0,020	55,28
4.14	6,96	0,10	2,08	35,00	2,05	0,054	0,019	53,74
4.15	6,07	0,20	1,77	34,40	1,98	0,043	0,019	54,10
4.17	7,16	0,30	1,85	36,70	1,30	0,036	0,029	52,60

ние кислорода к поверхности, где происходит реакция. Следовательно, дефосфорация протекает на возникающей в объеме металла контактной поверхности металл–шлак или на введенной в металл частице шлакообразующего материала. Например, при введении в металл частиц материала газом-носителем дефосфорация должна осуществляться с большой скоростью, поскольку металл энергично перемешивается, и контактные слои шлака и металла интенсивно обновляются, в результате чего продукты реакции быстро удаляются из зоны реакции в шлак, растворяясь в нем.

В работах [4, 5] установлено, что при жидкофазной плавке процессы восстановления и расплавления окатышей протекают в твердожидкой фазе пенящегося шлака. Интенсивное перемешивание твердожидкой фазы в ходе плавки обуславливает значительное увеличение скорости протекания тепло- и массообменных процессов. Поэтому между продувкой жидкой ванны газореагентными средами и жидкофазной плавкой существует определенная аналогия. Следовательно, некоторые закономерности дефосфорации металла при продувке жидкой ванны газореагентными смесями могут быть распространены на процесс жидкофазной плавки.

В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины изучено поведение фос-

фора в ходе переплава отходов ферросиликомарганца и отвальных электросталеплавильных шлаков в дуговой печи постоянного тока.

Химический состав отвальных шлаков следующий, %: 7,16 FeO; 22,55 Cr₂O₃; 17,37 SiO₂; 15,21 MgO; 7,58 CaO; 2,31 CaF₂; 7,40 MnO; 7,80 Al₂O₃; 0,048 S; 0,0706 P.

В качестве восстановителя и флюсообразующих добавок использовали коксовый орех, известняк и плавиковый шпат. Предварительно проанализировали химический состав шлаков окислительного периода плавки различных сталей (табл. 1) [6].

Из приведенных данных следует, что наиболее высокое содержание фосфора в шлаке обнаружено при выплавке высокоуглеродистой стали. Для средне- и низкоуглеродистой сталей концентрация фосфора в шлаке примерно одинакова и практически в два раза ниже, по сравнению с высокоуглеродистой.

В табл. 2 представлены данные о влиянии углерода на содержание фосфора в сплаве при переплаве отходов ферросиликомарганца.

Анализ табл. 2 показывает, что с увеличением количества углерода в сплаве происходит интенсивное восстановление углеродом железа из оксида, что замедляет процесс дефосфорации сплава.

Большой интерес представляют данные о поведении фосфора при переплаве отвального шлака, содержащего оксиды металлов. В этом случае окислительно-восстановительные процессы совмещены и протекают в твердожидкой фазе пенящегося шлака, что существенно влияет на поведение фаз, в частности фосфора.

Как следует из анализа данных табл. 3, выплавленный сплав из отвального электростале-

Таблица 4. Влияние основности шлака на степень усвоения металлом фосфора и серы из шихтовых материалов

Номер плавки	Основность шлака, $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{G_{\text{м}}P_{\text{м}}}{G_{\text{ш}}P_{\text{ш}}} 100, \%$	
		$\frac{G_{\text{м}}S_{\text{м}}}{G_{\text{ш}}S_{\text{ш}}G_{\text{к}}S_{\text{к}}} 100, \%$	
4.11	0,9	15,3	24,2
4.12	1,3	7,9	1,35
4.13	1,55	5,5	1,11
4.14	1,4	8,44	2,09
4.15	1,4	8,7	2,12
4.17	1,2	8,7	3,97

Примечание. Здесь $G_{\text{м}}$ — количество выплавленного сплава, кг; $G_{\text{ш}}$, $G_{\text{к}}$ — расход соответственно отвального шлака и коксового ореха на плавку, кг; $P_{\text{м}}$, $P_{\text{ш}}$ — содержание фосфора соответственно в выплавленном металле и отвальном шлаке, %; $S_{\text{м}}$, $S_{\text{ш}}$, $S_{\text{к}}$ — содержание серы соответственно в выплавленном металле, отвальном шлаке и коксовом орехе, %.

Таблица 5. Изменение химического состава металла до и после обработки его рафинирующим шлаком

Исследуемый металл	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	
Исходный	6,76	0,27	1,84	34,1	1,98	0,057	0,065	
После расплавления и обработки шлаком	5,32	0,056	0,823	35,94	—	0,068	0,016	

Примечание. Остальное железо.



плавильного шлака представляет собой высокоуглеродистый феррохром с пониженным содержанием хрома. Количество фосфора в феррохроме составляет 0,036... 0,068 %.

Установлено, что основность шлака оказывает влияние на степень усвоения металлом фосфора и серы из шихтовых материалов в процессе восстановительной плавки (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что проведение восстановительного процесса под кислым шлаком характеризуется высокой степенью перехода фосфора и серы в металл. С увеличением основности шлака степень усвоения металлом фосфора и серы из отвального шлака и кокса резко уменьшается. Так, при основности шлака 1,2 (плавка № 4.17) степень усвоения металлом фосфора из шихтовых материалов снижается почти в 1,75, по сравнению с аналогичным показателем плавки № 4.11, а серы — в 6,0 раз. Повышение основности шлака от 1,2 до 1,55 не оказывает заметного влияния на коэффициент распределения фосфора и серы между металлом и шлаком.

С целью изучения эффективности дефосфорации и десульфурации высокоуглеродистого расплава рафинирующим шлаком проведена плавка с использованием металла плавов 4.11... 4.15 и рафинирующего шлака, содержащего 56 % CaO, 27 % FeO и 17 % CaF₂. Последний составляли из известняка (56 % CaO), железорудных окатышей Комсомольского ГОКа (2 % FeO; 87,3 % Fe₂O₃; 8,5 % SiO₂) и плавикового шпата. Расход шлака — 6 % массы обрабатываемого металла.

Металл обрабатывали двумя порциями шлака, каждая из которых содержала 66,4 % известняка, 24,4 % окатышей и 11,2 % плавикового шпата. Продолжительность обработки металла жидким шлаком в обоих случаях составляла 10 мин.

В табл. 5 показано изменение химического состава металла до и после его обработки рафинирующим шлаком.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что после обработки расплавленного металла рафинирующим шлаком снижается содержание углерода в 1,27, кремния в 4,82, марганца в 2,23 и серы в 3,98 раза. Содержание фосфора в выплавленном металле практически не изменяется, а незначительное увеличение его массовой доли в металле обусловлено угаром углерода, кремния и марганца.

Таким образом, выполненные исследования позволили обнаружить некоторые особенности поведения фосфора при жидкофазной плавке отвальных электросталеплавильных шлаков. Установлено, что повышенное содержание углерода в шихте, а также совмещение окислительного и восстановительного периодов при жидкофазной плавке не позволяют осуществить дефосфорацию металла. Количество фосфора в металле зависит преимущественно от содержания P₂O₅ в исходной шихте.

1. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Металлургия стали. — М.: Металлургия, 1970. — 621 с.
2. Крамаров А. Д. Производство стали в электропечах. — М.: Металлургия, 1969. — 348 с.
3. Ладыжанский Б. Н. Применение порошкообразных материалов в сталеплавильном производстве. — М.: Металлургия, 1973. — 306 с.
4. Механизм восстановительной плавки / В. Н. Костяков, В. Л. Найдик, Н. И. Тарасевич и др. // Процессы литья. — 2005. — № 2. — С. 3–10.
5. Роменец В. А., Вечман Е. Р., Соскир Н. Ф. Процесс жидкофазного восстановления // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1993. — № 7. — С. 9–19.
6. Строганов А. И., Рыс М. А. Производство стали и ферросплавов. — М.: Металлургия, 1979. — 503 с.

Физико-технолог. ин-т металлов и сплавов

НАН Украины, Киев

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

Поступила 10.02.2006

СВАРКА И РЕМОНТ МЕДНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработаны высокоэффективные технологические процессы автоматизированной, механизированной и ручной сварки меди больших (свыше 25 мм) и средних (10...25 мм) толщин для изготовления и ремонта кристаллизаторов печей электрошлакового и вакуумно-дугового переплавов.

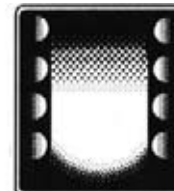
В зависимости от свариваемой толщины металла и конструктивных особенностей кристаллизаторов применяются следующие способы сварки:

- ⇒ автоматизированная: под слоем флюса, плазменно-дуговая, плавящимся электродом в среде защитных газов;
- ⇒ механизированная: плавящимся электродом в среде защитных газов;
- ⇒ ручная: неплавящимся электродом в среде защитных газов, покрытыми электродами.

Для обеспечения требуемого качества швов, вакуумной плотности, высоких тепло- и электропроводности созданы специальные сварочные материалы (флюсы, электродные и присадочные проволоки, покрытые электроды и др.). Применение оптимальных режимов и специальных методов выполнения процессов обеспечивает однопроходную сварку меди указанных толщин без предварительного и сопутствующего подогревов (плазменно-дуговая сварка и сварка под флюсом) или с невысоким подогревом (многопроходная сварка в среде защитных газов и сварка покрытыми электродами).

Предлагаемые технологии успешно применяются как при серийном производстве сварных медных кристаллизаторов, так и в случае единичного изготовления и ремонта.

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ,
Украина, 03680, г. Киев, ул. Боженко, 11
Тел.: (044) 287 24 66



УДК 669.187.58

ПЛАВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ

И. Ф. Червоный, Е. Я. Шве́ц, С. Г. Егоров

Рассмотрены условия плавления исходного кристалла кремния при вертикальной индукционной бестигельной зонной плавке. Установлено, что для обеспечения стекания расплава необходимо значительно увеличить радиус площади контакта капли при минимальной толщине слоя расплава на поверхности плавления. Определены оптимальные режимы плавления для эффективного стекания расплава, образовавшегося на части поверхности исходного кристалла, в общую зону.

Conditions of melting initial crystal of silicon in vertical induction crucible-free zonal melting are considered. It was established that to provide the molten metal flowing out, it is necessary to increase significantly the radius of drop contact area at minimum thickness of melt layer at the surface of melting. Optimum conditions of melting are defined for effective flowing out of molten metal, formed at the part of surface of initial crystal, into the common zone.

Ключевые слова: бестигельная зонная плавка; капля; расплав; поверхность плавления; ячейка расплава; центробежная сила; угол наклона поверхности плавления

При выращивании монокристаллов кремния способом вертикальной бестигельной зонной плавки (БЗП) зафиксировано различное поведение расплава на участках плавления исходного поликристаллического стержня и кристаллизации. В работах [1, 2] изучено влияние состояния и поведения расплава на условия кристаллизации, а также распределение примеси. Поведение расплава на участке плавления требует более детального исследования. Это объясняется необходимостью обеспечения расплавления высокочастотным током плавильного индуктора части поверхности исходного поликристалла и равномерного, своевременного стекания образующихся капель в общую зону расплава. Кроме того, следует учитывать влияние центробежной силы на стекание капель расплава, поскольку при выращивании монокристаллов кремния способом БЗП происходит вращение исходного поликристаллического стержня и/или монокристалла.

Цель настоящей работы заключалась в изучении и создании оптимальных условий плавления исходного поликристалла кремния для обеспечения эффективного стекания капель в общую зону расплава.

При вертикальной БЗП в камере плавления на верхнем штоке вертикально закрепляют исходный

поликристаллический кремниевый стержень. На нижнем торце при помощи индукционного нагревателя создают каплю расплава, в которую вводят затравочный монокристалл, крепящийся на нижнем штоке, после чего создают зону расплава. Последняя перемещается вдоль исходного стержня кремния. Со стороны затравочного кристалла происходит рост монокристалла кремния с заданной структурой, а со стороны исходного кристалла — плавление кремния (рис. 1). При этом может вращаться как исходный стержень кремния, так и монокристалл. Основным требованием при плавлении

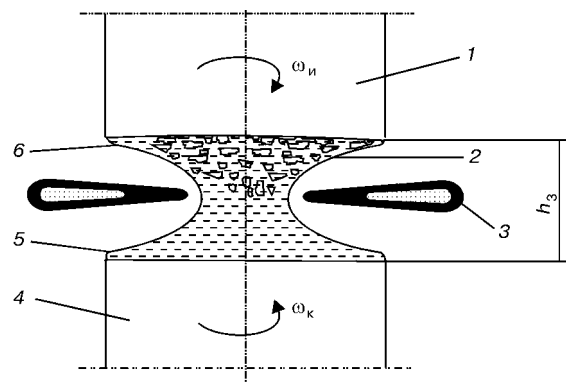


Рис. 1. Схема процесса БЗП: 1 — исходный кристалл; 2 — плавление; 3 — индуктор; 4 — выращиваемый кристалл; 5 — расплав; 6 — нерасплавившаяся часть; h_3 — общая высота зоны расплава; $\omega_{и}$, $\omega_{к}$ — частота вращения соответственно исходного поликристаллического стержня и кристалла

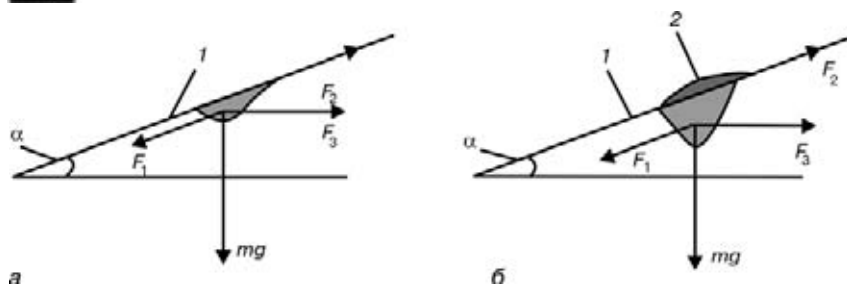


Рис. 2. Схема капли расплава по поверхности плавления: а — стекание капли; б — стекание капли затруднено; 1 — поверхность плавления; 2 — ячейка расплава; α — угол наклона поверхности плавления к горизонтали; F_1 — сила, обеспечивающая скатывание капли; F_2 — сила, удерживающая каплю на поверхности плавления; F_3 — центробежная сила

является устойчивость зоны расплава, обеспечиваемая непрерывным и равномерным стеканием капель в общую зону расплава.

Основным элементом индукционной установки является индуктор, при помощи которого передается энергия в стержень и происходит его плавление. Электромагнитное поле, создаваемое индуктором, должно обеспечивать нагрев и плавление исходного стержня, поддерживать оптимальные тепловые условия в зоне расплава и заданное охлаждение монокристалла, выращиваемого из расплавленной зоны.

Определяющими факторами при разработке индукционных систем для плавления кристаллов кремния различных диаметров являются максимально допустимая высота зоны расплава и тепловые условия, обеспечивающие воспроизводимость процесса выращивания бездислокационных монокристаллов. Теоретически максимальная высота зоны расплава цилиндрической формы составляет 1,5 см [3]. Поэтому высота индуктора не может превышать указанную.

В связи с необходимостью увеличения диаметра выращиваемых монокристаллов разработаны технологические приемы с применением индуктора, внутренний диаметр которого меньше, чем у монокристалла (рис. 1).

Это позволило вместо цилиндрической использовать форму зоны расплава типа «игольчатое ушко» [4], при которой расплав находится на торце кристаллизующейся части кристалла и соединяется с исходным стержнем переходным участком диаметром 10...15 мм. На исходном стержне образуется небольшое количество стекающего расплава,

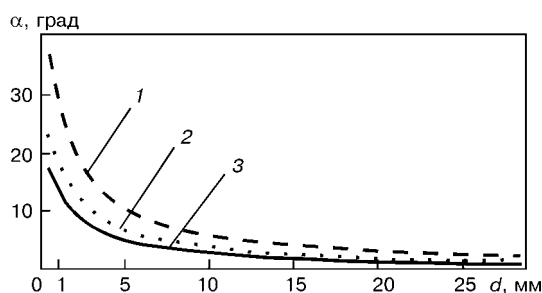


Рис. 3. Зависимость угла наклона поверхности плавления от диаметра площади контакта капли расплава при различных значениях толщины слоя расплава, мкм: 1 — 100; 2 — 150; 3 — 200

который через переходной участок поступает в расплав на торце кристаллизующейся части монокристалла.

Новые приемы выращивания монокристаллов диаметром более 100 мм позволили увеличить расстояние между плавящейся частью исходного стержня и кристаллизующейся частью монокристалла до 25...27 мм [5].

При плавке индуктором с внутренним диаметром меньше диаметра кристалла (рис. 1) исходный

кристалл на участке плавления образует так называемый конус плавления. На поверхности конуса, обращенной к индуктору, происходят максимальное выделение мощности, а также плавление исходного кристалла. Стекая по конусу, капли попадают в зону расплава.

Условия стекания жидкости по наклонной поверхности подробно рассмотрены в работе [6]. При БЗП кремния стекание расплава характеризуется не только силами поверхностного натяжения кремния, массой образовавшейся капли расплава, но и действующей на эту каплю центробежной силой (рис. 2).

В соответствии с работой [6], силы F_1 , удерживающая каплю на поверхности плавления, и F_2 , обеспечивающая ее стекание, равны

$$F_1 = mg \sin \alpha,$$

$$F_2 = 2R\Delta\sigma,$$

где R — радиус площади контакта капли с поверхностью плавления; $\Delta\sigma$ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; $\Delta\sigma = \sigma_{т.г} + \sigma_{ж.г} - \sigma_{ж.т}$; $\sigma_{т.г}$ — поверхностное натяжение в системе твердое-газ ($\sigma_{т.г} = 1,617 \cdot 10^{-6}$ Н/м); $\sigma_{ж.г}$ — поверхностное натяжение в системе жидкость-газ ($\sigma_{ж.г} = 0,720 \cdot 10^{-6}$ Н/м); $\sigma_{ж.т}$ — поверхностное натяжение в системе жидкость-твердое ($\sigma_{ж.т} = 0,210 \cdot 10^{-6}$ Н/м); m — масса капли расплава, кг.

При вращении на каплю действует центробежная сила

$$F_3 = m\omega^2 r,$$

где ω — частота вращения исходного стержня; c^{-1} ; r — расстояние от оси вращения до центра тяжести капли, м.

Следовательно, условия стекания капли по поверхности плавления при учете действующей на каплю центробежной силы соблюдаются при $F_1 > (F_2 + F_3)$, т. е. $mg \sin \alpha > (2R\Delta\sigma + m\omega^2 r)$. Анализируя полученное соотношение, можно прийти к выводу, что при наличии вращения исходного стержня стекание капли расплава определяется частотой вращения стержня и расположением капли относительно оси вращения. При данной частоте вращения



капли в центральной области стекают в зону расплава быстрее (низкое значение r), чем в периферийной области (значение r приближается к радиусу стержня).

В реальных процессах плавки соблюдение условия $mg \sin \alpha > (2R\Delta\sigma + m\omega^2 r)$ затруднено в связи с тем, что исходные стержни кремния отличаются структурной и примесной неоднородностью. Участки с повышенными концентрацией примеси и плотностью структурных дефектов способствуют значительно большему поглощению высокочастотной энергии, излучаемой индуктором, чем участки с малым количеством примеси и малой плотностью дефектов. При образовании расплава удельное электрическое сопротивление таких участков резко снижается, и выделение в них энергии приводит к интенсивному плавлению.

На поверхности плавления могут образовываться ячейки расплава с радиусом площади контакта капли R примерно 3...5 мм (рис. 2, б). Для выполнения условия стекания капли необходимо обеспечить угол наклона поверхности плавления гораздо больший (рис. 3), чем угол, создаваемый максимально возможной высотой индуктора (рис. 1). Стеkanie капли возможно только при накоплении определенной массы расплава, что приводит к углублению ячейки.

В случае образования нескольких расположенных рядом ячеек и стекания из них расплава между ними возникают острые кромки, прозрачные для принятых рабочих частот индуктора (1). Кромки являются местами интенсивного теплоотвода и не обеспечивают плавление соседних участков исходного стержня кремния.

При постоянном перемещении исходного стержня во время плавки количество нерасплавленного материала увеличивается с образованием острых выступов на поверхности плавления, называемых шпорами. При достижении выступами поверхности индуктора происходят короткое замыкание и аварийное прекращение процесса плавки.

Одновременно с образованием выступов обнаруживается другой неблагоприятный для процесса выращивания монокристаллов эффект, суть которого заключается в следующем. Для стекания капли расплава из образовавшейся ячейки при максимальном угле наклона поверхности плавления, ограниченного максимальной высотой индуктора, необходимо

увеличение массы расплава, что без стекания приводит к увеличению размера капли и нарушению равномерности поступления в зону расплава.

Достигнув критического размера, капля расплава резко стекает (обрывается), зачастую объединяясь с каплями из соседних ячеек. Оторвавшаяся капля может попасть на индуктор, создав условия короткого замыкания, или в зону расплава, резко изменив объем зоны, что приводит к нарушению ее геометрической формы и оптимальных условий кристаллизации монокристалла, или же к прорыву расплава, т. е. к аварийному прекращению процесса выращивания монокристалла.

Выводы

1. Установлено, что при определенной частоте вращения исходного стержня можно удерживать каплю от стекания в зону расплава.
2. Показано, что с увеличением радиуса стержня труднее становится удерживать капли из-за разной скорости стекания в центральной и периферийных областях.
3. Определено, что одним из путей равномерного плавления исходного стержня и стекания в общую зону расплава является формирование ячеек нерасплавленного исходного материала на поверхности плавления при минимальной толщине расплава.

1. Смирнов В. А., Старшинова И. В., Фрязинов И. В. Математическое моделирование процессов выращивания монокристаллов по Чохральскому // Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. — М.: Наука, 1986. — С. 40–59.
2. О взаимосвязи гидродинамической устойчивости расплава и радиальной примесной неоднородности в кристаллах / Д. А. Зейналов, И. В. Старшинова, Л. Н. Титюник, М. А. Филипов // Там же. — М.: Наука, 1986. — С. 59–66.
3. Шапков Ю. М. Металлургия полупроводников. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цв. металлург., 1960. — 212 с.
4. Полупроводниковый кремний: теория и практика производства / Ю. Н. Таран, В. З. Купцова, И. Ф. Червоный и др. — Запорожье: ЗГИА, 2004. — 344 с.
5. Keller W., Muhlbauer A. Floating-Zone Silicon. — New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 1981. — 298 p.
6. Плавление кремния при вертикальной индукционной БЗП / И. Ф. Червоный, Т. Н. Нестеренко, Н. Г. Сидоренко, О. П. Головки // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: Сб. докл. 6-й междунар. конф. (Харьков, 16–21 мая 2005 г.). — Харьков, 2005. — С. 136–139.

Запорож. гос. инж. акад.

Поступила 27.10.2006



КРАТКОВРЕМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВЖЛ12У ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20 и 950 °С

В. В. Куренкова, И. С. Малащенко, В. В. Трохимченко,
Л. В. Червякова, А. А. Рабинович

Рассмотрено влияние химического состава композиционных припоев, применяемых в высокотемпературной контактной пайке, на прочность паяных соединений литейного сплава ВЖЛ12У при 20 и 950 °С. Использование изотермической пайки в интервале значений температуры 1215... 1220 °С (15... 10 мин) низкоплавкого припоя Ni-Co-Cr-Al-2,5 % В в смеси с наполнителем из порошков сплавов Rene-142 и ЖС6У (до 50 мас. %) позволило получить паяные соединения с прочностью, составляющей 90... 95 % прочности основного металла при комнатной температуре и 70... 85 % при 950 °С. Рассмотрены микроструктурные особенности паяных швов после различной термообработки.

Effect of chemical composition of composite brazing alloys, used in high-temperature contact brazing, on strength of brazed joints of casting alloy VZhL12U at 20 and 950 °С was considered. The application of isothermal brazing of low-fusible brazing alloy Ni-Co-Cr-Al-2.5 % В in mixture with a filler of powders of alloys Rene-142 and ZhS6U (up to 50 mass %) within the interval of temperature 1215... 1220 °С (15... 10 min) made it possible to produce brazed joints of strength of 90... 95 % of that of the parent metal at room temperature and 70... 85 % at 950 °С. Microstructural features of brazed joints after different heat treatment were given.

Ключевые слова: сплав ВЖЛ12У; высокотемпературная пайка; вакуум; борсодержащий припой; порошковый наполнитель; термообработка; прочность при растяжении; металл шва; структура

Введение. Стационарные детали горячего тракта газовых турбин, выполненные из литейных никелевых сплавов, в процессе эксплуатации подвергаются термоусталостному растрескиванию вследствие циклического изменения температуры поверхности и возникновения градиентов термических напряжений в объеме деталей [1]. Для изделий с повреждениями критических размеров, когда ширина трещины в устье превышает 0,5 мм, требуется восстановительный ремонт, который в последние годы выполняют путем применения высокотемпературной пайки [2–5] и многокомпонентных припоев, содержащих в качестве депрессантов бор, кремний (и железо для улучшения растекания припоя) и эффективного смачивания поверхности ремонтируемого участка [6–7].

Сопловые лопатки II ступени турбины можно изготавливать из низковольфрамового сплава ВЖЛ12У, что позволяет сэкономить на одном изделии до 75 % вольфрама, снизить массу машины на 7,3 %. Облегчение роторных лопаток позволяет уменьшить уровень напряжений в дисках и их массу, а в результате — и массу изделия [8].

Некоторые данные о свойствах сплава ВЖЛ12У приведены в работах [8–10].

Металлургические особенности высокотемпературной изотермической пайки жаропрочных никелевых сплавов рассмотрены ниже. Основное требование к материалу композиционного припоя заключается в достижении удовлетворительной вязкости расплава, обеспечивающей затекание и заполнение микротрещин и пустот в восстанавливаемом изделии. Соотношение объемных долей припоя (легкоплавкой составляющей) и наполнителя без бора и железа дает требуемую вязкость расплава при конкретной температуре пайки.

Главная цель технологического процесса пайки и последующей термообработки восстанавливаемого изделия — приблизить структуру металла паяного шва к структуре основного сплава за счет активированного диффузионного взаимодействия. Температура отжига детали перед ремонтной пайкой должна достигать температуры процесса изотермической пайки.

В случае ремонтной пайки целесообразно использовать припой с максимально возможным соответствием его состава, в частности наполнителя, содержанию компонентов в восстанавливаемом изделии.

Наличие вольфрама и молибдена в припое важно, поскольку эти тугоплавкие компоненты способствуют твердорастворному упрочнению металла



шва и получению необходимого уровня прочности соединения. Хром и алюминий обеспечивают защиту паяного соединения от окисления; титан, алюминий, тантал определяют формирование γ' -фазы, упрочняющей матрицу никелевого сплава; углерод, цирконий, бор способствуют выделению упрочняющих фаз по границам зерен.

Повышенное содержание алюминия в порошковых смесях необходимо для получения более жаростойкого соединения, а увеличение количества тантала в смеси порошков — для улучшения его механических свойств. Добавка тантала повышает показатели γ - и γ' -фазы благодаря уменьшению несоответствия параметров их кристаллических решеток. Одновременно усиливается стойкость против окисления. Тантал, растворяясь в γ' -фазе, повышает температуру ее полного растворения (сольвус) и температурный предел работоспособности сплава.

Кобальт оказывает положительное влияние на жаропрочность и технологичность (обрабатываемость), что особенно полезно, когда сплавы легированы титаном, вольфрамом, молибденом, алюминием и присутствует бор. Кобальт при наличии титана более эффективно влияет на сопротивление ползучести, чем в случае легирования сплавов алюминием [11].

Упрочняющей фазой в никелевых сплавах, содержащих более 10 % кобальта, является γ' -фаза $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Ti}, \text{Al})$, причем наибольшее ее количество зафиксировано при содержании кобальта не более 15 мас. %. При больших массовых долях кобальта количество γ' -фазы в никелевых сплавах уменьшается, что связано с его благоприятным влиянием на термическую стойкость твердого раствора и упрочняющей фазы.

Кобальт оказывает положительное воздействие на повышение значений ударной вязкости и удлинения, но мало влияет на кратковременную и длительную прочность сплава.

Введение гафния в припой приводит к некоторому упрочнению γ' -фазы. Гафний снижает температуру начала плавления расплава и повышает температуру оплавления γ' -фазы, затрудняя полную гомогенизацию паяного соединения. Вместе с тем гафний увеличивает сопротивление окислению, при этом ведет себя аналогично таким химически активным элементам, как иттрий, цезий, лантан и др.

Порошки припоя и наполнителя замешиваются на органическом связующем. Выпускаемое зарубежной промышленностью связующее Contronics 4B [4] является экологически безопасным и обеспечивает надежное сцепление между частичками припоя и наполнителя в композиционных паяльных смесях перед пайкой. Достаточно 20 мин процесса изотермической пайки для полного испарения связующего, затекания припоя во все щели и формирования структуры шва, эквивалентной структуре основного металла. Припой расплавляется при более низкой температуре и растворяет порошки наполнителя, создавая двухфазную смесь, в дальнейшем формирующую скелет шва. Затем отжиг при 1135... 1165 °С

(лучше 1150 °С) в течение 0,5... 4,0 ч (оптимально 2 ч) обеспечивает взаимодиффузию компонентов паяемого сплава и композиционного припоя.

Важным параметром является скорость охлаждения изделия после отжига до 650 °С. Лучше всего использовать скорость до 30 °С / мин. В этом случае формируется сетка глобулярных карбидных частиц по границам зерен. Более низкие скорости или длительная выдержка в интервале 1150... 815 °С вызывают огрубление частиц карбидов, снижение пластичности и сопротивления усталости.

Важный момент при пайке — возникновение в металле шва охрупчивающих фаз типа «китайский шрифт» на основе хрома (молибдена, вольфрама), содержащих бор, кремний и углерод, объемная доля которых определяет сопротивление паяных деталей ударным нагрузкам.

Высокотемпературная часть припоя (наполнитель) должна быть близка по составу металлу восстанавливаемой детали. Температура плавления припоя вследствие использования в качестве депрессанта бора (а также кремния) оказывается существенно ниже таковой базового сплава.

Большое количество наполнителя в припое обеспечивает лучшие механические свойства паяного соединения благодаря снижению относительной концентрации бора и кремния в металле шва. В то же время достаточное количество низкоплавкой составляющей обеспечивает лучшую растекаемость припоя.

В соответствии с патентом [4], температуру плавления материала припоя необходимо выбирать ниже температуры начала роста зерна восстанавливаемого сплава и оплавления границ зерен. Например, оптимальный состав материала припоя при ремонте деталей, выполненных из сплавов GTD-222 и IN-939, должен быть следующим, мас. %: Ni-10... 19 Cr-3... 10,5 Co-1,75... 4,9 Ti-0,75... 3,4 Al-1,25... 4,0 W-1,25... 4,1 Mo- $<1,5$ Fe-0,025... 0,225 C-0,005... 0,15 Zr-0,5... 2,6 B. Здесь углерод выступает в составе упрочняющих карбидных фаз, а бор — депрессанта.

В настоящей работе в качестве базового применяли сплав ВЖЛ12У, являющийся аналогом сплава ЖС6К. Основное отличие первого состоит в значительно большем содержании кобальта (14,5 против 5,0 %), титана (4,5 против 3 %) и в меньшем — вольфрама (1,4 против 5 %). Количество остальных компонентов сплава сходно, технологические подходы к ремонтной пайке данных материалов одинаковы.

Жидкий припой в капиллярном зазоре интенсивно насыщается компонентами паяемой детали, что приводит к потере жидкотекучести расплава. На процессы заполнения зазора припоем оказывает влияние наличие в расплаве отдельных кристаллических образований (химических соединений), поэтому заполнение микрорыхлот в паяемых деталях с использованием многокомпонентных наполнителей становится проблематичным. При взаимодействии твердой и жидкой фаз контактирующие с твердой фазой объемы расплава припоя и паяемой основы по структурному состоянию близки, но харак-

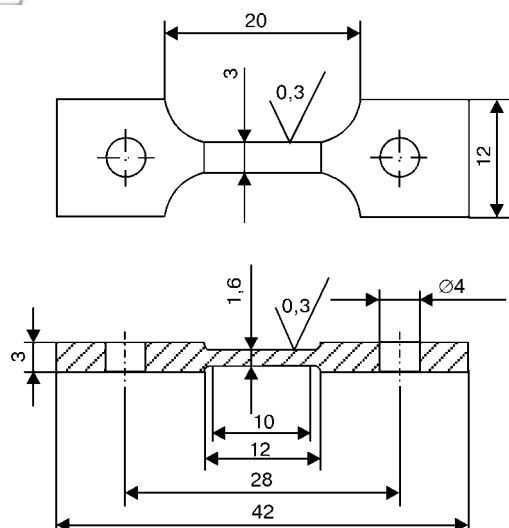


Рис. 1. Схема образца из сплава ВЖЛ12У для испытаний ПС на растяжение при комнатной температуре

теризуются более высокой подвижностью атомов, чем способствуют процессы поверхностной диффузии.

Затекание припоя в вертикальные зазоры сверху возможно только при его активном взаимодействии с паяемым металлом. Формирование паяного соединения с самого начала происходит за счет межатомного взаимодействия расплава припоя и твердой поверхности восстанавливаемой основы, для интенсификации которого целесообразно прикладывать к соединяемым поверхностям определенное давление в виде статического или знакопеременного нагружения, например ультразвуковые колебания.

При пайке композиционным припоем с наполнителем в виде порошка паяемого металла (30... 60 мас. %) первичная жидкость (припой) распределяется преимущественно по границам порошинок и поверхности контакта наполнитель–паяемый металл, в результате происходит процесс контактно-реакционного спекания (пайки), связанный с проникновением жидкой фазы, в частности депрессанта, по границам зерен как в основной металл, так и в материал наполнителя. При нагреве деталей в процессе изотермической пайки выше температуры солидус припоя контактное плавление материала зависит от скорости диффузии депрессанта в жидкую и твердую фазы соединения. Увеличение продолжительности выдержки при изотермической пайке определяет рост зерна металла шва и расширяет область растворно-диффузионного спая (вдоль линии сплавления). Последнее является рациональным с позиции технологической пластичности соединений.

Взаимодействие твердого и расплавленного металлов при пайке вызывает изменение химического состава исходной жидкой фазы (припоя). Металл припоя обогащается компонентами наполнителя, а без использования последнего — компонентами паяемого металла. Перенос компонентов усиливается благодаря отсутствию на паяемых поверхностях оксидных пленок и наличию непосредственного металлургического контакта между основным металлом и жидким припоем. Происходит интенсивное раст-

ворение паяемого металла в расплавленном припое, ослабляемое введением в припой вместе с наполнителем компонентов, содержащихся в основном металле. Например, использование в качестве наполнителя порошков сплавов ЖС32 и Rene-142, в состав которых входят тантал, рений, гафний, дает возможность паять изделия из современных литейных жаропрочных сплавов (ЖС).

Состав припоя в процессе пайки изменяется не только из-за растворения в нем составляющих основного металла, но и в результате избирательной диффузии компонентов припоя в паяемый металл, испарения летучих компонентов (хрома) при высокотемпературной вакуумной пайке, окисления и удаления в шлак высокореакционных компонентов [6].

Основным критерием оценки припоя, применяемого для ремонта деталей ГТД, является прочность паяного шва при рабочей температуре детали. С этой целью мы исследовали прочность паяных соединений сплава ВЖЛ12У в условиях комнатной температуры и 950 °С при растяжении, что необходимо при выборе вариантов композиционного припоя для оптимизации технологических режимов промышленной запайки дефектов (трещин термической усталости) реальных деталей из сплава ВЖЛ12У после эксплуатации.

Рассмотрено влияние состава паяльных смесей на образование спаев ЖС. Для исследуемого сплава ВЖЛ12У установлены системы композиционных припоев, дающие стабильные показатели прочности при одноосном растяжении, когда добротность паяных соединений D достигала 80... 105 % прочности основного материала.

Результаты механических испытаний. Механические испытания образцов паяных соединений (ПС) при комнатной и высокой температуре проводили с целью оценки прочностных характеристик сплава ВЖЛ12У после эксплуатации изделия, восстановительной термообработки деталей по режимам, учитывающим требования заказчика, и оптимизации состава композиционных припоев, применяемых в ремонтной пайке изделий.

Плоские фрагменты деталей «распускали» на заготовки для изготовления образцов ПС и исследования механических свойств основного металла (рис. 1). Фрагменты деталей после 500 ч эксплуатации очищали от нагара и отжигали в вакууме при 1210... 1220 °С в течение 1 ч.

Ограничения при проведении испытаний на растяжение связаны с возможностями тензометрического устройства машины Р-05, протарированным на максимальное усилие 5 кН. При ширине рабочей части образца из ЖС 3 мм его толщина не должна превышать 1,6... 1,7 мм, поскольку временное сопротивление материала или ПС может достигать 980 МПа. Такая ситуация вызвала необходимость утонения рабочей части образцов ПС, поскольку исходная толщина заготовок составляла 2,6... 2,8 мм. Если образцы при шлифовании рабочей части не разделялись на две половинки, это было предвари-

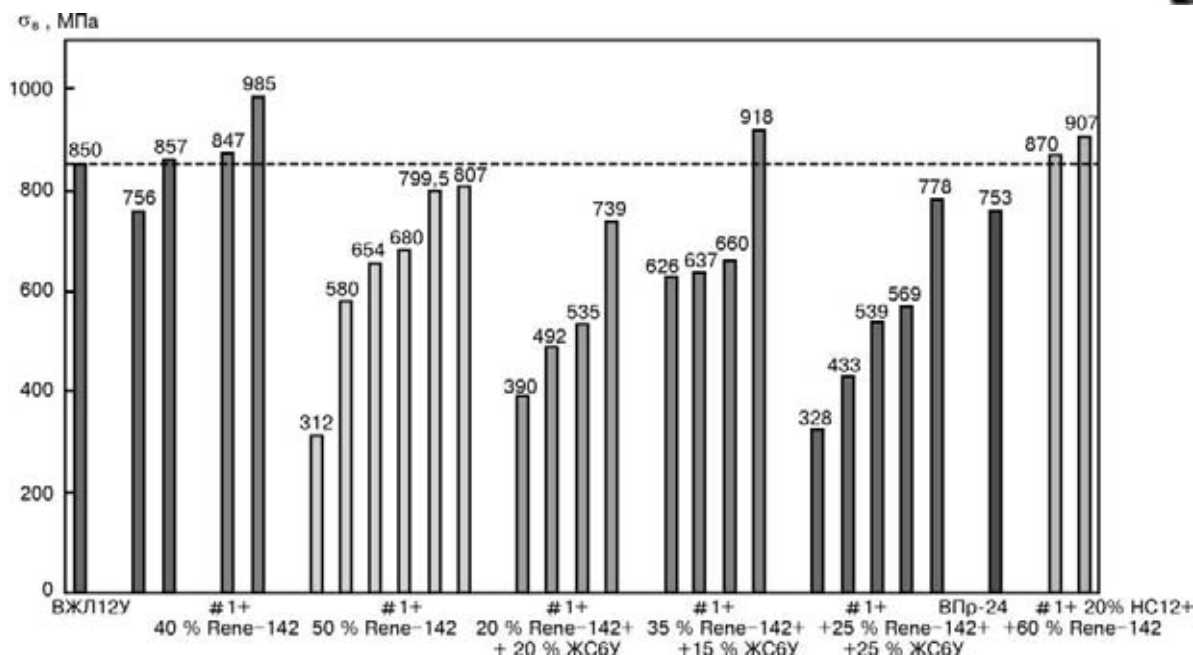


Рис. 2. Уровень прочности ПС сплава ВЖЛ12У, полученных с применением композиционных припоев, состоящих из #1 и наполнителей (сплавов Rene-142, ЖС6У), в зависимости от вида и массовой доли наполнителя; штриховой линией помечено стандартное временное сопротивление основного металла ВЖЛ12У (850 МПа)

тельной качественной оценкой выполненной стыковой пайки.

Для реализации технологического процесса пайки важен нагрев деталей (заготовок) с нанесенным припоем в вакуумной печи. Подобная процедура детально рассмотрена в патентах [4,12]. В зависимости от химического состава восстанавливаемого сплава и композиции используемого припоя применяли различные режимы прогрева детали. С усложнением химического состава сплава повышается его жаропрочность, поэтому температуру пайки следует выбирать выше, а нагрев объекта на подходе к максимальной температуре изотермической пайки должен происходить медленнее [4].

Пластины паяли встык без зазора. Фактический зазор определяли по гранулометрическому составу наполнителя (80...120 мкм).

При выборе температуры изотермической пайки изделия основными параметрами технологического процесса становятся вязкость припоя и смачиваемость расплавом паяемых поверхностей. Высокая температура процесса определяет надежное термодиффузионное взаимодействие между частицами припоя, наполнителя и паяемыми поверхностями. Однако низкая вязкость приводит к вытеканию припоя из зазора, нарушая тем самым металлургическую целостность паяного соединения. Поэтому оптимальное количество наполнителя в низкоплавкой составляющей припоя является принципиально важным моментом в технологии ремонтной пайки.

Нагрев образцов в вакуумной печи СНВ проводили ступенчато. Пайку производили при 1210...1220 °С в течение 10...15 мин. Охлаждение образцов выполняли при полном выключении нагревателей печи. Это обеспечивало скорость охлаж-

дения объектов 18...20 град/мин на высокотемпературном участке 1200...900 °С.

Кратковременная прочность ПС при 20 °С. На рис. 2 обобщены результаты механических испытаний паяных соединений сплава ВЖЛ12У. В композиционных припоях применяли различное количество порошка Rene-142. Сплав Rene-142 является высоколегированной системой с температурой полного растворения γ -фазы в матрице $T > 1240$ °С. Наличие тантала, рения, гафния в составе наполнителя припоя делает металл шва высокопрочным, окалиностойким и обеспечивает повышенное сопротивление ползучести паяного соединения.

По оси абсцисс (рис. 2) приводится фазовый состав паяльной смеси из низкоплавкого борсодержащего никелевого припоя и наполнителя либо в виде порошка чистого Rene-142, либо в сочетании с порошком сплава ЖС6У. Наиболее стабильные результаты по прочности ПС получены при пайке пластин ВЖЛ12У композиционными припоями двух типов — с наполнителем из 50 мас. % Rene-142 и с бинарным наполнителем (35 мас. % Rene-142 + 15 мас. % ЖС6У). Минимальный уровень прочности в этом случае составил соответственно 580...680 и 626...662 МПа, а максимальный соответственно — 800...918 МПа, когда добротность ПС превысила 100 %.

Самые высокие значения прочности ПС получены в случае применения бинарной системы припоя, когда в качестве наполнителя использовали 40 мас. % порошка Rene-142: временное сопротивление составило 874 МПа. При массовой доле 50 % наполнителя из чистого Rene-142 прочностные характеристики соединений оказались более низкими: 565, 580,

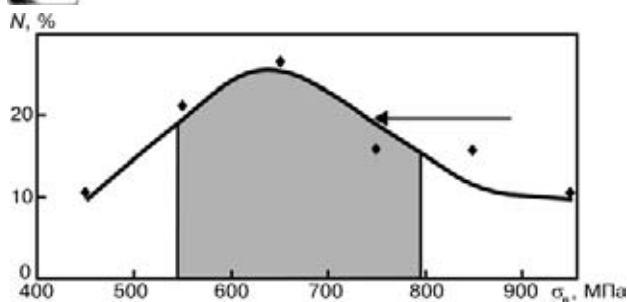


Рис. 3. Статистическая кривая распределения прочности ПС (19 образцов) сплава ВЖЛ12У при 20 °С, полученных с использованием борсодержащих припоев; N — количество образцов; стрелкой показана область наиболее вероятных значений

680 МПа при максимальном значении временного сопротивления 807 МПа.

Статистическая обработка данных механических испытаний паяных соединений на растяжение показала, что область наиболее вероятных значений прочности составила 65 % всех полученных результатов, при этом уровень прочности соответствовал 550...800 МПа (рис. 3). Прочность 40 % образцов составляла 650...700 МПа.

Прочность сплава ВЖЛ12У (согласно паспорта) равнялась 850 МПа, а добротность паяных соединений, полученная в трех различных экспериментах по изотермической пайке в вакууме при $T_{\max} = 1210$ °С (10 мин), составила 65, 84, 92 % (рис. 2).

Отсутствие выраженного максимума на кривой (рис. 3) указывает на существование нескольких доминирующих технологических факторов при пайке заготовок ВЖЛ12У, могущих повлиять на уровень прочности исследованных паяных соединений.

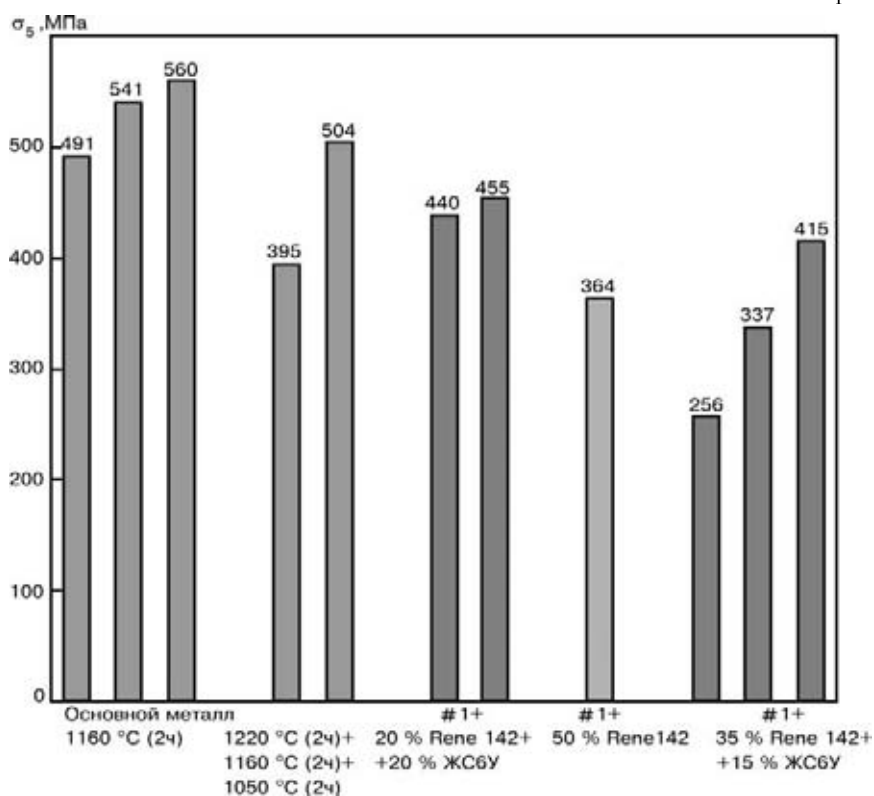


Рис. 4. Прочность сплава ВЖЛ12У и его ПС, выполненных с применением композиционных припоев разного химического состава при 950 °С на воздухе

Вариация фазового состава (соотношение компонентов в композиционном припое) имеет существенное значение в достигаемом уровне кратковременной прочности ПС. Температура и длительность пайки определяют интенсивность термодиффузионного взаимодействия на сопрягаемых поверхностях пластин и размер зерна в металле шва.

Выбор системы припоя с увеличенной легкоплавкой составляющей для лучшего затекания расплава в зазор компенсировали использованием не менее 40 мас. % порошка-наполнителя из сплава Rene-142. Это позволило повысить добротность соединений до 102...115 %, в сравнении с паяемым сплавом ВЖЛ12У. Применение системы припоя 60 мас. % #1 + 40 мас. % Rene-142 дало возможность получить одно из самых высоких значений прочности паяных соединений.

Тугоплавкие компоненты сплава Rene-142, выполняющего роль наполнителя в паяльных смесях, являются модификаторами для металла формирующихся швов, измельчая его зерно, что способствует уменьшению удельной концентрации боридных фаз по границам раздела. Вместе с тем при испытании образцов ПС на длительную прочность мелкозернистая структура металла шва и сопутствующая микропористость способствовали неудовлетворительному сопротивлению ползучести ПС.

Для улучшения смачиваемости и изменения морфологии эвтектических фаз в металле шва в состав паяльной смеси вводили небольшое количество промышленного припоя НС12, содержащего кремний. Последний заметно улучшает проникновение припоя в капилляры (трещины), возникающие в металле при термическом циклическом нагружении [6].

Два образца ПС, изготовленных с использованием тройной композиции (НС12+#1)+60 % Rene-142 при $T_{\text{п}} = 1215$ °С (15 мин), имели высокие значения не только предела текучести и временного сопротивления, но и относительного удлинения — 4...9 %.

Пайка бинарной системой #1+50 мас. % Rene-142 по указанному режиму гарантировала стабильный уровень прочности (650...800 МПа) при незначительной пластичности ($\epsilon = 0,5...1,6$ %).

В металле ПС с остаточной пластичностью деформация паяного соединения обеспечивалась за счет основного металла, имевшего после двухступенчатой термообработки предел текучести 700...773 МПа. Результаты различных испытаний образцов были близки, что подтвердило стабильность свойств материала пос-



ле выбранных режимов термообработки ПС.

Высокотемпературный отжиг паяных соединений, использованный для выравнивания микроструктуры основного металла и металла паяного шва, не способствовал получению высокого уровня сопротивления ползучести, поскольку при этом произошло укрупнение частиц γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ -фазы основного металла и γ' -зернограничной фазы в металле шва. Поэтому целесообразно дополнительно выполнять старение ПС.

Прочность металла ПС при использовании композиционного припоя из 60 % низкоплавкой составляющей и 40 % наполнителя Rene-142 (в одном опыте) после высокотемпературного отжига достигла 874 МПа, а после дополнительного старения при 1050 °С, 2 ч — 985 МПа.

В случае использования припоя 50 мас. % #1 + 25 мас. % Rene-142 + 25 мас. % ЖС6У в первичных опытах при тех же условиях пайки (1220 °С, 10 мин) после высокотемпературного отжига временное сопротивление составляло 327,6... 415,0 МПа, а после старения — 568,7 МПа.

Высокотемпературную прочность сплава ВЖЛ12У и его паяных соединений иллюстрирует рис. 4. Усредненная прочность основного металла при 950 °С после одностадийного отжига в вакууме равнялась 530 МПа. Временное сопротивление состаренного при 1050 °С (2 ч) металла составляло 504 МПа.

Наиболее высокую прочность имели ПС, полученные с использованием композиционного припоя, 40 % наполнителя которого состояло из равных частей порошка сплава Rene-142 и сплава ЖС6У. В этом случае добротность соединений составила 87 %. Дальнейшая замена порошка сплава Rene-142 порошком сплава ЖС6У увеличивала растекаемость припоя, поэтому контактное взаимодействие паяльной смеси с основным металлом усиливалось. Если при комнатной температуре это повышало склонность к охрупчиванию и снижало прочность металла паяных образцов, то при 950 °С уровень прочности соответствующих ПС был наиболее высоким. Добротность соединения, полученного с использованием бинарного припоя 50 мас. % #1 + 50 мас. % Rene-142, при 950 °С достигла 70 %.

Металлографические исследования. В соответствии с сертификатом поставки, низкоплавкий припой #1 ($\text{NiCoCrAl}-2,5\% \text{B}$) содержит 13... 14 мас. % хрома и не имеет тугоплавких легирующих добавок. Приближение усредненного химического состава металла паяного шва к базовому сплаву оказалось возможным путем введения в припой наполнителя. Металл шва, по сравнению с базовым сплавом, представлял собой более легированную систему при незначительном снижении алюминия и титана — до 2,3... 3,2 мас. % (таблица).

Большее количество наполнителя в припое способствует получению более высокой вязкости расплава при пайке соединения и, соответственно, меньшего ореола вокруг валика припоя, более сла-

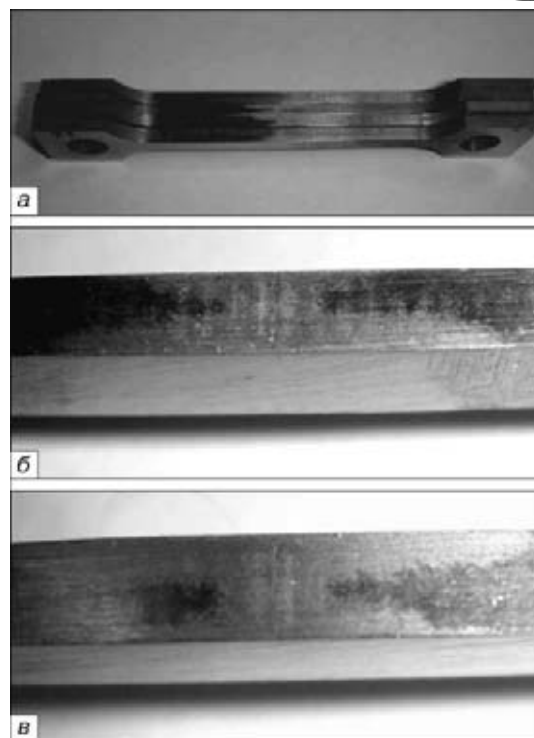


Рис. 5. Общий вид (а) и макроструктура торцевой поверхности рабочей части паяных образцов (б, в)

бому протеканию сквозь зазор, меньшей выпуклости валика на донной поверхности заготовки. Чем более полным был охват расплавом припоя на торцевых поверхностях ПС, тем лучшее качество соединения получали. Большее количество порошка сплава ЖС6У в составе наполнителя обеспечивало лучшее протекание сквозь зазор и растекание припоя в его окрестности. Соответственно, фиксировался более широкий ореол вдоль валика припоя после затвердевания.

После затвердевания припоя и охлаждения заготовки ПС термообработывали.

Макроструктура соединений в поперечном сечении после термообработки представлена на рис. 5. Такую структуру имели образцы для механических испытаний на растяжение. Окончательная термообработка (отжиг при 1050 °С, 2 ч) готовых образцов ПС способствовала вакуумному травлению поверхности их рабочей части, что давало возможность выявить макроструктуру металла паяного шва и околошовной зоны. Благодаря наличию валиков припоя и выпуклости в тыльной части образцов в процессе первого отжига зафиксировано твердофазное взаимодействие между материалом припоя и сплавом ВЖЛ12У, в сечении образца имеющее вид двустороннего ласточкиного хвоста (рис. 5).

Увеличение времени пайки при некотором снижении температуры процесса способствовало выравниванию структуры металла паяного шва, что гарантировало удовлетворительный уровень прочности при испытании ПС на одноосное растяжение при комнатной температуре и 950 °С.

Паяные швы, выполненные с применением бинарных припоев #1+Rene-142 в соотношении 60:40

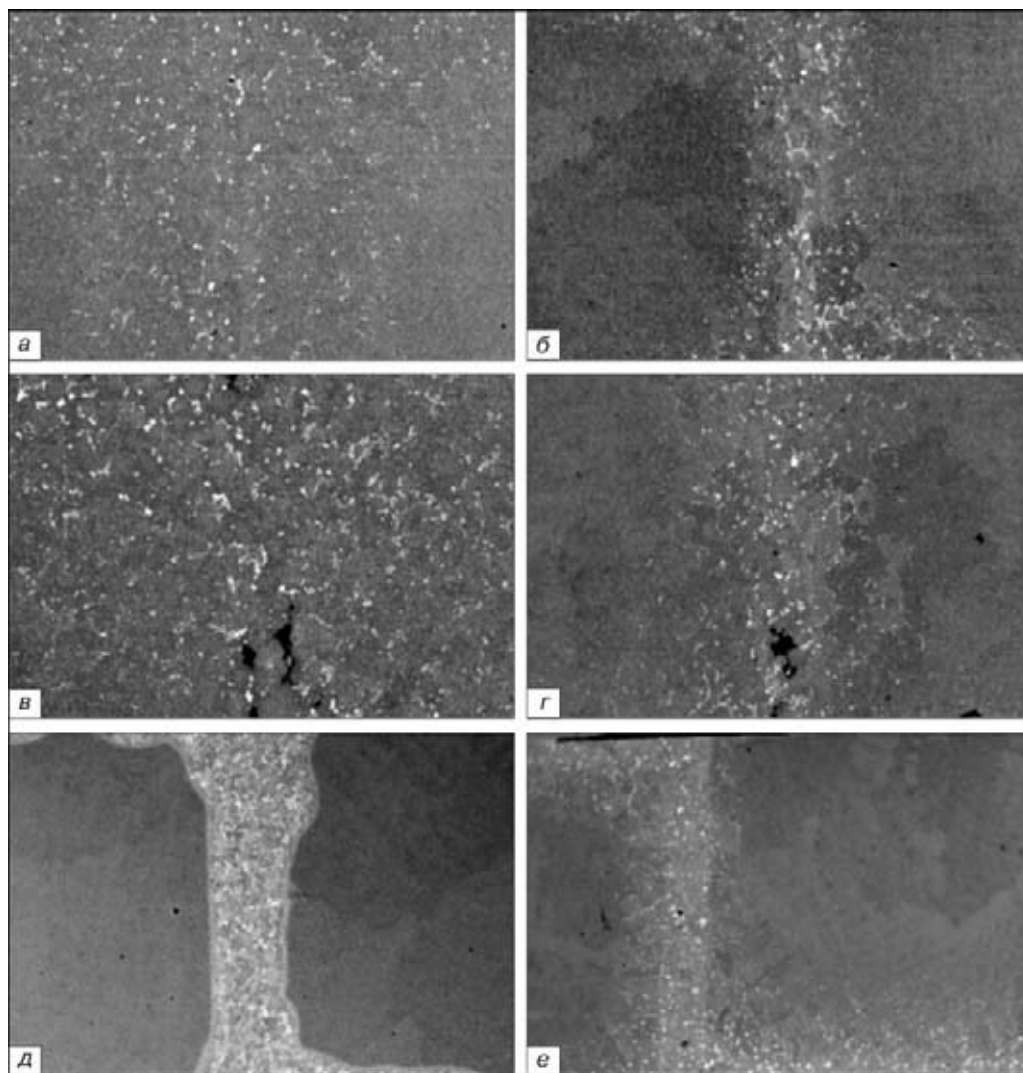


Рис. 6. Микроструктура ПС образцов сплава ВЖЛ12У, сформированных при 1220 °С (10 мин) с применением различных композиционных припоев после двухступенчатой термообработки: *а* — 60 мас.% #1:40 мас.% Rene-142; *б* — 50 мас.% #1:50 мас.% Rene-142; *в* — 50 мас.% #1:(25 мас.% Rene-142+25 мас.% ЖС6У); *г* — 50 мас.% #1:(35 мас.% Rene-142+15 мас.% ЖС6У); *д* — ВПр-24; *е* — (НС-12+ #1):60 мас.% Rene-142

и 50:50, имели ширину в среднем сечении 350...400 мкм. При меньшем количестве наполнителя (40 %) борсодержащий припой взаимодействовал с основой, образуя диффузионную зону глубиной до 500 мкм (рис. 6 *а, б*). Применение после пайки отжига при 1160 °С, 2 ч, способствовало диффузионному взаимодействию и выравниванию структуры между металлом шва и основой (рис. 6). При этом происходило растворение грубых карбидных фаз и превращение их в глобулярные и полиэдрические выделения по границам зерен. Данные фазы представляли собой двойные карбиды типа Me_6C (на основе вольфрама, молибдена, хрома, рения) и дискретные карбиды MeC (на основе титана, тантала, ниобия) (рис. 7 *а, б*).

Применение композиционного припоя системы 50 % #1+35 % Rene-142+15 % ЖС6У позволило получить относительно стабильные результаты по прочности — 626, 637 и 918 МПа. Соединения, сформированные при 1220 °С, 10 мин, характеризовались хорошим растеканием припоя по поверхности, полностью заполняли зазор. Однако на мик-

роструктурах выявили незначительную микропористость, распределенную у тыльной стороны образца, связанную с частичным «выпотеванием» припоя на керамическую подставку в печи (рис. 6, *з*).

При введении в состав припоя порошка сплава ЖС6У зафиксировали выравнивание структуры между металлом шва и основой. В структуре закристаллизовавшегося металла уменьшалось количество составляющих фаз (рис. 6, *в, г*; 7, *в, г*). Высокотемпературный отжиг способствовал растворению грубых карбидных фаз и эвтектики шва, создавая структуру, близкую к таковой основного металла (рис. 8, *а, б*; таблица). В изломе образца, показавшего высокую прочность при растяжении ($\sigma_B = 918$ МПа), преобладала вязкая составляющая (рис. 8, *в, г*).

Увеличение содержания порошка сплава ЖС6У в наполнителе до 25 % вызвало сильное растекание расплава по поверхности и интенсифицировало взаимодействие припоя с основой при последующем высокотемпературном отжиге (рис. 6, *в*). «Выпотевание» припоя ослабляло суммарную площадь кон-

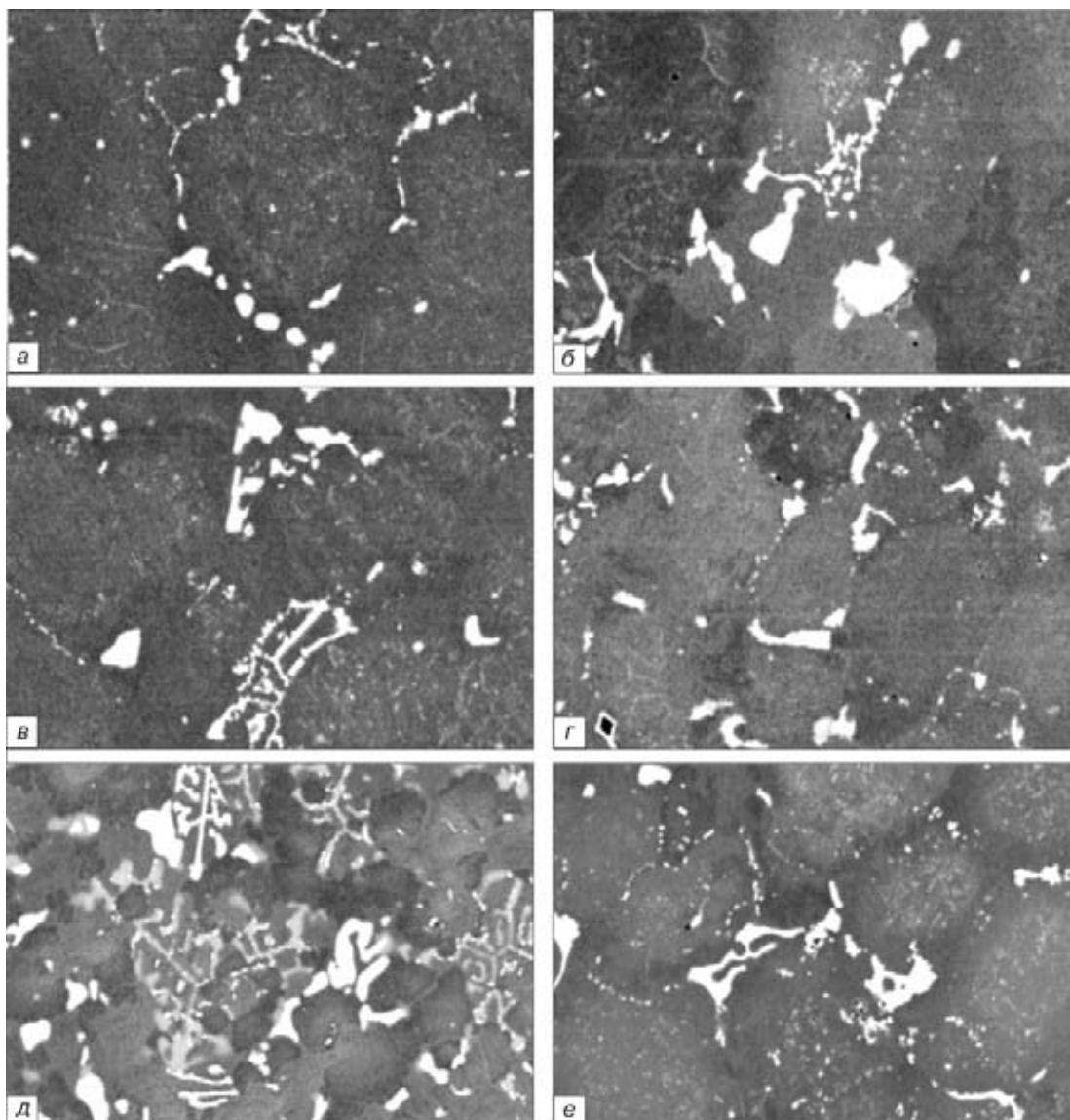


Рис. 7. Особенности микроструктуры (X430) закристаллизовавшегося металла паяного шва в зависимости от типа применяемого припоя: а — 60 мас. % #1:40 мас. % Rene-142; б — 50 мас. % #1:50 мас. % Rene-142; в — 50 мас. % #1:(25 мас. % Rene-142+25 мас. % ЖС6У); г — 50 мас. % #1:(35 мас. % Rene-142+15 мас. % ЖС6У); д — ВПр-24; е — (НС-12+#1):60 мас. % Rene-142

такта в металле шва, что приводило к раннему разрушению ($\sigma_B = 328$ МПа).

Сплав ВЖЛ12У является материалом с относительно низкой стабильностью структуры. В процессе изотермической пайки и высокотемпературной термообработки между расплавом и металлом основы происходит взаимная диффузия компонентов. Использование в качестве наполнителя порошка сплава ЖС6У с 0,17... 0,2 мас. % углерода и увеличение его массовой доли способствует образованию развитых швов с максимальной шириной диффузионной зоны. Протекание диффузионных процессов прежде всего происходит по границам зерен, поэтому наличие «ручьев» тонких карбидных фаз по границам зерен возникающей диффузионной зоны или игольчатых карбидных фаз Me_6C в ней приводит к раннему разрушению в процессе нагружения.

Присутствие в припое в качестве наполнителя порошка сплава Rene-142, содержащего карбидообразующие элементы (рений, тантал, гафний, воль-

фрам), способствует образованию в закристаллизовавшемся металле шва большого количества карбидов. При двухстадийной термообработке после пайки карбиды в основном представляли собой полиэдрические выделения MeC (на основе титана, ниобия, тантала). На границе с основным металлом, содержащим до 0,2 % углерода, карбидные фазы выделялись в виде дисперсных частиц по границам зерен. Именно они создавали барьер для дальнейшей диффузии легкоплавких компонентов, например бора, и «разъедания» основы. В свою очередь, указанные карбидные фазы наряду с выпадающей из высоколегированного твердого раствора γ' -фазой повышали прочность ПС.

Правильно подобранная термообработка для образцов с использованием композиционного припоя #1 + Rene-142 + ЖС6У способствовала получению ПС с добротностью 51... 78 %, а системы #1 + Rene-142 — с добротностью 80... 115 % основного сплава. Кроме хороших прочностных свойств, некоторые

**Химический состав металла шва ПС, сформированных в процессе высокотемпературной пайки сплава ВЖЛ12У с применением различных композиционных припоев**

Тип припоя	Массовая доля компонентов, %											
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Re	Hf	Si
Сплав ВЖЛ12У	Основа	8,5... 10,5	12,0... 15,0	2,7... 3,4	1,0... 1,8	—	0,5... 1,0	5,0... 5,7	4,2... 4,7	—	—	—
60%#1+40% Rene-142	60,69	10,2	14,12	1,50	2,02	1,58	0,48	5,47	2,62	0,80	0,50	—
50%#1+50% Rene-142	62,83	9,33	12,24	1,90	2,82	1,15	0,80	5,03	2,24	0,78	0,90	—
40%#1+60% Rene-142	59,80	9,70	11,20	2,46	5,0	2,38	2,75	3,80	2,85	0,62	0,13	—
50%#1+35% Rene-142+15% ЖС6У	64,55	9,50	12,62	2,61	1,8	1,40	0,65	4,34	2,74	1,13	—	—
50%#1+25% Rene-142+25% ЖС6У	59,97	8,87	13,22	2,85	3,23	1,86	0,67	5,36	3,20	0,77	—	—
ВПр-24	59,75	7,81	10,14	1,86	6,21	—	4,20	5,45	2,84	0,49Fe	—	1,26
20%#1+60% Rene-142+НС12	62,19	9,00	12,75	2,20	1,60	2,22	0,46	4,28	2,00	0,80	0,95	1,57

исследованные образцы ПС имели небольшое удлинение (примерно до 1,6 %). Тонкая структура основы, диффузионных зон и металла шва имела как первичную укрупненную, так и вторичную дисперсную упрочняющую γ' -фазу (рис. 9).

Фрактография изломов образцов после испытаний на растяжение характеризовалась сочетанием вязкого разрушения и межзеренного с преобладанием вязкой составляющей (рис. 8).

Использование высоколегированного припоя ВПр-24 с 3 % кремния в качестве депрессанта позволило обеспечить формирование в результате пайки и отжига паяного шва шириной 400 мкм с четкими очертаниями линии сплавления основа–припой (рис. 6, д). Именно кремний, почти полностью растворяясь в матрице, ограничивал проникновение бора (до 0,3 %) в основной металл. Ширина зоны взаимной диффузии составляла в этом случае всего 50 мкм.

Наличие в припое ВПр-24 10 % ниобия вызывало образование крупных карбидных фаз частиц MeC в объеме зерен, а повышенное содержание кремния — карбосилицидов никеля и ниобия в междендритных областях (рис. 7, д). Выделившиеся фазы достаточно стабильны при температуре отжига 1160 °С, 2 ч и являются участками зарождения трещин при механических испытаниях. На фрактограмме разрушения такого паяного соединения преобладало транскристаллитное разрушение (рис. 8, д, е).

Для улучшения жидкотекучести относительно вязкого композиционного припоя #1 + Rene-142, хорошей заполняемости зазора без образования микропор и ослабления реакционной способности борсодержащего припоя #1 в него вводили небольшое количество промышленного припоя НС12 ($T_{\text{п}} = 1180$ °С) с 12 % кремния в качестве депрессанта. Кремний частично нейтрализует вредную роль бора. Полученный шов в ПС имел ширину не более 300 мкм, а диффузионная зона при этом составляла не более 100 мкм (рис. 6, е).

После высокотемпературной термообработки закристаллизовавшийся шов имел дендритную структуру с размером ячейки 30 мкм и представлял собой высоколегированный матричный раствор с выделениями карбидных фаз. Кремния растворялось в матрице до 1,5 мас. % по оси дендрита и до 2,5 мас. % в междендритных областях. Выявленные карбидные фазы были двух типов: дисперсные пограничные типа Me_{23}C_6 (на основе хрома, вольфрама, молибдена, рения) и более крупные глобулярные типа MeC, в состав которых, кроме обычно присутствующих тантала, гафния, титана, входило до 8 % никеля и кремния (рис. 7, е).

Карбидные фазы в металле шва глобулярной конфигурации не оказывали отрицательного воздействия на прочность соединений; правильно подобранная термообработка позволила получить соединения с добротностью 102... 107 %.

В картине излома образца сочеталось вязкое и транскристаллитное разрушение при растяжении. Четко зафиксированы скоагулированные карбидные частицы MeC, присутствовавшие в микроструктуре металла шва. Разрушение при испытании происходило по границам зерен основного металла (рис. 8). Прочность паяных соединений с кремнием оказалась достаточно высокой ($\sigma_{0,2} = 717,8$ МПа, $\sigma_{\text{в}} = 907,5$ МПа). На продольной структуре испытанного образца имелось только локальное расслоение по линии контакта паяных пластин.

Обсуждение полученных результатов. Различное соотношение низкоплавкой борсодержащей составляющей и наполнителя из порошков никелевых жаропрочных сплавов ЖС6У и Rene-142 позволяет реализовать не только оптимальную текучесть припоя (его растекаемость по примыкающей к дефектам поверхности), но и проникновение расплава припоя в зазоры (капилляры) как модельных образцов, так и реальных деталей с трещинами термической усталости.

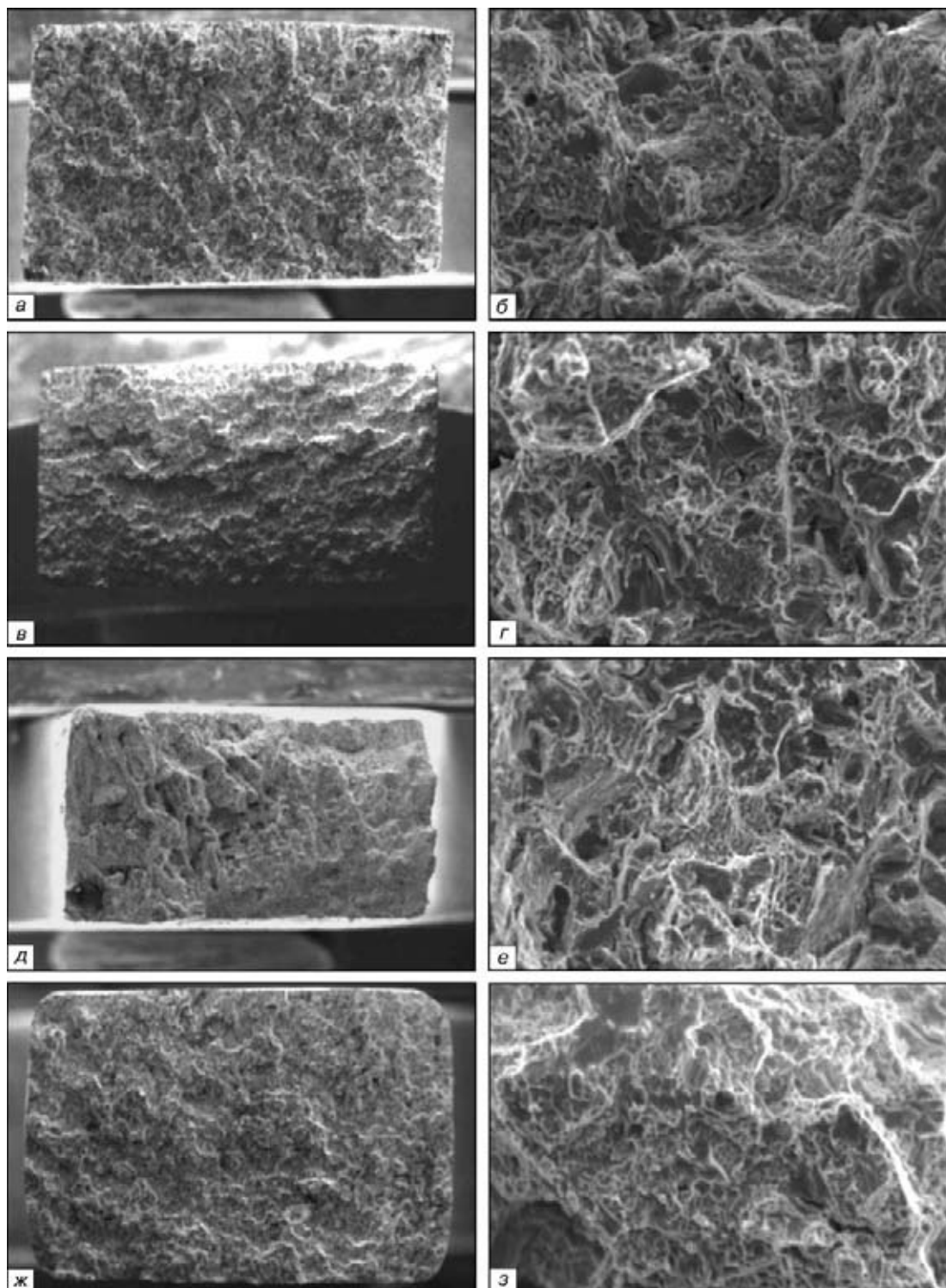


Рис. 8. Картина разрушения образцов ПС, полученных с использованием композиционных припоев, при одноосном растяжении: а, б — припой 50 % #1 + 50 % Rene-142 ($D = 80\%$); в, г — припой 50 % #1 + 35 % Rene-142 + 15 % ЖС6У ($D = 108\%$); д, е — припой ВПр-24 ($D = 88,6\%$); ж, з — (НС12 + #1): 60 % Rene-142 ($D = 97\%$); а, в, д, ж — $\times 23$; б, г, е, з — $\times 450$

Насыщение металла шва легирующими добавками за счёт «благородного наполнителя», каким является порошок сплава Rene-142, обеспечивает достижение высокого уровня кратковременной прочности ПС при 20 и 950 °С. Добротность соединений, характеризующая соотношение значений временного сопротивления металла паяного шва и основного металла в аналогичных условиях испытаний, составляет 65... 100 %.

Получить удовлетворительное сопротивление ползучести (длительной прочности) ПС сплава ВЖЛ12У при использовании режимов окончательной термообработки в вакууме (режимов термофиксации створок) не удалось. Было отмечено не только низкое сопротивление ползучести металла ПС, но и основного металла вследствие присутствия во внутренних объемах металла рассеянной микропористости, не выходящей наружу. Причина этого отрицательного результата до конца не выяснена, воз-

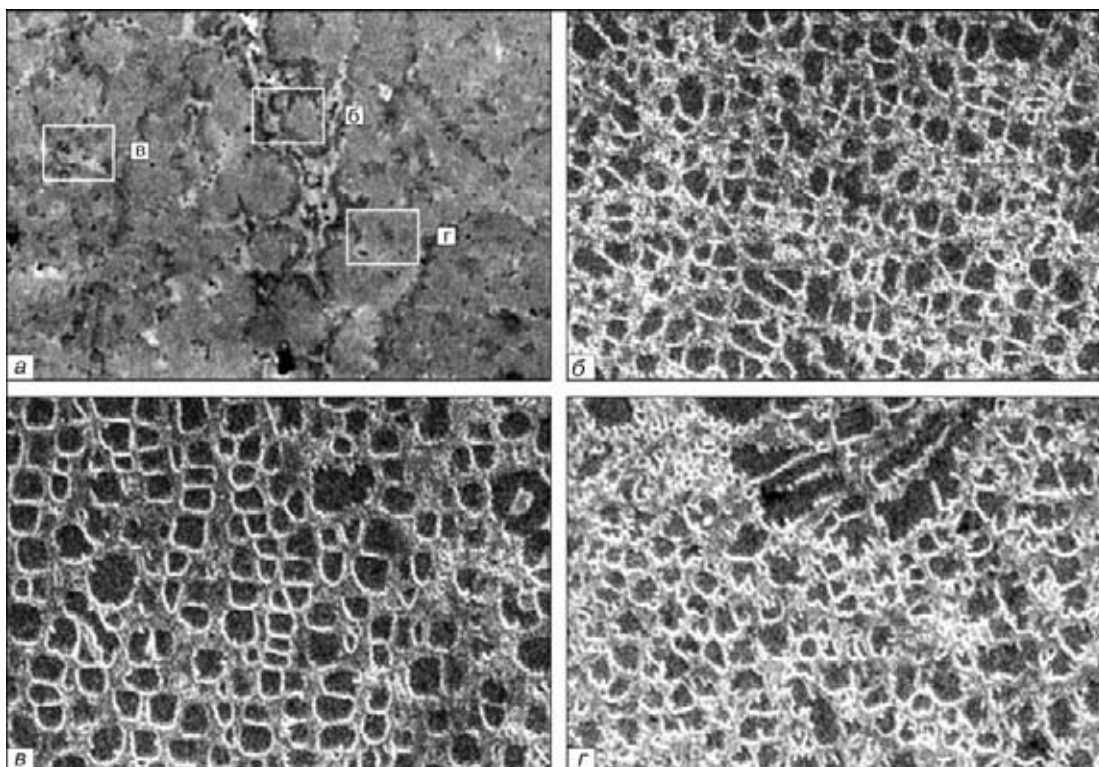


Рис. 9. Тонкая (γ - γ') структура металла паяного шва ВЖЛ12У/60 % #1 + 40 % Rene-142/ВЖЛ12У (а) на образце ПС, полученном при 1220 °С, 10 мин, после двухступенчатой термообработки в различных зонах, а также γ' -фаза в шве (б); основном сплаве (в) и диффузионной зоне (г); а — $\times 140$; б-г — $\times 5000$

можно, это связано с условиями отливки соответствующих деталей [9]. Разрушение паяных образцов происходило по металлу шва. Наличие мелкого зерна в металле шва отчасти объясняет слабое сопротивление ползучести соединений, полученных способом контактной пайки.

Анализ процесса пайки пластин сплава ВЖЛ12У, выполненной на различных режимах, показал, что лучшими паяльными смесями из порошков никелевых сплавов являются припой #1 с 40...50 мас. % Rene-142 и с 35 мас. % Rene-142 + 15 мас. % ЖС6У в качестве наполнителей припоя.

Оптимальная температура пайки пластин сплава ВЖЛ12У находится в интервале 1210...1220 °С, продолжительность пайки составляет 15...10 мин.

Введение кремния в состав паяльной смеси, кроме улучшения офлюсовывающей способности припоя, обеспечивает стабильную прочность металла шва и позволяет получать за счет деформации основного сплава относительное удлинение ПС в пределах 4...5 %.

Присутствие незначительного количества кремния в паяльной смеси благоприятно в виду увеличения выхода годного при формировании ПС. Все образцы имеют удовлетворительный уровень прочности (более 800 МПа), хрупкое межзеренное разрушение в металле шва отсутствует.

На газодинамическом стенде Института проблем прочности НАН Украины были проведены термоциклические прожиговые испытания фрагментов створок, запаянных композиционными припоями в продуктах сгорания керосина при $T_{\max} = 1000$ °С. Термоусталостных разрушений в основном металле и в зоне пайки после 100 термоциклов выявлено не

было, что подтвердило эффективность разработанной технологии ремонтной пайки.

Авторы выражают признательность Е. В. Оноприенко за помощь в проведении структурных исследований.

1. *Диагностика* авиационных деталей / В. Н. Лозовский, Г. В. Бондал, А. О. Каксис, А. Е. Колтунов. — М.: Машиностроение, 1988. — 280 с.
2. Никифорова З. В., Румянцев С. Г., Широкова Е. П. Пайка жаропрочных сплавов // *Авиац. пром-сть*. — 1973. — № 4. — С. 66-68.
3. *Pat. 6.454.885 USA*. C22C 019/05. Nickel diffusion braze alloy and method for repair of superalloy / R. P. Chessness, R. R. Xu. — Publ. 24.09.2002.
4. *Pat. 6.530.971 USA*. B22F 001/00. Nickel base braze material and braze repair method / J. H. Cohen, D. E. Budinger, J. M. Caldwell, M. G. Gordon, E. J. Emilianowicz. — Publ. 11.03.2003.
5. Гаврилов О. В. Вакуумная пайка деталей и узлов газотурбинных двигателей // *Сварщик*. — 2004. — № 2. — С. 20-21.
6. Квасницкий В. Ф. Сварка и пайка жаропрочных сплавов в судостроении. — Л.: Судостроение, 1986. — 220 с.
7. *Справочник по пайке* / Под. ред. И. Е. Петрунина. — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.
8. Никелевый литейный сплав для сопловых лопаток ГТД / С. Т. Кишкин, В. А. Панкратов, А. И. Луковкин и др. // *Авиац. пром-сть*. — 1981. — № 12. — С. 37-38.
9. Влияние технологических факторов на структуру и свойства сплава ВЖЛ12У / С. С. Шлиндлер, М. И. Лонда, Я. П. Портной, К. Н. Калашникова // *Там же*. — 1978. — № 3. — С. 62-64.
10. Панкратов В. А., Шалыгина В. И. Влияние кратковременных нагревов на структуру и свойства сплава ВЖЛ12У // *Там же*. — 1979. — № 6. — С. 59.
11. Ф. Ф. Химишин. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1969. — 752 с.
12. *Pat. 5.902.421 USA*. C21D 1/0/9. Nickel base braze material / S. Christy. — Publ. 11.05.1999.

Исслед. центр «Пратт и Уитни Патон», Киев
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 10.03.2006



УДК 669.187.2

ДИФФУЗИОННОЕ ТИТАНИРОВАНИЕ БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ТН20 и КХН15

В. Г. Хижняк, Ю. М. Помарин, П. А. Терещенко

Исследовано влияние технологических параметров диффузионной металлизации титаном в закрытом реакционном пространстве в хлоре на фазовый состав, строение и некоторые свойства покрытий на безвольфрамовых твердых сплавах ТН20 и КХН15. Показано участие никеля как основы в формировании диффузионной зоны слоев интерметаллидов $TiNi_3$ и $TiNi$. Установлено, что микротвердость слоев TiC на исследованных сплавах составляет 19,0... 24,0 ГПа; Ni_3Ti — 6,0... 12,5 ГПа, зависимость толщины карбидных и интерметаллидных слоев от температуры и времени насыщения имеет сложный характер.

Effect of technological parameters of diffusion metallizing by titanium in a closed reaction spacing in chlorine on phase composition, structure and some properties of coatings on tungsten-free hard alloys TN20 and KKhN15 was studied. Nickel participation is shown as a basis in the formation of diffusion zone of layers of intermetallics $TiNi_3$ and $TiNi$. It was established that microhardness of TiC layers on investigated alloys is 19.0... 24.0; Ni_3Ti is 6.0... 12.5 GPa, dependence of thickness of carbide and intermetallic layers on temperature and time of saturation has a complex nature.

Ключевые слова: титанирование; твердые сплавы; карбиды; интерметаллиды; стойкость

В связи с дефицитом вольфрама, кобальта и некоторых других элементов, традиционно используемых для изготовления инструментальных и конструкционных материалов, разработаны новые безвольфрамовые сплавы ТН20 и КХН15 [1, 2]. Сплавы ТН20 вытесняют традиционные вольфрамотитанокобальтовые типа ТК на операциях чистовой и получистовой механической обработки [2]. Сплавы КХН15 используются в качестве конструкционных.

Инструменты и детали машин эксплуатируют в условиях сложного воздействия высоких контактных нагрузок и температур. При этом поверхность изделий интенсивно изнашивается. Таким образом, повышение работоспособности инструментов и деталей машин за счет увеличения их стойкости является главным фактором роста эффективности производства, достигаемого при использовании твердых защитных покрытий с участием карбидов, нитридов, боридов переходных металлов [2–4], технологии получения которых постоянно совершенствуются.

Способы получения защитных покрытий можно разделить на две группы — физические и химические. К последним относятся и способы химикотермической обработки (ХТО), отличающиеся простотой

технологического оборудования и высоким качеством покрытий [5, 6].

Характерной особенностью покрытий, полученных способами ХТО, является наличие развитой переходной зоны между покрытием и основой, что предопределяет достаточно сильную адгезию между ними.

Следует отметить, что исследования процесса по нанесению покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы являются неполными [7–9], а недостаточное количество экспериментальных данных о способе диффузионной металлизации безвольфрамовых твердых сплавов не дает возможности корректно подойти к оптимизации его технологических параметров.

Таким образом, работа по исследованию структуры и свойств покрытий при участии титана на сплавах ТН20 и КХН15 является актуальной. Состав сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав и некоторые свойства твердых сплавов ТН20 и КХН15

Марка сплава	Массовая доля основных компонентов в смеси порошков, %				Временное сопротивление на изгиб σ_n , МПа	Плотность $\rho \cdot 10^3$ кг/м ³	Твердость, HRA
	TiC	Cr ₃ C ₂	Ni	Mo			
ТН20	79,0	—	15,0	6,0	>1050	5,5... 6,0	>90
КХН15	—	85,0	15,0	—	>1050	5,5... 6,0	>90

Примечание. Состав сплавов определен без учета примесей.

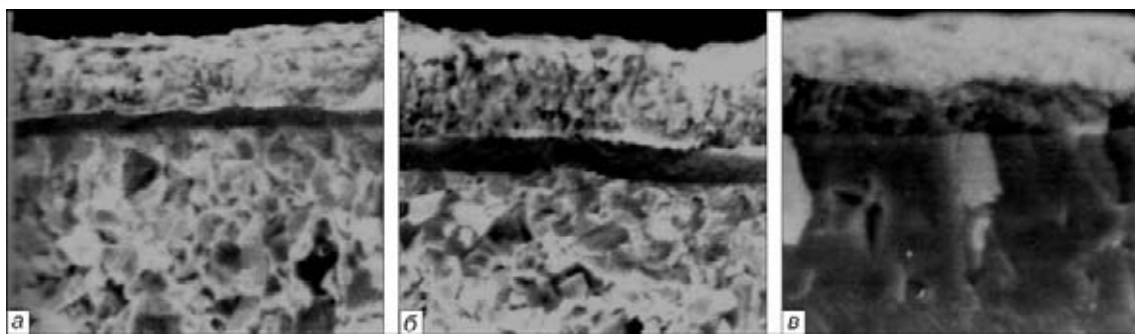


Рис. 1. Фрактограммы излома титанированных сплавов ТН20 (а, б) и КХН15 (в) при T , К: а — 1223, 2 ч; б — 1273, 4 ч; в — 1373, 2 ч

Титанирование сплавов ТН20 и КХН15 выполняли в закрытом реакционном пространстве при пониженном давлении [5]. В качестве исходных компонентов использовали порошок титана, четырехлористый углерод и древесный уголь. Покрывают наносили в интервале температур 1173... 1373 К и длительности выдержки 2... 6 ч.

Образцы сплавов с покрытиями исследовали методами физического материаловедения. В результате послойного рентгеноструктурного анализа установлено, что при титанировании безвольфрамового твердого сплава ТН20 в зависимости от температурно-часовых условий насыщения образуются многослойные покрытия, состоящие из следующих фаз: карбида титана TiC , интерметаллидов никеля $TiNi_3$, $TiNi$ (табл. 2).

Непосредственно к основе примыкает слой карбида TiC . Период кристаллической решетки TiC составляет 0,4284... 0,4288 нм, что меньше периода кристаллической решетки основы TiC — 0,4289... 0,4291 нм. Последнее может быть связано как с дефицитом углерода в области гомогенности карбида TiC покрытия, так и с растворением в TiC основы элементов связки, в первую очередь молибдена [10, 11]. Следующими за слоем TiC расположены интерметаллиды $TiNi_3$ и $TiNi$. Формирование зоны интерметаллидов на внешней стороне покрытий TiC обнаружено при титанировании сталей [5, 6].

На сплаве КХН15, кроме многослойной зоны с участием титана и никеля (TiC , $TiNi$), формируется зона карбида Cr_7C_3 . При образовании карбида TiC недостаточное количество свободного углерода компенсируется углеродом, образующимся при диссоциации карбида основы по реакции $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 + C$.

Анализ распределения химических элементов по толщине диффузионной зоны показал, что металл основы никель активно взаимодействует с титаном, образуя соответствующие фазы. В то же время титан проникает в основу твердых сплавов ТН20 и КХН15 и обеспечивает высокую адгезию покрытия к основе.

На рис. 1 приведены типичные микроструктуры сплавов ТН20 и КХН15 после диффузионного титанирования. Собственно покрытие состоит из отдельных слоев карбидов и интерметаллидов светлого оттенка с четкой границей раздела с основой. На определенном расстоянии от покрытия в основе на нетравленных шлифах проявляется зона темно-серого цвета — зона повышенной микропористости, образовавшаяся в процессе насыщения за счет диффузии никеля из основы в покрытие.

Анализ фрактограмм излома показал, что для исследованных покрытий характерны хрупкие транс-и межкристаллические изломы. Отдельные слои интерметаллидов не имеют выраженной границы $TiNi-TiNi_3$.

Особенностью кинетики роста покрытий на сплавах ТН20 и КХН15 является уменьшение толщины TiC при температурах 1223... 1273 К и длительности t обработки слоев 4... 6 ч (рис. 2).

Следует отметить, что образование при насыщении в покрытиях зоны карбидов и последующее их растворение в интерметаллидах зафиксировано и при металлизации сталей [5, 6, 12].

Некоторые данные исследований микротвердости диффузионных покрытий на сплавах ТН20 и КХН15 приведены в табл. 2. Максимальным уровнем микротвердости отличаются слои на основе карбида титана TiC , составляющей для выбранных температурно-часовых условий ХТО 24,0... 28,5 ГПа.

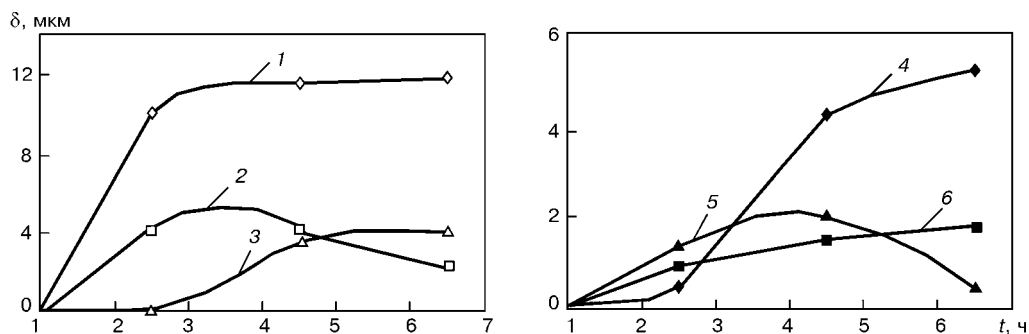


Рис. 2. Кинетика роста покрытий титана на сплавах ТН20 при $T = 1223$ К (а) и КХН15 при $T = 1273$ К (б); 1 — $TiNi_3$; 2 — TiC ; 3 — $TiNi$; 4 — $TiNi$; 5 — Cr_7C_3 ; 6 — TiC



Таблица 2. Фазовый состав, характеристики и свойства покрытий с участием титана на сплавах ТН20 и КХН15

Марка сплава	Температура, К	Продолжительность титанирования, ч	Фазовый состав покрытия	Толщина, мкм	Микротвердость, ГПа
ТН20	1223	4	TiC	4,0	17,5
			TiNi ₃	19,0	6,0
			TiNi	3,0	7,0
КХН15	1223	4	Cr ₇ C ₃	4,0	14,5
			TiC	3,0	22,0
			TiNi	8,0	4,5
ТН20	1273	4	TiC	4,5	22,5
			TiNi ₃	18,5	7,5
			TiNi	7,0	8,0
ТН20	1273	6	TiNi ₃	19,5	7,5
			TiNi	9,5	7,0

Микротвердость слоев интерметаллидов TiNi, TiNi₃ оказалась выше таковой литых материалов, что связано, скорее всего, с их составом, структурой [13] и обусловлено растворением карбидов в слоях интерметаллидов. Определенным образом это подтверждается увеличением твердости слоев TiNi₃, TiNi при повышении температуры ХТО (табл. 2).

Авторами проведены производственные испытания стойкости твердых сплавов с покрытиями. Увеличение стойкости титанированного сплава ТН20, по сравнению с исходным и сплавом R15K6, при обработке стали 30ХГСА составляет соответственно 4,8 и 4,0 раза.

Выводы

1. Показано, что при диффузионном титанировании в интервале температур 1173... 1373 К и длительности 2... 6 ч безвольфрамовых твердых сплавов ТН20 и КХН15 образуются покрытия на основе карбида титана TiC и интерметаллидов TiNi₃, TiNi.

2. Определено, что микротвердость зависит от фазового состава покрытия и условий насыщения:

для карбида TiC — 24,0... 28,5 ГПа, для интерметаллидов TiNi и TiNi₃ — 6,0... 12,5 ГПа.

3. Установлено, что титанирование повышает стойкость режущих пластин ТН20 при обработке резанием стали 30ХГСА, по сравнению с исходными и пластинами из сплава Т15К6, соответственно в 4,8 и 4,0 раза.

1. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. — Челябинск: Металлург, 1989. — 368 с.
2. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. — М.: Машиностроение, 1986. — 192 с.
3. Wick C. Coatings improve life, increase productivity // Manufact. eng. — 1986. — № 97. — Р. 26–31.
4. Похмурский В. И., Дашков В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. — Киев: Наук. думка, 1980. — 188 с.
5. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А. Диффузионные карбидные покрытия. — Киев: Техника, 1991. — 168 с.
6. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 424 с.
7. Ленская Т. Г., Торопченков В. С., Аникеев А. И. Безвольфрамовые твердые сплавы с износостойкими покрытиями // Производство и применение твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1982. — С. 107–109.
8. Коняшин И. Ю., Костиков В. И., Нарамовский И. В. Структура и свойства безвольфрамовых твердых сплавов после газового азотирования // Защитные покрытия. — Киев: Наук. думка, 1988. — Вып. 22. — С. 69–73.
9. Хижняк В. Г., Долгих В. Ю., Карпец М. В. Структура и свойства покрытий на безвольфрамовых твердых сплавах // Порошк. металлургия. — 2003. — № 9/10. — С. 118–123.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1971. — 424 с.
11. Шаповал Т. А., Витрянюк В. К., Дроздиев Г. Т. Структура и свойства TiC–Ni–Mo твердых сплавов // Проблемы производства и применения твердых сплавов. — М., 1981. — С. 26.
12. Хижняк В. Г., Король В. И. Особливості будови та характеристика міцності карбідних покриттів на сталях // Наукові вісті НТУУ «КПІ» — 2003. — № 1. — С. 62–68.
13. Штремель М. А. Прочность сплавов. — М.: МИСН, 1997. — 527 с.

Нац. техн. ун-т Украины «КПИ», Киев

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

Поступила 06.05.2006



УДК 669.243.881

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАФИНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПЕЧНОГО ФЕРРОНИКЕЛЯ ПРОГРЕССИВНЫМИ ИНДУСТРИАЛЬНЫМИ СПОСОБАМИ. Сообщение 3. Процессы и технология рафинирования ферроникеля в кислом и основном кислородных конвертерах

Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов,
М. И. Гасик, А. Н. Овчарук

Изложены результаты термодинамического исследования реакций окисления растворенных в ферроникеле кремния и хрома кислородом в конвертере с диносовой футеровкой, а также углерода, фосфора, серы в конвертере с периклазоуглеродистой футеровкой. Приведены технологические режимы продувки ферроникеля кислородом с использованием односплошных фурм и химические составы шлаковых фаз, показано поведение примесных элементов. Рассмотрены процессы раскисления после кислородного рафинирования ферроникеля кремнием и алюминием и основные положения технологии механизированной разливки.

Results of thermodynamic investigation of reactions of oxidizing of silicon and chromium, dissolved in ferronickel, by oxygen in converter with a dinas-brick lining, as well as carbon, phosphorous, sulphur in converter with a periclase-carbon lining are described. Technological conditions of ferronickel blowing by oxygen using single-nozzle tuyeres and chemical compositions of slag phases are given. Behavior of impurities is shown. Processes of deoxidizing after oxygen refining of ferronickel by silicon and aluminium and main statements of technology of mechanized pouring are considered.

Ключевые слова: ферроникель; внепечное рафинирование; примеси кремний, хром, углерод; конвертер; кислая футеровка; продувка кислородом; технологические режимы; примеси фосфор, углерод, сера; конвертер; основная футеровка; параметры продувки кислородом; шлаковый режим; раскисление ферроникеля кремнием и алюминием; разливка; качество слитка

В работах [1, 2] изложены термодинамические свойства бинарных систем никель–элементы железа, кислород, кремний, сера, фосфор, а также физико-химические предпосылки и технология внепечной (ковшевой) десульфурации электропечного ферроникеля содой.

В настоящей статье обобщены результаты термодинамического анализа и представлена технология последующей, третьей, стадии рафинирования ферроникеля кислородом сначала в кислом конвертере с целью снижения содержания кремния, хрома и частично углерода, а затем в основном конвертере

для удаления фосфора, углерода и серы до предельных значений в соответствии с требованиями ТУ У 27.3-31076956-009:2005.

Процессы рафинирования ферроникеля в кислом конвертере. Черновой ферроникель из новокаледонской руды представляет собой многокомпонентную систему на основе железа и никеля (от 15 до 17 %) с содержанием примесных элементов (0,3... 0,4 Сo; 0,5... 5,0 Si; 0,5... 2,0 Cr; 1,8... 2,5 С; 0,013... 0,020 Cu; 0,2... 0,4 S; 0,01... 0,02 Р). Поэтому при термодинамическом анализе окислительно-восстановительных процессов получения и рафинирования ферроникеля следует учитывать, что система металл (ферроникель)–шлак (печной, конвертерные кислые и основные)–газовая фаза не может находиться в равновесии только по одному химическому компоненту (например хрому или кремнию), а должна прийти в равновесие по содержанию всех компонентов одновременно. Если реакции протека-

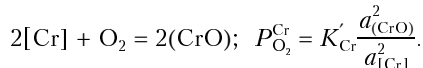
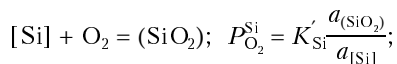


ют с различными скоростями, то наиболее медленная из них определяет состояние всей системы.

В работе [3] экспериментально исследовали процесс распределения хрома между шлаком и металлом в расплавах, насыщенных углеродом. Хотя в этой работе в системе шлак–металл отсутствует никель, общие положения о распределении хрома между металлом и шлаком в зависимости от активности кремния в металле и разной основности шлака представляют интерес и для кислого процесса рафинирования ферроникеля. Шлаки содержали 30... 44 % CaO, 37... 53 % SiO₂, 15,5... 16,5 % Al₂O₃, при этом массовая доля оксидов хрома в пересчете на хром изменялась от 2,33 до 3,74 %, а отношение $Cr^{2+} / \sum Cr$ составило 0,96, т. е. практически весь хром в шлаке был представлен ($Cr^{2+}O$).

Содержание хрома в железохромистом расплаве достигало 14 %. Результаты экспериментов представлены графически в координатах $(\% Cr)_M / [\% Cr]_{ш} - (SiO_2)_{ш}$ на рис. 1, из которого следует, что показатель распределения хрома имеет очень малое значение при основности шлака больше 1,2 и повышается до 0,04 при понижении основности до 0,6. Этот показатель не очень чувствителен к изменению температуры, поскольку точки как для 1500, так и для 1600 °C попадают на графике в одну и ту же область.

Цель работы [3] заключалась в изучении возможности более полного восстановления хрома из шлака в металл, т. е. определения необходимых условий, при которых коэффициент распределения $L_{Cr} = (\% Cr_2O_3) / [Cr]$ был бы наименьшим. Одна из задач настоящей статьи состоит в обратном — в выяснении условий, при которых переход хрома из ферроникеля в шлак был бы полнее, а коэффициент L_{Cr} имел бы большое значение. Шлак кислого процесса конца рафинирования ферроникеля имеет следующий состав, %: 45... 60 SiO₂; 2,7... 5,0 CaO; 10... 32 Fe (12,86... 41,14 FeO) и 10... 14 Cr (12,91... 18,01 CrO). Ферроникель после окислительного рафинирования в кислом конвертере состоит из следующих элементов, %: 0,8 Si; 1,0... 1,5 Cr; 15... 20 Ni. Для определения условий наиболее полного перехода хрома из ферроникеля в кислый шлак запишем реакции окисления кремния и хрома в следующем виде:



В условиях равновесия этих реакций $P_{O_2}^{Si} = P_{O_2}^{Cr}$ справедливо соотношение

$$\frac{a_{(CrO)}^2}{a_{[Cr]}^2} = K'_{Si,Cr} \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]}},$$

из которого следует, что содержание хрома в ферроникеле должно быть тем ниже, чем больше $a_{(SiO_2)}$ и меньше $a_{[Si]}$.

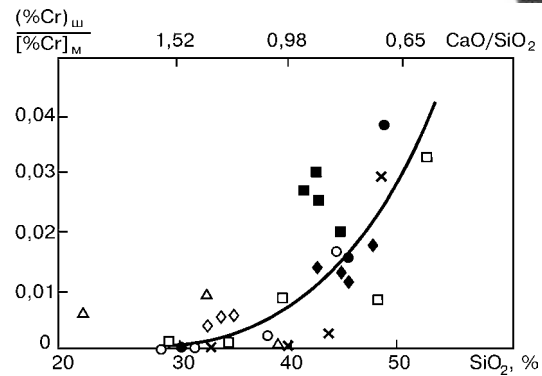
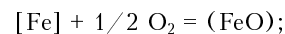


Рис. 1. Связь между отношением хрома шлака к хрому металла и содержанием SiO₂ в шлаке $\frac{Al_2O_3}{CaO} = 0,53$; $T = 1500... 1600$ °C [3]

В работе [4] изучено равновесие шлака системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–CrO–FeO с металлом Fe–Cr–Si при 1600 °C. Содержание хрома в металле изменялось от 5 до 30 %, кремния от 2,5 %, отношение $(\% CaO) / (\% SiO_2)$ от 0 до 2 и количество Al₂O₃ от 0 до насыщения. В данной работе проанализировано участие (FeO) в равновесии реакций, приводящих к окислению хрома и кремния.

Как отмечается в работе [5], основным первичным актом продувки железуглеродистых расплавов и, по-видимому, системы Fe–C–Ni [6] является окисление железа по реакциям



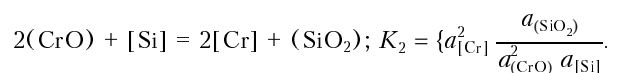
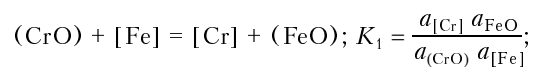
$$\Delta G_{298}^0 = -237950 + 50T \text{ [Дж/моль]}.$$

Тепловой эффект этого процесса и степень испарения железа

$$\lg P_{Fe} = -\frac{18500}{T} + 5,90 \text{ [Па]}$$

оказывают решающее влияние на перегрев и среднюю температуру реакционной зоны в обычных условиях продувки при положении фурмы над ванной.

Равновесия в системе металл–шлак представим реакциями и константами равновесия



Зависимости $\lg \frac{(\% Cr)}{[\% Cr]}$ от содержания (FeO), активности a_{Si} в работе [4] выражены следующим образом:

$$\lg \frac{(\% Cr)}{[\% Cr]} = \lg \frac{(\% FeO)}{[\% Fe]} + \lg \left[\frac{\gamma_{(FeO)} \gamma_{[Cr]} C_1}{\gamma_{[Fe]} \gamma_{(CrO)} K_1} \right];$$

$$\lg \frac{(\% Cr)}{[\% Cr]} = -0,535 \lg a_{Si} + 1/2 \lg \left[\frac{a_{(SiO_2)} \gamma_{[Cr]} C_2}{\gamma_{(CrO)}^2 K_2} \right],$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты пропорциональности.

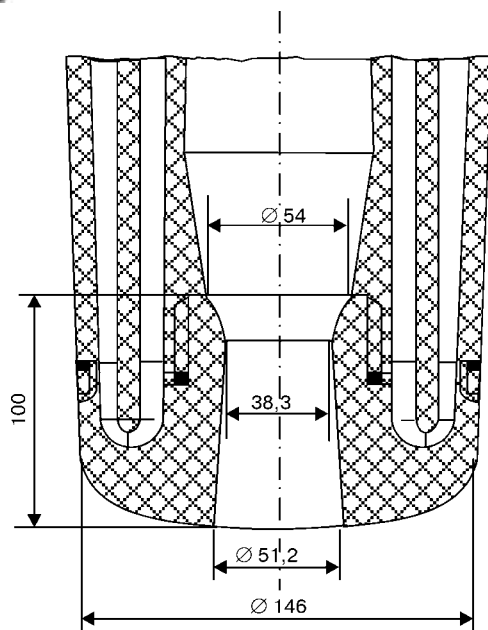
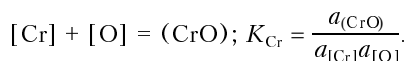
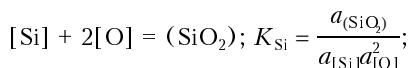


Рис. 2. Односопловая одноконтурная фурма для кислородного рафинирования феррохрома в конвертере с кислой (динасовой) футеровкой для окисления хрома, кремния и углерода

Анализируя процессы окисления хрома, следует учитывать также реакцию взаимодействия хрома с кислородом, растворенным в жидком феррохромеле:



Для уменьшения содержания хрома в феррохромеле необходимо определить две переменные — $a_{[\text{O}]}$ и $\gamma_{(\text{CrO})}$. Активность $a_{[\text{O}]}$ увеличивается по мере окисления кремния и уменьшения его количества в феррохромеле:



$$a_{[\text{O}]} = \sqrt{\frac{a_{(\text{SiO}_2)}}{K_{\text{Si}} [\% \text{Si}] \gamma_{[\text{Si}]}}}$$

Окисление хрома можно описать соотношениями, полученными для случая окислительного периода электроплавки хромосодержащих сталей. Окисление хрома за счет кислорода и закисы железа в зависимости от химического состава металла может протекать с образованием хромита $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , Cr_3O_4 и CrO . При значениях температуры 1550... 1650 °С и $[\% \text{Cr}] = 0... 3$ хром окисляется с образованием $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а при $[\% \text{Cr}] = 9... 21$ — оксида Cr_2O_3 . В кислых шлаках хром находится преимущественно в виде (CrO) [7]. При большей массовой доле SiO_2 в шлаке (при насыщенной концентрации SiO_2) хром содержится в группировках, отвечающих ортосиликату $2\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2$. Наличие кремния в феррохромеле при продувке его кислородом способствует образованию $2\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2$ по реакции



В системе $\text{CrO} - \text{SiO}_2$ имеется эвтектика с температурой плавления 1400 °С. Коэффициент распре-

деления хрома между шлаком и металлом зависит от температуры и количества оксида железа в шлаке. Эта связь описывается соотношением

$$\lg L_{\text{Cr}} = \lg \left(\frac{(\% \text{Cr})}{[\% \text{Cr}]} \right) = \frac{900}{T} - 5,14 + \lg(\Sigma \% \text{FeO}).$$

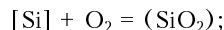
Шлак по окончании кислородного рафинирования феррохрома в кислом конвертере содержит следующие компоненты, %: 45... 60 SiO_2 , 10... 14 Cr (12,9... 18,07 CrO) и 10... 32 Fe (12,86... 41,14 FeO), а феррохромель 1,0... 1,5 Cr и $[\text{Si}] < 0,7$ (12,9... 18,07 CrO 12,86... 40,4 (FeO)).

Приняв для расчета состав шлака 10 % (Cr) и 14 % (Cr), 1 % $[\text{Cr}]$ и 2 % $[\text{Cr}]$; 12 % (FeO) и 32 % (FeO), по выражению

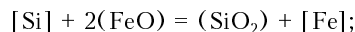
$$\lg L_{\text{Cr}} = f \left[\left(\frac{(\% \text{Cr})}{[\% \text{Cr}]} \right); (\% \text{FeO}), T \right]$$

и температуре определим значения температуры процесса рафинирования феррохрома. Расчеты показывают, что при 10 % (Cr), 12 % (FeO) равновесная температура процесса составляет 1785 К (1512 °С); для второго варианта состава шлака 14 % (Cr), 1 % $[\text{Cr}]$, 32 % (FeO) она равна 1764 К (1491 °С). Полученные расчетные значения температуры близки таковым, определенным в результате замеров при конвертировании феррохрома (1480... 1520 °С) в кислом конвертере.

При подаче кислорода на расплав шлака и металла кремний, растворенный в феррохромеле, может окисляться по реакциям



$$\Delta G_T^0 = - 827730 + 228,0 T \text{ [Дж/моль]};$$



$$\Delta G_T^0 = - 351710 + 128,0 T \text{ [Дж/моль]}.$$

При достижении температуры 1450... 1500 °С начинает окисляться углерод и тем интенсивнее, чем выше температура. Вследствие экзотермичности реакций окисления примесей температура процесса, как правило, превышает рациональные пределы, что отрицательно сказывается на стойкости динасовой футеровки. Поэтому по ходу продувки температуру процесса рафинирования феррохрома снижают присадками никельсодержащих отходов, режее, — железной руды.

Окисление примесей кислородом осуществляют при интенсивном расходе кислорода 120... 140 $\text{м}^3/\text{мин}$ и его давлении 1,0... 1,2 МПа. Продувку выполняют односопловой одноконтурной фурмой с критическим диаметром сопла 38,3 мм и его сечением на выходе 51,2 мм (рис. 2). Фурма водоохлаждаемая, расход воды для охлаждения составляет 60... 70 $\text{м}^3/\text{ч}$, давление 0,7... 0,9 МПа. Фурма устанавливается над зеркалом ванны на уровне 0,8... 2,0 м в зависимости от химического состава



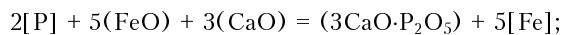
ферроникеля, температурного режима и периода плавки.

По мере снижения массовой доли кремния в ферроникеле увеличивается вероятность окисления железа как основного компонента металлического расплава. Образующиеся легкоплавкие силикаты железа $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ интенсивно реагируют с футеровкой, разрушая ее. Поэтому рекомендуется продувку кислородом прекращать при достижении 0,8 % Si.

Процессы рафинирования ферроникеля в основном конвертере. Из-за повышенной эрозии динасовой футеровки в кислом конвертере окисляется только часть кремния и углерода. Остальное количество этих примесей удаляется при кислородном конвертировании в основном конвертере. Главной задачей процесса рафинирования ферроникеля в основном конвертере является его дефосфорация. При этом следует иметь в виду, что при выплавке бедного ферроникеля (5... 7 % Ni) с использованием бедной (0,9... 1 % Ni) побужской руды содержание фосфора в нем достигает 0,15 %. Таким образом, дефосфорация ферроникеля является необходимой технологической операцией, поскольку в товарном ферроникеле массовая доля фосфора не должна превышать 0,02 %.

С 2002 г. выплавка ферроникеля на Побужском ферроникелевом заводе осуществляется с использованием импортной новокаледонской богатой (2,9... 2,6 % Ni) руды с низким содержанием фосфора (0,018 %), поэтому в электропечном (черновом) ферроникеле количество фосфора не превышает 0,012... 0,015 %. Новокаледонская руда содержит до 23 % MgO, вследствие чего образуются шлаки с высокой температурой плавления ($>1460^\circ\text{C}$). Для снижения температуры плавления шлака до $1300... 1350^\circ\text{C}$ в шихту добавляют побужскую никелевую руду, в которой MgO не превышает 4... 6 %.

Процесс дефосфорации ферроникеля в основном конвертере при продувке его кислородом под высокоосновным шлаком с большим содержанием (FeO) в общем виде может быть представлен следующей суммарной реакцией [5, 8]:



$$K_P = \frac{(\% 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)}{[\% \text{P}]^2 f_{[\text{P}]}^2 (\% \text{FeO})^5 f_{(\text{FeO})}^5 (\% \text{CaO})^3 f_{(\text{CaO})}^3};$$

$$\Delta G_T^0 = -1372830 + 550 T \text{ [Дж/моль]}.$$

Примесные элементы по-разному влияют на коэффициент активности фосфора, а следовательно, и активность фосфора в ферроникеле. Это влияние примесных элементов количественно оценивают по знакам и численным значениям параметров взаимодействия Вагнера [9, 10]:

Элемент, j	C	O	P	S	Si	Ni	Cr
$e_{\text{P}(1873)}^j = \frac{\partial \ln f}{\partial [\%j]} 100$	13	13	6,2	2,8	12	0,02	-3,0

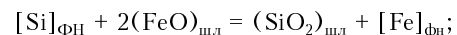
Из приведенных данных следует, что хром понижает, а остальные элементы повышают коэффициент активности фосфора в ферроникеле.

Рафинирование ферроникеля в основном конвертере вместимостью до 50 т (масса обрабатываемого металла 33... 35 т) производят под шлаком, который к концу процесса имеет следующий химический состав, %: 0,2... 0,3 Ni; 20... 30 CaO; 5... 15 SiO₂; 45... 51 (57... 64) Fe (FeO); 7... 20 (9... 26) Cr (CrO).

Кислород подают через односopловую двухконтурную фурму конструкции ОАО ДМК (Днепропетровский металлургический комбинат) с диаметром наружного сопла 32,5 мм. Рабочее давление кислорода составляет 1,0... 1,2 МПа, расход кислорода — 100... 120 м³/мин. На охлаждение кислородной фурмы требуется 60... 70 м³/ч воды, давление 0,7... 0,9 МПа. Фурма устанавливается на уровне 0,8... 2,0 м над зеркалом ванны глубиной 0,9... 1,0 м. Положение фурмы изменяется в зависимости от химического состава и температуры ферроникеля. Стойкость наконечников фурмы достигает 1000 и более плавов.

Как в кислом, так и в основном процессах конвертирования ферроникеля никель распределяется между металлом и шлаком. С повышением массовой доли никеля в металле за счет окисления не только кремния, хрома, но и железа увеличивается равновесное содержание никеля в шлаке. Наряду с окисленной формой никеля в шлаке содержатся мелкие корольки ферроникеля, поэтому шлак основного процесса рафинирования подвергается обогащению.

По мере уменьшения количества примесных элементов в ферроникеле в ходе его рафинирования растворимость кислорода в нем повышается. Поэтому перед разливкой ферроникеля его раскисляют ферросилицием (алюминием) при сливе из основного конвертера в ковш. Для получения хорошо раскисленного ферроникеля расходуется 5,8... 7,3 кг/т ферросилиция (ФС45) и 0,7... 0,8 кг/т алюминия. Процесс раскисления ферроникеля и конвертерного шлака в ковше кремнием описывается реакциями



Константа раскисления ферроникеля кремнием имеет следующий вид:

$$K'_{\text{Si}} = \frac{a_{[\text{Si}]} a_{[\text{O}]}^2}{a_{(\text{SiO}_2)}} = \frac{[\% \text{Si}][\% \text{O}]^2 f_{(\text{Si})} f_{[\text{O}]}^2}{a_{(\text{SiO}_2)}}.$$

Для случая раскисления железа кремнием зависимость $\lg K'_{\text{Si}}$ от температуры следующая:

$$\lg K'_{\text{Si}} = \lg \frac{[\% \text{Si}][\% \text{O}]^2}{a_{(\text{SiO}_2)}} = -\frac{31000}{T} + 12.$$

Равновесное содержание кислорода в железе (примерно такое же в ферроникеле) зависит от мас-



совой доли кремния и температуры; чем ниже температура, тем выше раскислительная способность кремния из-за экзотермичности реакций взаимодействия кремния с кислородом.

Раскисление ферроникеля алюминием можно представить следующей реакцией:



$$K'_{\text{Al}} = \frac{a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}^3}{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}} = \frac{[\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3 f_{(\text{Al})}^2 f_{[\text{O}]}^3}{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}$$

При небольших концентрациях алюминия в жидком железе (ферроникеле) произведение $f_{(\text{Al})}^2 f_{[\text{O}]}^3$ принимают равным 1. Тогда

$$K'_{\text{Al}} = \frac{[\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3}{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}$$

$$\lg K'_{\text{Si}} = -\frac{39284}{T} + 11,05.$$

Слитки достаточно раскисленного ферроникеля имеют плотную структуру и хороший товарный вид.

Таким образом, кислородное рафинирование ферроникеля под основным железистым шлаком в конвертере с периклазоуглеродистой (периклазографитовой) футеровкой после предшествовавшей стадии кислородной продувки в кислородном конвертере позволяет получать товарный ферроникель с повышенным содержанием (20...23 %) никеля, в сравнении с черновым ферроникелем (15...17 %), который по своему химическому составу, развесу и качес-

тву слитков в полной мере удовлетворяет нормам, регламентируемым ТУ У 27.3-31076956--009:2005.

1. *Инновационные технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными промышленными способами.* Сообщение 1. Термодинамические свойства систем и бинарных соединений на основе никеля / Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2006. — № 1. — С. 36–40.
2. *Инновационные технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными промышленными способами.* Сообщение 2. Термодинамические исследования процессов и технология ковшевой десульфурации электропечного ферроникеля карбонатом натрия / Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов и др. // Там же. — 2006. — № 2. — С. 39–44.
3. *Мак-Кой К. В., Фильбрук В. О.* Реакция хрома между шлаком и металлом в расплавах, насыщенных углеродом // Физическая химия сталеварения. — М.: Металлургиздат, 1963. — С. 173–186.
4. *Rankin W. J., Bismas K.* The behavior of chromium in reduced slag-metal systems // Arch. Eisen-hüttenw. — 1979. — 50, № 1. — S. 7–11.
5. *Баттизманский В. И.* Теория кислородно-конвертерного процесса. — М.: Металлургия, 1975. — 376 с.
6. *Явойский В. И.* Теория процессов производства стали. — М.: Металлургия, 1967. — 791 с.
7. *Лякишев Н. П., Гасик М. И.* Металлургия хрома. — М.: ЭЛИЗ, 1999. — 582 с.
8. *Чуйко Н. М., Чуйко А. Н.* Теория и технология электроплавки стали. — Киев: Высш. шк., 1983. — 248 с.
9. *Кубашевский О., Олкок С. Б.* Металлургическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1982. — 392 с.
10. *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов* / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко и др. — М.: Металлургия, 1989. — 288 с.

ООО «Побужский ферроникелевый комбинат»,

НМетАУ, Днепропетровск

Поступила 04.10.2005

Памяти Георгия Николаевича Огорокова



15 февраля 2006 г. скончался видный ученый в области специальной электрометаллургии, главный научный сотрудник Государственного научного центра ЦНИИЧермета им. И. П. Бардина, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН Георгий Николаевич Огороков. Г. Н. Огороков родился 9 мая 1931 г. в семье крупного ученого, одного из основателей отечественного пещестроения, доктора технических наук, профессора.

В 1955 г. он закончил физико-химический факультет Московского института стали и начал свою трудовую деятельность в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, затем в лаборатории вакуумной металлургии ЦНИИЧермета им. И. П. Бардина. В этом всемирно известном институте он трудился до последних своих дней.

Под руководством Г. Н. Огорокова было начато системное изучение вакуумного дугового и электропечного переделов, вакуумной индукционной плавки. Им проведены фундаментальные исследования физико-химических процессов производства жаропрочных сплавов, конструкционных и коррозионно-стойких сталей способами специальной электрометаллургии, а полученные научные результаты легли в основу организации широкого промышленного производства на заводах качественной металлургии страны. Работы Г. Н. Огорокова высоко оценивались в СССР и за рубежом.

Как руководитель лаборатории теории металлургических процессов ЦНИИЧермета Георгий Николаевич внес огромный вклад в разработку научной концепции плазменной металлургии. Технология плазменной плавки в керамических тиглях широкого сортамента высоколегированных сталей и сплавов для авиационной, космической и атомной промышленности была реализована при его непосредственном участии на заводах Челябинском металлургическом и «Сибэлектросталь». Эти работы отмечены премиями им. И. П. Бардина и наградами правительств СССР и ГДР.

Г. Н. Огороков — автор более 200 научных трудов и 140 изобретений, научный руководитель 10 кандидатских работ. Георгий Николаевич пользовался заслуженным авторитетом специалистов металлургических заводов и научно-исследовательских институтов СССР и стран СНГ. В течение многих лет он был членом Ученого совета при защите докторских диссертаций по трем специальностям — «Физика и химия плазмы», «Металлургия черных металлов», «Металлургия цветных и редких металлов». Замечательные человеческие качества в сочетании с глубоким пониманием тенденций развития современной электрометаллургии позволили ему привлечь к совместной работе многочисленные коллективы ученых и инженеров-металлургов.

В последние годы интересы Георгия Николаевича были связаны с совершенствованием технологии непрерывной разливки металла, в частности изучением направленной кристаллизации стали и ликвационных процессов.

Светлая память о Георгии Николаевиче Огорокове навсегда сохранится в сердцах тех, кто его знал.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
Редколлегия журнала «Современная электрометаллургия»



УДК 669.187.58

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ

А. Н. Савьюк, И. В. Деревянченко, О. Л. Кучеренко,
Ю. С. Пройдак, А. П. Стовпченко,
Л. В. Камкина, Ю. Н. Грищенко

Рассмотрены особенности производства стали в условиях Молдавского металлургического завода. Показана возможность получения ультранизких количеств углерода при работе по схеме дуговая сталеплавильная печь–вакууматор–ковш–печь.

Specifics of steel production in the conditions of Moldavian Metallurgical Works are considered. The feasibility of producing ultra-low amounts of carbon using scheme : arc-steel making furnace- evacuator-ladle-furnace is shown.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь; полупродукт; ковш–печь; вакууматор; фурма; окисленность; раскисление; IF-сталь; проволока

Введение. В настоящее время в мире широко развито производство сталей с особо низким содержанием углерода и других примесей, отличающихся высокими значениями пластических свойств (IF-стали), использование которых распространено в производстве тонкого листа для последующей глубокой (сверхглубокой) вытяжки и нанесения покрытий горячим способом. В то же время благодаря низкому значению временного сопротивления (менее 300...340 Н/мм²) стали, близкие по составу к IF-сталям, представляют интерес в качестве сверхпластичной катанки для тонких проволок. Вследствие низкого содержания углерода, легирующих элементов и примесей возможен передел такой катанки путем волочения без промежуточных отжигов, что позволяет существенно сократить затраты в метизном производстве.

Все IF-стали выплавляют в конвертерах с комбинированной продувкой кислородом и аргоном [1]. Тенденциями развития современного сталеварения является сближение возможностей основных сталеплавильных агрегатов черной металлургии — кислородных конвертеров и дуговых сталеплавильных печей (ДСП) и даже создание своеобразного дугового сталеплавильного конвертера [2]. В современных ДСП, работающих со вдуванием значительного количества кислорода, в технологической цепочке агрегатов ковш–печь и вакууматор выплавляют стали всего сортамента, производимые ранее

только в кислородных конвертерах, в том числе и с низким содержанием углерода.

Сортамент сортового проката, выпускаемого совместным закрытым обществом «Молдавский металлургический завод» (СЗАО ММЗ) чрезвычайно широк и включает как высокоуглеродистые марки стали для металлокорда, так и низкоуглеродистые для изготовления проволок и арматуры. Широкие технологические возможности и высокая культура производства СЗАО ММЗ позволили поставить задачу выплавки особо низкоуглеродистой стали для получения высокопластичной катанки из электропечного полупродукта.

Технологические возможности СЗАО ММЗ получения низкоуглеродистых сталей. Электродуговая печь Молдавского металлургического завода ДСП-2 имеет номинальную емкость 120 т и мощность 95 МВ·А (в резерве 80 + 12 %). Технология производства предусматривает подачу в печь для нагрева металла довольно большого количества углеродсодержащих материалов (кокс, природный газ) и вдувание кислорода для сжигания и окисления примесей металлошихты при помощи нескольких видов горелок и фурм. Так, на печи ДСП-2 используют следующее оборудование:

систему стеновых газокислородных горелок (4...6 однотипных струйных горелок мощностью 3,6 МВт с расходом кислорода до 4800 м³/ч), обеспечивающих получение большого пламени, позволяющего эффективно нагревать и разрезать метал-

© А. Н. САВЬЮК, И. В. ДЕРЕВЯНЧЕНКО, О. Л. КУЧЕРЕНКО, Ю. С. ПРОЙДАК, А. П. СТОВПЧЕНКО,
Л. В. КАМКИНА, Ю. Н. ГРИЩЕНКО, 2006



Основные технологические параметры плавки в ДСП-2					
Удельный расход электроэнергии, (кВт·ч)/т	Расход кислорода, м ³ /т				
	Манипулятор «Палмур»	Боковые фурмы	Манипулятор ММЗ	Горелка-копье «Stein lange»	Кислородная труба
430	13,35	1,4	5,9	4,20	1,27
344	1,90	0,7	2,7	2,05	0,10
639	23,10	4,2	12,0	6,95	3,50
Примечание. Приведены средние, минимальные и максимальные данные 200 плавов.					

лошихту, а также дожигать СО до СО₂ в рабочем пространстве печи);

манипулятор «Палмур» для вдувания кислорода и порошкообразного кокса с целью ускорения расплавления металлошихты в холодной зоне печи, перемешивания расплавленного металла за счет высокой скорости нагнетания кислорода (расход кислорода — до 3000 м³/ч, порошкообразного кокса — до 40 кг/мин), обезуглероживания стальной ванны кислородом, дожигания СО путем внесения газообразного кислорода, образования и поддержания вспененного шлака;

манипулятор ММЗ для ускорения процесса плавки и повышения качества металла за счет расплавления металлошихты в районе рабочего окна ДСП с помощью газокислородной горелки и контролируемого обезуглероживания расплава мощной и компактной струей кислорода (расход кислорода в кислородной фурме — до 3000 м³/ч, газокислородной горелке мощностью 7,3 или 10 МВт — до 2200 м³/ч, природного газа — до 1100 м³/ч), а также экономии электроэнергии путем дополнительного внесения альтернативного источника энергии и сокращения длительности работы печи под током;

горелку-копье фирмы «Stein lange» для получения дополнительной тепловой энергии путем введения в печь природного газа и кислорода (мощность 3,2 МВт, расход природного газа — до 350 м³/ч, кислорода на копье — до 2000 м³/ч и на горелку —

до 700 м³/ч), что позволяет увеличить производительность сталеплавильного агрегата, снизить расход электроэнергии и графитированных электродов, увеличить общую мощность;

систему боковых кислородных фурм для обеспечения подачи газообразного кислорода в ванну через две фурмы в районе пятой и седьмой водоохлаждаемых панелей печи, что способствует интенсификации процесса расплавления металлошихты в зонах, на которые не распространяется прямое действие электрических дуг или газокислородных горелок, перемешивание расплава в процессе выплавки стали, окисление углерода и дожигание СО в рабочем пространстве печи.

При необходимости допускается использование в технологии производства стали кислородной трубки.

Футеровка рабочего слоя печи выполнена из высококачественных периклазоуглеродистых огнеупорных материалов (более 700 плавов).

Указанные возможности позволяют выплавлять в электродуговой печи полупродукт с различным содержанием углерода, в том числе и низким (менее 0,03 %), что при дальнейшей внепечной обработке значительно упрощает получение особо низкоуглеродистой стали.

Технологические возможности производства позволяют вести дальнейшую внепечную обработку полупродукта на вакууматоре и установке ковш-печь по схемам ДСП-ковш-печь-вакууматор-МНЛЗ (прямая) и ДСП-вакууматор-ковш-печь-МНЛЗ (обратная).

Цель настоящего исследования состояла в разработке технологии получения низкоуглеродистого полупродукта в электродуговой печи ДСП-2 Молдавского металлургического завода для производства особо низкоуглеродистой стали для пластичной катанки. Максимально допустимое содержание в стали углерода составляло до 0,01, кремния и марганца до — 0,01 и 0,12 %.

Статистический анализ технологии получения низкоуглеродистого полупродукта в электродуговой печи. С целью обоснования рациональных параметров технологии получения особо низкоуглеродис-

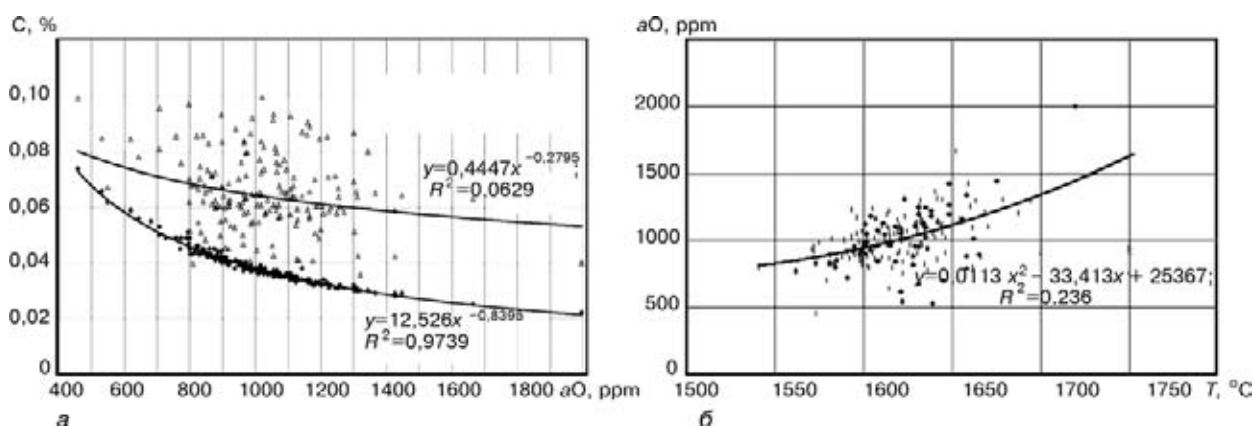


Рис. 1. Зависимость содержания углерода и окисленности аО стали на выпуске (а), а также влияние температуры на окисленность (б); ◆ — по окисленности; Δ — по химическому анализу

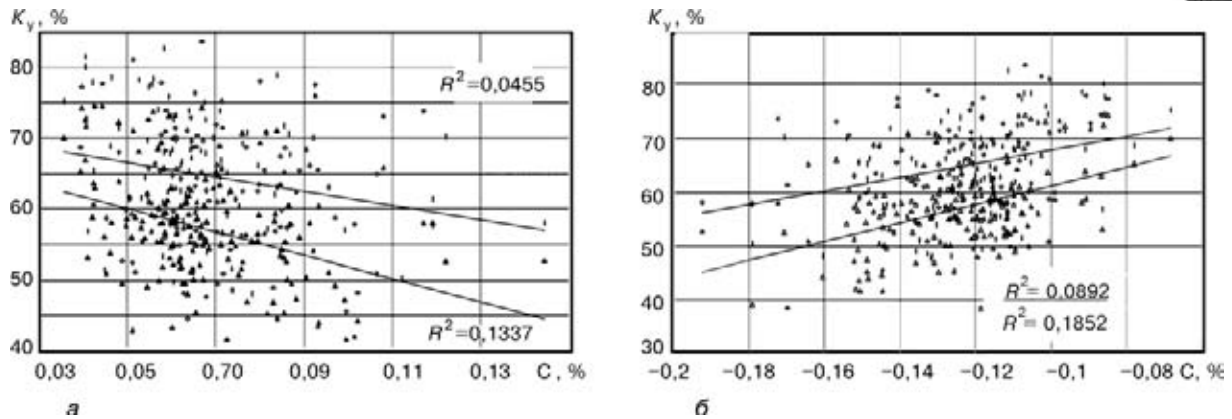


Рис. 2. Влияние массовой доли углерода на выпуск $C_{\text{вып}}$ (а) и изменения его содержания в ковше-печи (б) на количество угара K_y раскислителей; $\blacklozenge$ — кремний; Δ — марганец

тых сталей выполнили статистический анализ параметров более 200 плавов текущего производства.

Для определения эффективности окисления углерода в ванне ДСП-2 различными дутьевыми устройствами установлены зависимости его конечного содержания в полупродукте от удельного расхода кислорода на этих устройствах (таблица).

Установлено, что расход кислорода на топливных устройствах («Палмур» и горелка-копье «Stein lange») слабо влияет на содержание углерода в металле на выпуске; ощутимо на «нетопливных» устройствах — подача его на донные фурмы и кислородную трубу, применяемые не на всех плавках (40,43 и 30,85 % общего количества выборки), что является резервом получения низкого содержания углерода на выпуске.

Получению низкого содержания углерода в металле на выпуске может способствовать шлаковый режим нагрева ванны в последний период плавки, что исключает переход углерода в металл из электродов электродуговой печи.

Окисленность металла (измеренная датчиками CELOX) на выпуске определяется массовой долей углерода в металле (рис. 1, а) и зависит от температуры металла (рис. 1, б).

Следует отметить существенный разброс значений окисленности металла в зависимости от содержания углерода, определяемого химическим анализом, причем превышение в большинстве случаев фактических над определенными по замеру окисленности. Указанные различия могут быть обусловлены временем отбора пробы и выполнения замера окисленности.

В целом статистически достоверно установлена возможность получения низкого содержания углерода на выпуске. Массовая доля углерода в полупродукте по данным химического анализа колеблется в пределах 0,025... 0,095 %, а замера окисленности — 0,025... 0,038 %. Окисленность и температура металла на выпуске (1100... 2100 ppm, 1653... 1741 °C) значительно превышают обычные значения в конвертерных процессах производства стали.

Количество углерода и активного кислорода в исходном металле перед ковшем-печью оказывает существенное влияние на угар элементов-раскисли-

телей (обратно и прямо пропорционально). Зависимости угара кремния и марганца от содержания углерода на выпуске из печи (рис. 2, а) и изменения количества углерода на ковше-печи (рис. 2, б) показывают, что чем полнее происходит обезуглероживание металла на ковше-печи, тем меньше угар раскислителей.

Анализ данных о содержании серы в полупродукте на выпуске из ДСП-2 показал, что оно существенно выше среднего в металлошихте, даже если принять последнее на уровне верхнего предела для рядовых марок стали (0,04 % S). В печи зафиксировано увеличение массовой доли серы за счет вдвигания углеродсодержащих материалов.

В то же время в сталеплавильных процессах при продувке кислородом, высоких значениях температуры и окисленности металла сера частично удаляется в газовую фазу. Так, в работе [3] приводятся данные о том, что в окислительный период плавки

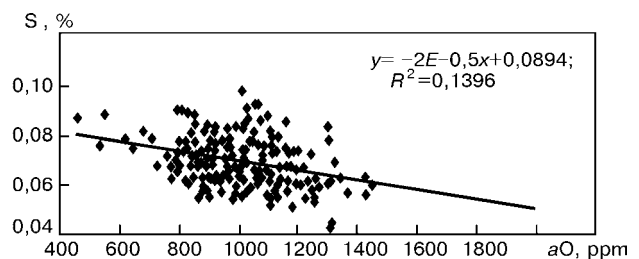


Рис. 3. Окисленность металла на выпуске и содержание серы в полупродукте

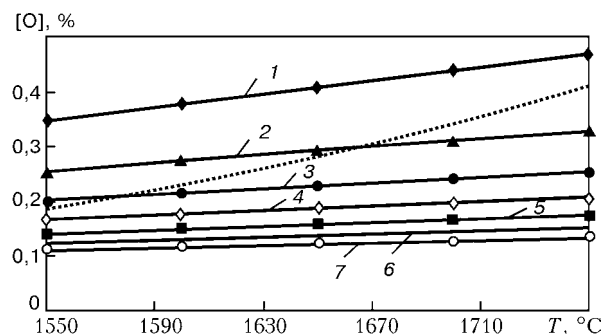


Рис. 4. Зависимость равновесного содержания кислорода в железе от температуры при различном количестве углерода, %; 1 — 0,004; 2 — 0,006; 3 — 0,008; 4 — 0,010; 5 — 0,012; 6 — 0,014; 7 — 0,016; штриховой линией показана растворимость кислорода в железе

в электродуговой печи от 36 до 50 % серы, внесенной всеми шихтовыми материалами, удаляется из печи с печными газами. Связь между концентрацией серы в полупродукте на выпуске и окисленностью металла прослеживается и для рассмотренных плавок (рис. 3).

Существенной зависимости между содержанием серы в полупродукте и температурой металла на выпуске не установлено, что свидетельствует о преобладающем влиянии вдувания кислорода в печь и окисленности металла на удаление серы в газовую фазу.

Поскольку на выпуске из печи содержание серы существенно выше, чем требуется стандартами, очевидно, что десульфурация металла осуществляется в ходе внепечной обработки. Естественно, более низкое содержание серы в металле на выпуске способствует лучшему протеканию последующего процесса десульфурации, снижению расхода шлакообразующих и десульфураторов.

Обоснование и опытная проверка технологических особенностей производства низкоуглеродистого полупродукта. Основные термодинамические параметры реакции обезуглероживания стали, приводимые в литературных источниках, рассчитаны для температуры 1600 °С. Реальная же температура металла на выпуске из ДСП существенно выше. Поэтому представляло интерес оценить равновесные значения содержаний кислорода в металле при 0,002... 0,016 % углерода для интервала температур 1550... 1750 °С (рис. 4).

Результаты расчета показали, что при уменьшении массовой доли углерода в металле равновесное содержание кислорода в железе увеличивается и при массовой доле менее 0,004 % углерода и температуре 1750 °С превышает предел растворимости кислорода в железе.

При понижении температуры до уровня вакуумирования и начала доводки в ковше-печи создаются условия для удаления углерода за счет сверхравновесного (при этих температурах) количества кислорода в металле (наличие FeO в виде отдельной фазы).

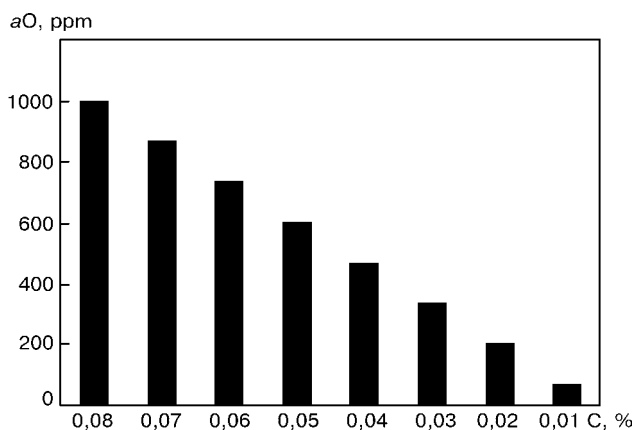


Рис. 5. Необходимый уровень окисленности для обезуглероживания стали до 0,005 % при различном исходном содержании углерода

Следовательно, окисленность полупродукта при получении особо низкоуглеродистой стали должна быть достаточной для обеспечения удаления углерода из исходного полупродукта до заданного предела, углерода, поступающего из ферросплавов (при раскислении стали) и электродов (при нагреве стали в ковше-печи), а также из периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша (количество углерода в районе шлакового пояса 10... 12, в футеровке стен и днища — 6 %).

Путем расчета определено минимально необходимое количество активного кислорода для получения в стали 0,005 % углерода при его исходном различном содержании в полупродукте (рис. 5).

Сравнение расчетных и данных статистического анализа показывает, что реальная окисленность полупродукта при выпуске из ДСП-2 колеблется в диапазоне 458... 1997 ppm (среднее значение по 200 плавкам — 1015 ppm).

Экспериментально установлено, что при внепечной обработке полученного полупродукта (вакуумирование и доводка на ковше-печи) достигается конечное количество углерода в металле менее 0,01 % даже при его исходном содержании (по данным химического анализа) 0,07... 0,08 % и окисленности металла на выпуске из печи выше 1100 ppm. Такая окисленность металла на выпуске обеспечивает окисление и дополнительного количества углерода, поступающего в металл.

Таким образом, окисленность на выпуске является достаточной (а зачастую избыточной) для удаления углерода при дальнейшей внепечной обработке металла.

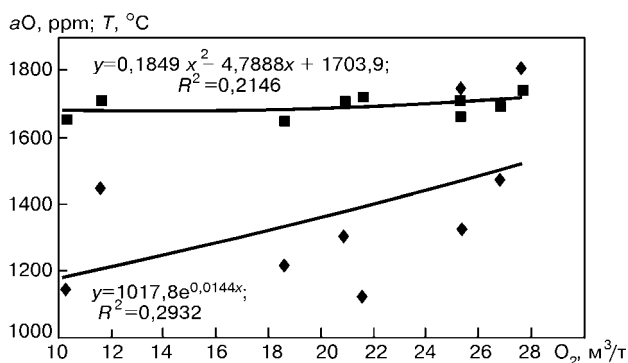


Рис. 6. Зависимость температуры и окисленности металла на выпуске от расчетного количества кислорода, идущего на окисление примесей; ■ — температура, °С; ♦ — aO, ppm

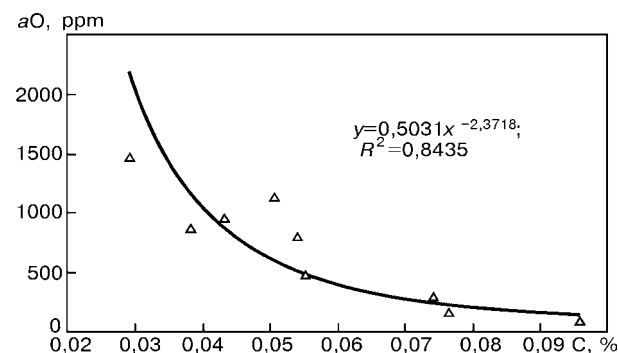


Рис. 7. Уровень переокисленности стали на опытных плавках



В этой связи проведены экспериментальные плавки, для которых рассчитано количество кислорода, идущего на окисление примесей, составляющего разницу между общим расходом кислорода в печь и затрачиваемым на горение кокса (содержание углерода принято равным 95 %) и метана.

Экспериментальные данные показывают, что между расходом кислорода сверх стехиометрии реакций горения топлива и получаемой на выпуске окисленности, а также температурой металла существует тесная взаимосвязь (рис. 6). Очевидно, что для получения высокого уровня окисленности металла на выпуске следует увеличивать расход кислорода, вдуваемого в ДСП, на окисление примесей стали (сверх кислорода на горение топлива).

Высокая степень окисленности металла на выпуске зафиксирована в тех случаях, когда расход кислорода, вдуваемого в ДСП, превышает необходимый по стехиометрии реакций горения топлива.

За счет количества кислорода сверх стехиометрического происходит окисление углерода и других примесей металлошхты. В то же время получение очень высокой окисленности нежелательно из-за уменьшения выхода годного (угар железа) и снижения стойкости футеровки.

Тем самым результаты опытного опробования подтверждают зависимости, полученные статистической обработкой параметров плавов текущего производства.

Оценили уровень переокисленности металла (рис. 7), определенный как разность между измеренной окисленностью полупродукта и содержанием кислорода, минимально необходимым для обезуглероживания.

Снятие переокисленности металла рационально производить путем введения алюминия (предусмотрено технической инструкцией) или углеродсодержащих материалов. При этом уровень присадки материалов на снятие окисленности должен определяться степенью переокисленности металла. Так, в случае перерасхода алюминия снижается потенциальная возможность удаления углерода при вакуумировании (необходимо дополнительно введение кислорода в том или ином виде), а в случае недостатка алюминия возникает чрезмерный угар силикомарганца.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что возможности электродуговой печи СЗАО ММЗ позволяют получать полупродукт, пригодный для выплавки особо низкоуглеродистой стали. Установлено, что для получения стали целевого состава окисленность полупродукта должна обеспечивать полноту вакуум-углеродного раскисления металла и приближаться к минимальной. Следует учитывать возможные поступления углерода в металл на ковш-печь с ферросплавами и в результате его перехода из графитированных электродов и огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша.

Полученные результаты использованы авторами при разработке технологии дальнейшей внепечной обработки (вакуумирование, раскисление и нагрев на ковше-печи) полупродукта для получения особо низкоуглеродистой стали.

Выводы

1. Показано, что для получения особо низкого содержания углерода в готовой стали полупродукт на выпуске плавки из ДСП-2 должен иметь довольно высокие значения окисленности и температур.
2. Установлено, что для достижения низкого содержания углерода в металле на выпуске можно рекомендовать шлаковый режим нагрева ванны в последний период плавки и повышенный расход кислорода на нетопливные дутьевые устройства.
3. Результатами опытно-промышленного опробования доказана возможность производства особо низкоуглеродистой стали (массовая доля углерода в металле менее 0,01%) в условиях комплекса ДСП–вакууматор–ковш-печь без использования кислорода при внепечной обработке полупродукта.

1. Петруненко А. А. Металлургия и применение IF-сталей // Сталь. — 1990. — № 9. — С. 102-103.
2. Berry B., Ritt A., Grayssel M. Retrospectives of twentieth century steel // News steel. — 1999. — November. — P. 131-133.
3. Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. — Киев; Донецк: Вышш. шк., 1986. — 280 с.

СЗАО «Молдавский металлургический завод», Рыбница
Нац. металлург. акад. Украины, Днепропетровск

Поступила 16.03.2006



УДК 669.046:66.046.5

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

**В. Н. Костяков, Г. М. Григоренко, Е. Б. Полетаев,
С. Н. Медведь, Е. А. Шевчук**

Расчетным путем произведена оценка энергозатрат при жидкофазной плавке оксидов металлов. Показано, что при выплавке стали энергозатраты зависят от вида оксидов металлов и их содержания в шихте.

Calculation was used to estimate the power consumption in liquid-phase melting of oxides of metals. It is shown that in steel melting the power consumption depends on the type of oxides of metals and their content in a charge.

Ключевые слова: оксиды металлов; плавка; дуга; шлаки; рафинирование

Одним из перспективных направлений в области переплава отходов, образующихся в металлургии и машиностроении при производстве металлопродукции, является жидкофазная восстановительная плавка, в основу которой положен принцип восстановления металлов в жидкой ванне [1].

В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию технологии получения металлов и сплавов из оксидных материалов способом жидкофазного восстановления оксидов. Получены весьма убедительные данные, подтверждающие его эффективность [2–5].

В ряде публикаций [6–8] рассматриваются особенности жидкофазной плавки, взаимодействие фаз в ее процессе, методы расчета параметров и др. Вместе с тем вопросы энергоемкости этого процесса выпали из поля зрения исследователей.

Цель настоящей работы состояла в попытке установить основные параметры жидкофазной плавки, оказывающие решающее влияние на энергоемкость.

Задача плавки любого вида заключается в переводе всей перерабатываемой шихты в расплавленное или газообразное состояние для получения металла и шлака, а также их разделения. Значительные различия физико-химических свойств химических соединений, составляющих шихту, прежде всего температуры их плавления, приводят к постепенному формированию расплава.

Шлакообразование, как правило, начинается после расплавления металлической составляющей

шихты и происходит медленнее, поскольку у большинства оксидов, входящих в шихту, температура плавления выше, чем у железа.

Период плавления шихты характеризуется многообразием процессов массо- и теплопереноса, обусловленных действием как теплотехнических, так и технологических факторов. Под первыми подразумевают совокупность физико-химических процессов, сопровождающих плавление (термическое разложение сложных соединений; восстановление оксидов металлов; плавление шихты и образование жидких фаз; разделение металлической и шлаковой фаз). Все эти процессы протекают в отдельные периоды процесса.

Характерной особенностью жидкофазной плавки является совмещение процессов расплавления шихты и восстановления оксидов металлов. Поэтому при жидкофазной восстановительной плавке можно выделить два следующих периода:

восстановительный;

выдержку металла в ходе восстановления.

В восстановительном периоде происходят процессы термического разложения соединений, восстановление оксидов, окисление примесей и углерода, а также расплавление шихты. Таким образом, продолжительность этого периода плавки большая, что существенно влияет на энергозатраты.

Вследствие различных условий нагрева и потребностей в энергии энергетический режим следует определять по отдельным периодам.

Жидкофазная плавка может производиться на жидком «болоте» металла или шлака. Эти режимы



Удельные энергозатраты на восстановление различных элементов

Реакция восстановления	Удельные энергозатраты	
	кВт·ч/кг	кДж/кг
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	0,856	3082
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	0,600	2174
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$	1,479	5327
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 27/7\text{C} = 2/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO}$	1,386	4992
$\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$	0,480	1731
$\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$	0,816	2938
$\text{WO}_3 + 3\text{C} = \text{W} + 3\text{CO}$	0,600	2160
$\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$	0,162	583

значительно воздействуют на энергетические процессы [9].

Как правило, об экономичности любой плавки судят по удельным затратам энергии на выплавку металла. При жидкофазном восстановительном способе удельные затраты энергии можно выразить следующим образом:

$$q_{\text{ж.ф}} = q_0 + \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{G_m} \varphi_i q_i,$$

где q_0 — удельные затраты энергии при обычной плавке, кВт·ч/кг; q_i — удельные затраты энергии на восстановление оксида металла, содержащегося в шихте, кВт·ч/кг; G_i , G_m — количество соответс-

твенно оксида металла и металла в шихте, кг; φ_i — степень восстановления оксида.

Из этого выражения следует, что энергоёмкость процесса жидкофазной плавки зависит от вида и количества оксидсодержащих материалов в шихте, определяемых симплексом $(G_i/G_m)\varphi_i q_i$. Они всегда будут больше, по сравнению с обычной плавкой за счет затрат энергии на восстановление оксидов металлов (таблица).

Анализ данных таблицы показывает, что на восстановление оксидов металлов затрачивается большое количество энергии, существенно воздействующей на энергоёмкость процесса плавки. Для указанных оксидов металлов удельные затраты энергии изменяются от 0,162 до 1,479 кВт·ч/кг. Самые высокие удельные энергозатраты характерны для оксида хрома. Для наиболее применяемых оксидов железа (железная руда, окалина, металлургические шлаки и шламы и др.) удельные энергозатраты составляют 0,856 кВт·ч/кг, что превышает таковые при выплавке стали в дуговых электропечах [10].

С учетом ряда допущений и данных таблицы рассчитаны удельные энергозатраты на восстановление оксидов металлов при различном их содержании в шихте для процесса жидкофазной плавки. Расчетные данные приведены на рис. 1. Из них следует, что увеличение содержания оксидов в шихте при жидкофазной плавке повышает энергоёмкость процесса, по сравнению с обычной (мартеновской, электродуговой и др.). При этом относительное увеличение энергии выражено в виде коэффициента K , равного отношению энергозатрат при жидкофазной и обычной плавках ($K = q_{\text{ж.ф}}/q_0$).

Наиболее значительные энергозатраты присущи оксидам хрома и молибдена, которые могут использоваться для получения шихтовой заготовки, содержащей легирующие элементы хром и молибден. Так, например, введение в шихту 30 % Cr_2O_3 или NO увеличивает энергоёмкость жидкофазной плавки соответственно в 1,52 и 1,17 раза.

На рис. 2 показано изменение энергозатрат на выплавку легированных сталей способом плавки в

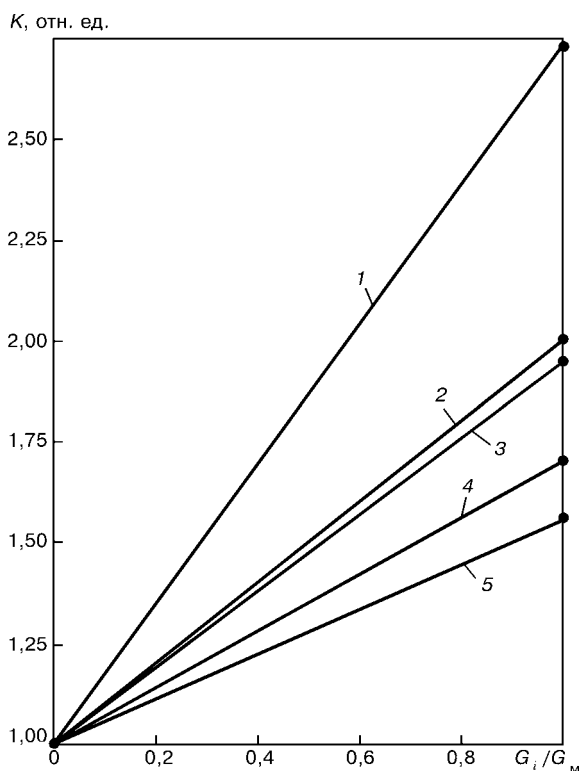


Рис. 1. Зависимость изменения относительного увеличения энергозатрат от содержания оксидов металла в шихте: 1 — Cr_2O_3 ; 2 — Fe_2O_3 ; 3 — MoO_3 ; 4 — WO_3 ; 5 — NiO

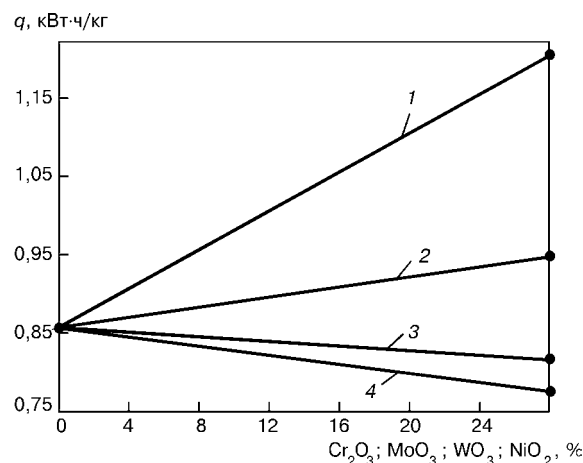


Рис. 2. Зависимость энергозатрат при выплавке стали от содержания легирующих элементов: 1 — Cr_2O_3 ; 2 — MoO_3 ; 3 — WO_3 ; 4 — NiO

жидкой ванне с использованием в качестве легирующих элементов оксидов металлов.

Анализ приведенных данных показывает, что легирование обычной стали малыми добавками хрома, никеля, молибдена, вольфрама практически не влияет на затраты энергии. При выплавке стали с высокой массовой долей хрома использование оксида хрома существенно повышает энергоемкость процесса плавки.

Например, энергоёмкость плавки нержавеющей стали X18H10 из шихты, содержащей углеродистую сталь, оксиды хрома и никеля, по сравнению с обычной плавкой, увеличивается на 23 %. Выплавка стали с содержанием 30 % хрома повышает энергоёмкость процесса плавки на 45 %.

Следует отметить, что энергоёмкость жидкофазной восстановительной плавки будет всегда выше, по сравнению с обычной. Однако существенная разница в стоимости легирующих элементов в виде ферросплавов и оксидов полностью покрывает дополнительные затраты на энергоноситель при жидкофазной плавке.

Таким образом, предложенная зависимость и данные аналитических расчетов позволяют оценить энергозатраты при жидкофазной плавке легированных чугуна и стали из оксидсодержащих материалов (первородное сырье, металлургические шламы и шлаки, окалина, гальваношламы и др.), а также определить экономические аспекты ее применения.

1. *Плавка в жидкой ванне* / А. В. Ванюков, В. П. Быстров, А. Д. Васкевич и др. — М.: Металлургия, 1988. — 208 с.
2. *Роменец В. А.* Процесс жидкофазного восстановления железа: разработка и реализация // Сталь. — 1990. — № 8. — С. 20–27.
3. *Лапухов Г. А.* Утилизация электросталеплавильной пыли с использованием жидкофазного восстановления // Электрометаллургия. — 1998. — № 5–6. — С. 55–58.
4. *Карботермическое* восстановление металлов из электролитного шлама в плазменной печи / В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 1. — С. 32–37.
5. *Костяков В. Н.* Резервы ценного сырья // Металлы Евразии. — 2005. — № 1. — С. 72–73.
6. *Расчет* материального и теплового балансов процесса жидкофазного восстановления Ромелт / В. С. Валавин, Ю. В. Пахвиснев, С. В. Вандарьев и др. // Сталь. — 1996. — № 7. — С. 59–63.
7. *Паниотов Ю. С., Иващенко В. П., Мамешин В. С.* Жидкофазное восстановление железа в прямоточном реакторе // Металл и литье Украины. — 2004. — № 6. — С. 7–9.
8. *Механизм* восстановительной плавки / В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Н. И. Тарасевич и др. // Процессы литья. — 2005. — № 2. — С. 3–10.
9. *Поведение* углерода при жидкофазной восстановительной плавке отвальных электросталеплавильных шлаков в дуговой печи / В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Е. Б. Полетаев, С. Н. Медведь // Там же. — 2005. — № 4. — С. 3–5.
10. *Дуговые электропечи* / А. И. Строганов, Г. Н. Сергеев, О. А. Лабунович, А. И. Маркелов. — М.: Металлургия, 1972. — 288 с.

Физико-технологический ин-т металлов и сплавов

НАН України, Київ

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

Поступила 14.12.2005

г. УФА, 24-27 ОКТЯБРЯ 2006 ГОДА

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

"МАШИНОСТРОЕНИЕ" 

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СВАРОЧНЫЙ ФОРУМ
 в который входят:

V КОНКУРС СВАРЩИКОВ РОССИИ И СТРАН СНГ

VI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

**"СВАРКА. КОНТРОЛЬ.
РЕНОВАЦИЯ"**

Информационная поддержка:
















БАШЭКСПО
ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР

450080, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа а/я 144
 Тел.: (3472) 565-180, 565-186, 565-461
 Факс: (3472) 908-707
 E-mail: welding@bashexpo.ru, mash@bashexpo.ru
<http://www.bashexpo.ru>



МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ТИТАН В СНГ — 2006»

21–24 мая 2006 г. в историческом и туристическом центре России городе Суздаль прошла традиционная ежегодная международная конференция «Титан в СНГ» под эгидой межгосударственной организации «Титан». На конференцию прибыло более 270 участников из России, Украины, Белоруссии, Таджикистана, США, Германии, Италии, Японии, Китая, Люксембурга и других стран. С докладами выступили ученые и специалисты в области титана из многих ведущих научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий России и стран СНГ: ОАО «Всероссийский институт легких сплавов», ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», ЦНИИ КМ «Прометей», Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Московского авиационного института, «МАТИ» — РГТУ им. К. Э. Циолковского, ФГУП «Гиредмет», МИСиС — Технологический университет, Уральского государственного технического университета «УПИ», Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Физико-механического института им. Г. В. Карпенко НАН Украины, ГНИПИ титана, Донецкого национального технического университета, ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», КП «ЗТМК», ОАО «ОКБ Сухого», ОАО «ГМК «Норильский никель» и др. Всего представлено более 80 докладов.

На конференции подробно рассмотрено текущее состояние рынка титана и перспективы его развития, представлены современные достижения в области получения губчатого титана, слитков титана и его сплавов, а также производства титановых полуфабрикатов и их сварки. Значительное внимание уделено вопросам применения титана в авиастроении, химическом машиностроении, ме-

дицине. Особо отмечалась перспективность применения жаропрочных интерметаллидных материалов на основе титана при разработке самолетов нового поколения.

От Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины представили доклады Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Г. В. Жук — «Производство высококачественных слитков, полуфабрикатов и заготовок изделий из титана способом электронно-лучевой плавки»; С. В. Ахонин, В. Ф. Топольский, Р. Н. Мищенко, И. К. Петриченко, Э. Л. Вржижевский — «Свариваемость и служебные характеристики титанового листа ВТ6, полученного методами ВДП и ЭЛП»; В. П. Прилуцкий, В. Ю. Белоус, С. В. Ахонин «Высокоэффективный способ дуговой сварки титановых сплавов большой толщины в узкий зазор»; С. Л. Антонюк, В. А. Трофимов, А. Г. Моляр, С. В. Ахонин, В. Ф. Топольский «Эксплуатационные характеристики нового высокопрочного титанового сплава Т110», посвященные развитию электронно-лучевой плавки титана, созданию новых титановых сплавов и усовершенствованию технологий их сварки. Упомянутые доклады вызвали большой интерес участников конференции, а последний занял первое место в конкурсе стендовых.

Согласно прогнозу участников конференции, потребление проката титана увеличится с 75 тыс. т в 2005 г. до 100 тыс. т в 2010 г. При этом основной рост намечается в гражданском авиастроении, промышленном машиностроении (теплообменники, опреснители, нефтедобыча, химическое оборудование) и в производстве изделий медицинского назначения (эндопротезы, импланты, инструмент и др.). Новой перспективной областью использования титана являются электроды для все более применяемых систем обеззараживания воды, в том числе питьевой, основанных на процессе электролиза в потоке воды.





Для удовлетворения потребностей рынка планируется увеличить производство губчатого титана со 107 тыс. т в 2006 г. до 146 тыс. т в 2008 г. В России, Японии, Казахстане и Украине возрастание объемов производства губчатого титана будет происходить за счет модернизации и расширения существующих производств, а в США к началу следующего года возобновят производство губчатого титана на ранее закрытых по экологическим соображениям заводах.

Однако основной рост объемов производства губчатого титана будет достигнут в Китае за счет расширения двух существующих и строительства двух новых заводов. К 2010 г. в Китае планируют производить до 40 тыс. т губчатого титана в год, по сравнению с 10 тыс. т в 2005 г.

Несмотря на то, что основным способом выплавки слитков титана и его сплавов в настоящее время является вакуумно-дуговой переплав, наиболее прогрессивной признана электронно-лучевая плавка титана. До 2010 г. плавильные мощности ЭЛП будут увеличены до 85 тыс. т слитков в год, по сравнению с существующими мощностями в 54 тыс. т слитков в год.

Задача увеличения производства полуфабрикатов из титановых сплавов с улучшенными физико-механическими характеристиками в настоящее время решается как путем создания новых титановых сплавов, так и в результате разработки эффективных способов и режимов тер-

момеханической деформации для уже существующих сплавов.

Значительное внимание в докладах уделено технологиям получения изделий из титановых сплавов способами порошковой металлургии, в том числе с использованием порошков гидрида титана.

На конференции наибольшее внимание уделено вопросам сварки изделий из титановых сплавов большой толщины, при решении которых использовали способы аргонодуговой сварки вольфрамовым электродом в узкий зазор и электронно-лучевой сварки. Кроме того, довольно подробно рассмотрены технологии производства сварных титановых труб различного назначения.

Как показали представленные доклады, в России продолжают интенсивные разработки технологии получения высококачественного 70%-го ферротитана из первичной шихты (ильменита, рутила) способами внепечной металлургии, однако успехов в этой области пока не достигли.

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

С. В. Ахонин

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ



Шаповалов Е. В. «Средства технического зрения как элемент обратной связи в системах слежения дуговой сварки». Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.13.07 «Автоматизация технологических процессов». Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев, 2006 г. Дата защиты 14 июня 2006 г.

Диссертация посвящена разработке средств технического зрения для систем слежения за стыком без разделки кромок. Для решения этой проблемы предложен телевизионный метод, основанный на компьютерной обработке видеоизображений линии стыкового соединения, одновременно освещенной источниками структурированного и рассеянного света. При освещении стыка с зазором, близким к нулю, источником рассеянного света лучи, попавшие в зазор между свариваемыми деталями, практически полностью поглощаются. Линия стыкового соединения на видеоизображении выглядит в виде темной протяженной полосы. Компьютерная обработка такого видеоизображения позволяет получить направление линии стыкового соединения. Дальность до свариваемых

поверхностей определяется с помощью метода светового сечения. Разработанный метод позволяет рассчитать непосредственное отклонение сварочного инструмента от линии стыкового соединения.

Предложен способ избирательной селекции лазерного излучения, диффузно отраженного от свариваемых металлических поверхностей, позволяющий нормализовать гистограммы видеоизображений линии стыка. Показано, что диффузно отраженное лазерное излучение будет деполаризовано значительно сильнее, чем зеркальное, что позволяет с помощью поляризационного светофильтра бланкировать попадание зеркальной составляющей в объектив видеокамеры.

На основании экспериментальных и теоретических исследований спектров аргоновых дуг предложены оптические диапазоны длин волн видимого и ближнего инфракрасного спектра, наиболее приемлемые для работы средств технического зрения АСУ ТП аргонодуговой сварки.

Впервые предложено в оптическом тракте систем технического зрения, основанных на методах лазерной локации, для увеличения соотношения сигнал-шум использовать поляризационный светофильтр, установленный на объективе видеокамеры. Плоскость поляризации светофильтра должна совпадать с плоскостью поляризации лазера, что позволяет на практике повысить отношение сигнал/шум.

Разработана математическая модель распознавания образа стыка на видеоизображениях с возможностью автоматического обучения. Показано, что использование в модели пошагового метода принятия решения о принадлежности объектов к классам позволяет значительно сократить объем вычислений и применить разработанную модель в системах реального времени. Отличительной особенностью разработанной математической модели является возможность прогнозировать координаты линии стыка непосредственно под сварочной горелкой.



НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

К 65-летию ШВАРЦМАНА ЛЕОНИДА ЯКОВЛЕВИЧА

18 июля 2006 года исполнилось 65 лет со дня рождения и 40 лет научной и педагогической деятельности известного ученого в области металлургии, руководителя заводского сектора науки Запорожского титано-магниевого комбината, лауреата премии Совета Министров СССР, заслуженного изобретателя Украины, кандидата технических наук Леонида Яковлевича Шварцмана.

В 1963 году, после окончания Северо-Кавказского горно-металлургического института по специальности цветные и редкие металлы, Л. Я. Шварцман начал свою трудовую деятельность на ДТМЗ. С тех пор вся его научная деятельность связана с комбинатом, где он занимается разработками в области полупроводников и титана.

Становление Л. Я. Шварцмана как исследователя, специалиста, преподавателя и ученого происходило под влиянием классических научных трудов выдающихся



советских ученых металлургов.

В 1971 г. Л. Я. Шварцман защитил кандидатскую диссертацию, которую посвятил вопросам создания новой технологии получения эпитаксиальных пленок кремния для микроэлектроники и силовой электротехники и которая стала значительным вкладом в создание отечественной полупроводниковой и электронной промышленности.

С 1964 по 1993 годы он занимал различные должности в Центральной лаборатории заводского сектора науки, занимаясь вопросами получения полупроводникового кремния, ректификации и хлорирования в расплаве, легирования германия и титана.

Научные работы Л. Я. Шварцмана посвящены решению актуальных проблем теории и технологии получения кремния, германия и титана, физико-химии неорганических соединений кремния, германия и титана, а также термодинамике и кинетике процессов, протекающих в реальных условиях при промышленном производстве цветных металлов и полупроводников. Особенно интересны своей оригинальностью и нетрадиционным подходом работы в области изучения свойств полисиланхлоридов, термического окисления моносилана, синтеза трихлорсилана и хлористого водорода, пирометаллургии и химии титана.

Работы по ключевым проблемным вопросам металлургии и химии полупроводникового кремния (вопросы химической технологии), выполненные при участии и под руководством Л. Я. Шварцмана, обобщены в монографии, созданной коллективом авторов Запорожского титано-магниевого комбината.

Большой вклад внес Леонид Яковлевич Шварцман в разработку экологически оптимальной технологии получения кремния. При его непосредственном участии создавалась уникальная плазмохимическая технология получения синтетических кварцевых тиглей, кремниевого литья, а также рециркуляционная технология производства поликристаллического кремния.

За разработки по созданию безотходной технологии производства полупроводникового кремния ему была присуждена премия Совета Министров СССР (1985 г.).

Все научные разработки Л. Я. Шварцмана защищены патентами и авторскими свидетельствами. В марте 1992 г. ему присвоено звание заслуженный изобретатель Украины. Он автор 112 патентов и авторских свидетельств.

Много сил Л. Я. Шварцман отдает подготовке кадров. С 1976 по 1981 год он читал лекции в Запорожском индустриальном институте по теории создания и надежности интегральных схем, технологии получения кремния, германия и титана, является автором методических пособий для студентов, руководит их преддипломной практикой.

В течение своей научной деятельности он опубликовал 182 работы по проблемам металлургии и технологии кремния, германия и титана, пирометаллургии, ректификационной очистки и гидрометаллургии кремния и титана.

В настоящее время он является ведущим специалистом в титановой отрасли. Под его руководством готовят диссертационные работы специалисты комбината. Он постоянно участвует в семинарах, конференциях и симпозиумах, достойно представляет научную школу Запорожского титано-магниевого комбината, которая воспитала более ста кандидатов технических наук и четырех докторов наук. Со своими учениками Леонид Яковлевич основал на комбинате научную школу, которая уже имеет существенные достижения в области металлургии титана.

Свое 65-летие Л. Я. Шварцман встречает в расцвете жизненных сил, полный энергии и творческих планов. Он известен научной общественности Украины, ближнего и дальнего зарубежья как большой специалист в области физической химии металлургических процессов, специальной электрометаллургии, физической химии и технологии полупроводников, а также как ученый, внесший значительный вклад в развитие отечественной полупроводниковой и титановой промышленности.

От всей души поздравляем юбиляра, желаем ему крепкого здоровья, дальнейших творческих успехов.

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

Редколлегия и редакция журнала