

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ:**

Главный редактор
Б. Е. Патон

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

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:**

Д. Аблизер (Франция)
Г. М. Григоренко (Украина)
А. А. Ильин (Россия)
Б. Короушич (Словения)
С. Ф. Медина (Испания)
А. Митчелл (Канада)
Б. Е. Патон (Украина)
Ц. В. Рашев (Болгария)
Ж. Фокт (Франция)
Е. Х. Шахпазов (Россия)
Т. Эль Гаммаль (Германия)

Адрес редакции:

Украина, 03680, г. Киев-150,
ул. Боженко, 11
Институт электросварки
им. Е. О. Патона НАН Украины
Тел./факс: (044) 200 54 84
200 82 77
Тел.: (044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
http://www.nas.gov.ua/pwj

Редактор:
В. И. Котляр
Электронная верстка:
Д. М. Дяченко,
Л. Н. Герасименко

Свидетельство
о государственной регистрации
КВ 6185 от 31.05.2002

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Уникальная технология ликвидации подводных аварий нефте-, газопроводов, разработанная украинскими учеными.....	3
ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ Биктагиров Ф. К., Шаповалов В. А., Ефимов М. В., Селютин А. А., Падалка В. Г. Повышение качества крупных слитков	7
Балицкий А. И., Медовар Л. Б. Некоторые проблемы производства материалов для современного энергомашиностроения	12
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ Ахонин С. В., Кругленко М. П., Костенко В. И. Математическое моделирование процесса растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана	17
Яковчук К. Ю., Рудой Ю. Э., Нероденко Л. М., Оноприенко Е. В., Ахтырский А. О. Влияние кривизны поверхности подложки на структуру и свойства термобарьерных, конденсационных покрытий.....	22
Курапов Ю. А., Мовчан Б. А., Литвин С. Е., Дидикин Г. Г., Романенко С. М. Влияние концентрации железа на адсорбционную способность наночастиц оксидов железа в пористой матрице NaCl к кислороду воздуха	30
ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА Коледа В. Н., Илюшенко В. М., Биктагиров Ф. К., Гнатушенко А. В., Лукьяненко Е. П. Рафинирование металла при плавке меди и ее сплавов из отходов	33
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ Чубов Л. Н., Григоренко Г. М., Лакомский В. В. Контроль методом ЭСА-ИСП химического состава флюсов для специальной электрометаллургии и сварки	38
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ Ковинский И. С., Крушинская Л. А., Мовчан Б. А. Структура и некоторые свойства конденсатов хлорида натрия, полученных электронно-лучевым испарением с последующим осаждением в вакууме	42
Никитенко Ю. А. Получение профилированных слитков кремния для солнечной энергетики	47
ИНФОРМАЦИЯ Рябцев А. Д., Троянский А. А. Рафинирование и легирование титана в процессе камерного электрошлакового переплава	52
Непорожный Ю. В., Собко-Нестерук О. Е., Чайка Н. В., Васюра В. Н., Третьак Н. Г., Горчинский И. Е., Дубовая Т. И. Новые конструкции вакуумных камер печей для электронно-лучевой плавки	54
Бакумцев Н. И. III Патоновские чтения-2010	57
К. А. Ющенко — 75	59
Новые книги	61

ИЗДАНИЕ ЖУРНАЛА ПОДДЕРЖИВАЮТ

КП «Запорожский титано-магний комбинат»

ГП «Научно-производственный центр «ТИТАН»

ООО «Международная компания «АНТАРЕС»

**SOVREMENNAYA
ELEKTROMETALLURGIYA**
(Electrometallurgy Today)

**№ 1 (102)
2011**

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,
L. B. Medovar, B. A. Movchan,
A. N. Petrunko, A. S. Pismenny,
N. P. Trigub, A. A. Troyansky,
A. I. Ustinov, V. A. Shapovalov

**THE INTERNATIONAL
EDITORIAL COUNCIL:**

D. Ablitzer (France)
G. M. Grigorenko (Ukraine)
A. A. Iljin (Russia)
B. Koroushich (Slovenia)
S. F. Medina (Spain)
A. Mitchell (Canada)
B. E. Paton (Ukraine)
Ts. V. Rashev (Bulgaria)
J. Foct (France)
E. H. Shahpazov (Russia)
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: (044) 200 54 84,
200 82 77
Tel.: (044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
http://www.nas.gov.ua/pwj

Editor:

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

Unique technology, developed by the Ukrainian scientists, for liquidation of off-shore accidents of oil and gas pipelines	3
ELECTROSLAG TECHNOLOGY	
Biktagirov F. K., Shapovalov V. A., Efimov M. V., Selyutin A. A., Padalka V. G. Improvement of quality of large ingots	7
Balitsky A. I., Medovar L. B. Some problems of materials production for modern power machine building	12
ELECTRON BEAM PROCESSES	
Akhonin S. V., Kruglenko M. P., Kostenko V. I. Mathematical modeling of process of dissolution of oxygen-containing refractory inclusions in titanium melt	17
Yakovchuk K. Yu., Rudoy Yu. E., Nerodenko L. M., Onoprienko E. V., Akhtyrskiy A. O. Effect of substrate surface curvature on structure and properties of thermal barrier condensation coatings	22
Kurapov Yu. A., Movchan B. A., Litvin S. E., Didikin G. G., Romanenko S. M. Effect of iron concentration on adsorption ability of nanoparticles of iron oxides in porous matrix NaCl to air oxygen	30
VACUUM-INDUCTION MELTING	
Koleda V. N., Ilyushenko V. M., Biktagirov F. K., Gnatushenko A. V., Lukianenko E. P. Metal refining in melting of copper and its alloys from wastes	33
GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY	
Chubov L. N., Grigorenko G. M., Lakomsky V. V. Control of chemical composition of fluxes for special electrometallurgy and welding using the ESA-ISP method	38
NEW MATERIALS	
Kovinsky I. S., Krushinskaya L. A., Movchan B. A. Structure and some properties of sodium chloride condensates produced by electron beam evaporation with next deposition in vacuum	42
Nikitenko Yu. A. Producing of profiled silicon ingots for solar power engineering	47
INFORMATION	
Ryabtsev A. D., Troyansky A. A. Refining and alloying of titanium in the process of chamber electros slag remelting	52
Neporozhnyi Yu. V., Sobko-Nesteruk O. E., Chaika N. V., Vasyura V. N., Tretyak N. G., Gorchinsky I. E., Dubovaya T. I. New designs of vacuum chamber of furnaces for electron beam melting	54
Bakumtsev N. I. III Paton's readings-2010	57
K. A. Yushchenko is 75	59
New books	61

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal
is published in English under the title of «Advances in Electrometallurgy»
by Cambridge International Science Publishing

УНИКАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЛИКВИДАЦИИ ПОДВОДНЫХ АВАРИЙ НЕФТЕ-, ГАЗОПРОВОДОВ, РАЗРАБОТАННАЯ УКРАИНСКИМИ УЧЕНЫМИ

3 декабря 2010 г. в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины состоялась презентация революционной разработки украинских ученых: технологии и конструкций, предупреждающих катастрофы, подобные той, которая произошла в апреле 2010 г. в Мексиканском заливе. В ней приняли участие представители научной общественности ряда институтов НАН Украины, Торгово-промышленной палаты Украины, сотрудники посольств, представители средств массовой информации и телевидения, были также приглашены представители администрации президента Украины, министерств, ведомств, летчик-космонавт Украины Л. К. Каденюк, а также представители нефтедобывающих компаний «Chevron», «Conoco Phillips», «Exxon Mobil», «Royal Dutch-Shell», «British Petroleum».

Открыл презентацию академик Б. Е. Патон. Он дал оценку произошедшей катастрофе у берегов США, которая стала наиболее масштабной в истории по последствиям для окружающей среды. Более миллиона баррелей нефти в воде, загрязнение побережья четырех американских штатов, миллиардные убытки компании «British Petroleum» и правительства США. Нефтяное загрязнение, последовавшее за ним загрязнение химикатами, уничтожающими нефть...

Последние тридцать лет технологии добычи нефти и газа совершенствуются, однако методы борьбы с последствиями аварий остаются прежними. Поэтому трагедия в Мексиканском заливе может повториться и в других странах. Вместе с тем люди не перестанут добывать углеводороды — ведь, по прогнозам на ближайшие десять лет, спрос на них вырастет на 15...20 %.

Катастрофа вынудила ведущие страны мира предпринять беспрецедентные меры, направленные на создание новых подходов к обеспечению безопасности при добыче углеводородов на морских шельфах. Лидеры стран-членов Большой двадцатки уделили этому вопросу особое внимание на саммите в Торонто, что нашло свое отражение в тексте коммюнике. Страны Европы,



Выступление академика Б. Е. Патона



Фрагмент аварийного выброса нефти из скважины в Мексиканском заливе

которые имеют свои территориальные воды, решили пересмотреть правила для компаний, занимающихся добычей нефти и газа на их шельфах. Реакция правительства России на аварию в Мексиканском заливе также не заставила себя долго ждать. Она много в чем повторяет подходы американской стороны. Через месяц после катастрофы в Мексиканском заливе российский президент дал поручение правительству разработать законопроект «О защите морей России от нефтяного загрязнения», который должен регулировать вопросы обязанностей и ответственности добывающих компаний в случае загрязнения нефтью российского шельфа.

В Украине еще с советских времен эксплуатируют месторождения нефти и газа на Черноморском шельфе, сегодня намечается освоение новых месторождений. Кроме того, в Черном море на глубине ниже 50 м залегают огромные массы сероводорода, ядовитого и взрывоопасного газа. Если на дне прорвет трубу высокого давления, побережью будет нанесен непоправимый ущерб. Поэтому Премьер-министр Украины Н. Я. Азаров отметил, что «... после катастрофы в Мексиканском заливе у меня возникает вопрос цены. Если бы такая авария произошла в Крыму, то мы бы потеряли не только полуостров, но и все Черноморское побережье, начиная от молдавского кордона и заканчивая Таманью. Мы над этой ценой должны очень серьезно подумать».

Авария на Deepwater Horizon заставила прикаспийские государства по-новому посмотреть на планы увеличения объемов добычи на месторождениях Каспийского моря и транспортирования углеводородных ресурсов на внешние рынки танкерными флотами.

Министр энергетики Турции Танер Иилдиз указал на необходимость предпринять экстренные меры для защиты Черного моря от катастроф и аварий, связанных с добычей и транспортированием углеводородов. Турецкие власти рассматривают различные механизмы минимизации угроз подобных событий. Турция заявила о намерении создать фонд для защиты черноморских проливов. Предусматривается, что в его создании примут участие зарубежные компании. Объем вложений в фонд может превысить 30 млрд дол. США. Этот вопрос обсуждался на международной конференции в Стамбуле с представителями двадцати ведущих мировых компаний, в том числе из России и Казахстана. За административными решениями последовали технологические. Четыре мировые нефтяные компании — «Exxon Mobil», «Conoco Phillips», «Chevron» (США), а

также британско-голландская «Royal Dutch–Shell» — приняли решение о создании системы ликвидации вытоков нефти при освоении глубоководных районов.

Украина последовательно проводит политику обеспечения международной экологической безопасности, поддерживает инициативы государственных и негосударственных организаций по предотвращению аварий и экологических катастроф, связанных с добычей углеводородов, как наиболее опасных для нынешнего времени и будущего человечества, ведет активные разработки в этой сфере. Наше государство обратилось к ми-



Авторы разработки отвечают на вопросы журналистов

ровому сообществу с предложением объединить и интенсифицировать усилия в решении этой одной из наиболее серьезных угроз международной безопасности. Президент Украины в своем выступлении на заседании Генеральной ассамблеи ООН в сентябре 2010 г. уже объявил ряд предложений Украины в сфере международной безопасности.

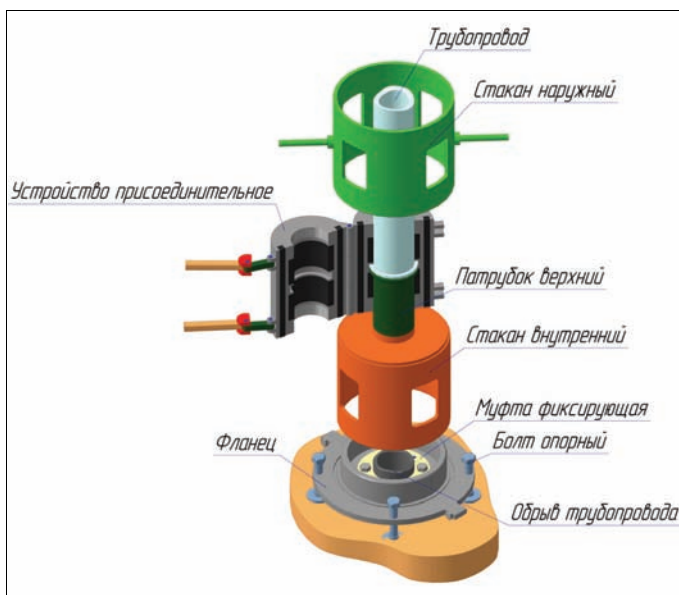
Правительство Украины, учитывая необходимость гарантирования безопасности при организации добычи углеводородов на шельфе Черного моря и участии нашей страны в международных программах, поручило Национальной академии наук Украины совместно с УНЦВТ Национального университета обороны Украины разработать технологии предупреждения, а в случае их возникновения, ликвидировать подобные аварии в предельно короткие сроки, с минимальными последствиями для окружающей среды.

Ученые Украины нашли ответ на вопрос, как быстро и эффективно ликвидировать аварии на прибрежных шельфах. На презентации академик Б. Е. Патон отметил «... мы создали разработку, ... предлагаем взять ее на вооружение в Украине при добыче нефти на шельфах и для использования за рубежом. Украинская технология принципиально новая, она позволяет решить одну из важнейших проблем защиты окружающей среды».

Коллектив авторов оказался удивительно гармоничным и взаимодополняющим. У каждого, как это бывает в слаженном экипаже, своя роль. Директор Института электросварки, президент НАНУ, академик Борис Евгеньевич Патон как дирижер управлял работой коллектива, внося в каждый элемент разработки частицу своей мудрости, опыта, интеллекта. Начальник УНЦВТ Национального университета обороны Украины, доктор технических наук, полковник Юрий Григорьевич Даник вместе с академиком Б. Е. Патоном генерировал идеи, принципы и варианты их реализации. Их творчески подхватывали и практически реализовывали в конструкторской документации и действующих изделиях председатель правления Опытного завода сварочного оборудования Института электросварки им. Е. О. Патона НАНУ, доктор физико-математических наук Владимир Иванович Степахно и директор Государственного предприятия «Опытное конструкторско-технологическое бюро Института электросварки им. Е. О. Патона НАНУ», лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники Валерий Степанович Романюк.

Один из авторов разработки, доктор технических наук, профессор Ю. Г. Даник рассказал о ней следующее: «Нам удалось взглянуть на проблему под иным углом зрения. Возьмем, к примеру, катастрофу в Мексиканском заливе. В результате взрыва на нефтедобывающей платформе и последовавшего за ним пожара устье скважины разгерметизировалось и нефть под высоким давлением хлынула в море. Как поступают ликвидаторы аварий в подобных случаях? Все существующие на сегодня подходы основаны на том, чтобы перекрыть, остановить, загерметизировать утечку. Победить сопротивление мощнейшей природной силы — фактически надругаться над природой. Гарантирует ли это, что вытекание прекратится навсегда? Отнюдь. Около полутора тысяч законсервированных аварийных скважин в Каспийском море до сих пор продолжают сочиться. Да, и в Мексиканском заливе утечка полностью не устранена. Мы же заложили в основу нашей технологии совершенно противоположный принцип. С природой надо дружить и сотрудничать, а ее силу — направить туда, куда нужно нам, и суметь ею управлять».

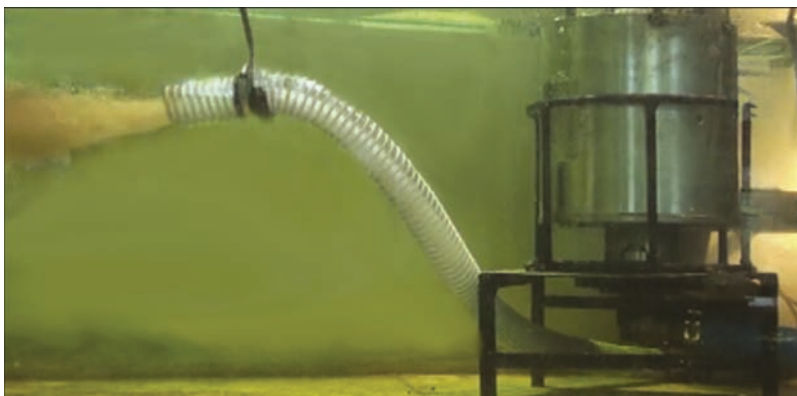
Патентоведы Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины провели предварительную экспертизу и установили, что ни



Модель аварийного модуля



Процесс соединения модуля с аварийной скважиной в гидробассейне



Соединение аварийной скважины с модулем для дальнейшей транспортировки жидкости по трубопроводу

в одном из известных ныне запатентованных изобретений предложенный нами принцип не применяется. На основе этого принципа коллектив ученых разработал аварийный модуль специальной конструкции, чем-то напоминающий стыковочный модуль космического корабля. Он присоединяется к месту утечки, компенсируя динамический удар вытекающего вещества, и осторожно перенаправляет поток в необходимом направлении. Таким образом, и вытекание прекращается, и добычу можно продолжить. Модуль может устанавливаться роботами или же сам быть роботом.

Если подобными аварийными модулями будут оснащены все добывающие платформы, это позволит не только оперативно ликвидировать аварии разных масштабов, но и возобновить добычу нефти и газа на законсервированных аварийных платформах и промыслах, потенциал которых далеко не исчерпан. Разработка украинских ученых сможет решить проблему обеспечения международной экологической безопасности при добыче углеводородов, а также будет способствовать развитию этой добычи.

Разработка украинских ученых нуждалась в экспериментальном опробовании. В Институте гидромеханики НАНУ были выполнены предварительные расчеты, Опытное конструкторско-технологическое бюро Института электросварки разработало конструкторскую документацию, а специалисты Опытного завода сварочного оборудования изготовили действующие макеты модулей. Для проведения испытаний была смоделирована скважина, из которой бил поток жидкости с заданными скоростью и интенсивностью. Эксперименты прошли успешно, действие принципа подтвердилось. Впечатлениями от проведенных испытаний на презентации поделился еще один из соавторов разработки В. С. Романюк: «Как только мы произвели соединение — поток стал управляемым. Поворотным механизмом мы закрыли поток, интенсивно бьющий в окружающее пространство и направили его уже в том направлении, которое нам необходимо. То ли это будет трубопровод, то ли это будет контейнер и т. п.».

Во время презентации был продемонстрирован видеоролик, иллюстрирующий последовательное моделирование операций по «укрощению» выброса нефти из скважины и переводу ее транспорта в нужном направлении, а также видеоматериал об испытании предложенного украинскими учеными способа и конструкций на лабораторном стенде в Институте гидродинамики НАНУ.

На презентации выступили также директор Опытного завода сварочного оборудования В. И. Степахно, летчик-космонавт Л. К. Каденюк, директор Института гидромеханики НАНУ академик В. Т. Гринченко, вице-президент Украинского национального комитета Торгово-промышленной палаты В. А. Коляденко и директор департамента внешнеэкономического сотрудничества Министерства иностранных дел Украины В. И. Лакомов.

Презентация вызвала живой интерес к обсуждаемой теме и предложению ученых Украины. Ряд журналистов задали вопросы разработчикам способа ликвидации аварий, касающиеся дальнейшего продвижения этой разработки, ее возможной экономической привлекательности для Украины.



УДК 669.117.56

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КРУПНЫХ СЛИТКОВ

**Ф. К. Биктагиров, В. А. Шаповалов, М. В. Ефимов,
А. А. Селютин, В. Г. Падалка**

Выполнен анализ современных способов повышения качества крупных кузнечных слитков. Отмечено, что большинство из них основаны на электрошлаковых технологиях. Показано, что электрошлаковый обогрев прибыли в сочетании с подпиткой позволяет улучшить строение головной части, увеличить выход годного и повысить однородность слитка в целом.

Analysis of modern methods of improvement of quality of large forge ingots was made. It was noted that most of them are based on electroslag technologies. It is shown that the electroslag heating of crop part in combination with hot topping allows improving the structure of head part, increasing the yield of efficient metal and improving the homogeneity of ingot as a whole.

Ключевые слова: *стальной слиток; дефекты; электрошлаковые технологии; электрошлаковый обогрев; подпитка; качество*

Во многих отраслях промышленности для изготовления ответственных деталей и узлов (роторы турбин и генераторов, элементы корпусов атомных и химических реакторов и теплообменников, судовые валы, валки прокатных станов и др.) необходимы крупные стальные поковки, от качества которых зависит надежность и долговечность изготавливаемых из них изделий.

Качество крупных поковок во многом определяется качеством исходных слитков, масса которых может достигать несколько сотен тонн.

Производство крупных слитков сопряжено с весьма сложной проблемой как организационно, так и в плане обеспечения требуемого уровня качества металла. Последнее связано с тем, что продолжительное время затвердевания больших масс многокомпонентного жидкого металла сопровождается образованием в формирующемся слитке различных дефектов усадочного и ликвационного происхождения. Слиток получается неоднородным по химическому составу и плотности в различных его объемах, причем с увеличением массы слитка эта неоднородность усиливается.

Основными дефектами стальных слитков являются усадочная рыхлость и пористость; осевая (V-образная) и внецентренная (Λ-образная) ликвации; местные скопления газов и неметаллических включений.

Как свидетельствуют данные ультразвукового контроля слитков массой более 100 т производства Ижорского завода и фирмы «Japan Steel Work» [1], а также завода «Энергомашспецсталь», наиболее проблемной относительно этих видов дефектов является осевая зона слитков в их верхней половине. Помимо усадочной раковины и подприбыльной рыхлоты, здесь отмечено общее и локальное повышение концентрации ликвирующих примесей, неметаллических включений и газов.

С целью достижения максимально возможной физической плотности слитка, во многом определяющей его химическую однородность, следует в процессе его формирования исключить образование поперечных пережимов и «мостов», затрудняющих питание жидким металлом претерпевающих усадку нижележащих горизонтов.

Для выполнения этого требования необходимо поддерживать положительный градиент температур металла в направлении к головной части слитка. С этой целью на изложницу устанавливают прибыльную надставку с теплоизолированной боковой поверхностью, а также увеличивают конусность изложниц. При этом масса металла прибыли крупных слитков достигает 25 % и более массы всего залитого в изложницу (с прибыльной надставкой) жидкого металла. Повышению химической однородности и физической плотности слитка способствует также снижение содержания в металле нежелательных примесей и элементов, которые сильно ликвируют



и вызывают формирование грубой кристаллической структуры.

Улучшение строения головной части крупных слитков важно с точки зрения не только повышения качества слитка в целом, но и с экономической (сокращение расхода жидкого металла и увеличение выхода годного). Увеличение чистоты исходного жидкого металла, совершенствование конструкции изложниц и прибыльной надставки в определенной мере дает возможность улучшить строение крупных слитков [2–4].

Однако эти меры не всегда позволяют достичь высокого уровня сплошности и однородности слитков, особенно в условиях все повышающихся требований к качеству. Поэтому постоянно ведутся исследования, направленные на изучение природы образования различных дефектов и изыскание способов борьбы с ними.

Использование для этой цели традиционных приемов (усиление теплоизоляции боковой поверхности прибыльной надставки, утепление зеркала металла теплоизолирующими и экзотермическими смесями и т. д.) ввиду больших объемов металла в прибыльной части и длительного времени затвердевания не позволяют эффективно воздействовать на ход кристаллизации крупных слитков [5].

Более действенными являются различные способы дополнительного подвода тепла к прибыли. Это могут быть обогревы газовый, электродуговой, индукционный или электрошлаковый.

Из них наибольшее практическое применение нашли электрошлаковые технологии, что связано с рядом причин, основными из которых являются более равномерный и регулируемый обогрев зеркала металла по всей его поверхности и возможность одновременного рафинирования металла шлаком.

На основе электрошлакового процесса, когда расходуемая металлическая заготовка постепенно плавится в толще расплавленного шлака, создан способ электрошлакового переплава (ЭШП), зарекомендовавший себя одним из наиболее действенных способов производства качественной металлопродукции. Применяется ЭШП и для изготовления крупных слитков из среднелегированных сталей, в частности системы Cr–Ni–Mo.

Однако с увеличением массы слитка и его диаметра обеспечить направленную кристаллизацию (что является предпосылкой получения высококачественной заготовки) при классическом ЭШП становится затруднительным. Кроме того, производство слитков указанным способом энергоемко и требует значительных затрат как капитальных, так и текущих, в том числе на изготовление расходных электродов. На основе ЭШП разрабатываются другие, менее затратные, технологии, позволяющие воздействовать на кристаллизующийся металл [5]. Среди них наиболее известны (прошли практическое опробование и применение) электрошлаковый обогрев и подпитка, электрошлаковая разливка (отливка) [6–9], процессы BEST и TREST [10–13], спо-

собы МХКВ и порционной электрошлаковой отливки (ПЭШО) [14–16].

Основная цель электрошлакового обогрева — уменьшение усадочной раковины и увеличение выхода годного. Сотрудниками ИЭС им. Е. О. Патона данная технология успешно отработана на ряде металлургических и машиностроительных заводов еще в конце 1950-х — начале 1960-х гг.

Для ее реализации на чугунную изложницу устанавливают специальную водоохлаждаемую или футерованную надставку, в которой после заполнения жидким металлом с помощью нерасходуемых электродов расплавляется и поддерживается в перегретом состоянии шлак.

Состав шлака подбирают с учетом потребности в стабильном ведении электрошлакового процесса в заданных температурных условиях. По мере формирования слитка осуществляется электрошлаковый обогрев зеркала металла для обеспечения свободного питания жидким металлом затвердевающих областей и исключения образования закрытой и глубокой усадочной раковины [6, 8].

Электрошлаковый обогрев улучшает строение головной части слитка и служит преимущественно для предотвращения дефектов усадочного происхождения. Следует отметить, что при электрошлаковом обогреве обеспечивается рафинирование близлежащих к шлаку объемов металла и уменьшается зона отрицательной ликвации в донной части слитка.

По аналогичной схеме осуществляют электрошлаковую подпитку прибыли слитка, только в этом случае вместо нерасходуемых применяют металлические расходные электроды, т. е. плавящиеся в шлаке.

С точки зрения уплотнения головной части подпитка, по сравнению с обогревом, имеет как преимущества, так и недостатки. Основное преимущество заключается в том, что необходимый для компенсации усадки металл поступает от плавящегося электрода, что позволяет полностью вывести усадочную раковину и получить головную часть, макроплотную по всей ее высоте. Кроме того, химический состав электрода может быть выбран с учетом корректировки состава металла в головной части слитка.

К недостаткам следует отнести необходимость изготовления расходного электрода, подготовку и заливку жидкого шлака в стартовый период, более жесткие требования к составу шлака и его свойствам (электропроводность, вязкость), наличие донного токоподвода при однофазной одноэлектродной схеме питания, сложность регулирования массовой скорости плавки каждого электрода при бифилярной и трехфазной схемах токоподвода, усложнение оборудования.

Выбор технологии электрошлакового обогрева или электрошлаковой подпитки определяется в зависимости от конкретных условий и возможностей предприятия. Следует учитывать, что при электрошлаковом обогреве можно компенсировать усадку за счет подачи в шлаковую ванну металла в виде некомпактного фрагментированного материала



(стружка, сечка, пыль и т. д.) или плавящегося в шлаке бестокового электрода.

На основе опыта электрошлакового обогрева прибыли слитков с целью более существенного воздействия на условия перехода металла из жидкого состояния в твердое разработан способ электрошлаковой отливки (ЭШО), сочетающий достоинства электрошлакового обогрева, рафинирования металла шлаком и разливки под шлаком [9]. Суть его заключается в следующем.

Первоначально в водоохлаждаемой форме с помощью нерасходуемых электродов наводят и разогревают до необходимой температуры шлаковую ванну. Затем в форму через шлак заливают жидкий металл, который впоследствии кристаллизуется при электрошлаковом обогреве в режиме выведения усадочной раковины с постепенным снижением подводимой к шлаковой ванне мощности. По завершении обогрева и полного затвердевания шлака и металла полученный слиток извлекают из формы.

При такой общей технологической схеме конкретная реализация этого способа может быть различной. Например, весь описанный процесс может осуществляться в водоохлаждаемом кристаллизаторе, установленном на плоском водоохлаждаемом поддоне, либо на водоохлаждаемом поддоне, вмещающем весь объем шлакового расплава, размещают обычную чугунную изложницу, а на нее устанавливают ту или иную прибыльную надставку. Разливку можно осуществлять как в подвижный кристаллизатор, когда уровень заливаемого металла поддерживается постоянным, так и в неподвижный. В последнем случае токоподводящие электроды по мере заполнения формы постепенно поднимаются вверх.

Шлак может расплавляться из исходных твердых компонентов непосредственно в кристаллизаторе или выплавляться в отдельной флюсоплавильной печи и заливаться в кристаллизатор перед разливкой металла. Электрическая схема ведения электрошлакового процесса может быть одно- или трехфазной. И в том, и другом случае могут использоваться различные способы подключения электродов к источнику питания.

В конце 1970-х гг. появилась информация о применении для повышения качества крупных слитков процессов BEST и TREST [10–13]. Они являются разновидностью рассмотренного способа электрошлаковой подпитки. При этом в первом случае на изложницу устанавливают прибыльную водоохлаждаемую надставку, а во втором, — футерованную.

Согласно приведенным данным, освоена технология и производство указанными способами кузнечных и листовых слитков массой до 55 т, качество которых, особенно верхней головной части, существенно выше, по сравнению со слитками обычного производства. Ведутся работы по увеличению массы и расширению номенклатуры слитков, получаемых процессами BEST и TREST, исследованию качества этих слитков и изготавливаемых из них поко-

вок, в том числе в сравнении с аналогичными изделиями из слитков ЭШП [14].

Другим направлением производства крупных слитков являются различные способы укрупнения, основанные на электрошлаковом процессе (электрошлаковая сварка и наплавка, способы МХКВ и ПЭШО).

Электрошлаковой сварке подвергают готовые поковки, которые по торцам сваривают между собой. Данный способ, в том числе с использованием пластинчатых электродов, был в свое время разработан в ИЭС им. Е. О. Патона и успешно реализован при изготовлении роторов турбогенераторов [15]. В последнее время возрождается интерес к такому способу электрошлаковой сварки как возможному пути получения сверхкрупных заготовок из нескольких слитков меньшего развеса.

Среди различных вариантов электрошлаковой наплавки и укрупнения для производства слитков большого сечения наиболее перспективным является способ кольцевой электрошлаковой наплавки жидким присадочным материалом (ЭШН ЖМ), при котором металл наращивают на заготовку последовательно по диаметру [16, 17].

Вследствие сравнительно небольших размеров таких слоев и объемов металлической ванны имеется возможность получать слиток однородный по высоте и диаметру. Данная технология наиболее оправдана при производстве слитков из сложнолегированных, склонных к ликвации, сталей и сплавов.

Суть способа МХКВ заключается в следующем [18]. Из слитка обычного производства на кузнечном прессе трепанируется по всей его высоте сердцевина, т. е. удаляется основная дефектная зона. Образовавшаяся полость затем заправляется способом электрошлаковой плавки расходуемого электрода. Помимо сложности и дороговизны, при такой технологии возникают проблемы с обеспечением равномерного и бездефектного сплавления наплавляемого металла с телом слитка и компенсации неизбежно возникающих при этом термических напряжений.

Своеобразным способом укрупнения является ПЭШО, при которой металл в кристаллизатор поступает в несколько приемов [19, 20]. Первоначально через жидкий шлак заливается первая порция, заполняющая лишь часть объема кристаллизатора. Затем осуществляют электрошлаковый обогрев зеркала металла по режиму, обеспечивающему жидкое состояние верха порции. При этом залитый металл постепенно затвердевает снизу вверх.

Через некоторое время, когда под слоем шлака остается небольшое количество жидкого металла, в кристаллизатор заливают вторую порцию, также выдерживаемую при электрошлаковом обогреве и затвердевающую в осевом направлении.

Подобная заливка металла небольшими порциями повторяется до заполнения всей формы. На заключительном этапе формирования слитка ПЭШО производится постепенное снижение подводимой к



шлаковой ванне мощности с целью выведения усадочной раковины.

На установке ЭШО-200И1, пущенной в эксплуатацию на заводе «Энергомашспецсталь», этим способом получены слитки массой 75 т (диаметр 1600 мм) и массой 200 т (диаметр 2500 мм). В целом технология ПЭШО работоспособна, что показали исследования качества слитков [13]. По стоимости оборудования установка ПЭШО дешевле, чем аналогичные для ЭШП. Однако главным ее преимуществом является отсутствие расходующихся электродов, затраты на изготовление которых составляют значительную долю в общей себестоимости слитков ЭШП.

Таким образом, для повышения качества крупных стальных слитков можно использовать различные из рассмотренных процессов. Они прошли промышленную или опытно-промышленную проверку и имеют прикладное значение для предприятий, специализирующихся на производстве крупнотоннажных заготовок.

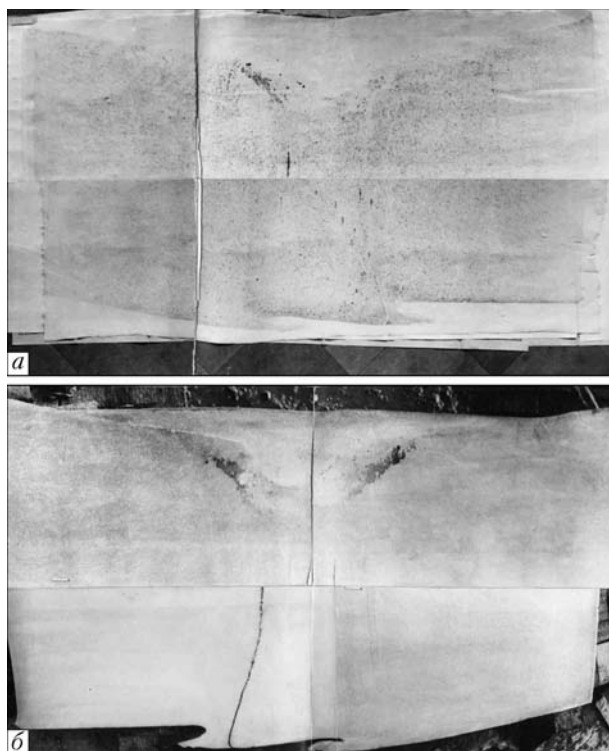
В Украине ведущим заводом такого профиля является ОАО «Энергомашспецсталь» (г. Краматорск). Наряду со сравнительно небольшими слитками (3...90 т) завод стабильно производит продукцию ответственного назначения из слитков массой от 100 до 250 т. В 2010 г. на заводе «Энергомашспецсталь» впервые в Украине отлиты три слитка массой 355 т. Металл для них выплавляли в электродуговых печах с последующей обработкой на установке ковшепечь, вакуумированием в ковше с продувкой аргоном и разливкой в изложницы, установленные в вакуумные камеры.

Учитывая проблемы получения крупного слитка, на заводе рассматривают возможность повышения их качества за счет использования одного из упомянутых способов.

В перспективе планируют начать отливку на ОАО «Энергомашспецсталь» слитков массой 420...450 т. При производстве таких слитков весьма актуальной является проблема увеличения выхода годного, поскольку уменьшение массы прибыли на 10 % эквивалентно отливке слитка массой около 500 т. Имеющееся на заводе оборудование позволит отковать заготовки из слитков такой массы и произвести их механическую обработку.

В настоящее время наилучшего качества слитков достигают при ЭШП, однако создание сверхкрупной установки ЭШП — дорогостоящее мероприятие, которое может быть оправдано при полной ее загрузке на длительный период. Тем не менее на ряде зарубежных предприятий ведутся работы по созданию печей ЭШП, позволяющих производить слитки массой до 450 т [21].

В определенной мере это относится и к технологиям электрошлаковой наплавки и ПЭШО, хотя затраты на их реализацию несколько меньше. Поэтому металлургические предприятия, специализирующиеся на производстве крупных слитков, могут направить усилия на разработку и внедрение про-



Вид серного отпечатка (а) и макроструктуры (б) осевого темплета головной части 75-тонного слитка ЭШО

цессов, сочетающих современные технологии выплавки и подготовки высококачественной жидкой стали, а также технологий, позволяющих улучшить условия формирования слитков, отливаемых в изложницы. Это могут быть различные варианты ЭШО, электрошлакового обогрева и подпитки.

В частности, для производства слитков массой 50 т и крупнее представляется наиболее рациональным применение электрошлакового обогрева прибыльной части с помощью нерасходуемых электродов. Подобная технология реализована при обогреве прибыли крупных (массой до 50 т) чугунных слитков-отливок, что позволило не только уменьшить массу прибыли, но и улучшить качество литых валков [22].

В литературе имеются сведения (преимущественно без каких-либо подробностей) о применении в Японии при производстве стальных слитков процесса ESHT-J (electroslag hot topping-Japan) [23]. Здесь речь идет об электрошлаковом обогреве металла в футерованной прибыльной надставке тремя графитированными электродами. Скорее всего, для слитков большого диаметра подобная схема наиболее рациональна.

Многочисленные данные, в том числе непосредственные исследования макроструктуры, подтверждают, что воздействие на затвердевание металла при обогреве и подпитке прибыли обеспечивает, в сравнении с полученными по традиционной технологии слитками, не только экономию металла за счет уменьшения прибыли, но и повышение плотности в осевой зоне, а также уменьшение общей и локальной химической неоднородности.



На рисунке приведены серный отпечаток и макроструктура продольного осевого темплета головной части 75-тонного слитка ЭШО стали 10ГН2МФА, полученного на установке ЭШО-200И1. В отличие от слитков обычного производства, здесь отсутствуют грубые скопления серы и сульфидных включений. Имеющиеся «усы» внеосевой неоднородности немногочисленны и непротяженны. Полностью отсутствует осевая пористость и V-образная ликвация. Усадочная раковина (открытая и неглубокая) по оси слитка простирается на глубину всего 200...230 мм, что свидетельствует о правильном выборе режима электрошлакового обогрева и его эффективности. Положительное влияние электрошлакового обогрева оказал и на строение донной части слитка, где отсутствует ярко выраженная зона отрицательной ликвации с пониженной плотностью металла.

Выводы

1. Электрошлаковый обогрев головной части слитка, в том числе в сочетании с подпиткой, является перспективным направлением повышения качества крупных стальных слитков.

2. При этом, по сравнению с обычной разливкой, улучшается строение верхней и донной областей слитка и значительно повышается выход годного.

3. Данный способ повышения качества слитков является эффективным при производстве крупного стального литья, электрошлаковый обогрев прибыли которых гарантирует отсутствие дефектов усадочного происхождения и дает возможность существенного снижения объема прибыли [24].

1. Межкристаллитные трещины в поковках из крупных слитков. Ч. 1 / С. Ю. Афанасьев, Ю. М. Батов, В. Г. Жигаревский и др. // Электрометаллургия. — 2006. — № 7. — С. 37–39.
2. Дуб В. С., Макарычева Е. В., Макаров И. И. Крупный слиток — настоящее и будущее // Там же. — 1999. — № 5. — С. 22–29.
3. Слитки для крупных поковок / С. И. Жульев, А. П. Фоменко, К. Е. Титов и др. // Сталь. — 2005. — № 11. — С. 41–44.
4. Influence of mould on the solidification and soundness of heavy forging ingots / K. Tashiro, S. Watanabe, I. Kitagawa, I. Tamura // Transactions ISIJ. — 1983. — V. 23. — P. 312–321.
5. Митчелл А. Об изготовлении крупных поковок из сплавов, чувствительных к сегрегации // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 2. — С. 3–8.
6. Тягун-Белоус Г. С., Дудко Д. А. Электрошлаковый обогрев неплавящимися электродами головной части слитков и фасонных отливок // Автомат. сварка. — 1958. — № 10. — С. 36–43.
7. Бакуменко С. П., Гуляев Б. Б., Верховцев Э. В. Снижение отходов стального слитка. — М.: Металлургия, 1967. — 220 с.
8. Марченко И. К. Улучшение качества металла путем электрошлакового обогрева головной части слитка // Прог-

- рессивные способы получения стальных слитков. — Киев: Ин-т проблем литья, 1980. — С. 107–109.
9. Электрошлаковая разливка стали / Н. Ф. Бастратов, Н. А. Тулин, В. П. Немченко и др. — М.: Металлургия, 1978. — 56 с.
 10. Поковки повышенного качества, изготовленные методами ЭШП и БЭСТ / П. Махнер, Т. Кюнелт, Г. Егер, Е. Плекингер // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1979. — Вып. 5. — С. 259–266.
 11. Махнер П. Опыт производства крупных кузнечных слитков с помощью БЭСТ-процесса и состояние технологии электрошлаковой подпитки // Там же. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 6. — С. 306–316.
 12. Базеви С., Скени М., Ренетто Е. Способ ТРЭСТ для производства валов роторов высокого давления из хромомолибденованадиевой стали // Там же. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 6. — С. 317–321.
 13. Усовершенствованный процесс БЭСТ — разработка и результаты / В. Майер, В. Миттер, П. Махнер и др. // Там же. — Киев: Наук. думка, 1987. — Вып. 9. — С. 159–163.
 14. Kern T.-U., Scariln B., Donth B., Zeiler G., Diganfrancesco A. The European cost536 project for the development of new high temperature rotor materials // 17th Intern. forgmasters meeting (3–7 Nov. 2008, Santander, Spain). — Santander, 2008. — P. 316–310.
 15. Новый способ укрупнения слитков и поковок на основе электрошлакового процесса / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Д. А. Дудко и др. // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1973. — Вып. 1. — С. 234–243.
 16. Новый технологический процесс получения сверхкрупных стальных слитков способом ЭШП ЖМ / Б. Е. Патон, Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 1. — С. 3–7.
 17. Электрошлаковые технологии получения крупных кузнечных слитков / Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко, А. П. Стовпченко и др. // Там же. — 2010. — № 3. — С. 5–10.
 18. Аустель В., Хейман Г., Майдорн Х. Производство крупных МХКВ-поковок и их свойства // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 6. — С. 301–305.
 19. Порционная электрошлаковая отливка слитков / Б. Е. Патон, Ю. В. Латаш, А. Е. Воронин и др. // Спец. электрометаллургия. — 1973. — Вып. 19. — С. 24–29.
 20. Крупные кузнечные слитки порционной электрошлаковой отливки / Ю. В. Латаш, А. Е. Воронин, Ф. К. Биктагиров и др. // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1987. — Вып. 9. — С. 78–84.
 21. Концепция универсальной печи ЭШП производства крупных слитков / Л. Б. Медовар, А. П. Стовпченко, В. Я. Саенко и др. // Электрометаллургия. — 2010. — № 11. — С. 12–18.
 22. Улучшение качества и увеличение выхода годного чугунов прокатных валков при отливке с электрошлаковым обогревом / В. Е. Хричиков, Н. П. Котешов, А. Е. Кривошеев и др. // Экономия металла за счет расширения сортамента и улучшение качества металлопродукции: Тез. докл. всесоюз. семинара (Москва, сентябрь 1979 г.). — М.: Черметинформация, 1979. — 29–30.
 23. Кюнелт Г., Махнер П. Специальные способы производства крупных кузнечных слитков // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 7. — С. 50–61.
 24. Новый способ электрошлакового уплотнения слитков и отливок / В. И. Нагаевский, Б. И. Медовар, А. К. Цыкулёно, А. Д. Чепурной // Спец. электрометаллургия. — 1984. — Вып. 57. — С. 38–40.

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

ОАО «Энергомашспецсталь», Краматорск

Поступила 23.11.2010



НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННОГО ЭНЕРГОМАШИНОСТРОЕНИЯ

А. И. Балицкий, Л. Б. Медовар

Рассмотрены некоторые проблемы технологии производства современных сталей и сплавов для энергетики. Приведены данные о современных сталях и сплавах для применения в тепловых турбинах с рабочими температурами 650... 700 °С. Проанализирована технология производства бандажных колец из высокоазотистых сталей. Показана роль электрошлакового переплава. Изложены перспективные направления работ по совершенствованию материалов и технологий энергетического машиностроения.

Some problems of technology of production of modern steels and alloys for power engineering are considered. Data are given about modern steels and alloys for application in heat turbines with 650... 700 °C operating temperatures. Technology of manufacture of band rings of high-nitrogen steels was analyzed. The role of electroslag remelting is shown. The challenging directions of works on improvement of materials and technologies of power machine building are described.

Ключевые слова: паровые и газовые турбины; роторы; диски; бандажные кольца; электрошлаковый переплав; высокоазотистая сталь; суперсплавы

Энергетическая безопасность страны зависит от многих факторов, в частности от состояния энергогенерирующих станций. Несмотря на опережающие темпы развития атомной энергетики значительная часть электроэнергии в Украине все еще производится и будет производиться на тепловых станциях.

Между тем состояние оборудования на этих станциях оставляет желать лучшего. Срок эксплуатации некоторых элементов конструкций, работающих в газообразном водороде (сосуды под давлением, корпуса электролизеров, осушителей водорода, водородные магистрали, охлаждаемые водородом роторы и бандажные кольца) уже превысил 50 лет [1, 2].

Старение и значительный износ энергетических установок требует их замены и модернизации. В то же время, несмотря на наличие заводов, которые могут производить современное энергетическое оборудование («Турбоатом» в Харькове, «Заря» в Николаеве), Украина не имеет оборудования и технологий изготовления соответствующих современных конструкционных металлических материалов [3–8]. Наши предприятия могут выпускать лишь энергоблоки морально устаревших конструкций или закупать современные материалы за рубежом (как например, для энергетических газовых турбин). И в том и в другом случае это не соответствует условиям энергобезопасности страны.

Сложившаяся ситуация обусловлена тем, что повышение эффективности (и экологичности энергосистем) непосредственно связано с технологическими параметрами энергоблоков. Чем выше значения рабочих температур и давления в энергетической турбине, тем (при прочих равных условиях) выше КПД турбины и меньше выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Отставание отечественной энергетики в этом аспекте хорошо известно. Например, для современных паровых турбин уровень рабочих температур составляет 650 °С, а отечественная энергетика работает при 540... 550 °С, как и сорок лет назад. Более того, сегодня в мире интенсивно работают над повышением рабочей температуры свыше 700 °С.

Однако увеличение параметров рабочих температур и давления невозможно без использования новых материалов, для создания которых требуется решить ряд материаловедческих, технологических и организационно-технических проблем, причем с использованием материалов различного класса. В данной работе сделана попытка проанализировать указанные проблемы и наметить пути их решения. Существуют два основных типа турбин: паровые и газовые. Они отличаются по конструктивным особенностям и технологическим параметрам.

Газовые турбины работают при значительно более высоких температурах и поэтому для их изготовления используют сложнелегированные и более дорогие сплавы. В настоящее время температура газов нового класса газовых энергетических

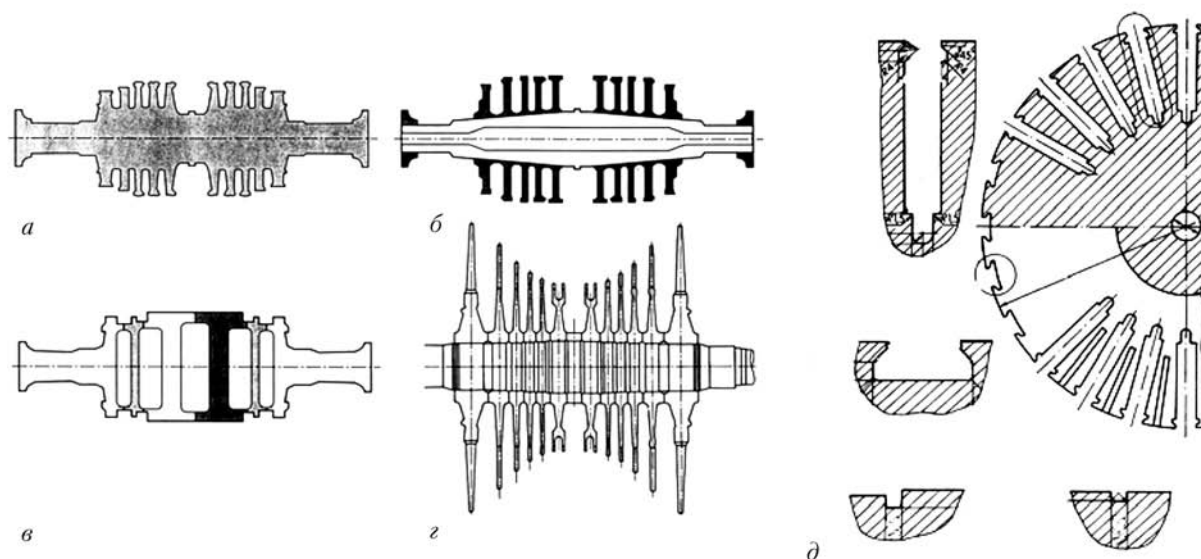


Рис. 1. Типы дисков роторов турбин: а — цельнокованый; б, г — сборный (с насадными дисками); в — сварной (из отдельных дисков — конструкция фирмы ABB Power Generation, Швейцария) [1, 10]; д — бочка ротора турбогенератора с детализацией пазов для клиньев [2]

турбин, называемых F и H классом, достигает соответственно 1260 и 1427 °С, тогда как рабочая температура современных паровых турбин, как правило, не превышает 650 °С. Поэтому для изготовления роторов газовых турбин используют супер-сплавы на никелевой основе, а для роторов паровых или парогазовых турбин — легированные и высоколегированные стали. (С переходом на рабочие температуры 700 °С и выше планируется использование суперсплавов и для паровых турбин [5]).

Еще одна проблема заключается в отсутствии отечественного производства охлаждаемых водородом роторов и бандажей турбогенераторов широкой гаммы мощностей, хотя в 1980–1990-е гг. опыт соответствующей кооперации уже был [9, 10]. В результате имеем старение вращающихся конструкций турбоагрегатов, частые водородные повреждения, ввоз в Украину устаревших, подержанных конструкций.

Развитие энергомашиностроения требует постоянного совершенствования металлических материалов. Для повышения рабочих параметров энергоблоков следует усложнять металлические материалы. В то же время металлургическое качество заготовок необходимого размера можно обеспечить с помощью применения технологии выплавки и контроля затвердевания (кристаллизации) этих материалов при изготовлении крупных кузнечных слитков.

При получении заготовок из высокочистых материалов с однородной структурой для современного энергомашиностроения требуется использование самых передовых технологий, таких как плавка металлов в вакууме, вакуум-углеродное раскисление, вакуумно-дуговой и электрошлаковый переплавы. Электрошлаковый переплав может быть использован не только для повышения качества кузнечных слитков, но и для изготовления композитных роторов, поскольку наряду с цельноковаными моно-

блочными роторами все более широкое распространение получают композитные роторы, особенно для паровых турбин (рис. 1).

Такие роторы можно изготавливать из различных сталей, в большей степени соответствующих конкретным условиям эксплуатации каждой секции ротора. Зачастую их выполняют с помощью сварки. Однако сварка разнородных сталей в таких сечениях сопряжена с большими сложностями. Электрошлаковая технология позволяет устранить эту проблему и получить композитные роторы с усовершенствованной (композитной) структурой.

Научное материаловедение и развитие технологических процессов на академическом уровне соответствуют зарубежным достижениям в этой области, а иногда и их превосходят, в отличие от промышленного. После 1990-х гг. в области практического материаловедения для энергетики в Украине особых достижений не отмечено.

В период 1950–1980-х гг. паровые турбины для тепловых станций, работающих на угле, строились в основном на температуру пара до 550 °С. При этом наиболее распространенной для изготовления секции высокого и среднего давления роторов была сталь Cr–Mo–V с содержанием 1 % хрома (типа 25ХНЗМФА). Развитие техники при производстве энергоблоков для паровых турбин так и осталось в Украине на этом же уровне до сих пор.

Отмечено, что параметры паровых энергоблоков в промышленно развитых странах существенно повысились. Соответственно разрабатывались и осваивались промышленностью новые материалы. Были реализованы усилия объединенной Европы по оптимизации состава стали и совершенствованию технологии их выплавки для перехода на значения температуры 550... 600 °С и выше.

В Западной Европе эти работы проводились в рамках общеевропейских специальных проектов



COST (cooperation in science & technology, т. е. кооперация в науке и технологии). Так, основной целью проекта COST 501 являлось создание сталей, обеспечивающих эксплуатацию роторов паровых турбин при температуре до 600 °С.

В рамках этого проекта осуществлена разработка 9... 12%-х хромовых сталей для крупных отливок и поковок. Создано несколько марок таких сталей с различными механизмами упрочнения, из которых только в Европе в 1990-х гг. изготовлено 22 ротора паровых турбин для работы при температуре 600... 625 °С и давлении до 30 МПа с максимальным диаметром 1280 мм и массой до 45 т. Они используются на 14 тепловых станциях мощностью до 950 МВт.

Указанные работы проводились и далее в рамках проекта COST 522 [11] с целью создания высокохромистых мартенситных сталей для эксплуатации при температурах 630... 650 °С. За основу приняли стали класса E с комплексным легированием азотом, бором, кобальтом, ванадием.

В рамках COST 505 создан композиционный ротор EPRI-Еуроге с диаметрами секций высокого (1250 мм) и низкого давления (1750 мм). Только за шесть лет (с 1988 по 1994 гг.) изготовлено 25 таких роторов. В последующие годы продолжалось совершенствование технологий производства европейского ротора, и к 2000 г. фирмой «Saarschmiede» изготовлено уже 89 моноблочных заготовок роторов общей массой 2960 т.

В качестве материалов для эксплуатации при температурах выше 600... 650 °С применяют аустенитные стали и сплавы на никелевой основе с интерметаллидным упрочнением. Типичными представителями этих материалов являются сталь A-286, а также суперсплавы Инконель 706 и Инконель 718, используемые в основном для изготовления дисков авиационных и энергетических газовых турбин.

Общими при производстве поковок для роторов турбин из этих материалов являются проблемы, связанные с обеспечением стабильности состава и однородности структуры металла.

Максимальный диаметр бездефектного слитка из данных сплавов при современном промышленном уровне металлургической техники обычно составляет не более 500... 600 мм. В Украине почти нет опыта производства таких суперсплавов и, согласно экспертной оценке, уровень металлургической техники не позволяет выплавлять слитки из этих материалов диаметром более 400 мм.

В то же время в последние годы в НАН Украины разработаны новейшие технологии электрошлакового переплава указанных суперсплавов, позволяющие преодолеть эти ограничения. Вместе с тем без выполнения соответствующих инновационных проектов в области материаловедения производство в Украине современного энергетического оборудования невозможно.

Обычному эволюционному развитию техники в этом вопросе мешает парадоксальная ситуация, сложившаяся в Украине, при которой и разработчики,

и производители, и поставщики материалов для энергетики заинтересованы в их производстве, но ничего не могут изменить. Машиностроители часто отказываются от заказов на производство современных энергоблоков, если отсутствуют соответствующие материалы, а металлурги не готовы делать капиталовложения, не имея заказов на такие материалы. В результате несмотря на современный научный потенциал и соответствующие наработки в области материалов и технологий для энергетики мы остановились в развитии этой отрасли.

Выходом из сложившейся ситуации могло бы стать создание комплексной общеукраинской (по примеру общеевропейских) энергетической программы, предусматривающей в том числе создание и освоение промышленностью современных материалов для энергетики с привлечением научных организаций (например, ИПМ, ИМФ, ИЭС, ФМИ НАНУ) и промышленных предприятий (таких, как «Энергомашспецсталь», «Днепроспецсталь», НКМЗ, «Турбоатом», «Заря-Машпроект»).

Некоторые более подробные технические аспекты указанной программы обозначены далее. Для этого рассмотрим отдельные этапы технологии изготовления таких ответственных элементов современных энергоагрегатов, как роторы и бандажные кольца.

Относительно роторов паровых и газовых турбин много сказано было на последней всемирной встрече кузнецов в 2008 г. [12]. Заметим, что в Украине сегодня есть возможности изготовления, т. е. отливки слитков иковки заготовок роторов сталей с повышенным содержанием хрома. Это прежде всего краматорские заводы НКМЗ и Энергомашспецсталь. Но для перехода на 12%-е хромовые стали нужна печь ЭШП мощностью не менее 100 т. Отметим также, что на протяжении 2010–2011 гг. в мире будет введено в эксплуатацию не менее восьми печей ЭШП для выплавки слитков массой от 100 до 450 т [13].

Критическим элементом энергоагрегата является бандажное кольцо. Технология изготовления бандажей (рис. 2) из высокоазотистых немагнитных сталей [14, 15–18], опыт производства которых имеется на отечественных металлургических предприятиях [9, 10], предусматривает, в частности, электрошлаковый переплав.

Послековки кольцо проходит термообработку при $T = 1030... 1070$ °С и закаляется в воде. Поскольку аустенитные стали после горячей обработки давлением или аустенизирующей термообработки характеризуются относительно низкой прочностью, заготовки бандажных колец в холодном состоянии растягивают (деформационно упрочняют).

Большинство колец растягивают гидравлически или механически, а также и взрывом. Эта операция должна обеспечить высокую прочность и нужные размеры, но не снизить уровни пластичности и вязкости ниже допустимых и безопасных.



Гидравлическое растяжение гарантирует относительную однородность механических свойств по периметру кольца, а упрочнение у внутренней поверхности и остаточные напряжения сжатия, возникающие здесь, способствуют увеличению несущей способности кольца.

Дополнительным преимуществом этого способа является совпадение направления действия основных по уровню рабочих напряжений в бандажном кольце с направлением растяжения. На конечной стадии производства кольца проходят стабилизирующую термическую обработку при 350 °С [19–26].

Электрошлаковому переплаву высокоазотистых сталей и разработке уникального оборудования для ЭШП посвящены многочисленные работы [7–10]. Высокопрочные стали с содержанием около 1 % азота выплавляют как в обычных условиях (азот вводят с марганцевой и хромовой лигатурой), так и в печах с повышенным давлением азота.

Стали, изготавливаемые с использованием специальных способов литья с «противодавлением» азота при высоком (до 1,4 %) содержании азота и без последующей холодной пластической обработки, имеют уникальные для закаленных аустенитных материалов прочностные свойства (σ_T может достигать 1000 МПа) [2]. Однако такие технологии теперь редко применяют, а традиционно содержание азота ограничивают 0,5 %. Наряду с ЭШП в защитной атмосфере может быть применен и дугошлаковый переплав (ДШП) [6, 7].

Промышленная проверка ДШП показала, что этим способом можно получать слитки разного сечения, с хорошей внешней поверхностью и почти в 1,5 раза меньшими удельными затратами электроэнергии. Наличие мощной электрической дуги в зоне плавления металла при ДШП в атмосфере азота создает благоприятные условия для легирования стали азотом. При ДШП в азоте повышенного давления появляется принципиальная возможность легировать сталь азотом непосредственно из газовой фазы вплоть до сверхравновесных его концентраций. Однако пока основным процессом изготовления металла бандажных колец остается стандартный ЭШП при атмосферном давлении, что обеспечивает производство сталей типа X18–Г18 (18Mn–18Cr) с почти равновесным содержанием азота.

Многочисленные эксперименты, в том числе в промышленных условиях, позволили создать технологию производства заготовок немагнитных бандажных колец для турбогенераторов из высокоазотистой стали 12X18AG18Ш, что обеспечивает изготовление бандажных заготовок, в том числе и для турбогенераторов мощностью от 800 до 1200... 1500 МВт [8–10].

По уровню коррозионно-механических свойств сталь 12X18AG18Ш, которая изготавливалась в Украине способом электрошлакового переплава, является паритетной японским 18Mn–18Cr и немецким P900 аналогам с рекордными значениями произведения прочности σ_T на вязкость разрушения K_{IC} $4,4 \cdot 10^5$ МПа^{2/3}/м [1].

Подробные данные об исследовании различных аспектов данной проблемы изложены в работах [15–17, 27–32]. Отметим также, что в Украине производить коррозионностойкие бандажные кольца необходимой группы прочности для ТЭС и АЭС можно на базе двух заводов — «Днепроспецсталь» и Новокраматорского машиностроительного.

С помощью этого обзора авторы пытаются привлечь внимание к проблеме, вынесенной в заголовок. Вполне очевидно, что без современных материалов

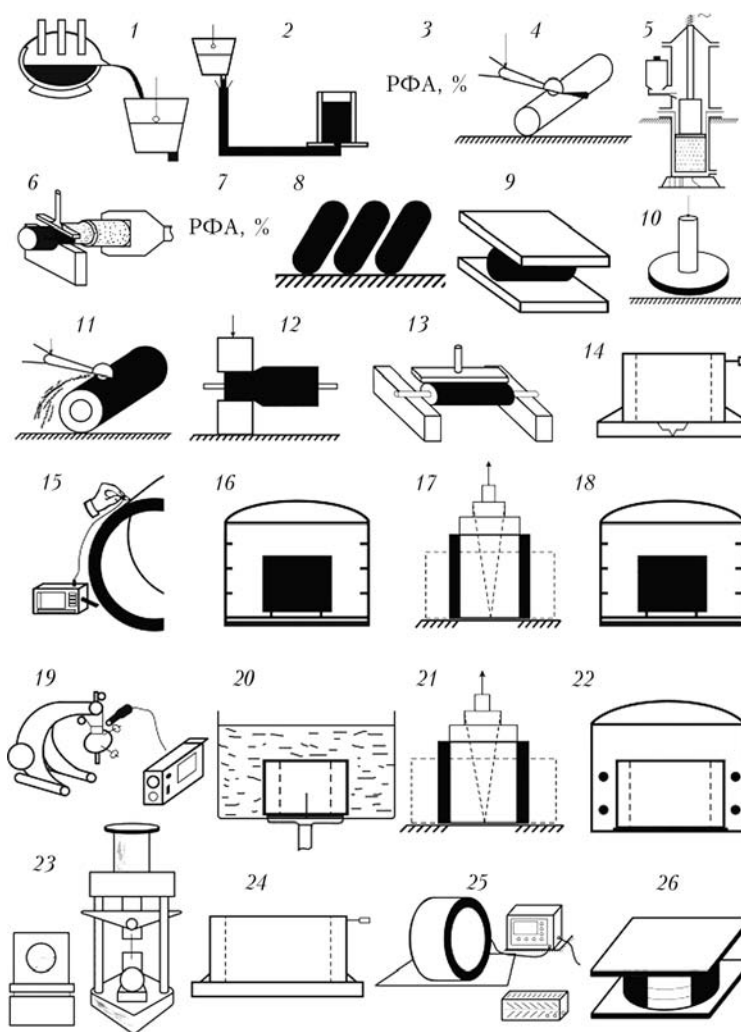


Рис. 2. Технологическая схема приготовления бандажного кольца, включающая следующие операции: 1 — выплавку; 2 — разливку металла; 3 — рентгенофлуоресцентный анализ (РФА); 4 — обработка; 5 — электрошлаковый переплав под давлением; 6 — первичную ковку; 7 — РФА; 8 — резку; 9 — высадку; 10 — сверление; 11 — обдирку; 12 — медленную ковку; 13 — раскатку; 14 — грубую обработку; 15 — ультразвуковую дефектоскопию; 16 — термообработку на твердый раствор (ТТР); 17 — закалку; 18 — холодную растяжку (ХР); 19 — ТТР; 20 — контроль структуры; 21 — ХР; 22 — снятие остаточных напряжений; 23 — устройство исследования механических характеристик; 24 — финишную доводку; 25 — неразрушающий контроль; 26 — упаковку



нет современного энергетического машиностроения. А без такового судить об энергетической безопасности страны сложно.

1. *Балицкий О. И.* Сучасні матеріали для потужних турбогенераторів. — Львів: Простір-М, 1999. — 284 с.
2. *Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довід. посібник* / Під заг. ред. В. В. Панасюка. — Т. 8: Міцність матеріалів і довговічність елементів конструкцій атомних електростанцій / О. І. Балицкий, О. В. Махненко, О. О. Балицкий та ін. — Київ: ВД «Академ-періодика», 2005. — 534 с.
3. *Перспективы применения электрошлаковых технологий в производстве сосудов высокого давления* / Б. Е. Патон, А. Д. Чепурной, В. Я. Саенко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 1. — С. 3–9.
4. *Arc-clag remelting of steel and alloys* / B. I. Medovar, V. Ja. Saenko, G. M. Grigorenko et al. — Cambridge: Cambridge Int. Sci., 1996. — 160 p.
5. *Large 718 forgings for land based turbines* / R. C. Schwant, S. V. Thamboo, A. F. Anderson et al // Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives: Proc. Intern. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives. TMS (USA, Florida, June 15–18, 1997). — Florida, 1997. — P. 141–152.
6. *Митчелл А.* Об изготовлении крупных поковок из сплавов, чувствительных к сегрегации // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 2. — С. 3–8.
7. *Патон Б. Е., Медовар Л. Б., Саенко В. Я.* О некоторых «старых-новых» задачах ЭШП // Там же. — 2004. — № 3. — С. 7–10.
8. *Новый технологический процесс получения сверхкрупных стальных слитков способом ЭШН ЖМ ЭШП* / Б. Е. Патон, Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Там же. — 2007. — № 3. — С. 3–7.
9. *Особенности электрошлакового переплава и свойства высокопрочной бандажной стали* / А. И. Балицкий, В. И. Похмурский, А. С. Волков и др. // Проблемы коррозии и противокоррозийного захисту матеріалів: Матеріали 4-ї міжнарод. конф.-виставки «Корозія-98» (Львів, 9–11 червня 1998 р.). — Львів, 1998. — С. 151–154.
10. *Технология производства заготовок немагнитных бандажных колец для турбогенераторов из коррозионностойкой высокоазотистой стали* / В. В. Войнов, Ю. Н. Гойхенберг, Л. Г. Журавлев и др. // Высокоазотистые стали: Тр. I всесоюз. конф. (Київ, 18–20 апр. 1990). — Киев, 1990. — С. 411–412.
11. *Vanstone R. W.* Alloy design and microstructural control for improved 9...12% Cr power plant steels, Annex A, COST 522, Steam Power Plant, Final Report, 1998–2003. — P. 41–47.
12. *Gianfrancesco A. Di.* High Temperature Properties and Creep Behaviour of a CrMoCoB (FB2) Steel Trial Rotor // Proc. of the 17 th Intern. Forgemasters Meeting (Santander, Spain, Nov. 3–7, 2008). — Santander, 2008. — P. 36–40.
13. *New Plant Concept for the Production of Large Sized Ingots* / H. Holzgruber, B. Ofner, M. Ramprecht et al. // Proc. of the LMPC. — 2009. — P. 273–281.
14. *Технология ЭШП высокоазотистой стали 12X18AГ18 в слитки массой 18 т* / Г. Г. Куткин, Л. М. Васильев, И. М. Зувев и др. // Тез. докл. I всесоюз. конф. по высокоазотистым сталям (Київ, 18–20 апр. 1990). — Киев, 1990. — С. 8.
15. *Pat. 4493733 USA, Int.Cl. 3 C22C38/58.* Corrosion-Resistant Non-Magnetic Steel Retaining Ring for a generator / M. Yamamoto, T. Yebisuya T., M. Kamai, K. Tajima. — Publ. 15.01.85.
16. *А. с. 1488352 СССР, МКИ⁴ C22C 38/38.* Коррозионно-стойкая немагнитная сталь / А. И. Балицкий, В. И. Похмурский, В. Г. Макаренко, И. А. Повышев. — Опубл. 23.06.89; Бюл. № 23.
17. *А. с. 1668466 СССР, МКИ⁴ C 22 C 38/60.* Водородо-стойкая сталь / А. И. Балицкий, В. И. Похмурский, И. А. Повышев, В. Н. Павлов, В. Г. Макаренко, В. В. Лебедев. — Опубл. 07.08.91; Бюл. № 29.
18. *А. с. 1488356 СССР, МКИ⁴ C 22 C 38/38.* Немагнитная сталь / А. И. Балицкий, В. И. Похмурский, И. А. Повышев, В. Г. Макаренко. — Опубл. 23.06.89; Бюл. № 23.
19. *Марочник сталей и сплавов* / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др. / Под ред. В. Г. Сорокина. — М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
20. *Stein G., Menzel J., Kirschner W.* Manufacturing and operation of retaining rings made out of stress corrosion resistant steels // MaTeh' 1996: Proc. 1st Intern. conf. «Development, Testing and Application of Materials» (Opatija, Croatia, 2–5 Oct., 1996). — Opatija, 1996. — P. 203–208.
21. *Stein G., Menzel I., Chowdhury A.* Industrial manufacture of massive nitrogen-alloyed steels in a pressure ESR furnace // Steel times. — 1989. — 217, № 3. — P. 1461–150.
22. *Stein G., Feichtinger H.* Industrial usage of high nitrogen steels // Nitrogen Steels: Proc. conf. (Gliwice-Wisla, Poland, 24–26 Apr., 1996). — Gliwice-Wisla, 1996. — P. 5–16.
23. *Menzel J., Kirschner W., Stein G.* High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications // Ibid. — P. 139–148.
24. *Lueg J., Kirschner W., Stein G.* CRONIDUR-alloys: Microstructure, properties and applications of HNS-martensitic steels // Ibid. — P. 189–196.
25. *Production of non-magnetic rings from 18Cr–18Mn–0,5N2 steel under state steel industry conditions* / B. Hoderly, J. Wiedermann, J. Bik, W. Pilecki // Ibid. — P. 197–204.
26. *VSG Energie- und Schmiedetechnik GmbH* developed a new generation of steels. — Essen: VSG Energie- und Schmiedetechnik GmbH, 1998. — 12 p.
27. *Retaining Rings: Product Literature* / Krupp Metal und Schmiedewerke. — Essen, 1990. — 54 p.
28. *Балицкий А. И., Костюк И. Ф., Крохмальний О. А.* Физико-механическая неоднородность сварных соединений высокоазотистых хромомарганцевых сталей и их коррозионная стойкость // Автомат. сварка. — 2003. — № 2. — С. 28–31.
29. *Балицкий А. И.* 7-я международная конференция по высокоазотистым сталям HNS-2003 // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 1. — С. 55.
30. *Balitskii A. I.* Today and future welding // Physicochemical mechanics of materials. — 2003. — 39, № 6. — P. 118–120.
31. *Балицкий А. И.* Международная конференция по высокоазотистым сталям HNS-2004 // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 4. — С. 56.
32. *Balitskii A. I.* Corrosion resistance of high nitrogen Cr–Mn steels and welding joining // Steel Grips. — 2004. — № 2. — P. 585–589.

Физико-механический ин-т

им. Г. В. Карпенко НАН Украины, Львов

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

Поступила 15.11.2010



УДК 669.187.826

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСПЛАВЕ ТИТАНА

С. В. Ахонин, М. П. Кругленко, В. И. Костенко

Построена математическая модель процесса растворения кислородсодержащих включений титана в расплаве титановых сплавов, позволяющая рассчитать зависимость скорости растворения частицы от температуры расплава. Установлена динамика распределения кислорода в частицах α -титана в процессе растворения. Определена длительность полного растворения кислородсодержащих включений титана с различными химическим составом и начальными размерами.

Mathematical model of process of dissolution of titanium oxygen-containing inclusions in melt of titanium alloys has been designed allowing calculation of dependence of particle dissolution rate on melt temperature. Dynamics of oxygen distribution in particles of α -titanium in the process of dissolution was established. Duration of full dissolution of oxygen-containing inclusions of titanium with different chemical composition and initial sizes was defined.

Ключевые слова: титан; кислород; тугоплавкие включения; диффузия

Введение. Одним из типов критических дефектов титановых полуфабрикатов являются тугоплавкие включения, представляющие собой частицы α -титана с повышенным содержанием стабилизирующих эту фазу примесей внедрения (азота, кислорода и углерода), а также химических соединений этих элементов с титаном (нитридов, оксидов и карбидов). В мировой литературе такие включения получили название включений низкой плотности (LDI — Low Density Inclusion) [1]. Твердость этих частиц значительно превышает таковую титановой матрицы. Поэтому они являются концентраторами напряжения и источниками зарождения усталостных трещин [1], приводящих к разрушению ответственных деталей машин и, как следствие, к авариям.

Как правило, включения LDI образуются в процессе производства титановой губки и на 95 % состоят из твердых частиц α -титана [1, 2]. Удаление этих включений возможно в процессе получения титановых слитков с применением технологий переплава с промежуточной емкостью путем гравитационного осаждения [2–4] или растворения [3–7].

Следует отметить, что согласно диаграммам состояния систем титана с азотом, кислородом и углеродом, увеличение концентрации этих элементов существенно повышает температуру плавления титана [8]. Так, например, температура плавления α -титана при массовой доле кислорода 3,2 % составляет 1720 °С, а при 10 % — 1885 °С. При этом температура конгруэнтного плавления диоксида титана, содержащего 40 мас. % кислорода, равняется 1870 °С.

При выплавке слитков титана различными способами перегрев расплава выше температуры плавления титана (1670 °С) и продолжительность пребывания металла в жидком состоянии ограничены, поэтому удаление включений LDI путем их плавки практически не происходит [2].

Физическая модель. Механизмы и закономерности процессов растворения азотсодержащих включений LDI изучены ранее [4–6, 9]. Цель настоящей работы заключается в изучении методами математического моделирования закономерностей растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана.

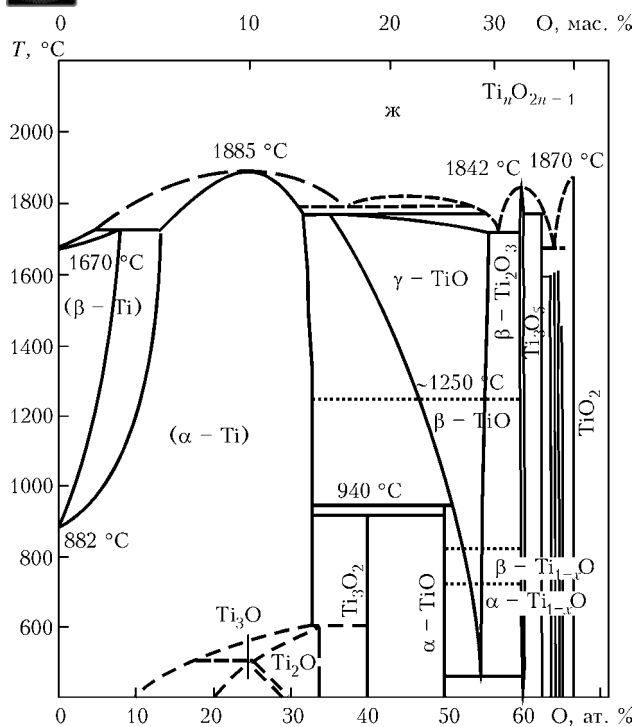


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан-кислород

Механизм растворения кислородсодержащих включений LDI аналогичен таковому для включений, насыщенных азотом. При попадании в расплав кислородсодержащего включения LDI кислород диффундирует из включения в расплав, поскольку содержание кислорода в расплаве титана невелико и, согласно требованиям стандартов, не превышает 0,25 %.

Вследствие диффузии концентрация кислорода в поверхностных слоях включения начинает снижаться. В этом случае, согласно диаграмме состояния (рис. 1), при температуре расплава выше 1720 °C равновесная температура растворения α-титана понижается от 1855 до 1720 °C по мере снижения концентрации кислорода от 10,0 до 5,3 мас. %, а при значении температуры расплава ниже 1720 °C и массовой доле кислорода менее 3,2 % α-титан превращается в β-титан, температура плавления которого ниже, чем у α-титана.

Итак, процесс растворения включения может быть представлен следующим образом. После поступления включения в расплав титана атомы кислорода начнут перемещаться с поверхности включения в расплав и при прохождении пограничного диффузионного поля уноситься в объем жидкого металла конвективными потоками.

На место ушедших с поверхности атомов кислорода из объема включения будут диффундировать новые атомы. При этом содержание кислорода в приповерхностных слоях включения снизится. Когда концентрация кислорода в поверхностном слое твердой частицы станет меньше, чем у соответствующей линии ликвидус при данной температуре, то этот слой растворится, и размеры включения уменьшатся.

Математическая модель. Для упрощения расчетов будем считать, что частица кислородсодержащего включения LDI, помещенная в расплав титана, имеет форму шара радиусом R_{in} , а ее температура равна температуре расплава T_{in} . В этом случае уравнение диффузии кислорода во включении в сферической системе координат будет иметь вид

$$\frac{\partial C_O}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_O r^2 \frac{\partial C_O}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где r — текущий радиус в пределах от 0 до R_{in} , м; $C_O = C_O(r, \tau)$ — массовая доля кислорода во включении, %; $D_O = D_O(C_O)$ — коэффициент диффузии кислорода в твердой частице, м²/с; τ — время с момента начала процесса растворения, с.

Граничное условие в центре частицы определяется условиями симметричности

$$\frac{\partial C_O}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (2)$$

Поскольку после прохождения пограничного диффузионного слоя в расплаве атомы кислорода уносятся в объем жидкого металла конвективными потоками, то граничное условие на поверхности включения будет иметь такой вид:

$$-D_O \frac{\partial C_O}{\partial r} \Big|_{r=R_{in}} = \beta_O (C \Big|_{r=R_{in}} - L C_O^L), \quad (3)$$

где β_O — коэффициент массопередачи кислорода в расплаве титана, м/с; L — равновесный коэффициент распределения кислорода между твердой и жидкой фазами; C_O^L — массовая доля кислорода в объеме расплава, %. В первом приближении равновесный коэффициент распределения кислорода между фазами L можно принять равным 1,5 и считать постоянным [10].

Начальное распределение концентрации кислорода по объему включения примем постоянным:

$$C_O(r, 0) = C_{in}. \quad (4)$$

Для численного решения математической модели растворения кислородсодержащих включений в титане воспользуемся конечно-разностным методом Кранка-Николсона [11]. Аппроксимацию уравнения (1) проведем по неявному шеститочечному шаблону, который обеспечивает безусловную устойчивость и сходимость численного решения.

Процесс растворения включения в программе реализован с учетом анализа значений концентраций после каждого шага по времени и уменьшения рабочего массива на то количество точек, в которых массовая доля кислорода меньше концентрации, соответствующей линии ликвидус при расчетной температуре.

При определении коэффициента диффузии кислорода в титане необходимо учитывать, что его значение существенно зависит от формы кристаллической решетки титана. Поскольку диффузия является



активационным процессом, то температурные зависимости коэффициентов диффузии можно выразить в экспоненциальном виде. Усреднение результатов экспериментальных работ по определению коэффициента диффузии кислорода в титане [10–12] позволило получить следующие температурные зависимости:

$$D_O^{\alpha} = 3,45 \exp \left\{ -\frac{211901}{RT} \right\}, \quad (5)$$

$$D_O^{\beta} = 0,89 \exp \left\{ -\frac{173861}{RT} \right\}. \quad (6)$$

Согласно результатам экспериментальных исследований, приведенным в работах [13, 14], температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в диоксиде титана имеет следующий вид:

$$D_O^{\gamma} = 1,1 \exp \left\{ -\frac{305870}{RT} \right\}. \quad (7)$$

В программе, реализующей численное решение математической модели (1)–(4), коэффициент диффузии определяли в каждой точке по содержанию кислорода в этой же точке на предыдущем шаге по времени, т. е. при заданной температуре расчета и вычисленной концентрации кислорода по диаграмме состояния определяли фазовый состав титана и затем по формулам (5), (6) или (7) соответственно вычисляли значение коэффициента диффузии. При этом считали, что в двухфазных зонах, например $\alpha+\beta$, коэффициент диффузии изменяется линейно с уменьшением концентрации соответственно от D_O^{α} до D_O^{β} .

Выполненные в работе [9] расчеты позволили получить для численного значения коэффициента массопереноса кислорода в расплаве титана оценку $\beta_O = 0,01$ см/с.

Закономерности растворения кислородсодержащих включений. Исследование динамики распределения кислорода в объеме включения с помощью математической модели (1)–(4) показало, что характер растворения насыщенного кислородом частицы α -титана существенно зависит от температуры расплава.

При температуре 2000 К по всему объему включения, за исключением узкого слоя на границе раздела фаз, концентрация кислорода постоянна, а в приповерхностном слое толщиной 15...20 мкм зафиксировано резкое уменьшение массовой доли кислорода от ее исходного значения до концентрации, соответствующей линии AC1 (линии ликвидус) при данной температуре (рис. 2, а).

С течением времени наружные слои включения (с низким содержанием кислорода) растворяются, а градиент концентрации по мере растворения частицы перемещается к центру включения вместе с поверхностью раздела фаз.

При температуре 1950 К содержание кислорода уменьшается по всему объему включения, причем

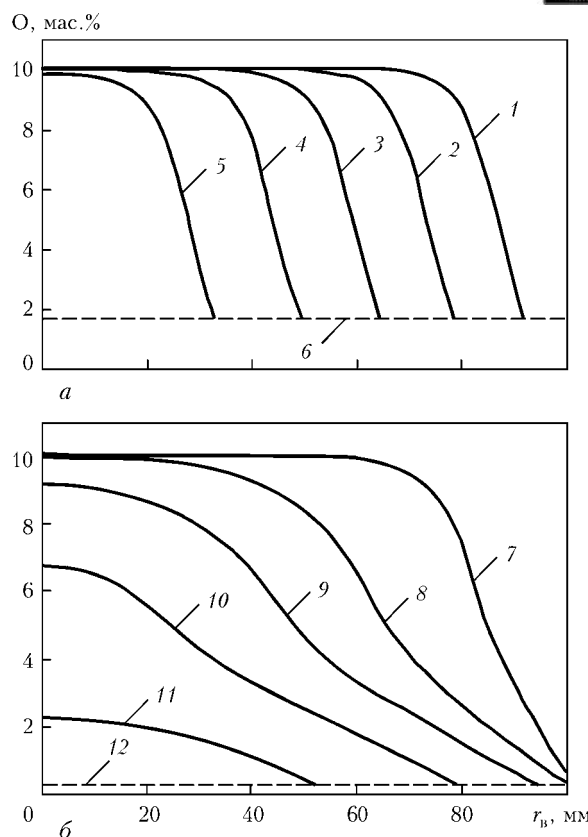


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода в частице α -титана в зависимости от времени при температуре 2000 (а) и 1950 К (б), с: 1 – 6; 2 – 12; 3 – 18; 4 – 24; 5 – 30; 6 – AC1 = 1,69 %; 7 – 12; 8 – 42; 9 – 72; 10 – 102; 11 – 132; 12 – AC1 = 0,256 %; $r_{\text{в}}$ – радиус включения

размеры последнего на начальном этапе растворения меняются слабо (рис. 2, б).

Анализ зависимости радиуса кислородсодержащего включения от времени пребывания в расплаве (рис. 3) показал, что при температуре 2000 К частица α -титана растворяется практически с постоянной скоростью (скорость перемещения межфазной поверхности составляет около 28 мкм/с), тогда как при температуре 1950 К скорость растворения такой частицы существенно нелинейная: на начальном этапе размеры включения остаются практически неизменными, а затем начинают уменьшаться с увеличивающейся скоростью вплоть до полного растворения.

Построенная математическая модель (1)–(4) позволяет определить закономерности удаления кислородсодержащих включений из титана и его сплавов при различных переплавных процессах специальной электрометаллургии путем построения зависимости времени полного растворения включения от температуры расплава для твердых частиц с разными химическим составом и размерами.

Влияние температуры жидкого титана на длительность растворения кислородсодержащих включений очень существенна. С повышением температуры период существования включения в расплаве резко сокращается (рис. 4). Так, например, для частицы α -титана диаметром 2 мм увеличение перегре-

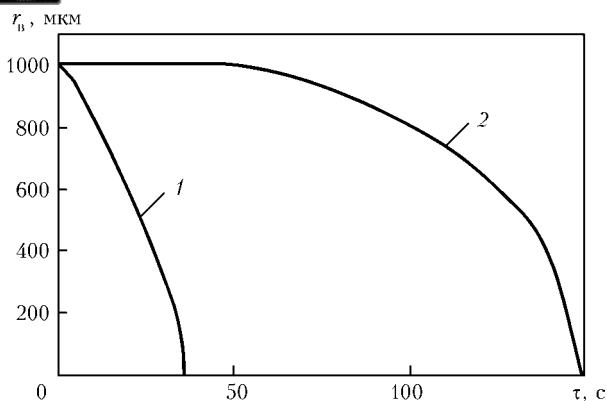


Рис. 3. Зависимость радиуса включения α -титана от времени τ пребывания в расплаве при температуре, К: 1 — 1950; 2 — 2000

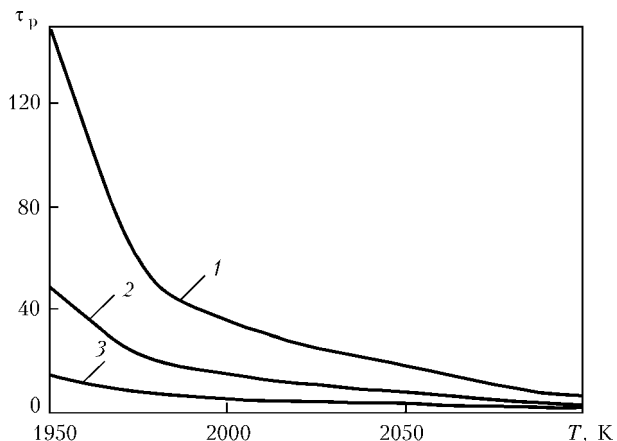


Рис. 4. Зависимость времени растворения τ_p частицы α -титана от температуры при различных размерах включения, мм: 1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,5

ва расплава на 100 К (от 1950 до 2050 К) уменьшает продолжительность растворения включения более чем в четыре раза — от 150 до 36 с.

При температуре около 1990 К на кривых температурной зависимости времени растворения кислородсодержащих частиц обнаружен излом, т. е. при температуре менее 1990 К скорость уменьшения времени существования включения в расплаве титана при росте температуры приблизительно в два раза выше, чем при температуре более 1990 К. Такая динамика изменения размеров включения обусловлена различным характером распределения кислорода по объему включения в процессе растворения, которое было установлено выше методами математического моделирования (рис. 2).

Зависимость времени существования включения в расплаве от его линейных размеров имеет почти линейный характер (рис. 4). При перегреве расплава титана более чем на 150 К увеличение или уменьшение диаметра включения в два раза соответственно увеличивает или уменьшает длительность растворения в два раза, а при перегреве расплава менее чем на 150 К — в три раза.

С ростом начальной концентрации кислорода в частице скорость ее растворения уменьшается, а время полного растворения увеличивается (рис. 5). Это обусловлено тем, что коэффициент диффузии

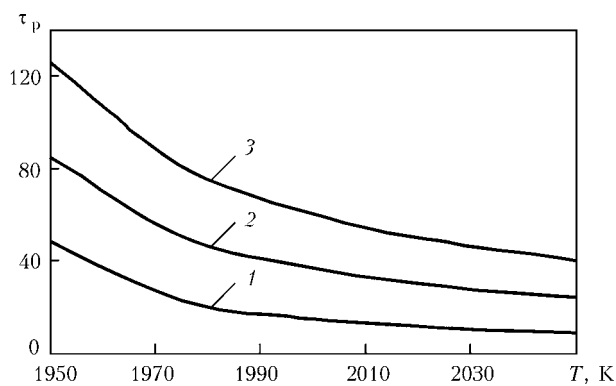


Рис. 5. Зависимость времени растворения кислородсодержащих включений от температуры при различной исходной массовой доле кислорода во включении, %: 1 — 10; 2 — 25; 3 — 40

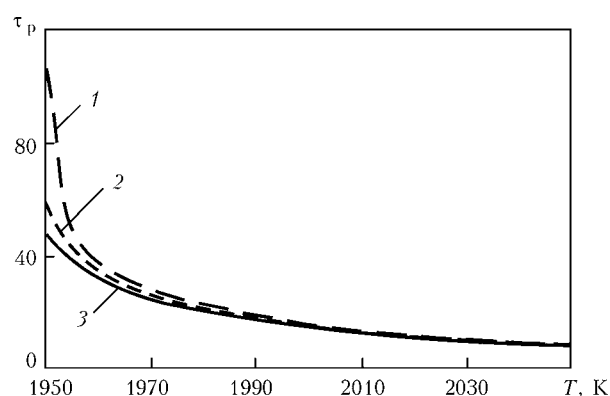


Рис. 6. Зависимость времени растворения частицы α -титана от температуры при различных массовых долях кислорода в расплаве, %: 1 — 0,17; 2 — 0,12; 3 — 0,06

кислорода в диоксиде титана значительно меньше такового в α -титане.

Например, при температуре 1950 К коэффициент диффузии кислорода в титане равен $8,52 \cdot 10^{-6}$ см/с, а в диоксиде титана — $8,86 \cdot 10^{-9}$ см/с. Поэтому насыщенные кислородом включения α -титана растворяются в расплаве титана в 2,5 и более раз быстрее, чем включения диоксида титана.

Концентрация кислорода в расплаве титана на продолжительность растворения включения влияет незначительно (рис. 6), за исключением небольшого перегрева расплава выше температуры плавления титана. В последнем случае равновесная концентрация кислорода на поверхности твердой частицы может приближаться или даже превосходить таковую кислорода на линии AC1 диаграммы состояния системы титан–кислород (линия ликвидус). При этом время растворения включения значительно возрастает, и процесс растворения включения может даже остановиться.

Выводы

1. Предложен механизм и построена математическая модель процесса растворения кислородсодержащего включения титана (альфированная частица или диоксид титана) в жидком титане, позволяющая рассчитывать скорость растворения частицы в расплаве.



2. Установлен различный характер динамики распределения кислорода в частицах α -титана в процессе растворения при перегреве расплава выше температуры плавления титана (больше или меньше 150 K).

3. Определена продолжительность полного растворения кислородсодержащих включений в зависимости от химического состава и начальных размеров включений.

1. *Nitride inclusions in titanium ingots* / J. L. Henry, S. D. Hill, J. L. Schaller, T. T. Campbell // *Metal. Trans.* — 1973. — № 4. — P. 1859–1864.
2. *Bakish R.* The State of the art in electron beam melting and refining // *J. of Metals.* — 1991. — Vol. 43. — P. 42–44.
3. *Патон Б. Е., Тругуб Н. П., Ахонин С. В.* Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокотемпературных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 306 с.
4. *Bellot J. P., Mitchell A.* Hard- α particle behaviour in a titanium alloy liquid pool // *Light Metals.* — 1994. — № 2. — P. 1187–1193.
5. *Jarrett R. N., Reichman S. H., Broadwell R. G.* Defect removal mechanisms in hearth melted Ti6Al-4V // *Proc. of Sixth World conf. on Titanium, Les Editions de Physique, Cedex, France.* — 1988. — P. 593–598.
6. *Jarrett R. N.* Removal of defects from titanium alloys with E.B.C.H.R. // *Proc. of the conf. on electron beam melting and refining — state of the art 1986* (Englewood, New Jersey). — New Jersey, 1986. — P. 332–346.
7. *Tripp D. W., Mitchell A., Hayden M.* The effect of power on the thermal regime in an EB hearth // *Ibid.* — 1986. — P. 30–44.
8. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 2. — 1488 с.
9. *Ахонин С. В.* Математическое моделирование процесса растворения нитрида титана в расплаве титана при электронно-лучевой плавке // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 2001. — № 1. — С. 20–24.
10. *Макросегрегация* кислорода при кристаллизации слитков титана / А. И. Амелин, В. И. Костенко, М. П. Кругленко, П. А. Пап // *Современ. электрометаллургия.* — 2009. — № 4. — С. 20–24.
11. *Марчук Г. И.* Методы вычислительной математики. — М.: Наука, 1980. — 535 с.
10. *Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В.* Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник. — М.: Металлургия, 1987. — 268 с.
11. *Белова С. Б., Колачев Б. А., Волков В. И.* О диффузии элементов внедрения в титане // *Цветная металлургия.* — 2000. — № 4. — С. 33–37.
12. *Дешам М., Фельдман Р., Лэр П.* Окисление титана при высокой температуре. Физическая и математическая модели // *Титан: Металловедение и технология: Тр. 3-й межд. конф. по титану* (Москва, 18–21 мая 1976 г. — М., 1976. — Т. 2. — С. 159–168.
13. *Kofstad P.* High temperature oxidation of metals. — New-York: John Wiley and Sons, 1966. — P. 169–178.
14. *Симон Д., Бульбен Ж. М., Бардоль Ж.* Изучение процесса образования тонких окисных пленок и хемосорбции кислорода в титане методами эллипсометрии, ядерного активационного анализа и микрогравиметрии // *Титан: Металловедение и технология: Тр. 3-й межд. конф. по титану* (Москва, 18–21 мая 1976 г.). — М., 1976. — Т. 2. — С. 169–176.

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

ООО «Стратегия БМ», Киев

Поступила 21.01.2011

«ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛС-2011»

II Санкт-Петербургская
научно-техническая конференция

23–26 мая 2011г.

Санкт-Петербург



Основные направления конференции:

- * Технологии ЭЛС
- * Работоспособность сварных конструкций
- * Оборудование для ЭЛС
- * Моделирование физических процессов ЭЛС и работы электронно-оптических систем установок
- * Экономические аспекты применения ЭЛС

Санкт-Петербургское общество научно-технических знаний

Центр дополнительных образовательных программ

191023 С.-Петербург, Невский пр. 54

Тел. (812) 570-59-23, 571-18-71, т./ф. 570-55-58, 394-14-61

E-mail: techonovalb@yandex.ru ontz@peterlink.ru, www.ontz.kop.ru



ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ, КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, Л. М. Нероденко,
Е. В. Оноприенко, А. О. Ахтырский

Представлены результаты исследований химического состава, структуры и некоторых свойств термобарьерных градиентных покрытий, получаемых путем электронно-лучевого испарения композиционного керамического слитка на основе диоксида циркония на поверхность жаропрочных сплавов по одностадийной технологии. Предложена методика осаждения термобарьерных покрытий на образцы в оснастке, моделирующей условия конденсации на участках пера лопатки газовой турбины с положительной и отрицательной кривизной поверхности (в области спинки и корыта). Установлено влияние температуры осаждения покрытий на их структуру и свойства (микротвердость, пористость и термоциклическую долговечность). Показан положительный эффект от применения обработки ионами аргона внешнего керамического слоя в процессе осаждения покрытия, а также градиентное введение в его состав оксида гадолиния для предотвращения появления микроструктурных дефектов в виде микротрещин и повышения термоциклической долговечности покрытий в области корыта.

Results of investigations of chemical composition, structure and some properties of thermal barrier gradient coatings produced by electron beam evaporation of composite ceramic ingot on the base of zirconium dioxide to the surface of heat-resistant alloys using a single-stage technology are presented. The method of deposition of thermal barrier coatings on samples in fixture, simulating the conditions of condensation on areas of gas turbine blade airfoil with positive and negative curvature of surface (in the area of convex and concave sides) was offered. The effect of temperature of coatings deposition on their structure and properties (microhardness, porosity and thermal cycling life) was established. A positive effect is shown by application of treatment of external ceramic layer by argon ions during the process of deposition, as well as by a gradient adding of gadolinium oxide into its composition to prevent the appearance of microstructural defects in the form of microcracks and to improve the thermocyclic life of coatings in the area of concave side.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; градиентные термобарьерные покрытия; лопатки газовых турбин; микроструктура покрытий; внешний керамический слой; частично стабилизированный диоксид циркония; термоциклическая долговечность

Термобарьерные покрытия применяются для увеличения срока эксплуатации рабочих и сопловых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) за счет обеспечения защиты подложки (металл лопатки — жаропрочный сплав на никелевой или кобальтовой основе) от термического, окислительного и коррозионного воздействия продуктов сгорания топлива [1–3]. Кроме продления срока эксплуатации, снижения частоты обслуживания и эксплуатационных расходов, термобарьерные покрытия повышают эффективность работы ГТД благодаря возможности увеличения температуры газа на входе в горячий тракт турбины.

Термобарьерные покрытия представляют собой многослойную конструкцию с внутренним металли-

ческим жаростойким слоем на основе сплавов MCrAlY ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) или интерметаллидов NiAl , CoAl , PtAl и внешним низкотеплопроводным керамическим слоем, как правило, на основе частично стабилизированного диоксида циркония $\text{ZrO}_2\text{--}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ), а также прослойкой оксида алюминия, связывающей внешний и внутренний слои.

В настоящее время наибольшей долговечностью отличаются термобарьерные покрытия, внешний керамический слой которых сформирован способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме [1–6]. Характерная для конденсационного покрытия ориентированная перпендикулярно подложке столбчатая структура слоя диоксида циркония обеспечивает повышенное сопротивление термическому удару и способность к релаксации напряжений, возникающих при теплосменах.

В работах [7–9] представлена одностадийная электронно-лучевая технология осаждения градиентных термобарьерных покрытий, в которой свя-



зующий металлический слой, переходные зоны и внешний керамический слой осаждаются путем испарения композиционного керамического слитка из одного источника карусельного испарителя за один вакуумный технологический цикл. Это позволяет улучшить служебные характеристики термобарьерного покрытия, в первую очередь его термоциклическую долговечность, а также значительно упростить процесс осаждения и снизить время/расходы, требующиеся для осаждения покрытия.

Структура внешнего керамического слоя, формируемого при конденсации из паровой фазы, во многом определяется такими технологическими параметрами, как температура подложки в процессе осаждения, угол падения парового потока, давление в рабочей камере, скорость осаждения покрытия [10–13].

С увеличением угла падения парового потока на поверхность конденсации микротвердость и склонность к хрупкому разрушению керамического покрытия снижаются, а пористость увеличивается.

Важным параметром является кривизна поверхности, на которую осаждается покрытие [14]. Профиль пера лопатки имеет сложную форму и характеризуется наличием как выпуклых (спинка, входная и выходная кромки), так и вогнутых (корыто) участков. При этом у осажденного за один цикл керамического слоя структура и свойства на отдельных участках профиля различаются [15].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании структуры и некоторых свойств градиентного термобарьерного покрытия в зависимости от профиля поверхности подложки и технологических параметров процесса осаждения. Авторами предпринята попытка разработать модельную методику осаждения внешнего керамического слоя, которая отражала бы условия формирования покрытия на различных участках лопатки (прежде всего на спинке и в корыте), и соотнести микротвердость, пористость и термоциклическую долговечность такого покрытия с его микроструктурой.

Материалы и методика эксперимента. Градиентное термобарьерное покрытие наносили путем электронно-лучевого испарения композиционного керамического слитка и последующей конденсации паровой фазы на поверхность образцов за один вакуумный цикл осаждения по технологии, изложенной в работе [9]. Покрытие представляет собой трехслойную конструкцию, которая состоит из внутреннего связующего слоя на основе сплава Ni–18 % Co–18 % Cr–11 % Al–0,2 % Y*, переходной зоны на основе алюминиды никеля NiAl с градиентным изменением содержания хрома и внешнего слоя на основе частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (рис. 1).

Внутренний связующий слой осаждали с помощью испарения слитка сплава NiCoCrAlY. Пе-

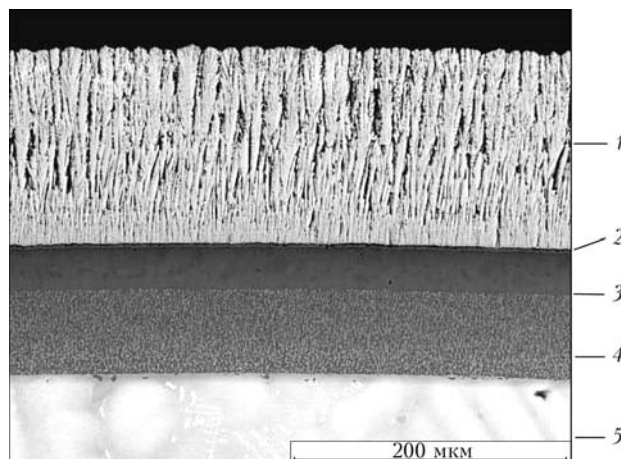


Рис. 1. Микроструктура градиентного термобарьерного покрытия, полученного способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме (область спинки, $T_k = 850^\circ C$): 1 – керамический слой $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; 2 – TGO; 3 – переходная зона NiAl–Cr; 4 – СДП-1; 5 – жаропрочный сплав ЖС-32ВИ

реходную зону на основе алюминиды никеля с добавками хрома и внешний керамический слой формировали путем последовательного испарения таблетки AlCr, расположенной в верхней части композиционного керамического слитка $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, а затем полного испарения этого слитка [9].

Для модифицирования структуры внешнего керамического слоя в некоторых экспериментах применяли обработку ионами аргона поверхности конденсации в процессе осаждения.

В одном из экспериментов на образцы также осаждали термобарьерное покрытие, дополнительно содержащее около 25 % оксида гадолиния (Gd_2O_3), градиентно введенного во внешний керамический слой. Для этого в нижнюю часть композиционного керамического слитка запрессовывали таблетку Gd_2O_3 [16].

Следует отметить, что технологические параметры во всех экспериментах по нанесению градиентных покрытий были неизменными, за исключением температуры осаждения T_k слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, составляющей 600, 850 и $1000^\circ C$ при скорости осаждения 5...6 мкм/мин. Перед осаждением покрытия рабочую поверхность образцов шлифовали абразивными бумагами до класса чистоты обработки, соответствующему $R_a = 0,1...0,5$ мкм.

С целью моделирования условий конденсации покрытия в разных частях лопатки в качестве основного элемента оснастки использовали вогнутую подложку толщиной 5 мм из стали X18H10T в виде сектора радиусом 18 мм (установленную на вращающемся валу над испаряемым слитком в электронно-лучевой установке), на которой с выпуклой и вогнутой сторон крепили плоские образцы диаметром 14 и толщиной 4 мм из жаропрочного сплава ЖС-32ВИ (рис. 2).

На образце, закрепленном с выпуклой стороны подложки, формировалась структура покрытия,

*Здесь и дальше по тексту содержание элементов приведено в массовых долях процента.

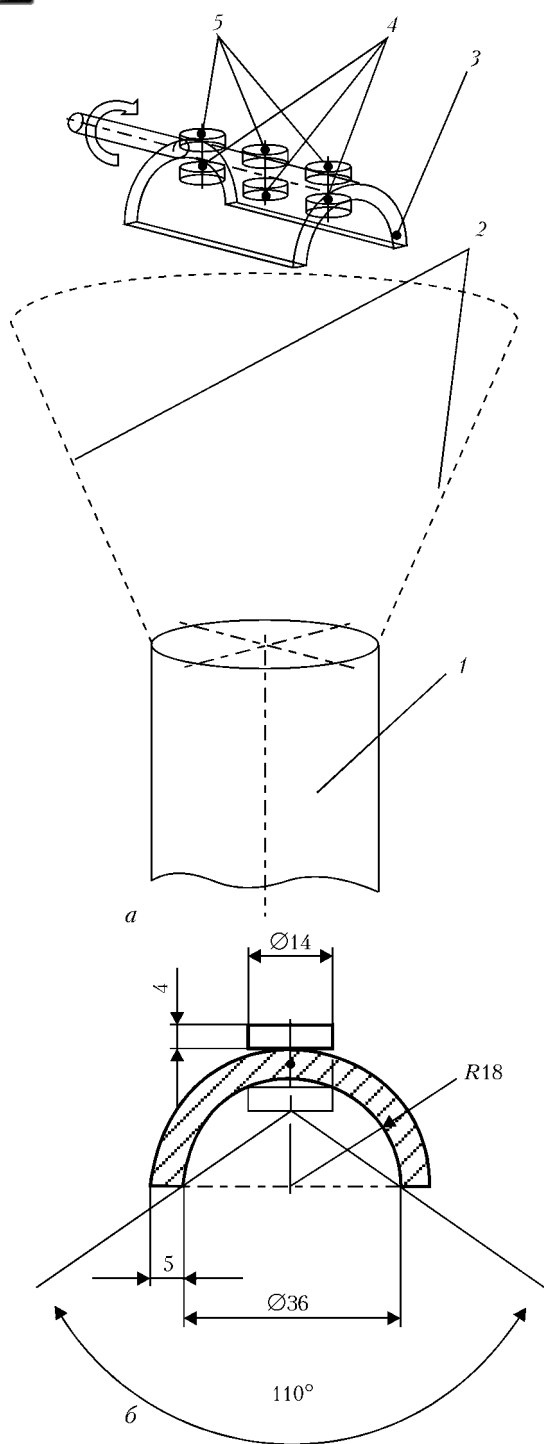


Рис. 2. Схема расположения образцов в оснастке над испаряемым слитком (а) и геометрические размеры оснастки с образцами (б): 1 — испаряемый слиток; 2 — паровой поток осаждаемого покрытия; 3 — оснастка; 4 — образцы в зоне, моделирующей корыто пера лопатки; 5 — образцы, расположенные в зоне, моделирующей спинку пера лопатки

сходная с таковой спинки, а на вогнутой — корыта. Такое расположение подложек позволяло в условиях одного эксперимента получить данные о структуре внешнего керамического слоя на модельных плоских образцах в различных условиях формирования парового потока и произвести затем их термоциклические сравнительные испытания. Температуру образцов в процессе осаждения покрытий

контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, установленной внутри подложки.

После осаждения градиентного термобарьерного покрытия образцы отжигали в вакууме при температуре 1100 °С в течение 1 ч для формирования тонкой пленки на основе Al_2O_3 на границе металл-керамика (так называемого TGO — термически выращенного оксида), обеспечивающей адгезионную связь металлического связующего и керамического слоев на основе диоксида циркония.

Термостабильность покрытий определяли при изотермическом окислении образцов на воздухе при 1200 °С в течение 10 ч, а термостойкость покрытий исследовали путем печных термоциклических испытаний на воздухе по режиму (50↔1150) °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 45 мин и суммарной длительностью одного цикла 60 мин. Общее количество циклов в сутки составляло 20. Моментом полного разрушения термобарьерного покрытия считали скол керамического слоя с 25 % поверхности образца.

Структуру термобарьерного покрытия изучали с использованием растрового электронного микроскопа CamScan 4D. Состав осажденных слоев определяли с помощью EDX приставки INCA-200 к растровому электронному микроскопу. Микротвердость внешнего керамического слоя измеряли на приставке Micro-Duromat 4000E стандартным алмазным индентором Виккерса при нагрузке 0,49 Н (50 г) с фиксированными скоростью нагружения и временем выдержки при нагрузке. Уровень общей пористости внешнего керамического слоя определяли численным методом анализа микроструктуры поперечного сечения конденсата. Вычисления производили с помощью компьютерной программы Image Pro Plus на основе идентификации контраста исследуемой структуры.

Результаты экспериментов. Одной из особенностей формирования градиентного термобарьерного покрытия при осаждении, в соответствии с приведенной на рис. 2 схемой, является его разнотолщинность на образцах, расположенных в различных зонах, моделирующих профиль пера лопатки, — спинки и корыта (табл. 1). Толщина всех слоев покрытия существенно меньше на образцах, находящихся в зоне корыта, чем в зоне спинки лопатки, что связано с эффектом экранирования образцов, т. е. меньшим временем нахождения непосредственно в зоне парового потока.

На рис. 3 приведено распределение основных легирующих элементов по толщине градиентного термобарьерного покрытия в состоянии после конденсации и последующего вакуумного отжига (образцы располагали в зоне, моделирующей спинку). Данное распределение является характерным для всех экспериментов, поскольку связующий металлический слой формировали при постоянном значении температуры 850 °С. Здесь также приведено распределение содержания оксида гадолиния, гра-



Таблица 1. Толщина металлических связующего и внешнего керамического слоев на участках профиля лопатки, мкм

Температура подложки в процессе осаждения слоя $ZrO_2(Y_2O_3)$, °C	Тип слоя	Спинка	Корыто
600	Связующий (NiCoCrAlY/NiAl)	94	68
	Внешний керамический ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	172	118
800	Связующий (NiCoCrAlY/NiAl)	82	58
	Внешний керамический ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	154	108
1000	Связующий (NiCoCrAlY/NiAl)	81	57
	Внешний керамический ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	158	106

диентно введенного во внешний слой керамического покрытия.

Температура конденсации внешнего керамического слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ оказывает влияние в первую очередь на поведение никеля на межфазной границе связующий слой–керамика (распределение основных легирующих элементов покрытия приведено на рис. 4 для значений температуры конденсации внешнего керамического слоя, равных 600, 850 и 1000 °C).

Установлено, что повышение температуры осаждения слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ способствует увеличению содержания никеля и формированию на межфазной границе пика (при $T_k = 1000$ °C). Расположение пика никеля совпадает с концентрационным пиком алюминия, который в свою очередь свидетельствует об образовании пленки Al_2O_3 .

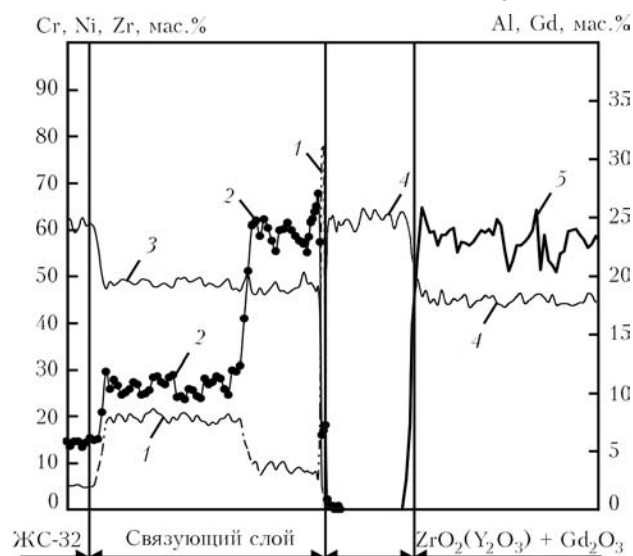
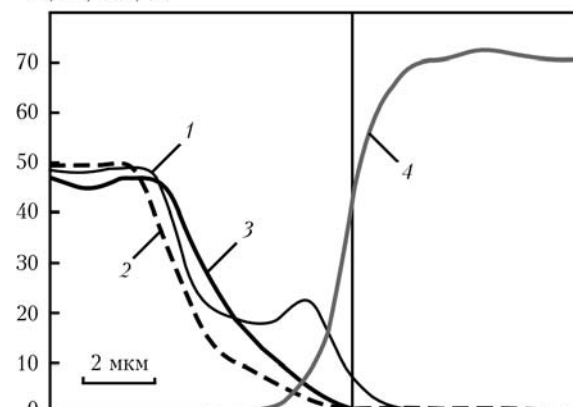


Рис. 3. Распределение легирующих элементов в сечении термобарьерного покрытия (спинка, температура осаждения 850 °C, состояние после вакуумной термической обработки при 1100 °C, 1 ч): 1 – Cr; 2 – Al; 3 – Ni; 4 – Zr; 5 – Gd

Ni, Zr, мас. %



O, Al, Cr, Zr, мас. %

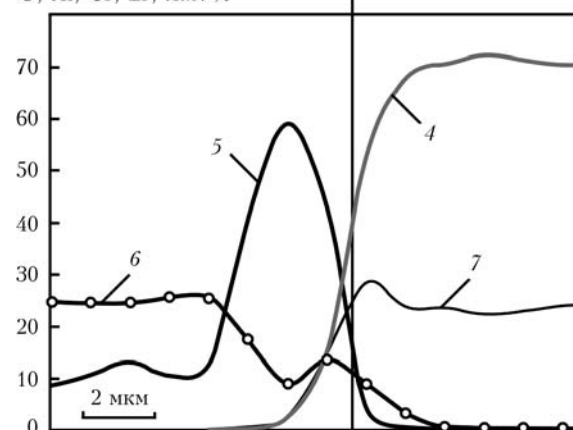


Рис. 4. Характерное распределение легирующих элементов на межфазной границе связующий слой (NiAl)Cr–керамика $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ при различных значениях температуры осаждения керамического слоя (после вакуумного отжига 1100 °C, 1ч), °C: 1 – Ni, 1000; 2 – Ni, 600; 3 – Ni, 850; 4 – Zr; 5 – Cr; 6 – Al; 7 – O

Следует заметить, что на кривых распределения элементов в рассмотренной зоне в корыте пик никеля появляется и при $T_k = 850$ °C. Наличие подобного пика никеля может быть связано с образованием при отжиге оксида никеля или шпинели в системе Ni–Al–O, а не $\alpha-Al_2O_3$.

На рис. 5 представлена структура поперечного сечения внешнего керамического слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, осажденного при значениях температуры 600, 850 и 1000 °C. Столбчатая структура кристаллитов, направленных перпендикулярно поверхности конденсации, зафиксирована в покрытиях всех вариантов в зоне как спинки, так и корыта.

Ширина единичного кристаллита увеличивается с ростом температуры конденсации и составляет в области корыта около 1...2 мкм в температурном интервале 600...1000 °C, а в области спинки – 2 мкм при 600 и примерно 5...6 мкм при 850 и 1000 °C. Ширина межкристаллитных пор во внешнем керамическом слое $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, осажденном на образцы, моделирующие выпуклую поверхность (спинка), также увеличивается от 1 до 3...4 мкм при возрастании температуры конденсации от 600 до 1000 °C.

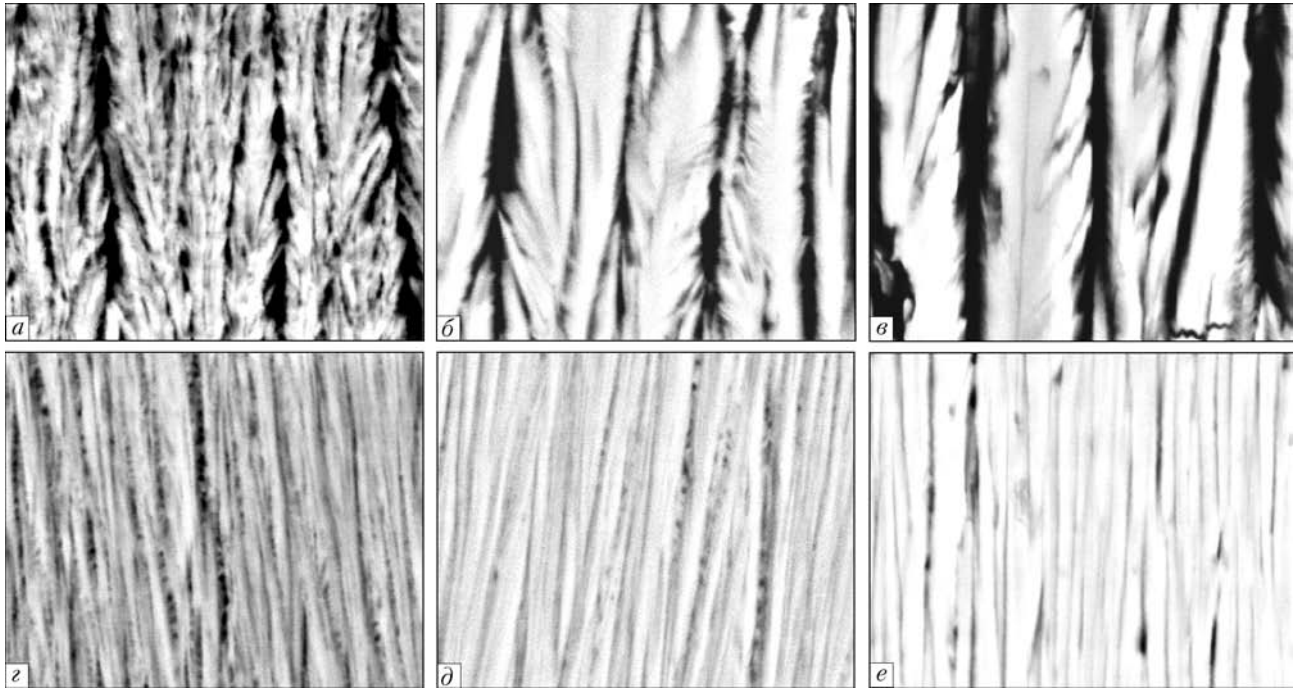


Рис. 5. Структура поперечного сечения керамического слоя $ZrO_2(Y_2O_3)$ в спинке (а-б) и корыте (с-е) в состоянии после осаждения; температура конденсации $T_k = 600$ (а, с), 850 (б, д) и 1000 (е, е), °C; $\times 2500$

Отмечено, что в корыте ширина межкристаллитной пористости практически не зависит от T_k и не превышает 0,5 мкм. Характерной особенностью кристаллитов $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, осажденных при $T_k = 600$ °C, является развитая внутрикристаллитная пористость, которая вырождается с повышением температуры конденсации в единичные поры, направленные вдоль оси конденсации.

На рис. 6 представлена структура поперечного сечения керамического слоя, осажденного при температуре 850 °C и модифицированного путем легирования внешних слоев оксидом гадолиния, а также обработки потоком ионов аргона в процессе осаждения. Характер структуры в обоих вариантах сходен со структурой немодифицированного покрытия, осажденного при $T_k = 850$ °C. Однако следует заметить, что

ширина единичного кристаллита $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, обработанного ионами аргона в процессе формирования покрытия, уменьшается до 3...4 мкм в области спинки, а при введении Gd_2O_3 увеличивается до 10 мкм, по сравнению с 5...6 мкм в варианте без модифицирования. В области корыта существенных различий в структуре керамического слоя не обнаружено.

Важным параметром, характеризующим состояние внешнего керамического слоя в зонах спинки и корыта лопатки, является микротвердость. На рис. 7 представлена зависимость микротвердости от температуры осаждения слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$. Видно, что значения микротвердости существенно различаются для зон спинки и корыта — в 2,0...2,2 раза.

Такое соотношение сохраняется как в состоянии после

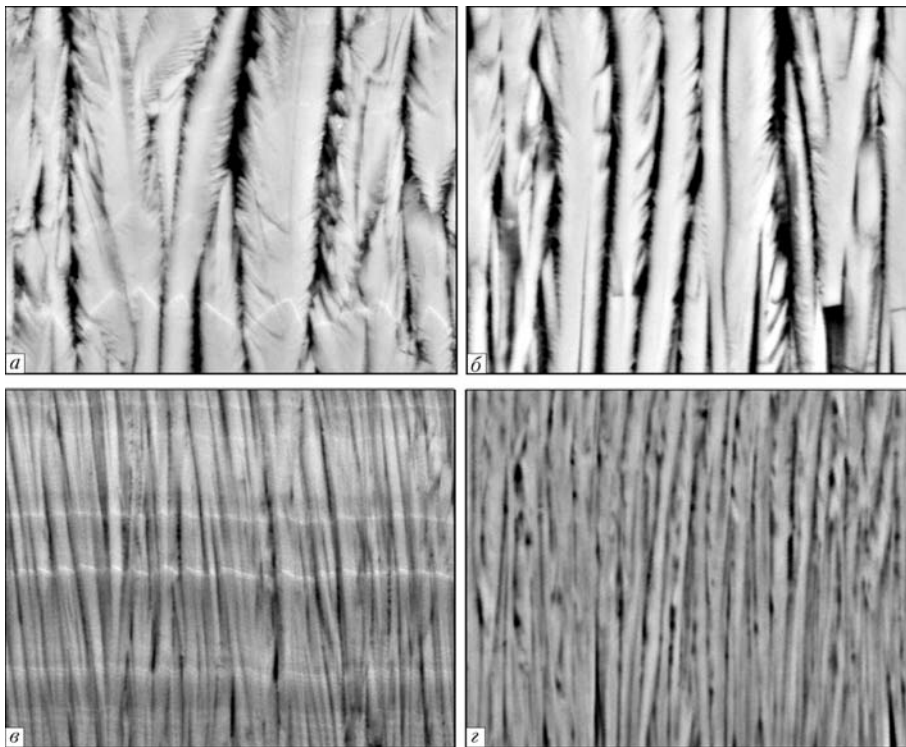


Рис. 6. Структура поперечного сечения модифицированного керамического слоя в спинке (а, б) и корыте (в, г) в состоянии после осаждения; а, в — модифицирование путем введения во внешнюю часть $ZrO_2(Y_2O_3)$ оксида гадолиния; б, г — обработка ионами аргона в процессе формирования покрытия; $T_k = 850$ °C; $\times 1000$

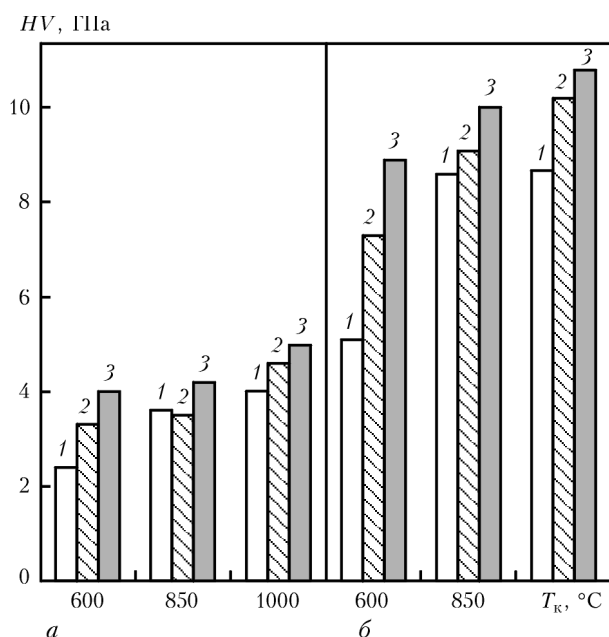


Рис. 7. Влияние температуры осаждения на микротвердость слоя $ZrO_2(Y_2O_3)$ в исходном состоянии и после термических обработок: *a* – спинка; *б* – корыто; 1 – исходное состояние; 2 – отжиг 1100 °С, 1 ч, вакуум; 3 – отжиг 1200 °С, 10 ч, воздух

осаждения, так и после термической обработке в вакууме и на воздухе. Существенное отличие в значениях микротвердости свидетельствует о различной плотности керамики в разных участках профиля лопатки и подтверждается данными металло-графических исследований.

Наименьшее значение микротвердости в исходном состоянии показал керамический слой, сформированный на участках с разной кривизной поверхности при $T_k = 600$ °С. Однако при отжиге в вакууме при температуре 1100 °С и изотермической выдержке на воздухе в течение 10 ч при температуре 1200 °С происходит интенсивный процесс спекания, сопровождаемый фрагментацией структуры и ростом уровня микротвердости.

Микротвердость керамики, сформированной в зоне спинки при $T_k = 600$ °С, после вакуумного и окислительного процессов отжига достигает значений твердости керамики, осажденной при 850 °С после таких же термических обработок. С повышением температуры конденсации до $T_k = 1000$ °С, помимо спекания и фрагментации структуры, зафиксирована интенсивная диффузия элементов из металлического связующего слоя в керамический (рис. 4).

Кроме того, во внешнем керамическом слое, осажденном и на образцах, и на реальных лопатках при высокой температуре, в области корыта встречаются характерные дефекты, представляющие собой компрессионные микротрещины, распространяющиеся как перпендикулярно, так и параллельно подложке, но не выходящие на поверхность керамического слоя (рис. 8). По-видимому, появление подобных дефектов обусловлено действием высоких значений остаточных сжимающих напряжений, возникающих в керамическом слое, пористость ко-

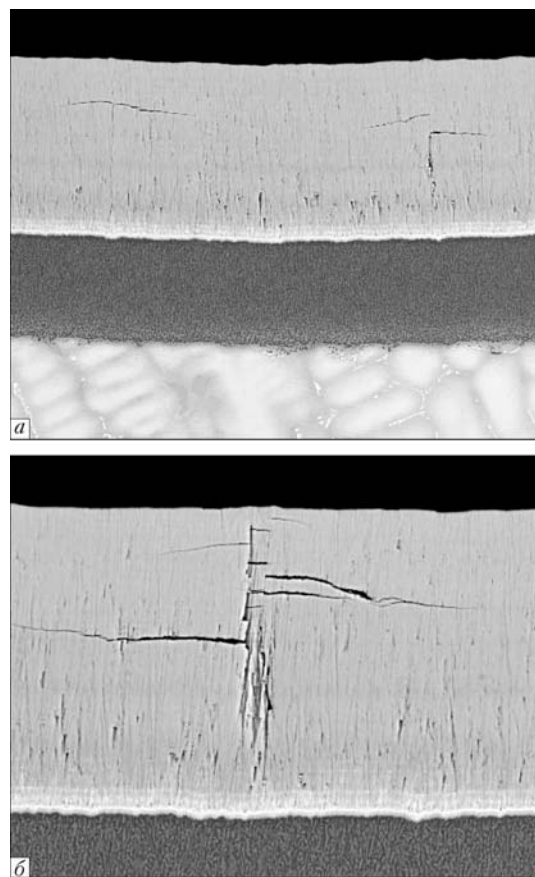


Рис. 8. Примеры дефектов типа компрессионных трещин, образующихся в плотном керамическом слое с микротвердостью 9...10 ГПа: *a* – $\times 250$; *б* – $\times 400$

торого недостаточна для релаксации их действия. Уровень микротвердости внешнего керамического слоя в зоне появления подобных дефектов составляет не менее 9...10 ГПа.

Как правило, такие трещины возникают в тех областях лопаток (или образцов), на которых угол падения парового потока осаждающейся керамики близок к нормали, т. е. формируется плотная структура кристаллитов диоксида циркония с минимальным количеством пор при относительно небольшой скорости конденсации керамического слоя, что также способствует формированию плотного керамического слоя. Очевидно, что наиболее вероятным участком появления таких дефектов является область корыта пера лопатки.

Введение в состав внешнего керамического слоя оксида гадолиния и обработку керамики в процессе ее напыления ионами аргона осуществляли с целью увеличения пористости керамического слоя и уменьшения склонности к появлению растрескивания и спекания в процессе дальнейшей термообработки и эксплуатации.

На рис. 9 приведены значения микротвердости керамического слоя, осажденного при $T_k = 850$ °С в различных состояниях (после напыления, вакуумной термообработки и окислительного отжига при 1200 °С на воздухе в течение 10 ч). Видно, что и обработка ионами аргона, и введение Gd_2O_3 в состав керамики способствуют снижению значений

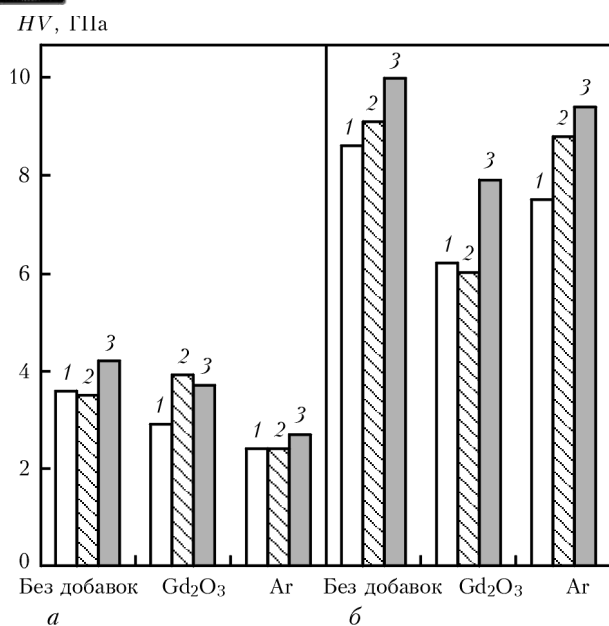


Рис. 9. Влияние модифицирования керамики путем введения оксида гадолиния и осаждения с ионным облучением на микротвердость слоя $ZrO_2(Y_2O_3)$ в исходном состоянии и после термических обработок; температура осаждения 850 °C: а — спинка; б — корыто; 1 — исходное состояние; 2 — отжиг 1100 °C, 1 ч, вакуум; 3 — отжиг 1200 °C, 10 ч, воздух

микротвердости в состоянии после конденсации, отжига в вакууме при 1100 °C и окислительного отжига при 1200 °C, по сравнению с вариантом без модифицирования.

Разуплотнение керамического слоя путем указанного воздействия отражают результаты определения пористости, приведенные в табл. 2. Значения пористости в зоне корыта существенно ниже, чем в зоне спинки; увеличение пористости обнаружено в случае ионной обработки формирующегося покрытия.

Результаты определения долговечности при термоциклировании представлены на рис. 10. Введение Gd_2O_3 во внешнюю часть керамического слоя способствует увеличению долговечности покрытия на спинке лопатки, но не влияет практически на долговечность покрытия в корыте. По-видимому, повышение термостойкости образцов, расположенных в зоне спинки лопатки, связано с изменением структуры и теплопроводности керамического слоя.

Модифицирование химического состава керамики путем введения в состав диоксида циркония других соединений, в частности Gd_2O_3 , приводит к снижению коэффициента теплопроводности. Кроме то-

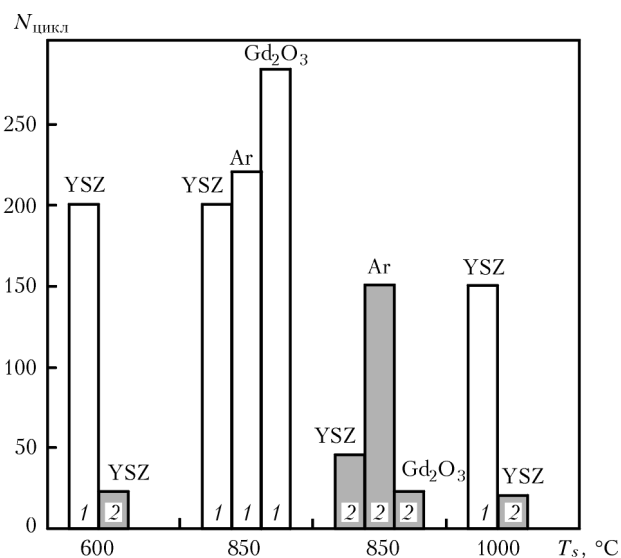


Рис. 10. Термоциклическая долговечность градиентных термобарьерных покрытий на образцах в условиях печных испытаний при 1150 °C в зависимости от условий осаждения внешнего керамического слоя: 1 — спинка; 2 — корыто; YSZ — $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; Gd_2O_3 — $ZrO_2-8\% Y_2O_3-Gd_2O_3$; Ar — $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ с обработкой ионами аргона

го, одним из важных параметров, влияющих на термоциклическую долговечность, помимо пористости покрытия, является толщина связующего металлического и внешнего керамического слоев, воздействующих на уровень остаточных напряжений, вызывающих фрагментацию и возможное отслоение керамики в процессе термоциклического воздействия [17, 18]. Более толстый связующий слой покрытия в области спинки обеспечивает более заметный положительный эффект от модифицирования покрытия.

Обработка ионами аргона поверхности конденсата в процессе его формирования не изменяет существенно долговечность покрытия в спинке, но значительно увеличивает термостойкость покрытия в корыте. Адгезия и термостойкость термобарьерного покрытия определяется свойствами межфазной поверхности, с которой оно связано, т. е. тонкой пленки Al_2O_3 . Полученные результаты показали, что в условиях изотермического окисления при 1200 °C в течение 10 ч толщина пленки Al_2O_3 практически не зависит от температуры осаждения керамики, от участка профиля (спинка, корыто) и составляет примерно 4...6 мкм.

Таблица 2. Пористость внешнего слоя ($T_k = 850$ °C), %

Состояние слоя	Участок профиля лопатки	Без добавок $ZrO_2-7\% Y_2O_3$	$ZrO_2-7\% Y_2O_3-Gd_2O_3$	Ионная обработка аргоном
Исходное	Спинка	13,5	13,0	18,7
	Корыто	5,4	5,0	10,9
Вакуумный отжиг при 1100 °C, 1 ч	Спинка	16,1	15,1	23,7
	Корыто	6,9	4,1	10,9
Окислительный отжиг при 1200 °C, 10 ч	Спинка	16,0	14,4	20,4
	Корыто	4,3	6,3	10,9



При термоциклических испытаниях толщина пленки TGO (примерно 4 и 10 мкм) является критической для разрушения покрытия по границе Me-TGO в зонах соответственно корыта и спинки лопатки. При этом основной причиной скалывания внешнего керамического слоя являются напряжения, возникающие в слое TGO по мере увеличения его толщины.

Наибольшие напряжения возникают в покрытии на участках профиля лопатки, имеющих большую плотность, в данном случае в образцах, имитирующих кривизну поверхности в зоне корыта. Релаксация напряженного состояния возможна путем увеличения микропористости керамического слоя. Поэтому управляемое воздействие ионной бомбардировки на конденсируемую поверхность позволяет увеличить пористость внешнего керамического слоя в зоне корыта и приводит к повышению термостойкости покрытия.

Выводы

1. Показано, что в результате эффекта «затенения» толщина осаждаемого слоя покрытия в зоне корыта на 30...33 % ниже, чем в зоне спинки.

2. Определено, что микротвердость внешнего керамического слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, осаждающегося в зоне корыта, в 2,2...2,5 раза выше, чем в зоне спинки независимо от температуры осаждения (600, 850 и 1000 °C). При этом уровень пористости обратно пропорционален уровню микротвердости и составляет соответственно 16,1 и 5,4 % для зон спинки и корыта при температуре осаждения 850 °C.

3. Установлено, что диаметр единичных столбчатых кристаллитов $ZrO_2-8\% Y_2O_3$, осажденных в зоне корыта, в 2,5...3,0 раза меньше, чем в зоне спинки.

4. Определено, что в керамическом слое, осажженном в зоне корыта, при уровнях микротвердости, достигающих 9...10 ГПа, возможно образование специфических компрессионных микротрещин, распространяющихся параллельно подложке и не выходящих на поверхность покрытия.

5. Результаты, изложенные в выводах (пп. 1-4), практически соответствуют результатам, полученным на реальных лопатках ГТД.

6. Установлено, что термоциклическая долговечность термобарьерных покрытий, осажденных в зоне корыта, в 6...8 раз ниже, чем в зоне спинки, при исследованных температурах осаждения.

7. Показано, что обработка внешнего керамического слоя ионами аргона в процессе его осаждения обеспечивает повышение пористости в зонах корыта более, чем в 2 раза, при этом различие в термоциклической долговечности покрытия в зонах корыта и спинки не превышает 30...35 %. Ионная обработка, как и введение оксида гадолиния в керамичес-

кий слой, позволяет избежать образования компрессионных микротрещин.

1. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings* / A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson et al. // *Progress in Materials Science*. — 2001. — № 46. — P. 505-553.
2. *Levi C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems* // *Solid State and Material Science*. — 2004. — № 38. — P. 77-91.
3. *Будиновский С. А., Мубояджан С. А., Гаямов Л. М.* Современное состояние и основные тенденции развития высокотемпературных теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД // *Авиац. пром-сть*. — 2008. — № 4 — С. 33-37.
4. *Tamarin Y.* Protective coatings for turbine blades. — Ohio: ASM Intern., 2002. — 248 p.
5. *Rhys-Jones T. N., Toriz F. C.* Thermal barrier coatings for turbine applications in aero engines // *High Temp. Technol.* — 1989. — № 7. — P. 73-81.
6. *Schulz U., Fritscher K., Leyens C.* Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems // *Surf. & Coat. Technol.* — 2000. — Vol. 133-134. — P. 40-48.
7. *Пат. 56228А Украина, МПК С 23 С 14/24.* Композиционный слиток для получения путем испарения функционального градиентного покрытия с внешним керамическим слоем на металлической подложке / Б. А. Мовчан, Ю. Э. Рудой, Л. М. Нероденко. — Оpubл. 15.05.2004; Бюл. № 4.
8. *Movchan B. A., Yakovchuk K. Yu.* Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD // *Surf. & Coat. Technol.* — 2004. — Vol. 188-189. — P. 85-92.
9. *Яковчук К. Ю., Рудой Ю. Э.* Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных покрытий // *Современ. электрометаллургия*. — 2003. — № 2. — С. 10-16.
10. *Thornton J. A.* High rate thick film growth // *Annual Review of Materials Science*. — 1977. — Vol. 7. — P. 239-260.
11. *Новосад Л. Ю., Гречанюк Н. И., Мовчан Б. А.* исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов ZrO_2 и $ZrO_2-Y_2O_3$ // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1986. — № 2. — С. 27-33.
12. *Schulz U., Terry S. G., Levi C. G.* Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes // *Materials Science and Engineering*. — 2003. — Vol. 360. — P. 318-328.
13. *Texture and microstructure of $ZrO_{2.4}$ mol. % Y_2O_3 layers obliquely deposited by EB-PVD* // K. Wada, M. Yoshiya, N. Yamaguchi, H. Matsubara // *Surface & Coating Technology*. — 2006. — № 200. — P. 2725-2730.
14. *Nissley D. M.* Thermal barrier coating life modeling in aircraft gas turbine engines // *J. of Thermal Spray Technology*. — 1997. — 6, № 1. — P. 91-98.
15. *Результаты промышленной эксплуатации рабочих лопаток турбины энергетической установки ГТ-100 с конденсационными защитными покрытиями* / И. С. Малащенко, А. С. Осыка, А. И. Рыбников, О. Г. Панков // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1993. — № 1. — С. 53-65.
16. *Movchan B. A., Yakovchuk K. Yu.* Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD // *Materials science forum*. — 2007. — Vol. 546-549. — P. 1681-1688.
17. *Modeling of residual stresses variation with thermal cycling in thermal barrier coatings* / W. G. Mao, Y. C. Zhao, L. Yang, X. H. Yu // *Mechanics of Materials*. — 2006. — Vol. 38. — P. 1118-1127.
18. *Buckling delamination in compressed multilayers on curved substrates with accompanying ridge cracks* / S. Faulhaber, C. Mercer, M.-W. Moon et al. // *J. of Mechanics and Physics of Solids*. — 2006. — Vol. 54. — P. 1004-1028.

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

ГП «МЦ электронно-лучевых технологий»

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины», Киев

Поступила 04.10.2010



ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ NaCl К КИСЛОРОДУ ВОЗДУХА

Ю. А. Курапов, Б. А. Мовчан, С. Е. Литвин,
Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко

Приведены результаты исследования влияния концентрации железа на адсорбционную способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице NaCl, полученных из паровой фазы с использованием электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме Fe_3O_4 , а также железа. Исследована кинетика относительного изменения массы пористых конденсатов $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ при нагреве до температуры 650 °С и охлаждении на воздухе. Показано, что адсорбционная способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице NaCl повышается с увеличением концентрации железа в конденсате.

Results of investigation of effect of iron concentration on adsorption ability of nanoparticles of iron oxides to air oxygen in porous matrix NaCl, produced from vapor phase using electron beam evaporation and condensation in vacuum of Fe_3O_4 and iron, are given. Kinetics of relative change of mass of porous condensates $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ and $\text{Fe} + \text{NaCl}$ in heating up to temperature 650 °C and air cooling was studied. It is shown that the adsorption ability of nanoparticles of iron oxides to air oxygen in porous matrix NaCl is increased with increase of iron concentration in condensate.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение; наночастицы; магнетит; адсорбция; кислород

Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа и прежде всего магнетит Fe_3O_4 . Он используется для синтеза магнитных жидкостей, транспорта лекарственных препаратов и т. д.

Электронно-лучевую технологию испарения и конденсации в вакууме впервые с успехом применили для получения наночастиц магнетита. В статьях [1, 2] приведены результаты исследования структуры конденсатов и регулирования фазового состава, структуры и размера наночастиц Fe_3O_4 , полученных электронно-лучевым осаждением магнетита из паровой фазы. В работе [1] рассмотрена возможность создания стабилизированной коллоидной системы с наночастицами магнетита размером 10...15 нм.

Наночастицы магнетита, полученные в пористой солевой матрице, отличаются значительной адсорбционной способностью по отношению к кислороду. Благодаря развитой открытой микро- и наноразмерной пористости солевой матрицы, осаждаемой на холодную подложку, влага и кислород воздуха сво-

бодно проникают и адсорбируются на развитой открытой поверхности наночастиц магнетита.

Вкрапленные в микро- и наноразмерных порах матрицы наночастицы магнетита создают своеобразные «нанореакторы» физически адсорбированного кислорода и влаги. При нагреве на воздухе до значения температуры 380 °С влага и основная часть физически адсорбированного кислорода удаляются из «нанореакторов». Дальнейшее увеличение температуры отжига до 650 °С сопровождается окислением оставшимся кислородом Fe_3O_4 до Fe_2O_3 .

Таким образом, высокая адсорбционная способность к кислороду конденсатов $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ объясняется наличием в них высокоактивных наночастиц магнетита. Имея в своем составе химически связанный кислород, наночастицы магнетита дополнительно адсорбируют из окружающей среды физически связанный кислород. Следовательно, существование наночастиц магнетита в элементарном виде возможно лишь в вакууме.

В данной работе исследовано влияние концентрации железа на адсорбционную способность к кислороду воздуха наночастиц оксидов железа, находящихся в пористой солевой матрице конденсатов



$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$, полученных в процессе электронно-лучевого испарения и последующей конденсации.

Материалы и методика эксперимента. Конденсаты получали путем осаждения смешанных молекулярных потоков магнетита или железа и соли NaCl в вакуумной электронно-лучевой установке [1, 2]. Температура конденсации составляла 25...45 °С. Свойства наночастиц исследовали на конденсатах и порошках, получаемых путем измельчения в шаровой мельнице.

Содержание элементов в конденсате исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy. Исследование структуры конденсатов и фазового состава частиц выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Процессы окисления на воздухе железа в солевой матрице изучали с помощью термогравиметрического анализатора TGA-7 при значениях температуры до 650 °С.

Результаты исследований. Исследование макроструктуры и содержания элементов на поперечном срезе пористого конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$ показало, что концентрация кислорода, как и в конденсате $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ [2], превышает стехиометрический состав, соответствующий Fe_3O_4 (рис. 1). При этом соотношение кислорода и железа зависит от количества железа. Оно снижается с увеличением его содержания в конденсате и превышает это значение (1,33) для стехиометрического состава Fe_3O_4 . И лишь при содержании в конденсате около 30 ат. % железа, когда вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и при конденсации на подложке велика, данное соотношение приближается к стехиометрическому (рис. 1). Это еще раз свидетельствует о высокой адсорбционной способности к кислороду наночастиц железа малых размеров [3].

При исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии тонких срезов конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$ так же, как и в конденсате $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ [2], обнаружено присутствие наноразмерной субстанции с фазовым составом, соответствующим магнетиту (рис. 2). Это объясняется тем, что при извлечении конденсата из вакуума кислород воздуха свободно проникает в его поры и активно взаимодействует с развитой открытой поверхностью наночастиц железа, вкрапленных в микро- и наноразмерные поры солевой матрицы.

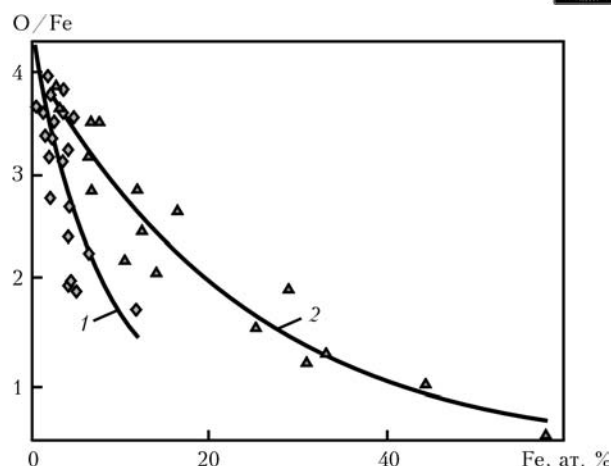


Рис. 1. Отношение кислорода к железу в конденсатах $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (кривая 1) и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ (кривая 2) в зависимости от содержания железа

В процессе отделения на воздухе конденсата от подложки нарушается его целостность, дополнительно открываются многочисленные ранее закрытые поры, происходит окисление железа с тепловым эффектом, сопровождающимся воспламенением листа бумаги, на который помещали отделенный от подложки конденсат.

Поскольку высокая адсорбционная способность к кислороду присуща в большей степени наночастицам малых размеров, то это может сказаться при термогравиметрическом анализе кинетики на относительном изменении массы пористых конденсатов $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Fe} + \text{NaCl}$ в случае нагрева до температуры 650 °С и последующего охлаждения на воздухе.

Исследования, проведенные на конденсатах $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$ с содержанием железа от 4 до 7 мас. % показали, что с повышением температуры (при нагреве со скоростью 10 °С/мин) во всех случаях происходит уменьшение массы пористого конденсата, вплоть до температуры 380 °С (рис. 3, а).

На первом этапе (нагрев пористого конденсата до 380 °С), удаляется значительная доля физически адсорбированного кислорода, которая увеличивается с ростом содержания железа в конденсате.

На втором этапе при дальнейшем нагреве пористого конденсата с наночастицами магнетита до

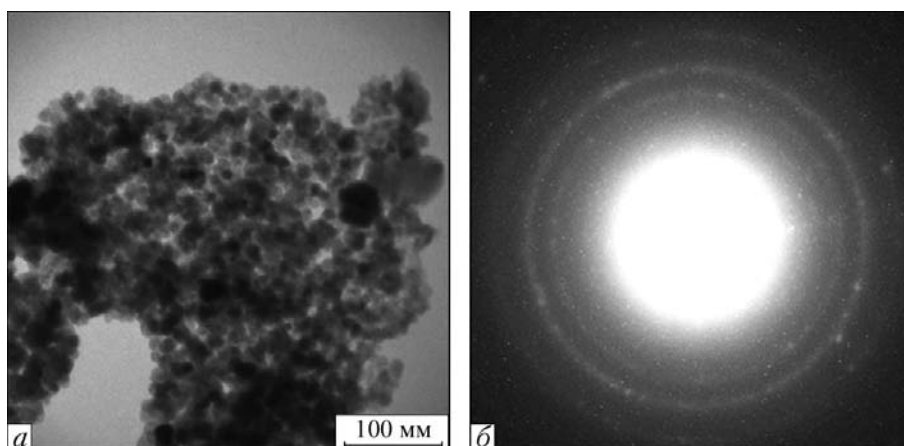


Рис. 2. Микроструктура (а) и электронограмма (б) исходного конденсата $\text{Fe} + \text{NaCl}$

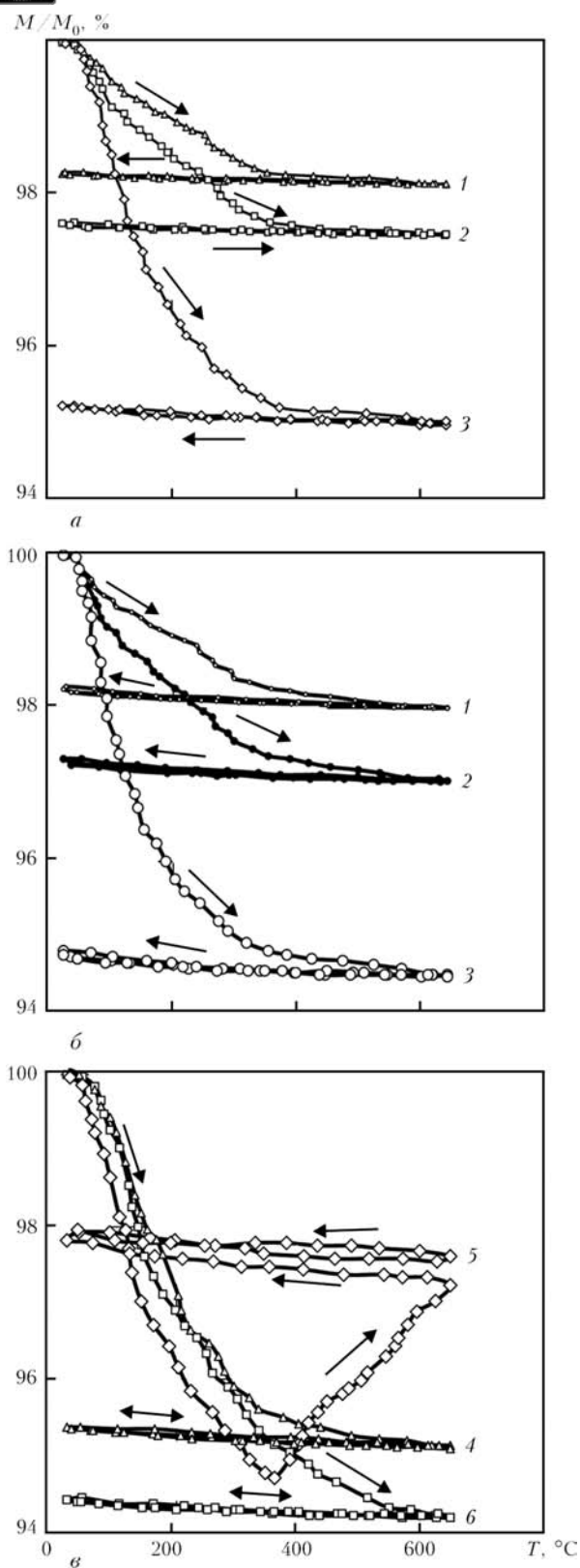


Рис. 3. Кинетика относительного изменения массы M/M_0 конденсатов (а) и порошков (б) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NaCl}$, а также конденсатов $\text{Fe} + \text{NaCl}$ (в) при нагреве и охлаждении на воздухе в зависимости от массовой доли железа, %: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 8; 5 – 47; 6 – 20

температуры 650 °С происходит окисление Fe_3O_4 до Fe_2O_3 , на что расходуется оставшаяся доля фи-

зически адсорбированного кислорода [2]. Измельчение в шаровой мельнице конденсата до получения порошка микронных размеров не повлияло на кинетику относительного изменения массы данного материала при термогравиметрическом анализе (рис. 3, б).

Подобные исследования, проведенные на конденсатах $\text{Fe} + \text{NaCl}$ с массовой долей железа от 8 до 47 %, показали (рис. 3, в), что конденсаты с малым и средним содержанием железа имеют аналогичные зависимости снижения массы пористого конденсата на первом этапе при нагреве до температуры 380 °С и далее до значения 650 °С на втором этапе.

На первом этапе нагрева также происходит удаление значительной доли физически адсорбированного кислорода, которая увеличивается при повышении содержания железа в конденсате (рис. 3, кривые 4 и 6). Для конденсатов с 47 мас. % железа недостаток физически адсорбированного кислорода на втором этапе восполняется за счет кислорода воздуха, в результате чего масса пористого конденсата возрастает (рис. 3, кривая 5).

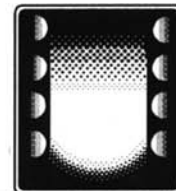
Влияние количества железа в конденсате на соотношение кислорода и железа очень сильно сказывается при концентрациях до 10... 15 ат. % железа (рис. 1). При дальнейшем повышении содержания железа в конденсате это отношение снижается слабо.

Результаты исследования влияния концентрации железа на адсорбционную способность наночастиц оксидов железа к кислороду воздуха в пористой матрице NaCl подтверждают эту закономерность. Если в диапазоне малых концентраций железа доля физически адсорбированного кислорода значительно возрастает с увеличением содержания железа в конденсате (рис. 3, а, б), то при больших концентрациях железа она возрастает незначительно и достигает предельного максимума – 5,5 % (рис. 3, в).

Таким образом, наночастицы железа малых размеров, полученные способом молекулярных пучков в пористой солевой матрице, отличаются значительной адсорбционной способностью по отношению к кислороду при разгерметизации вакуумной камеры. И лишь в случае большого содержания железа в конденсате, когда вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и при конденсации на подложке велика, адсорбционная способность по отношению к кислороду снижается, достигая своего минимума.

1. Наночастицы магнетита, полученные конденсацией молекулярных пучков в вакууме / Ю. А. Курапов, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко, С. Е. Литвин // Современ. электрометаллургия. – 2009. – № 3. – С. 26–28.
2. Регулирование состава и структуры наночастиц системы $\text{Fe}-\text{O}$, получаемых электронно-лучевым испарением Fe_3O_4 / Б. А. Мовчан, Ю. А. Курапов, Г. Г. Дидикин и др. // Порошк. металлургия (в печати).
3. Серев Г. Б. Нанохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. – 336 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 01.12.1010



УДК 669.187.58

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ПЛАВКЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ ИЗ ОТХОДОВ

В. Н. Коледа, В. М. Илюшенко, Ф. К. Биктагиров,
А. В. Гнатушенко, Е. П. Лукьянченко

Приведены результаты исследований рафинирующей окислительно-раскислительной плавки меди с использованием в качестве окислителя заданного количества оксида меди, а раскислителя — расчетное количество фосфористой меди. Установлено значительное снижение содержания водорода и фосфора в металле, что положительно сказывается на качестве получаемой меди и сплавов на ее основе, в том числе и на их свариваемости. Показано, что электрошлаковая плавка позволяет получать из мелкодисперсных отходов медьсодержащих сплавов качественный металл с низким содержанием газов и неметаллических включений.

Results of investigations of refining oxidizing-deoxidizing melting of copper using a preset amount of copper oxide as a oxidizer, and a calculated amount of phosphorus copper as a deoxidizer are given. A significant reduction in hydrogen and phosphorus content in metal was found that shows a positive effect on quality of produced copper and alloys on its base, including also on their weldability. It is shown that the electroslag melting allows producing the quality metal with a low content of gases and nonmetallic inclusions from fine-dispersed wastes of copper-containing alloys.

Ключевые слова: медь; сплавы; плавка; рафинирование; кислород; водород; качество металла; свариваемость

При плавке меди и ее сплавов большое внимание уделяется проблеме получения качественных отливок, особенно при переработке шихты, содержащей отходы этих металлов. Одним из основных факторов, отрицательно влияющих на качество выплавляемых заготовок, является загазованность металла. Повышенное содержание кислорода и водорода в меди сказывается не только на плотности отливок, но и на механических свойствах металла и его свариваемости.

Особую опасность с точки зрения порообразования представляет водород, что объясняется его меньшей в несколько раз растворимостью в жидкой меди, по сравнению с твердой [1–4]. Поэтому в случае содержания водорода в меди более чем 2 ppm при кристаллизации металла происходит выделение его в виде газа, что может способствовать образованию пор.

Одним из путей повышения качества литой меди в результате удаления из нее примесей других металлов, имеющих большее сродство к кислороду, является рафинирование расплава способом окислительной плавки с последующим раскислением металла [5].

На первой стадии такой обработки из металла должен удаляться и водород, поскольку равнове-

сное содержание этого элемента в меди уменьшается при увеличении концентрации кислорода [1].

Представляет интерес изучение влияния на газонасыщенность жидкого металла и получаемых отливок окислительной рафинирующей плавки, предусматривающей выполнение следующих операций:

- окисление примесей;
- удаление оксидов из металла;
- раскисление основного металла.

Процесс окисления может производиться кислородом либо газообразным (из атмосферы или специально приготовленным), либо входящим в состав оксидов основного металла.

В первом случае сложно проконтролировать степень окисленности металла и остаточное содержание кислорода в меди. А это, в свою очередь, не позволяет точно определить нужное количество раскисляющего материала, требуемого для удаления кислорода из металла. В итоге в получаемой заготовке может быть избыточное содержание кислорода или элемента-раскислителя.

При производстве конечного продукта, идущего на изготовление тех или иных изделий, с целью снижения содержания водорода и вредных примесей в медных заготовках предложено производить окисление жидкого металла путем введения задан-

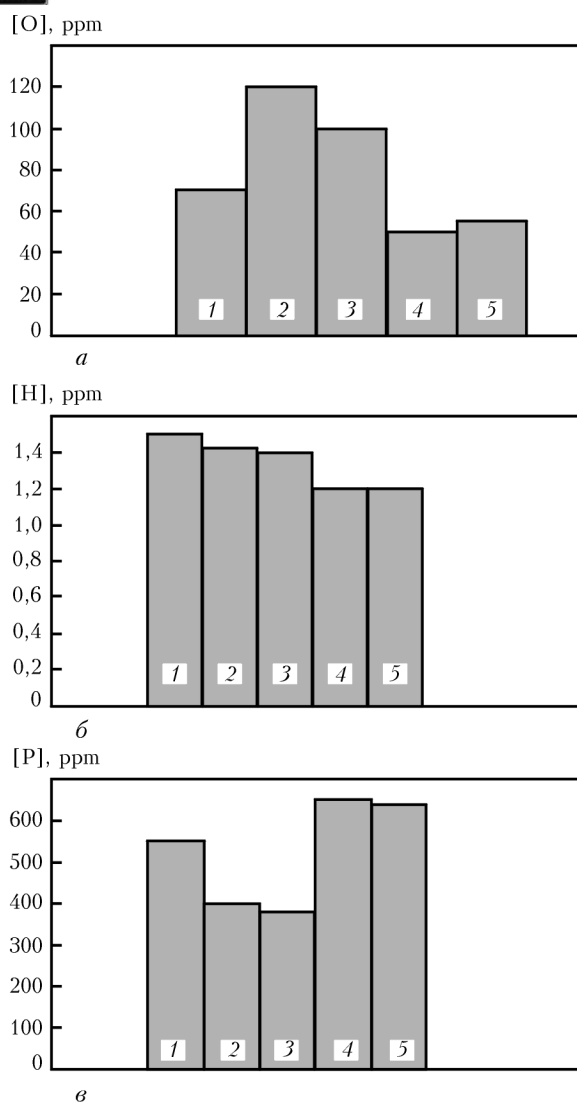


Рис. 1. Содержание кислорода (а), водорода (б) и фосфора (в) в шихте 1; жидком металле после расплавления 2; выдержки 3; раскисления 4 и в отливке 5; плавка по обычной технологии

ного количества оксида меди. Это дает возможность впоследствии при раскислении жидкого металла использовать расчетное количество раскислителя.

Для определения влияния способа плавки на содержание водорода, кислорода и примесей в жидком металле и отливках проведены сравнительные эксперименты по обычной и окислительно-раскислительной технологиям.

Плавки осуществляли в индукционной печи с графитовым тиглем. В качестве шихты использовали чушки меди, выплавленные в заводских условиях путем индукционного переплава медной стружки, полученной после механической обработки литых фурм. Газовый и химический анализ шихтового материала показал, что в нем содержится водорода 15, кислорода 70, фосфора 550 ppm.

Медь (10 кг) загружали в графитовый тигель вместе с 0,5 кг плавеной буры, служащей покровным шлаком. После получения жидкого расплава на каждой стадии фиксированной выдержки, обработки жидкого металла окислителем или раскислителем отбирали металлургические пробы, из кото-

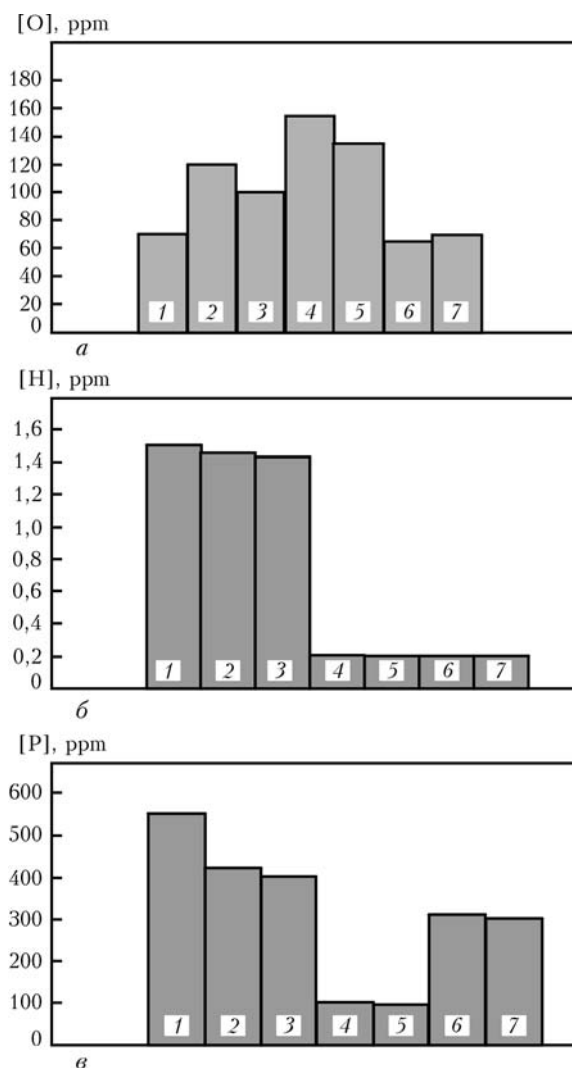


Рис. 2. Содержание кислорода (а), водорода (б) и фосфора (в) в шихте 1; жидком металле после расплавления 2; выдержки 3; окисления 4; выдержки 5; раскисления 6; в отливке 7; окислительно-раскислительная плавка

рых в дальнейшем изготавливали образцы для газового и химического анализов.

При плавке по обычной технологии после расплавления медь выдерживали в жидком состоянии 10 мин, затем раскисляли фосфористой медью МФ10. На плавку добавляли 0,03 кг фосфористой меди, что составляло 0,03 мас. % фосфора. После введения фосфористой меди расплав выдерживали в течение 5 мин и сливали в плоские графитовые формы для получения отливок толщиной около 20 мм.

Результаты газовых и химических анализов шихтовых материалов, отобранных проб и полученных отливок представлены на рис. 1. Как видно, массовая доля кислорода в жидком металле, по сравнению с его содержанием в шихте, увеличилась, что можно объяснить растворением в расплаве оксидов, находящихся на поверхности шихтовых материалов. Это несколько снизило содержание водорода в расплавленной меди вследствие его окисления и привело к частичному выгоранию фосфора. После выдержки металла в жидком состоянии в течение 15 мин содержание в нем водорода и фосфора



практически не изменилось, а кислорода — снизилось от 120 до 100 ppm, что объясняется взаимодействием последнего с углеродом графитового тигля.

Раскисление жидкого металла фосфористой медью способствовало резкому уменьшению содержания кислорода в жидком металле, увеличению количества фосфора в нем и незначительному уменьшению массовой доли водорода вследствие дегазации жидкого металла при испарении оксидов фосфора.

В полученных отливках содержание водорода и фосфора осталось таким же, как и в жидком металле перед разливкой, а кислорода — несколько увеличилось, что можно объяснить незначительным окислением расплава во время разливки.

При плавке по окислительно-восстановительной технологии после расплавления меди и выдержки ее в жидком состоянии в течение 15 мин на поверхность шлака засыпали 0,05 кг оксида меди в виде порошка, выдерживали расплав 20 мин, после чего его раскисляли 0,03 кг фосфористой меди и через 5 мин выливали в форму.

Как видно из данных, представленных на рис. 2, до введения оксида меди получены практически те же показатели, что и при плавке по обычной технологии. После введения в расплав оксида меди отмечено увеличение содержания кислорода и резкое снижение водорода и фосфора в жидком металле.

Такое значительное снижение массовой доли водорода можно объяснить его окислением при взаимодействии с кислородом и дополнительной дегазацией жидкого металла при испарении оксидов фосфора.

Последующая выдержка металла в жидком виде вызвала некоторое уменьшение содержания в нем кислорода. Количество водорода и фосфора при этом практически не изменилось. Раскисление фосфористой медью сократило содержание кислорода ниже такового в шихтовых материалах, а фосфора повысило до 0,03 %, что почти в два раза меньше, по сравнению с исходной шихтой. Незначительное окисление жидкого металла при разливке вызвало увеличение массовой доли кислорода в отливке до 50 ppm, что на уровне исходной шихты.

Анализ полученных результатов показал, что при выплавке меди по стандартной технологии наличие кислорода и водорода в отливке незначительно уменьшилось, по сравнению с шихтовыми материалами, но при этом возросла концентрация фосфора.

Плавка меди с окислением жидкого металла оксидом меди и последующим его раскислением позволила снизить содержание фосфора в отливках и резко уменьшить массовую долю водорода в них. При этом количество кислорода в отливках осталось на уровне шихтовых материалов.

Из полученных отливок изготовили плоские образцы для выполнения экспериментов по сварке меди с медью и меди со сталью. Показано, что сварные соединения металла, полученного при окислительно-восстановительной плавке, отличаются значи-

тельно меньшей склонностью к образованию пор и трещин вследствие более низкого содержания в них водорода и фосфора.

В дальнейшем изучали влияние количества вводимых оксида меди и фосфористой меди, а также время выдержки между окислением жидкого металла и его раскислением на содержание кислорода, водорода и фосфора в медных отливках.

Массовую долю вводимого в жидкий металл оксида меди изменяли от 0,5 до 1,0 %, фосфористой меди — от 0,1 до 0,5 % и время выдержки расплава между окислением и раскислением — от 10 до 30 мин.

На основании полученных результатов определены оптимальные технологические параметры и разработан способ рафинирования жидкой меди, выплавки заготовок из меди и ее сплавов в индукционной печи с графитовым тиглем.

С целью снижения содержания водорода и кислорода в металле после расплавления медной составляющей шихты в расплав в зависимости от газонасыщенности исходного металла вводили до 1,0 % оксида меди, выдерживали расплав в течение 20... 25 мин, наводили шлаковую ванну из расплавленной буры и затем раскисляли расплав рассчитанным (в зависимости от концентрации введенного оксида меди) количеством фосфористой меди, при необходимости легировали медь компонентами для получения того или иного сплава.

Для испытания способа в заводских условиях проводили плавки в открытой индукционной печи ИАТ-04С2 с графитовым тиглем вместимостью до 700 кг металлического расплава. Выплавляли медь и бронзу БрАЖ9-4. В качестве шихтовых материалов использовали катодную медь и медную стружку, получаемую при механической обработке заготовок фурм. Для выплавки бронзы, кроме того, в расплав меди добавляли чушковый алюминий и железо в виде прутков.

Медную шихту массой 600 кг расплавляли в тигле и нагревали до 1150... 1200 °С. В расплав добавляли оксид меди, выдерживали его заданное время и наводили шлаковую ванну из буры. Затем расплав раскисляли при помощи выдержки под слоем шлака (раскисление углеродом тигля) и перед разливкой дополнительно раскисляли путем введения фосфористой меди МФ10, на 20... 30 % меньше требуемого количества фосфора для нейтрализации введенного в металл кислорода. При выплавке бронзы остальные составляющие металлической шихты вводили в медь после ее раскисления через слой шлака.

Выплавленную медь использовали для отливки наконечников фурм доменного и сталеплавильного производства с толщиной стенки 8... 50 мм и массой 5... 125 кг. Из каждой плавки отбирали одну отливку, разрезали и исследовали на пористость, содержание водорода, кислорода и примесей.

Исследования показали, что при соблюдении разработанных технологических параметров плавки получены высококачественные плотные отливки

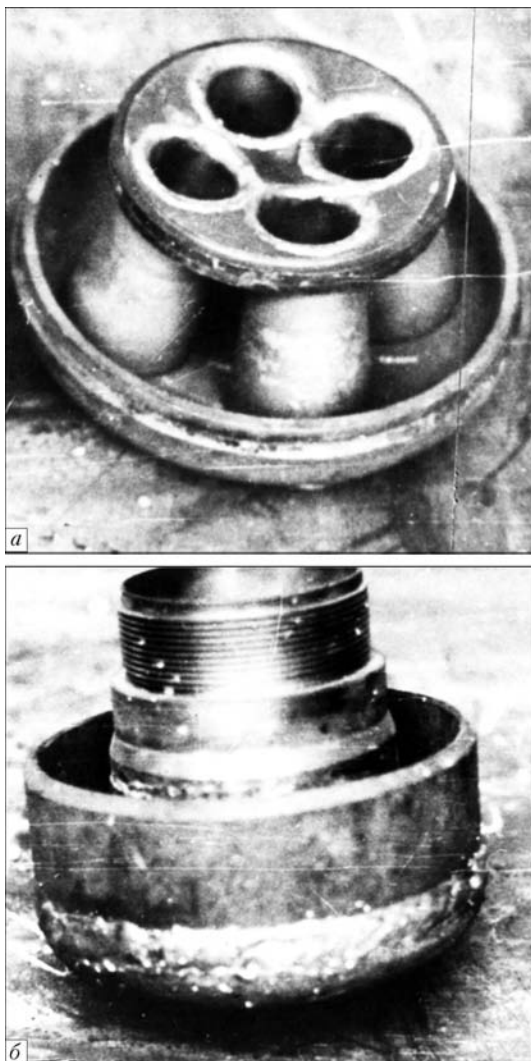


Рис. 3. Металлургическая форма: а — литая заготовка; б — после механической обработки и сварки

с массовой долей водорода в них от 1 до 1,5 ppm кислорода от 15 до 20 ppm, а суммарное содержание примесей не превышало 500 ppm.

Для изготовления металлургических форм медные заготовки после соответствующей механической обработки сваривали с кольцами из стали марки Ст3 (рис. 3). Изучение сварочных соединений меди со сталью показало, что в основном металле и швах поры и трещины отсутствуют.

Из бронзы БрАЖ9-4 отлиты подшипниковые втулки, в которых также не обнаружены поры и трещины. Содержание водорода в них составляло менее 1, кислорода — 8, примесей — 700 ppm.

На основании полученных результатов рассмотренный способ рафинирования меди рекомендовали для дальнейшего применения в промышленных условиях. Способ сравнительно прост и недорог, однако у него есть и ограничения: нельзя использовать при переплаве отходов медных сплавов, поскольку в этом случае будет происходить угар легирующих медь компонентов, таких как алюминий, кремний, марганец, цинк и др.

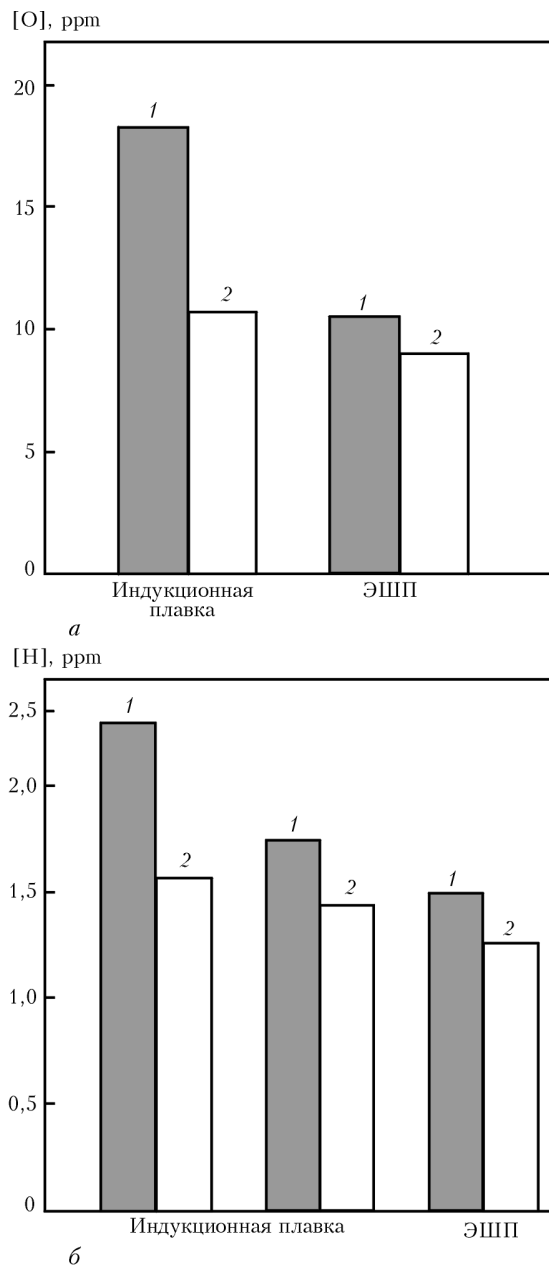


Рис. 4. Содержание следующих газов при плавке бронзы БрКН1-3 из отходов: а — кислорода; б — водорода; 1 — жидкий металл; 2 — отливка

В то же время большое количество вторичного цветного сырья представляет собой именно отходы медных сплавов (бронзы и латуни), зачастую мелкие, некомпактные, в виде стружки, имеющей повышенную влажность и загрязненность. Обычно стружку перерабатывают в результате двойного переплава в индукционных печах, так как металл после первой плавки чаще всего получается пористым и содержит повышенное содержание неметаллических включений.

Одним из способов повышения качества металлопродукции, получаемой из отходов медных сплавов, является их рафинирование шлаками, которые ассимилируют неметаллические включения и растворяют содержащиеся в металле газы [6, 7].



Рафинирование цветных сплавов шлаками можно совместить с плавкой, где шлак будет служить не только рафинирующей средой, но источником нагрева металла [8]. Это происходит при электрошлаковой плавке с нерасходуемыми электродами, когда некомпактная сыпучая металлическая шихта, в частности стружка, постепенно подается в шлаковую ванну, нагреваемую за счет выделения джоулевого тепла при прохождении через шлаковый расплав электрического тока.

Достоинством указанной плавки является то, что при попадании на зеркало шлакового расплава металл с более высокой плотностью плавится в толще шлака. При этом шлаковый расплав не только защищает металлическую ванну от окружающей атмосферы, но и растворяет в себе водород и кислород, содержащиеся в исходном металле. Кроме того, по ходу плавки можно осуществлять раскисление шлака и диффузионное раскисление металла, а также вводить в шлак компоненты, способствующие удалению из него водорода.

Еще одним достоинством данной плавки является то, что металл одновременно подвергается очистке от нежелательных примесей и неметаллической составляющей. При этом можно в широких пределах варьировать состав шлака и температурные условия плавки, выбирая оптимальные технологические параметры в зависимости от состава и вида перерабатываемого материала.

На рис. 4 приведены результаты газового анализа переплава стружки и мелких отходов бронзы КНЗ-1 в индукционной и электрошлаковой печах. В обоих случаях плавки проводили в графитовом тигле. При индукционной плавке зеркало металла защищали плавеной бурой, а при электрошлаковой использовали шлак типа АНФ-28М, обычно применяемый при такой же плавке меди.

Как видно, содержание водорода и кислорода как в металлической ванне, так и в полученных отливках при электрошлаковой плавке ниже, чем в металле двойного индукционного переплава. Уменьшается при такой плавке и содержание неметаллических включений в металле, которые ассимилируются шлаком. Из заготовок бронзы электрошлакового переплава изготовлены различные изделия ответственного назначения, которые прошли испытания и показали, что металл полностью соответствует требованиям технических условий на данный материал.

Выводы

1. Установлено снижение газонасыщенности и содержания фосфора в меди при применении окислительно-восстановительной плавки, по сравнению с обычной индукционной.

2. Определено влияние количества вводимых в расплав оксида меди и фосфористой меди, а также времени выдержки между окислением жидкого металла и его раскислением на содержание кислорода, водорода и фосфора в медных отливках.

3. Разработан новый способ рафинирования жидкой меди и выплавки заготовок из меди и ее сплавов в индукционной печи с графитовым тиглем, в который после расплавления медной составляющей шихты в расплав вводят до 1 % оксида меди, выдерживают расплав в течение 20... 25 мин, наводят шлаковую ванну из расплавленной буры, затем производят раскисление расплава расчетным количеством раскислителя.

4. Испытания в промышленных условиях показали, что при соблюдении разработанных технологических параметров плавки получают высококачественные плотные медные отливки с массовой долей в них водорода от 1 до 1,5 ppm, кислорода от 15 до 20 ppm (суммарное количество примесей не превышает 500 ppm), а также заготовки из бронзы БрАЖ9-4 с содержанием в них водорода менее 1, кислорода 8, примесей 700 ppm.

5. Показано, что электрошлаковая плавка позволяет получать из мелкодисперсных отходов медь-содержащих сплавов качественный металл с низким содержанием газов и неметаллических включений.

1. Галактионова Н. А. Водород в металлах. — М.: Металлургия, 1967. — 303 с.
2. Рабкин Д. Н., Рябов В. Г., Гуревич С. М. Сварка разнородных металлов. — Киев: Техника, 1980. — 203 с.
3. Машиностроение. Энциклопедия / Под ред. Б. Е. Патона. — Т. III-4. — Сварка цветных металлов и сплавов. — М.: Машиностроение, 2006. — 767 с.
4. Илюшенко В. М., Босак Л. К. Влияние степени окисленности флюса на пористость швов при сварке меди // Автомат. сварка. — 1984. — № 4. — С. 67-68.
5. Юдкин В. С. Производство и литье сплавов цветных металлов. — М.: Металлургия, 1967. — Т. 1. — 383 с.
6. Баранов А. А., Микуляк О. П., Резняков А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов. — Киев: Выща шк., 1988. — 162 с.
7. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник для вузов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикун, В. М. Чурсин, Е. Л. Бибилов. — М.: Металлургия, 1986. — 416 с.
8. Биктагиров Ф. К. Применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и обработки металлов. Сообщение 2 // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 1. — С. 5-9.

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

Поступила 11.11.2010



КОНТРОЛЬ МЕТОДОМ ЭСА-ИСП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЛЮСОВ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ И СВАРКИ

Л. Н. Чубов, Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский

Рассмотрены методические возможности определения химического состава флюсов для специальной электрометаллургии и сварки методом ЭСА-ИСП. Показано, что применение этого метода позволяет с большой достоверностью контролировать не только элементный состав флюсов, но и содержание в них оксидов и фторидов, что другими методами пока не удастся сделать.

Methodical capabilities of determination of chemical composition of fluxes of special electrometallurgy and welding using the ESA-ISP method are considered. It is shown that the application of this method allows control at a high validity not only the element composition of fluxes, but also the content of oxides and fluorides in them that is impossible by using other methods.

Ключевые слова: флюсы; химический состав; методы определения

В XXI веке металлические материалы все еще не утратили своего значения в машино- и приборостроении, авиации, космической технике, строительстве сооружений и транспортных систем.

Для машиностроения, как и других отраслей промышленности, требуется высококачественный металл. Решением этой задачи занимается специальная электрометаллургия — отрасль, возникшая на основе применения сварочных источников нагрева для рафинирования металла и других операций металлургического производства.

Процессы сварки и спецэлектрометаллургии непрерывно развиваются, выдвигаются новые идеи, совершенствуется технология. Все это касается и флюсов, являющихся необходимым элементом технологий большинства способов спецэлектрометаллургии и сварки плавлением.

Флюсы (шлаки) по химическому составу разделяются на три типа: солевые, солеоксидные и оксидные.

Солевые состоят из галоидов металлов и бескислородных химических соединений. Малая химическая активность позволяет использовать их при сварке и рафинирующем переплаве алюминия, титана и других химически активных металлов.

В состав солеоксидных шлаков входят фториды и прочные оксиды. Они используются преимущественно при сварке и рафинирующем переплаве средне- и высоколегированных сталей.

Оксидные шлаки представляют собой в основном оксиды и применяются при сварке углеродистых и низколегированных сталей.

Для технологических процессов сварки и спецэлектрометаллургии главное значение имеют высокотемпературные свойства шлаков, особенно в расплавленном состоянии. К ним относятся физические (вязкость, электропроводность, поверхностное и межфазное натяжения) и физико-химические свойства, определяющие поведение шлака по отношению к расплавленному металлу. Данные свойства шлаков в значительной степени зависят от химического состава шлакового расплава.

Важнейшей функцией шлака является сорбция (поглощение) вредных примесей — серы, фосфора и некоторых других элементов. Сорбционная способность шлака по отношению к примесям зависит от его состава, температуры и раскисленности системы металл-шлак. Для удаления различных примесей требуются различные условия. Так, удаление серы полнее происходит в раскисленной системе, фосфора — наоборот, в окислительной среде.

Для процессов, протекающих в дуговых печах и других открытых агрегатах, важную роль играют защитные (покровные) свойства шлака. Проница-

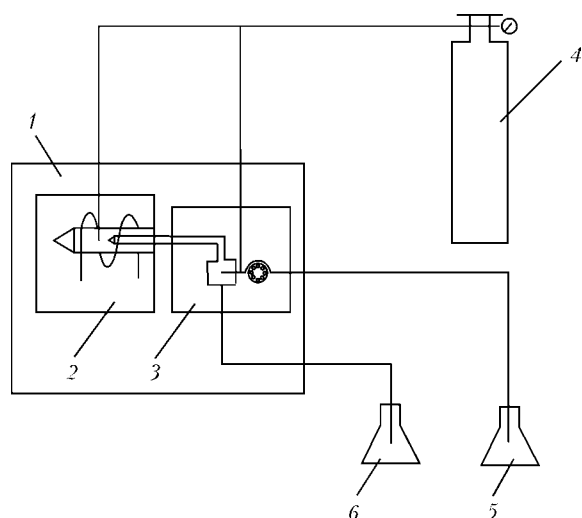


Рис. 1. Принципиальная схема спектрометра ЭСА-ИСП: 1 — электронно-оптический блок; 2 — блок горелки с индуктором; 3 — распылительный блок с перистальтическим насосом; 4 — баллон с аргонном; 5 — раствор пробы; 6 — слив

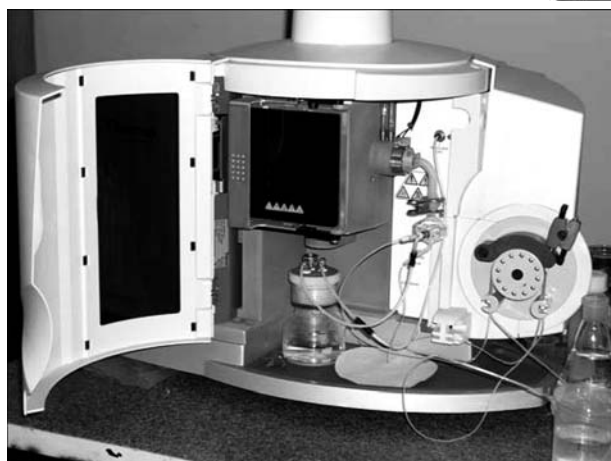


Рис. 2. Внешний вид спектрометра ЭСА-ИСП

емость шлака по отношению к азоту, водороду и кислороду, содержащимся в атмосфере, в значительной мере определяет газонасыщенность металла и развитие процессов окисления. Массоперенос в шлаке связан с диффузионной подвижностью примесей, вязкостью шлака и особенно с его составом.

Шлаки могут выполнять ряд других функций, в зависимости от специфики конкретных процессов — поддержание заданного теплового режима, обеспечение хорошей поверхности слитка, стабилизация электрических дуг и др.

Наиболее важной технологической характеристикой шлака является его основность, мерой которой в общем случае служит соотношение сумм концентраций основных и кислотных оксидов, в простейшем случае — CaO/SiO_2 .

В литературе можно встретить большое количество других способов выражения основности, более удобных в тех или иных конкретных случаях. Однако следует иметь в виду, что не существует универсальной шкалы основности и следует пользоваться по возможности более простыми критериями.

Вместе с тем понятие основность оказалось очень удобным и широко используется в практической металлургии и сварке в качестве простой обобщающей характеристики.

Высокоосновные шлаки характеризуются хорошей сорбционной способностью по отношению к примесям, жидкоподвижностью, газопроницаемостью, способствуют стабилизации электрических дуг. Это «короткие» шлаки, т. е. имеющие короткий температурный интервал перехода от жидкоподвижного к твердому состоянию.

Кислые шлаки в тех же условиях являются более вязкими, отличаются хорошими изолирующими свойствами, большим интервалом перехода от жидкого к твердому состоянию («длинные»).

Все это свидетельствует о важности контроля химического состава используемого флюса (шлака).

Для анализа флюсов разработаны стандартные химические методики [1], возможно определение состава посредством рентгенофлуорисцентного анализа [2]. Последний является более экспрессным, но не всегда пригоден из-за отсутствия стандартных образцов на флюсы.

Мало изучена возможность применения эмиссионной спектроскопии для анализа флюсов с возбуждением индуктивно-связанной плазмой (ЭСА-ИСП), конструктивная реализация которой показана на рис. 1 и 2.

Традиционные достоинства ЭСА-ИСП (возможность использования для калибровки приборов многоэлементных стандартных растворов, большой интервал линейности градуировочных графиков, незначительное межэлементное влияние) позволяют эффективно использовать метод в количественном анализе нестандартных по составу образцов, содержащих наряду с заранее известными примесями неустановленных элементов [3].

К недостаткам ЭСА-ИСП можно отнести отсутствие в настоящее время возможности определять такие элементы, как кислород, азот, ряд галогенов. Неоспоримым преимуществом метода применительно к нашим задачам является скорость проведения количественного анализа — не более 1...2 ч, в то время как полный анализ по стандартным методикам раздельного определения элементов [1] занимает 2...3 сут.

Плавленные сварочные флюсы состоят из оксидов постоянного состава и плавикового шпата CaF_2 , содержание которого достигает 30, а в флюоритовом концентрате — 80 мас. %. Поскольку сначала мы определяем концентрацию абсолютного большинства элементов, включая примесные, а затем находим содержание их оксидов, открывается возможность достаточно точно установить массовую долю CaF_2 расчетным путем по остаточной разности.

Перспективность рассматриваемой методики аналитического контроля флюсов подтверждается, во-первых, тем, что прямое количественное определение фтора сопряжено с проведением продолжительного анализа на энергоемком оборудовании, ко-

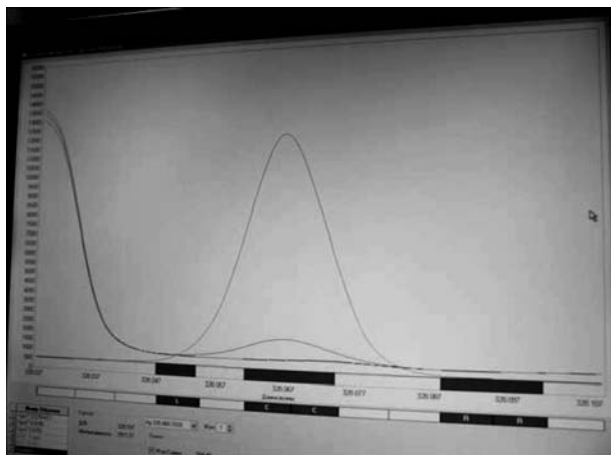


Рис. 3. Изображение на экране монитора градуировочной кривой и показаний прибора после обработки результатов анализа

торое при $\text{CaF}_2 > 60$ мас. % дает заниженные результаты, достигающие 4 мас. %. Во-вторых, установленная погрешность нашей методики определения CaF_2 составляет $\pm 1,5$ мас. %, что при изменении в большинстве марок флюсов содержания CaF_2 в пределах $\pm(1...3)$ мас. % следует считать вполне удовлетворительным.

Для отработки методики использовали стандартные флюсы АН-20П, ОСЦ-45, АНФ-6, компоненты которых достаточно полно охватывают диапазон таковых в однотипных материалах.

Аналитическая часть работы состояла из пробоподготовки и собственно измерения. Навеску пробы массой до 0,2 г растворяли в смеси кислот HNO_3 и HF в соотношении 10:1. Взаимодействие происходило в стеклогуглеродных стаканах с добавлением 100 мл дистиллированной воды при постоянном ки-

пении. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу и доводили водой до метки.

При наличии нерастворившейся взвеси раствор делили на 2...3 части, в каждую из которых добавляли по 30 мл HClO_4 , 50 мл воды и снова кипятили до полного растворения. После того, как растворы становились прозрачными, их количественно смешивали в мерной колбе на 500 мл. Непосредственно для выполнения спектрального анализа из полученных растворов отбирали по 2...3 аликвоты по 25 мл каждая. Для их разбавления выбирали мерные колбы такого объема, чтобы значение концентрации определяемых элементов находилось в пределах линейного участка калибровки.

Количественное растворение алюмосиликатных материалов предусматривает обязательное использование плавиковой кислоты либо ее соли. При отработке пробоподготовки была решена проблема минимизации погрешности в анализе кремния, вызванной растворением стеклянных частей распылительной системы спектрометра ЭСА-ИСП в среде F^- -ионов. Для устранения негативного влияния их избытка в растворы проб непосредственно перед спектральным анализом вносили необходимое количество H_3BO_3 . Ионы бора связывали фтор в слабодиссоциирующее соединение BF_3 .

При определении оптимального диапазона измеряемых концентраций установлена зависимость линейности калибровочных графиков от изменения рН растворов. Для поддержания кислотности анализируемых растворов на уровне рН стандартов и уменьшения избыточной концентрации F^- -ионов, а также бора исходные растворы разбавляли и при необходимости в них вносили по 1...2 мл HNO_3 .

Сравнительная оценка содержания компонентов в стандартизированных образцах флюсов						
Вид компонента	Массовая доля компонентов в стандартных образцах, %					
	ОСЦ-45		АН-20П		АНФ-6	
	Нормативная	Определенная и рассчитанная	Нормативная	Определенная и рассчитанная	Нормативная	Определенная и рассчитанная
SiO_2	41,7	41,1	23,0	24,0	2,06	2,21
Al_2O_3	2,14	2,33	29,9	30,2	24,6	23,5
CaO по общему содержанию Ca	9,86	10,02	23,9	23,1	52,9	52,6
MnO	42,73	42,5	0,43	0,45	—	—
MgO	0,82	0,84	11,4	11,1	—	1,22
Fe_2O_3	0,83	0,78	0,84	0,80	0,13	0,19
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	—	0,40	2,36	2,30	—	0,44
Сера	0,009	0,01	0,030	0,027	0,020	0,015
Фосфор	0,085	0,09	0,012	0,014	0,013	0,016
CaF_2	7,02	6,92	28,1	28,3	68,7	69,97
CaO из сырья	4,80	5,05	3,75	2,73	3,60	2,37
BaO	—	0,80	—	—	—	—
SrO	—	—	—	0,08	—	0,15



Спектрометрию элементов, входящих в состав флюсов в количествах свыше 1 % и отнесенных к нормируемым показателям, осуществляли по 3... 5 линиям (рис. 3). Содержание элементов-примесей определяли по 1... 2 линиям. Выбирали линии, максимально свободные от взаимного влияния.

По результатам статистической оценки содержания элементов в двух пробах образца флюса и трех параллельных разбавлениях каждой пробы установлено, что относительное среднеквадратичное отклонение концентрации Sr (%) зависит от абсолютного значения последней и может изменяться в следующих пределах: Ca — 0,15... 0,30; Si — 0,15... 0,30; Al — 0,25... 0,45; Mg — 0,3... 0,6; Mn — 0,3... 0,5; Fe — 1,5... 3,0.

Сравнение полученных результатов с приведенными для рентгенофлуоресцентного анализа флюоритового концентрата [2] показало, что ЭСА-ИСП имеет в 2... 5 раз меньшее расхождение данных параллельных измерений. В результате точность расчетного нахождения CaF_2 близка к таковой его прямого определения рентгенофлуоресцентным методом.

Указанные отклонения с учетом возможного как регулярно завышенного, так и заниженного определения кремния (не более 10 мас. % в пересчете на SiO_2) позволили в расчетах содержания CaF_2 снизить абсолютную ошибку до 1,5 мас. % (таблица).

Из полученных результатов следует, что при снижении содержания флюорита разность систематически уменьшается. Анализ проб позволил установить наличие не приведенных в описании стандартов примесей соединений бария и стронция, что подтвердило перспективность использования рассматриваемого метода при анализе флюсов и родственных материалов, изготавливаемых из сырья непостоянного состава.

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования данной методики при полномасштабном анализе состава сварочного флюса.

1. ГОСТ 22974.0-96; ГОСТ 22974.13-96. Флюсы сварочные плавные. Методы анализа. — Киев: Госстандарт Украины, 1996. — 292 с.
2. Михайлова Л. В., Крючкова Г. К. Контроль химического состава флюорита в производстве шлакообразующих смесей // Завод. лаб. диагностика материалов. — 1999. — 65, № 11. — С. 64-65.
3. Зильберштейн Х. И. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сб. науч. тр. — Л.: Наука, 1987. — 223 с.

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

Поступила 20.12.2010



KYIV TECHNICAL TRADE SHOW 2011 МЕЖДУНАРОДНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫСТАВКИ

12-14 апреля 2011 г.



СВАРКА. РОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-2011 ТРУБОПРОВОДНЫЙ ТРАНСПОРТ-2011 НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ-2011

Оргкомитет: ООО «ТДС-ЭКСПО»

Тел./факс: (+38044) 596-93-08, 596-91-84, 596-92-20

E-mail: olga@welding.kiev.ua, exhibit@welding.kiev.ua



СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОСАЖДЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

И. С. Ковинский, Л. А. Крушинская, Б. А. Мовчан

Изучены особенности формирования хлорида натрия способом EB PVD в зависимости от температуры конденсации. Представлены данные элементного состава, структурного и термогравиметрического анализов.

Peculiar features of formation of sodium chloride by EB PVD method depending on temperature of condensation are studied. Data of element composition, structural and thermogravimetric analysis are presented.

Ключевые слова: хлорид натрия; электронно-лучевое испарение и осаждение (EB PVD); конденсаты; микроструктура

Введение. Электронно-лучевое испарение с последующей конденсацией паровой фазы на подложку (способ EB PVD) веществ (металлов и оксидов) совместно с некоторыми галогенидами в качестве второй фазы, удаляемой в процессе конденсации, уже применяли раньше для формирования пористой структуры толстых пленок и покрытий. Примеры пористой структуры и возможные механизмы ее формирования описаны в работах [1–3].

В последнее время в связи с развитием нанотехнологий особое место принадлежит разработке новых материалов с разнообразными наночастицами, связанных с осуществлением различных биопроцессов. Основные исследования в настоящее время переместились в область нанобиологии и наномедицины.

Некоторые хлориды щелочных металлов (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) являются перспективными в качестве матриц для различных медицинских субстанций благодаря их биологической совместимости с живыми организмами и хорошей растворимости в воде (табл. 1). Несколько вариантов формирования наноструктурных соединений в матрице хлоридов, которую при необходимости можно удалить уже после конденсации растворением в воде, рассмотрены в работах [3–5].

Вместе с тем экспериментальных данных о формировании самих хлоридов при электронно-лучевом испарении и последующей конденсации паровой фазы на подложку (EB PVD) в литературе нами не обнаружено.

Кроме того, учитывая, что в структурном типе NaCl кристаллизуются многие бинарные соединения (галогениды, гидриды, оксиды) с общей фор-

Таблица 1. Некоторые характеристики хлоридов щелочных металлов

Соединение	x	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Растворимость, г/100 мл воды 20 °C	Токсичность
KCl	–	771	1407	1,99	34,4	ЛД ₅₀ 2600 мг/кг [9]
NaCl	–	801	1465	2,16	35,9	Не токсичен
MgCl ₂ (H ₂ O) _{x}	1, 2, 4, 6, 8, 12	714	1412	2,31	54,8	»»
CaCl ₂ (H ₂ O) _{x}	1, 2, 4, 6	772	1935	2,15	74,5	»»

Примечание. Здесь x — количество молекул воды, которые может присоединить хлорид (вещество) при образовании кристаллогидрата.

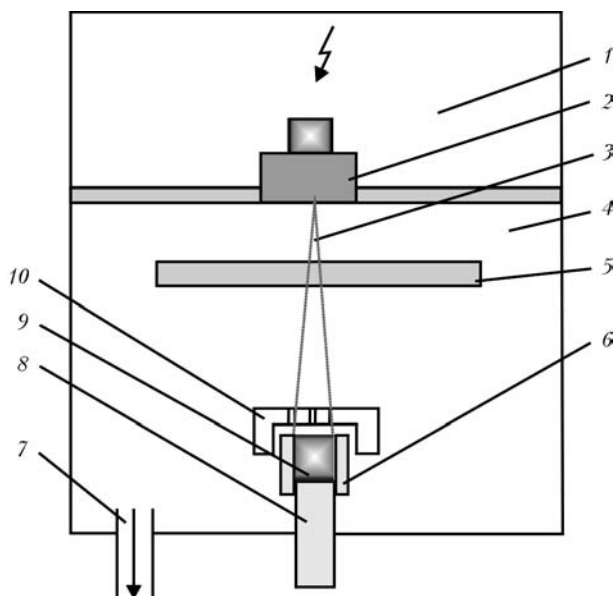


Рис. 1. Схема процесса электронно-лучевого испарения хлоридов щелочных металлов с последующим осаждением парового потока на подложку в вакуумной камере: 1 — камера пушек; 2 — электронно-лучевая пушка; 3 — электронный луч; 4 — рабочая камера; 5 — подложка; 6 — водоохлаждаемый тигель; 7 — к вакуумному насосу; 8 — шток подачи штапика; 9 — штапик NaCl; 10 — графитовая крышка с отверстиями

мулой А (в том числе Me) X или MeO, интерес к процессам формирования хлорида натрия из паровой фазы был, помимо практического, еще и научным [6, 7].

Поэтому целью данной работы было получение способом EB PVD толстых (50... 150 мкм) конденсатов хлорида натрия, а также исследование их структуры и свойств.

Получение конденсатов и методы их исследования. Конденсаты хлорида натрия NaCl получали способом электронно-лучевого испарения и с последующей конденсацией парового потока в вакууме по методике, описанной в работе [3]. Общая схема процесса приведена на рис. 1.

В качестве исходных материалов использовали штапики NaCl (марки ЧДА), сформированные способом холодного прессования. Испарение проводили из медного водоохлаждаемого тигля диаметром 50 мм.

Для достижения равномерности процесса испарения и последующей конденсации подачу штапика поддерживали постоянной. С помощью крышки, прикрывающей тигель, система отверстий в которой не допускает попадания пучка электронов на поверхность испаряемого материала, обеспечивали равномерный выход парового потока к подложке. Крышку нагревали электронным лучом до температуры 1200 °С (контролировали с помощью термопары W-Re).

Конденсацию парового потока осуществляли на подложки двух видов: из стали Ст3, где создавали градиент температуры 100... 600 °С, и водоохлаждаемую из меди, температура которой составляла 35... 55 °С. Температуру подложки контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар.

Таблица 2. Некоторые физические характеристики натрия, хлора

Вещество	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{исп}}$	Давление пара, при 100 °С, мкПа
	°C		
Na	97	883	14,32
Cl	−101	−39	3,81

Средняя толщина полученных конденсатов равнялась 50... 150 мкм; скорость осаждения — 5... 15 мкм/мин.

Дальнейшие исследования проводили на отделенных от подложки хрупких конденсатах.

Микроструктуру изучали с поверхности и на поперечных (в направлении конденсации) сколах с помощью растровой электронной микроскопии (CamScan 4D).

Статистический анализ и обработку полученных изображений микроструктуры проводили с помощью специализированного комплекса программ компьютерного анализа изображений «Media cybernetics image analysis program» Image-Pro Plus version 6.0.

Для определения элементного состава конденсатов использовали рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу CamScan 4D). Применяли программу обработки результатов INCA-200 Energy, погрешность измерений составила $\pm 0,3$ %.

Фазовый состав и размерность структурных составляющих оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4-07, в Cu-K_α излучении).

Термическую стабильность конденсатов исследовали методом термогравиметрии (TGA7, Perkin Elmer, США, чувствительностью до 0,1 мкг) в атмосфере, в температурном диапазоне 20... 650 °С. Скорость нагрева/охлаждения равнялась 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение. Полученные конденсаты NaCl во всем исследуемом интервале температур конденсации имели белый матовый цвет.

Поскольку при испарении многих соединений с различной летучестью химический состав пара и конденсата не всегда совпадает с исходным, в исследовании большое внимание уделяли определению элементного состава полученных конденсатов.

В нашем случае составляющие натрий и хлор имеют существенную разницу в физических характеристиках, могущих влиять на процесс испарения и конденсации (табл. 2). Тем не менее определение элементного состава показало, что использованные технологические приемы позволяют формировать из паровой фазы конденсаты с равномерным распределением элементов по толщине (разброс значений $\pm 0,5$ %). Кроме того, стехиометрический состав исследуемых хлоридов во всем исследуемом нами интервале температур подложки по результатам большого количества измерений почти не изменял-

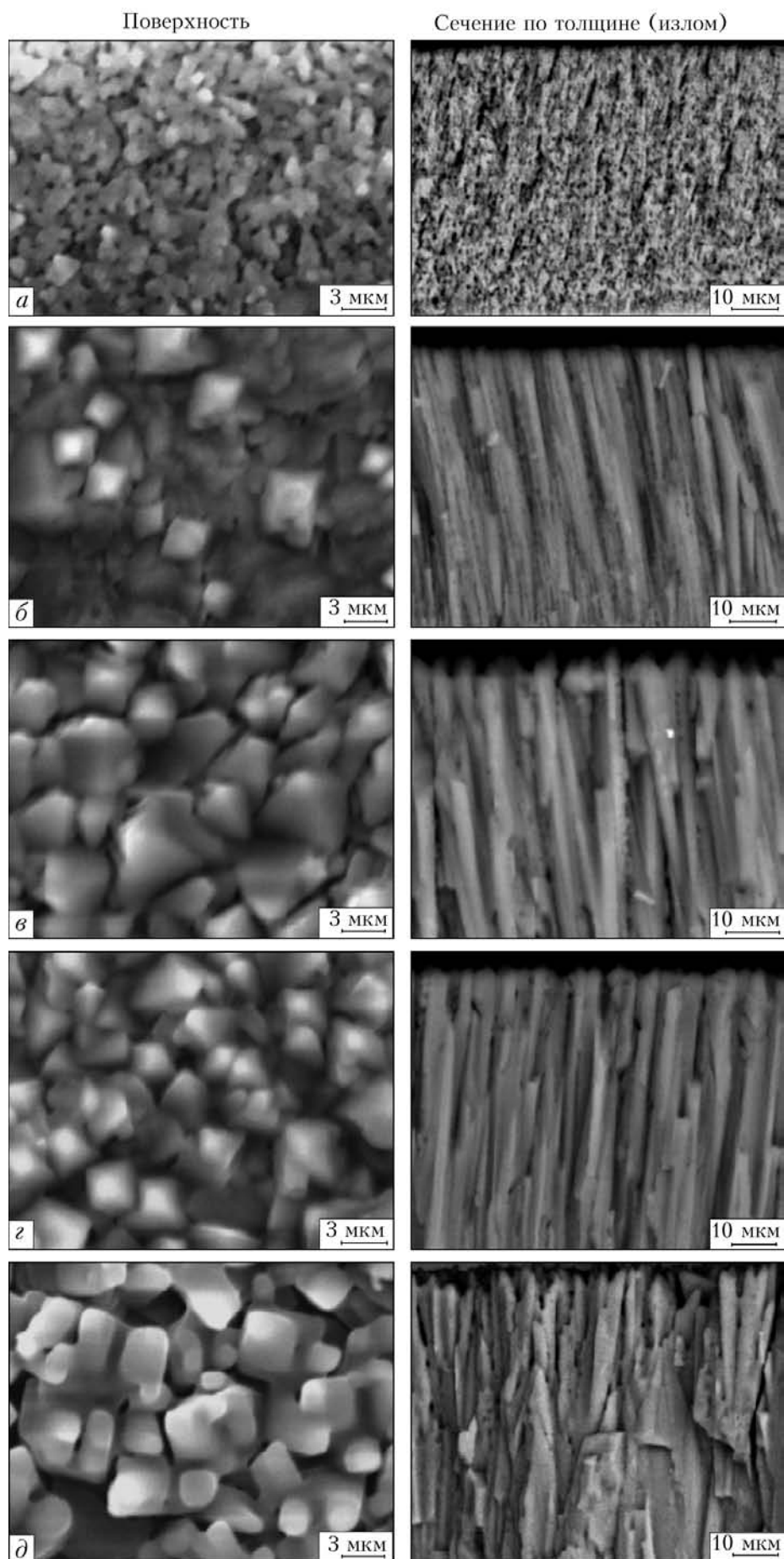


Рис. 2. Структура конденсатов NaCl при различных температурах конденсации, °C: *a* — 50; *б* — 190; *в* — 230; *г* — 400; *д* — 500

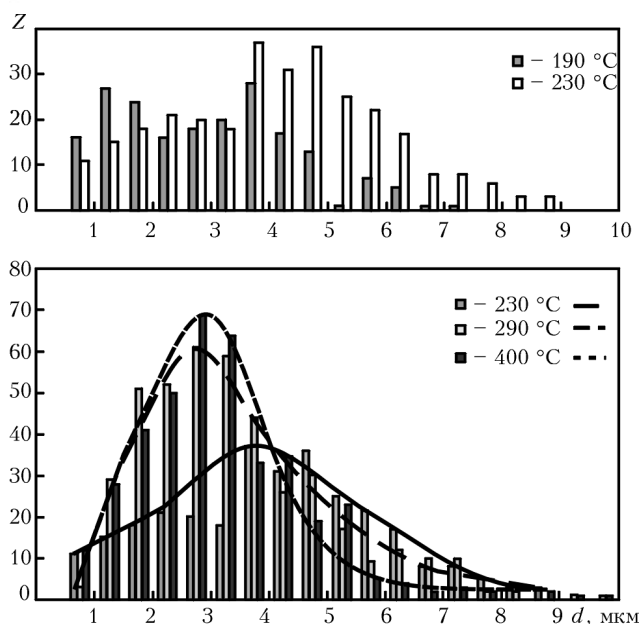


Рис. 3. Распределение по размерам d кристаллитов в конденсатах NaCl при различных температурах конденсации, °C: а — 190 и 230; б — 290, 330 и 400; Z — количество кристаллитов

ся: соотношение натрия и хлора (ат. %) равнялось примерно $0,98 \pm 0,02$.

Таким образом, в интервале температур 50... 500 °C хлорид натрия конденсируется практически без изменения химического состава, сохраняя при этом стехиометричность.

Проведенные нами исследования показали, что на формирование структуры при электронно-лучевом испарении и последующем осаждении парового потока на подложку основное влияние оказывает температура осаждения $T_{пл}$.

Структура естественной поверхности конденсатов NaCl и микроструктуры поперечных сколов в направлении конденсации при различных температурах подложки показаны на рис. 2.

Из приведенных результатов видно, что по морфологическим признакам данные конденсаты различаются в зависимости от $T_{пл}$. Конденсаты, полученные в условиях низкотемпературной конденсации ($T_{пл} \leq 70$ °C) имеют структуру, близкую к глобулярной, а выше этой температуры — столбчатую.

Распределение по размерам кристаллитов при различных температурах подложки представлено в виде гистограмм на рис. 3.

С увеличением температуры осаждения от 80 до 230 °C заметно возрастает размер кристаллитов (от 0,8 до 4,0 мкм). Дальнейшее увеличение температуры конденсации до 400 °C практически не отражается на размерах кристаллитов.

Исследуемые конденсаты имеют структурную пористость, т. е. пустоты между кристаллитами. Форма и размеры пор взаимосвязаны со структурой кристаллитов. В зоне столбчатой структуры ширина участков межкристаллитной пористости увеличивается с ростом $T_{пл}$ до 0,8... 1,2 мкм. При температуре конденсации выше 400 °C пористость уменьшается за счет спекания кристаллитов.

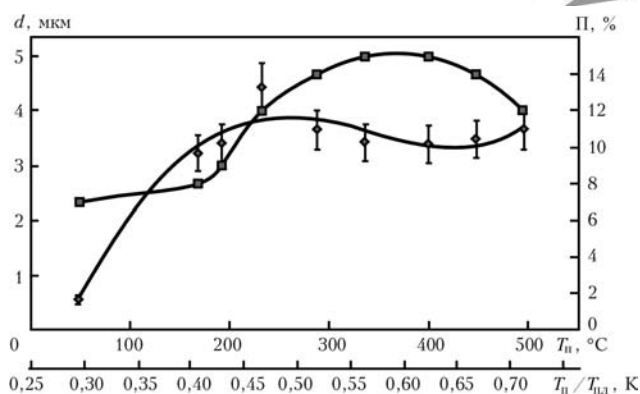


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллитов d и пористости P конденсатов NaCl от температуры конденсации

Изменение средних размеров кристаллитов и пористости конденсатов NaCl в зависимости от температуры подложки показано на рис. 4.

Таким образом, проведенные нами исследования структуры показали, что при вакуумном осаждении NaCl способом EB PVD обнаружены закономерности, характерные для конденсатов других неорганических веществ. В зависимости от температуры конденсации зафиксированы три структурные зоны с граничными температурами T_1 и T_2 , что полностью соответствует диаграмме структурных зон [8]. Столбчатую структуру для NaCl выявили в области температур конденсации ($T_1 = 0,3 T_{пл} < T_{пл} < T_2 = 0,55 T_{пл}$).

Рентгеновский дифракционный анализ исходных конденсатов NaCl показал, что полученные конденсаты во всем исследуемом интервале $T_{пл}$ являются монофазными. Параметры элементарной ячейки NaCl при разных температурах конденсации имеют незначительное отклонение (уменьшение на 0,09 %) от эталонного значения ($a_{эт} = 0,5640$ нм).

На рис. 5 приведена дифрактограмма NaCl, конденсация которого осуществлена на водоохлаждаемую подложку при температуре около 50 °C. Максимальный размер кристаллитов (рассчитанный по уравнению Шеррера) для таких конденсатов NaCl равнялся 57 нм. Таким образом, при указанных условиях формируется конденсат с нанокристаллической структурой.

Термическая стабильность определяет ресурс работы большинства наноструктурных материалов, поэтому исследования термической стабильности этих конденсатов представляют как теоретический, так и практический интерес.

Анализ изменения состояния материала при нагреве показал, что NaCl стабилен в исследуемом интервале температур примерно до 650 °C.

Изменение массы при нагреве составляет 0,4 % (рис. 6). Такая потеря массы связана, очевидно, с удалением адсорбированной влаги. При повторном нагреве конденсатов NaCl изменения массы не происходит.

В процессе нагрева измеряли параметры элементарной ячейки NaCl при каждой фиксированной температуре. Как показали рентгеноструктурные исследования, рентгенодифрактограммы отожженных образцов и исходных практически не отлича-

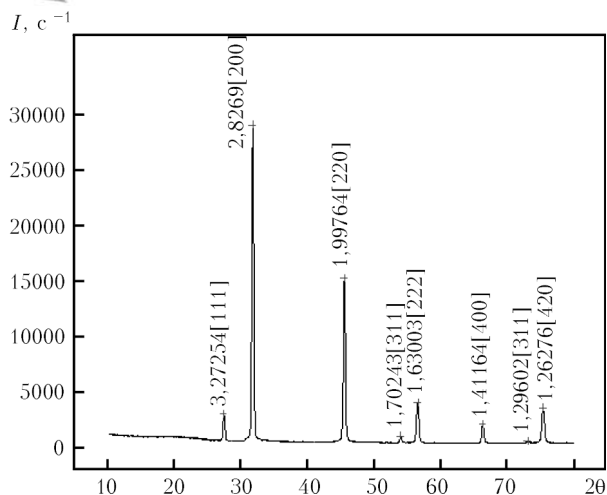


Рис. 5. Дифрактограмма NaCl: $T_n = 50^\circ\text{C}$; I — интенсивность линий измеряемого вещества

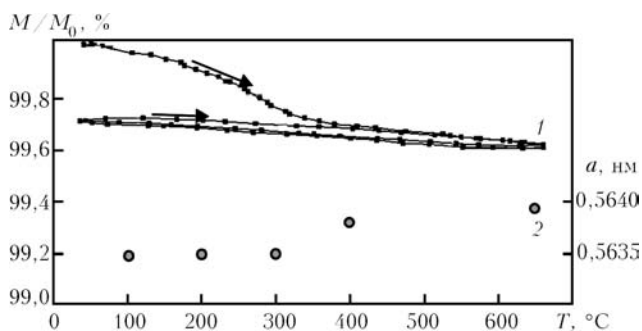


Рис. 6. Изменение массы конденсатов NaCl; $T_n = 50^\circ\text{C}$ при двух циклах нагрева/охлаждения (1); параметр решетки a конденсатов NaCl (2) ($T_n = 50^\circ\text{C}$) при различных температурах отжига

лись. Таким образом, в исследованном интервале температур (до 650°C) параметр решетки конденсатов NaCl в зависимости от температуры отжига практически не изменяется — $a = (0,5636 \pm 0,0002)$ нм и соответствует эталонному значению (рис. 6).

При использовании наночастиц в биологии и медицине необходимо особое внимание уделять проблемам безопасности из-за возможной токсичности используемых материалов. Среди хлоридов щелочных металлов, характеризующихся минимальной токсичностью (табл.1) [9], NaCl является самым перспективным для практического использования. Однако сфера применения хлоридов щелочных металлов, и в частности NaCl, не ограничивается только медициной и биологией.

Так, в 1920-х гг. солеваренной компанией «Даймонд Кристал» (г. Сент-Клер, штат Мичиган) была издана брошюра под названием «Сто один способ применения соли «Даймонд Кристал». На самом деле, способов использования соли известно гораздо больше. Представители современной солеваренной промышленности чаще всего сходятся на четырнадцать тысяч. Среди областей применения — оптика, фармацевтика, пищевая и легкая отрасли промышленности, производство удобрений и реагентов для таяния снега [10–12]. Поэтому интерес к исследованиям хлоридов щелочных металлов не угасает.

Выводы

1. При электронно-лучевом испарении NaCl и последующей конденсации паровой фазы отмечается ряд закономерностей, характерных для других неорганических материалов (формирование трех структурных зон в зависимости от температуры конденсации).

2. Установлено, что зона столбчатой структуры для NaCl формируется в интервале с граничными температурами конденсации $T_1 = 0,3 T_{пл} < T_n < T_2 = 0,55 T_{пл}$; ниже T_1 формируется микро- и наноразмерная пористая структура.

3. Полученный способом EB PVD конденсат NaCl имеет достаточную термическую и химическую стабильность для практического применения.

4. Благодаря свойствам NaCl, таким как нейтральность в организме человека (физраствор), хорошая растворимость и низкая гигроскопичность чистого NaCl, его можно применять в качестве пористой матрицы для получения наночастиц различных веществ, которые в дальнейшем будут использованы в медицине.

1. Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 11–14.
2. Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Микропористые материалы и покрытия на основе ZrO_2 , получаемые электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы // Там же. — 2001. — № 4. — С. 17–21.
3. Мовчан Б. А. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // 36. наук. праць. — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, вып. 4. — С. 1103–1125.
4. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.
5. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению // И. С. Чекман, Б. А. Мовчан, Л. А. Крушинская и др. // Мистецтво лікування. — 2008. — № 5. — С. 32–34.
6. Касан-Оглы Ф. А., Филиппов Б. Н. Магнитные структуры и фазовые переходы в кристаллах со структурой NaCl // Физика металлов и металловедение. — 2005. — С. 15–20.
7. Локальная геометрия и электронная структура свободных кластеров NaCl // Г. Э. Яловега, А. В. Солдатов, К. Новак и др. // Физика твердого тела. — 2000. — 42, вып. 10. — С. 1889–1892.
8. 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, вып. 4. — С. 653–660.
9. http://ru.wikipedia.org/wiki/хлорид_натрия/хлорид_калия/хлориды.
10. Курлански М. Всеобщая история соли. — М., 2007. — С. 13–25.
11. Владимиров Д. А. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl // Оптика и спектроскопия. — 2005. — 99, № 1. — С. 147–150.
12. Кукушкин Ю. Химия вокруг нас. Глава 3. Поваренная соль. — М.: Высш. шк., 1992. — С. 68.

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

Поступила 01.10.2010



УДК 669.187.58

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ СЛИТКОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ю. А. Никитенко

Рассмотрены основные технологии производства кремниевых светопреобразователей. Особое внимание уделено солнечным элементам, изготовленным из монокристаллического кремния. Описан технологический цикл производства пластин. Показаны основные этапы производства солнечных преобразователей, в ходе которых повышается их себестоимость. Предложены пути решения проблемы выращивания профилированных монокристаллов.

Considered are the main technologies of production of silicon light converter. A special attention is paid to solar elements manufactured of monocrystalline silicon. Technological cycle of manufacture of plates is described. The main stages are shown, which result in increase of their cost. The ways are offered for the solution of problem of growing the profiled single crystals.

Ключевые слова: солнечные преобразователи; кремний; профилированный монокристалл

В современной энергетике в связи с исчерпанием природных ресурсов остро встает проблема создания возобновляемых источников энергии. Научными коллективами всего мира ведутся работы по созданию оборудования, позволяющего преобразовывать энергию природных источников (силу ветра, волн, приливов и др.) в электрическую.

Одним из наиболее перспективных направлений считается применение излучения солнечного света, падающего на поверхность Земли, не только с целью подключения к мировой энергосистеме и решения конкретных проблем энергосбережения, но и для дальнейшего освоения солнечной системы и космоса.

В настоящее время разработан целый ряд активных элементов, позволяющих преобразовать солнечный свет в электроэнергию с высоким коэффициентом эффективности. Созданы преобразователи на основе кремния, арсенида галлия и более сложных соединений, включающих галлий, индий, фосфор, мышьяк, германий, кадмий, теллур, а также системы CIGS (медь, индий, галлий, селен) [1, 2].

Значительно повысить их КПД помогает использование наноструктурных фотоэлементов каскадного типа, которые являются одними из самых сложных полупроводниковых приборов. Наличие 20...30 слоев в структуре панели обеспечивает преобразование в электричество не только видимого света, но и части инфракрасной и ультрафиолетовой областей спектра [3].

Однако в связи со сложностью технологии их изготовления и ограниченным запасом некоторых химических элементов большинство разработок остаются на уровне лабораторных экземпляров и промышленных перспектив не имеют. Самым распространенным материалом для производства солнечных

панелей и полупроводниковых приборов по-прежнему остается высокочистый кремний [4].

На основе кремния разработано несколько видов преобразователей с использованием различных структур: аморфной, поликристаллической (мультикристаллы), монокристаллической. Преобразователи на основе нанесенных слоев и лент с аморфной структурой отличаются самой низкой эффективностью ($< 10\%$), поэтому их применение существенно ограничено.

Основной объем светопреобразователей изготавливается из моно- и поликристаллического кремния. Максимальная эффективность солнечных панелей на основе поликристаллического кремния составляет примерно 20, а у монокристаллических может достигать 25 % (таблица).

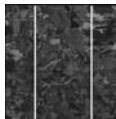
Слитки поликристаллического кремния получают путем переплава очищенного поликристаллического кремния, отходов и обрезки полупроводникового кремния (рис. 1, 1). В печах с керамическим тиглем (кварц, нитрид кремния) кремний расплавляют и выдерживают при определенных режимах. Кроме того, может осуществляться дополнительная обработка вакуумом, шлаками, смесями газов, активированных в плазме и др.

Остывание проходит четко по определенной схеме со строгим контролем градиента температуры, в результате получают слитки квадратного или прямоугольного сечения (рис. 1, 2). Далее слиток разрезают на части, а затем — на пластины, из которых изготавливают активные элементы для солнечных панелей (рис. 1, 2–6).

Кремний, произведенный по такой технологии, дешевле монокристаллического, он характеризуется крупнокристаллической структурой, но менее эффективен в качестве преобразователя солнечной энергии.

Пониженные значения характеристик мультикристаллического кремния объясняются, как пра-



Типы преобразователей на основе кремния			
Тип преобразователя	Вид	Размеры, мм	Эффективность (макс),* %
Монокристаллический		156×156	16... 20 (25)
Поликристаллический		156×156	14... 16 (20)
С аморфной структурой		576×976	4... 5 (10)
*Максимальная эффективность преобразователей, полученная в лабораторных условиях.			

вило, большим содержанием примесей и наличием границ зерен, создающих дополнительное сопротивление для движения зарядов [6].

Выращивание монокристаллов кремния осуществляется двумя способами: бестигельной зонной плавки и вытягиванием из расплава.

При бестигельной зонной плавке превращение поликристаллического стержня в монокристалл происходит путем перемещения расплавленной зоны от одного конца стержня к другому. В качестве источника тепла используют индукционный, электронно-лучевой или резистивный нагрев. Данная технология предназначена для выращивания монокристаллов кремния высокой чистоты с низким содержанием кислорода и углерода.

Слитки кремния в процессе роста получают сравнительно небольшого диаметра, увеличение которого ограничено технологическими особенностями процесса. К тому же, себестоимость такого кремния сравнительно высока. Поэтому данная технология не нашла широкого применения в области солнечной энергетики.

В основе более распространенной технологии получения монокристаллического кремния лежит способ Чохральского. Комплексный процесс получения высокочистого монокристаллического кремния состоит из процесса Siemens и выплавки монокристалла способом Чохральского.

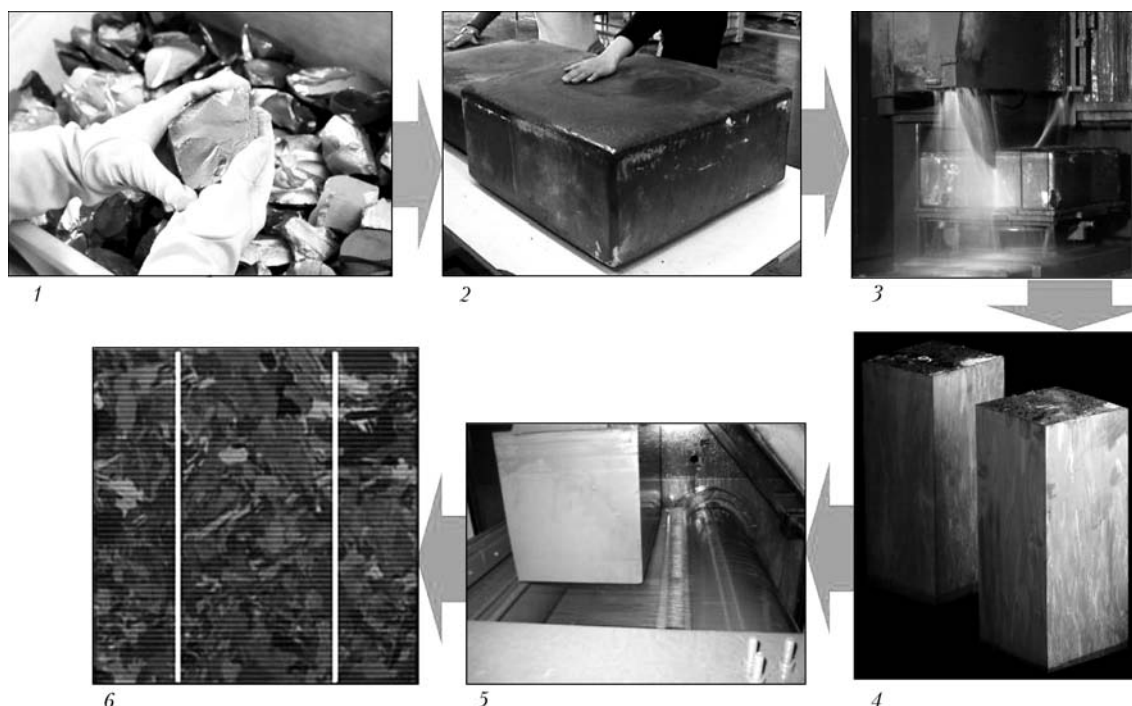


Рис. 1. Технология получения слитков поликристаллического кремния и солнечных элементов из них [5]; обознач. 1–6 см. в тексте

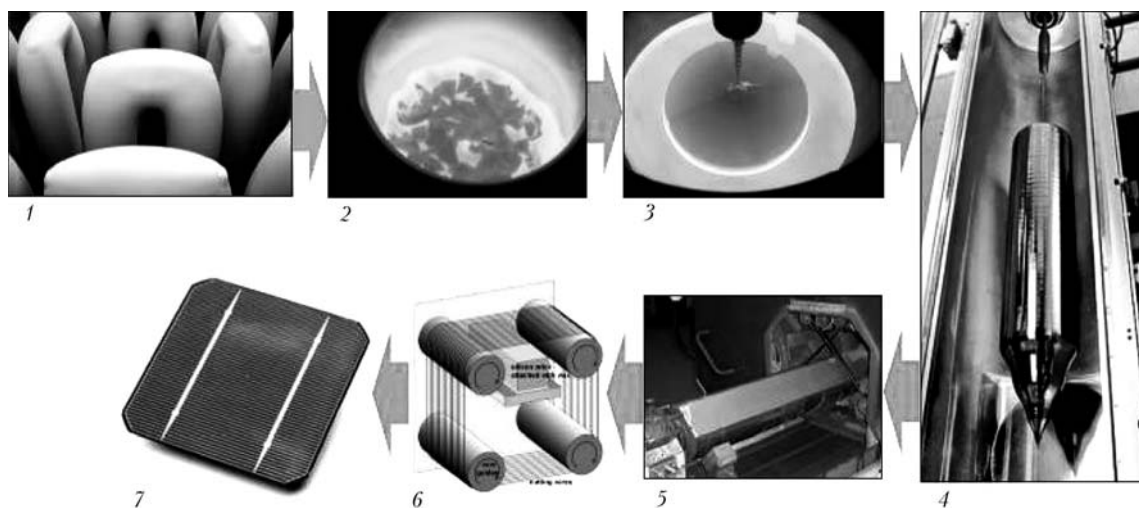


Рис. 2. Технология получения солнечных элементов из монокристаллического кремния [7–9]; обознач. 1–7 см. в тексте

На первом этапе очищенный металлургический кремний обрабатывают безводным хлористым водородом, в результате реакции образуются летучее соединение SiHCl_3 — трихлорсилан (ТХС), SiCl_4 , водород, а также галогениды некоторых металлов AlCl_3 , BCl_3 , FeCl_3 и т.д. Трихлорсилан отделяют от примесных галогенидов при помощи ректификации и получают соединение очень высокой чистоты.

Далее в герметичных реакторах происходит пиролитическое разложение ТХС в водороде, в результате чего чистый кремний осаждается на затравочных стержнях (рис. 2, 1). Температура в реакторе составляет 1100...1150 °С, скорость осаждения может достигать до 0,5 мм/ч. Полученные поликристаллические стержни чистого кремния измельчают и загружают в кварцевый тигель, в котором выращивают цилиндрический слиток высокочистого монокристалла способом Чохральского (рис. 2, 2–4).

В результате химического разложения ТХС и выращивания монокристалла удается окончательно избавиться практически от всех вредных примесей, что и обеспечивает качество EG-Si (electron grade — 99,999999 %).

Далее слиток подвергают обрезке (квадратированию) для получения сечения в виде псевдоквадрата (рис. 2, 5).

Затем следуют операция разрезания слитка на пластины, их полировка и изготовление преобразователей (рис. 2, 6, 7).

В результате обрезания монокристаллического слитка и разрезания на пластины обратно в переработку поступает более 30 % высокочистого кремния, а большая часть теряется безвозвратно.

Таким образом, цена монокристаллических пластин существенно выше поликристаллических. Это связано с тем, что весь монокристаллический кремний получается электронного качества EG-Si для производства полупроводниковых приборов электроники и микропроцессорной техники.

Для солнечной энергетики такая чистота не требуется, поэтому эффективное соотношение цена — качество обеспечивается стандартом для солнечного кремния SOG-Si (solar grade — 99,9999 %).

Высокая стоимость монокристаллических пластин определяется и тем, что способ предназначен для выращивания цилиндрических слитков, а оптимального заполнения солнечных панелей достигают при квадратной форме активных элементов (рис. 3). Существующая технологическая цепочка производства монокристаллических преобразователей способствует их высокой себестоимости.

Для повышения производительности и удешевления технологии применяют интенсификацию про-

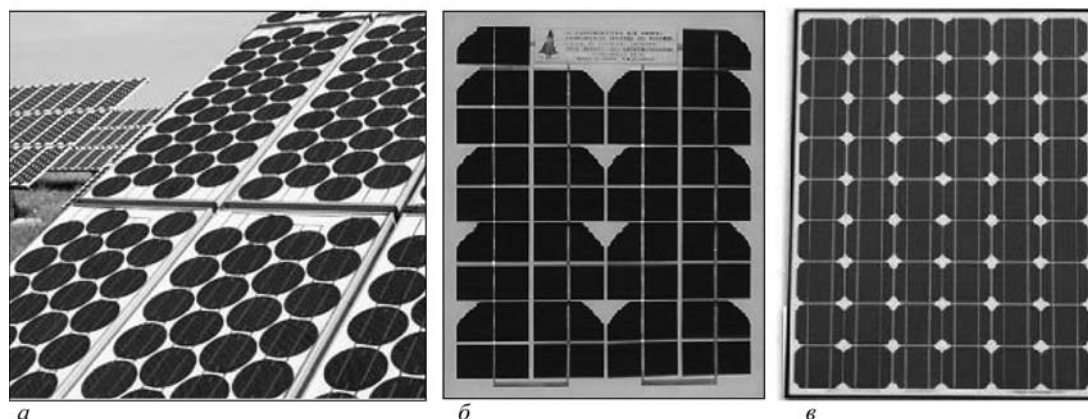


Рис. 3. Солнечные панели, собранные из круглых (а), сегментных (б), псевдоквадратных монокристаллических пластин (в)



Рис. 4. Монокристалл кремния, выращенный способом Степанова [12]

цесса разложения ТХС, оптимизацию параметров рафинирования, т. е. ускорение процесса за счет снижения качества кремния. Следует также обратить особое внимание на уменьшение отходов при распиливании и обрезании слитков, особенно это касается процесса квадратирования.

Попытки модернизации технологии выращивания монокристаллов для получения профилированных слитков с заданным сечением проводились неоднократно с помощью способов Шокли [10] и Степанова.

Способ Шокли заключается в корректировке формы монокристалла за счет обдува фронта кристаллизации потоком инертного газа. Но широкого распространения он также не получил из-за сложности управления в процессе роста.

Непосредственный обдув фронта кристаллизации приводит к возникновению колебаний расплава, что негативно сказывается на формировании монокристаллической структуры. К тому же, для обеспечения высокой степени очистки кремния плавку и выращивание кристалла необходимо вести в вакууме, а подача газа, даже после глубокой очистки, отрицательно влияет на качество кремния.

В основе большинства схем получения профилированных монокристаллов полупроводников лежит способ, разработанный советским ученым А. В. Степановым еще в 1938 г. [11]. Он основан на размещении на поверхности расплава плавающего формообразователя (фильеры). При этом фронт кристаллизации находится над поверхностью формообразователя.

В случае соблюдения требуемых условий для роста и подбора специальных форм фильеры этим способом можно получать трубы, ленты и даже слитки переменного сечения.

При опускании фронта кристаллизации в глубь формообразователя происходит переориентация кристалла или появление задигов на его поверхности и возникновение других дефектов структуры и формы.

В настоящее время разработаны технологии и выращены монокристаллы сапфира и других соединений на основе Al_2O_3 , германия, ниобата лития и т. д. Способ Степанова показал хорошие результаты при выращивании соединений двух- и более компонентных кристаллов, к которым, как правило, удается подобрать инертный материал фильеры.

В случае получения монокристаллов высокочистых элементов вопрос контакта расплава с инородными телами стоит достаточно остро. В большинстве случаев при выращивании кристаллов кремния применяется графитовая фильера, из-за чего в процессе роста начинают происходить химические реакции этих двух элементов с образованием карбида кремния. В итоге длинный кристалл вырастить не удастся (рис. 4), поскольку он теряет свою монокристаллическую структуру (происходит переориентация, зарождение дефектов), изменяет физические свойства и в дальнейшем становится непригодным. Поэтому широкого распространения для выращивания монокристаллов кремния данный способ также не нашел.

Предпринимались попытки вырастить кристаллы различного сечения (квадрат, шестиугольник) в зависимости от ориентации затравки (рис. 5) [13]. Однако такой способ не очень эффективен. В про-

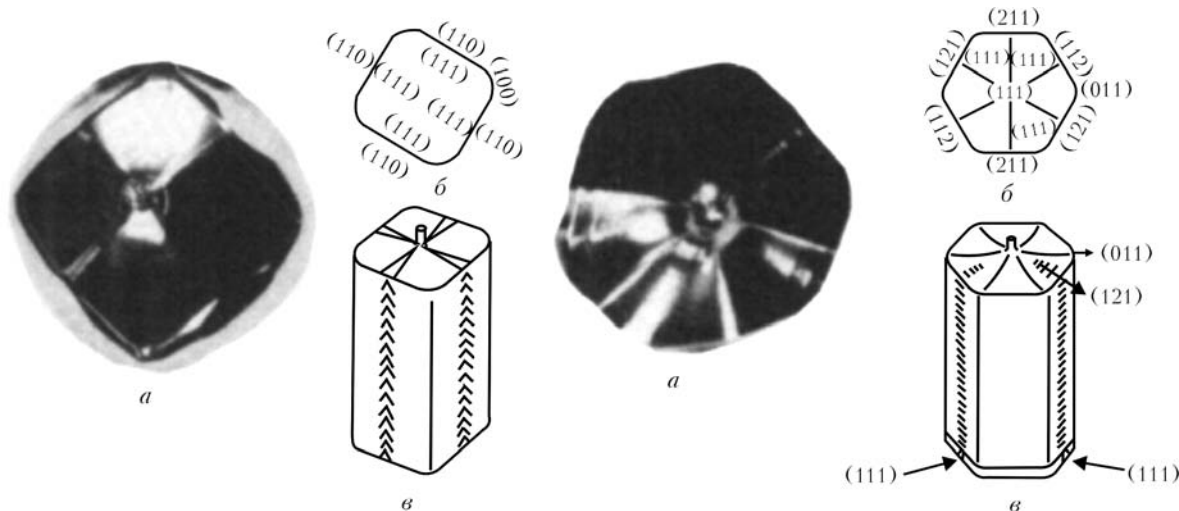


Рис. 5. Квадратный кристалл кремния с плоскостью [100] (1) и шестигранный кристалл с плоскостью [111] (2); а — вид сверху выращенного кристалла; б — эскиз сечения кристалла с проекцией плоскостей; в — эскиз кристалла



цессе выращивания вытягиваемый кристалл и ванна вращаются в противоположных направлениях, в результате чего грани сглаживаются, и сечение стремится к форме круга. Боковые грани таких кристаллов также становятся неровными, с большим количеством дефектов и требуют дальнейшей обработки.

Положительным решением может стать создание технологии и оборудования, позволяющих влиять на фронт кристаллизации и выращивать профилированные кристаллы с сечением, близким к квадрату. Главный принцип, положенный в основу новых разработок, должен быть направлен на создание теплового поля определенной конфигурации, влияющего на форму фронта кристаллизации. Такие разработки позволят сократить потери при обрезании слитков в процессе квадратирования, что в свою очередь даст возможность сэкономить материал и понизить себестоимость.

Активное тепловое воздействие на фронт кристаллизации может привести к возникновению термических напряжений в кристалле, изменению условий кристаллизации и другим негативным явлениям. Однако формирование теплового поля не загрязняет растущий кристалл, в отличие от применения формообразователя.

Разработка новых способов выращивания монокристаллов требует дополнительных, более полных исследований. Можно утверждать, что разработка технологии выращивания профилированных монокри-

сталлов необходима и найдет свое применение как для солнечной энергетики, так и для электроники.

1. *Progress in Photovoltaics* / M. A. Green, K. Emery, D. L. King et al. // Research and Applications. — 2006. — № 14. — P. 45–51.
2. *Very high efficiency silicon solar cells-science and technology* / M. A. Green, Zhao Jianhua, A. Wang, S. R. Wenham // IEEE transactions on electron devices. — 1999. — № 46. — P. 1940–1947.
3. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. — 2004. — 38, вып. 8. — С. 937–948.
4. Фаренбург А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
5. <http://pvcdrum.pveducation.org/MANUFACT/MC-SI.HTM>
6. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер с англ. — М.: Мир, 1984. — 475 с.
7. <http://www.schott.com/english/news/press.html?NID=2172>
8. http://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Чохральского
9. <http://www.gemtree.com/AWSM/Index.htm>
10. Маслов В. Н. Выращивание профильных полупроводниковых монокристаллов. — М.: Металлургия, 1977. — 328 с.
11. Степанов А. В. Новый способ получения изделий (листов, труб, прутков, разного профиля и т. п.), непосредственно из расплава // Журн. техн. физики. — 1959. — 29, № 3. — С. 381–393.
12. <http://periodictable.com/Items/014.23/index.html>
13. *Handbook of semiconductor silicon technology*. — New Jersey: Park Ridge, 1990. — 795 p.

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

Поступила 19.10.2010

11-я международная специализированная выставка
«Оборудование, приборы и инструменты
для металлообрабатывающей промышленности»

МЕТАЛЛООБРАБОТКА



Центральный
выставочный комплекс
«Экспоцентр»
Москва, Россия

24–28 мая 2010

ЦВК «Экспоцентр»:
123100, Россия, Москва, Краснопресненская наб., 14
Дирекция машиностроительных выставок
Тел.: (499) 795-28-21, 795-26-60
Факс: (495) 609-41-68
E-mail: metobr@expocentr.ru

Российская Ассоциация
производителей станкоинструментальной продукции
«Станкоинструмент»:
125009, Россия, Москва, ул. Тверская, 22а, стр. 2, а/я 3
Тел.: (495) 650-59-21, 650-58-04
Факс: (495) 650-59-21, 650-38-11



УДК 669.117.56

РАФИНИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский

Разработаны теоретические основы электрошлакового переплава металлов и сплавов под активными шлаковыми системами в печах камерного типа в контролируемой атмосфере.

Theoretical bases of electroslag remelting of metals and alloys under active slag systems in chamber-type furnaces in a controllable atmosphere (ChESR) have been developed.

Ключевые слова: титан и его сплавы; печь камерного типа; электрошлаковый переплав

Среди перспективных конструкционных материалов, освоенных в последние годы промышленностью, особое место занимают титан и его сплавы. Непрерывное расширение сферы применения этих

материалов в различных отраслях техники объясняется благоприятным сочетанием их физико-химических свойств.

Традиционно для выплавки титановых слитков применяют вакуумно- и плазменно-дуговой, а в последнее время и электронно-лучевой переплавы. Существенно расширить возможности переплавных процессов может электрошлаковый переплав металлов и сплавов под активными шлаковыми системами в печах камерного типа в контролируемой атмосфере (КЭШП).

В Донецком национальном техническом университете разработаны теоретические основы указанного процесса, исследованы его основные закономерности, созданы и реализованы технологии получения товарных слитков из различных металлов и сплавов, в том числе и титана. Способу КЭШП присущи все достоинства классического электрошлакового переплава — рафинирующая шлаковая среда, направленная кристаллизация и хорошая поверхность слитка.

Наличие камеры печи позволяет вести переплав высокореакционных металлов и сплавов, включая титановые, в контролируемой атмосфере, а металлический кальций в шлаковой системе обеспечивает низкие значения парциального давления кислорода и азота в шлаке и газовой фазе, что создает благоприятные условия для рафинирования и легирования титана.

Для практической реализации процесса на основании результатов выполненных работ предложены конструкторские решения по переоборудованию, без больших капиталовложений, действующих установок электрошлакового переплава в камерные электрошлаковые печи, выполнена реконс-



Рис. 1. Камерная печь ЭШП, изготовленная на базе установки У-578



трукция ряда промышленных печей У-578, УШ-148, УШ-137 (рис. 1).

На основании комплекса проведенных исследований разработана технология рафинирования титана и его сплавов от кислорода и нитридных включений, позволяющая получать литые слитки с содержанием примесей на следующем уровне, мас. %: 0,03...0,06 кислорода, 0,005...0,006 азота, 0,003...0,005 водорода, 0,01 углерода. Установлено, что добавки в шлак КЭШП металлического кальция обеспечивают рафинирование титана от азота и кислорода соответственно на 10...15 и 20...25 %.

Предложена технология, позволяющая гарантированно вводить кислород из газовой фазы и лигатуры в титан в процессе переплава губки и при этом повышать содержание кислорода в металле в 2...7 раз по сравнению с исходным (до уровня 0,40 % кислорода).

Разработана технология получения интерметаллидов системы титан-алюминий, легированных хромом, ниобием и бором, а также 30...50 ат. % алюминия.

Технология КЭШП обеспечивает следующие преимущества:

высокое качество слитка (рис. 2) уже после первого переплава (хорошую химическую и структурную однородность и поверхность, не требующую дополнительной механической обработки);

гарантированное снижение содержания вредных примесей;

возможность получения квадратных и прямоугольных слитков;



Рис. 2. Слитки титана КЭШП

утилизацию титановых отходов (скрап, стружка) с последующим получением качественных слитков; рафинирование первичного титан-алюминиевого сплава, полученного аллюминотермическим способом; снижение потребления электроэнергии; использование более простого и дешевого оборудования;

Технология прошла успешное опробование в лабораторно-промышленных условиях при производстве титановых слитков диаметром до 200 мм и может быть предложена для промышленного внедрения.

Донецк. нац. техн. ун-т

Поступила 27.01.2011

См. 4-ю стр. обложки

Программы прибора «SPECTROMAXx» для анализа титановых сплавов

Элемент	Ti-01M	Ti-10M	Ti-20M	Ti-30M
	%			
Al	0,002...8,1	0,0005...0,11	0,002...6,3	0,0025...8,1
Sn	0,0005...11,1	0,0005...0,2	0,001...11,1	0,001...2,0
Zr	0,001...5,8	0,001...0,006	0,0015...5,8	0,001...0,01
Mo	0,015...15,6	0,0034...0,06	0,013...15,6	0,01...1,3
V	0,0015...5,6	0,001...0,13	0,0015...0,13	0,002...5,6
C	0,002...0,041	—	0,002...0,031	0,002...0,041
Si	0,0015...0,63	0,0015...0,13	0,0015...0,63	0,002...0,13
Mn	0,002...7,1	0,002...0,14	0,002...7,1	0,005...4,8
Cr	0,001...3,6	0,001...0,22	0,001...3,6	0,001...1,3
Ni	0,001...0,6	0,001...0,15	0,001...0,15	0,001...0,15
Fe	0,004...3,1	0,0025...0,31	0,004...3,1	0,005...1,2
Cu	0,002...2,5	0,002...0,15	0,002...2,5	0,003...0,52
Nb	0,0025...7,1	—	0,005...1,1	0,004...7,1
Pb	0,002...0,2	0,002...0,2	0,002...0,2	0,002...0,2



НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ ВАКУУМНЫХ КАМЕР ПЕЧЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

Ю. В. Непорожный, О. Е. Собко-Нестерук, Н. В. Чайка,
В. Н. Васюра, Н. Г. Третьак,
И. Е. Горчинский, Т. И. Дубовая

Рассмотрены новые принципы конструирования вакуумных камер, реализованные при создании электронно-лучевой печи VT02, предназначенной для производства слитков круглого и прямоугольного сечения из титана и титановых сплавов (цилиндрические слитки диаметром 640 и 825 мм, прямоугольные 190×1325, 250×1325, 420×1325 мм длиной до 5,5 м).

Considered are the new principles of designing of vacuum chambers, realized in the development of electron beam furnace VT02, designed for producing ingots of round and rectangular section of titanium and titanium alloys (cylindrical ingots of 640 and 825 mm diameters, rectangular ingots of 190×1325, 250×1325, 420×1325 mm and length of up to 5.5 m).

Ключевые слова: электронно-лучевая печь; вакуумная камера; оболочка; несущая способность; металлоемкость; вакуумная диагностика; вакуумная плотность

Входящие в состав электронно-лучевой печи вакуумные камеры для плавки, вытягивания слитка, загрузки и подачи шихты являются наиболее важными и трудоемкими узлами как в период разработки конструкторской документации, так и в процессе изготовления, испытаний, наладки и монтажа. Конструкторские решения каждой из упомянутых вакуумных камер должны учитывать ряд специфических требований, от которых зависит обеспечение требуемых параметров печи и нормальное функционирование всех узлов, механизмов, энергетического комплекса, систем управления в процессе эксплуатации. При этом также необходимо гарантировать безопасные условия работы обслуживающего персонала в период изготовления, испытаний, наладки, монтажа и эксплуатации.

Среди основных требований, предъявляемых к конструкциям вакуумных камер, можно выделить следующие:

размеры, форму, сечения вакуумных камер следует выбирать из условий рационального размещения механизмов, узлов и удобства их обслуживания, загрузки заданного количества шихты, минимизации откачиваемых объемов;

вакуумные камеры должны характеризоваться необходимыми значениями механической прочности стенок и заданной жесткостью;

конструкция вакуумных камер и толщина их стенок должны соответствовать требованиям биологической

защиты персонала от воздействия рентгеновского излучения, возникающего при торможении ускоренных электронов в материале расплавляемой заготовки;

вакуумные камеры должны быть безопасными для обслуживающего персонала в случае аварийного отключения электропитания или выхода из строя системы охлаждения и остановки электронно-лучевой печи;

вакуумные камеры необходимо снабжать быстродействующими устройствами надежной герметизации в местах вакуумных разъемов (крышек, дверей);

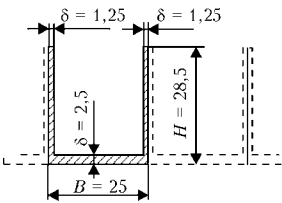
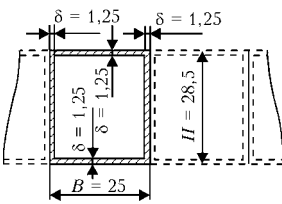
в конструкцию вакуумных камер следует включить оперативную систему поиска течей для диагностики ответственных вакуумных разъемов (крышек, дверей, плиты электронно-лучевых пушек, вакуумных камер — плавильной и слитка).

Коллективом МК «АНТАРЕС» разработана электронно-лучевая печь VT02 нового поколения с установленной мощностью электронно-лучевых пушек 3,2 МВт, годовой производительностью по титану до 3000 т. В этой разработке реализованы все упомянутые современные требования, предъявляемые к конструкциям вакуумных камер электронно-лучевых печей.

Форма сечений вакуумных камер подачи шихты выбрана прямоугольной формы с размерами 1000×1560 мм, что позволило вписать в него фронты плавления 700×1020 мм, превышающие площади фронтов плавления предшествующих печей примерно в 1,5 раза. Следует также отметить, что данная форма сечения и его размеры дают возможность



Технико-экономические показатели вакуумных камер при различных сечениях их стенок

Тип сечения	Расчетный элемент стенки вакуумной камеры	Расчетный момент инерции, см ⁴	Максимальный расчетный прогиб, мм	Удельная металлоемкость, т/м ³
П-образное		7560	0,84	1,12
Коробчатое		17515	0,36	0,85

максимально рационально скомпоновать механизм подачи шихты с ходом до 5700 мм и вместимостью шихты до 8 т в каждой вакуумной камере. Вместимость шихты превышает показатели вакуумных камер подачи шихты существующих электронно-лучевых печей до 1,6 раза.

Все вакуумные камеры электронно-лучевой печи характеризуются необходимой механической прочностью стенок и минимальными затратами металла для их изготовления, что достигнуто за счет использования опыта проектирования вакуумных камер установок для электронно-лучевой сварки, где обоснован выбор расчетных параметров сечений стенки и коробчатого сечения силового набора*. Соотношения геометрических параметров, экономических и массовых показателей приводятся в таблице.

Повышенная жесткость стенок камер необходима в случае монтажа на них прецизионных механизмов (подачи шихты, вытягивания слитка). Деформации стенок вакуумных камер под действием атмосферного давления могут быть разными и поэтому смещения (линейные, угловые) элементов механизмов, базирующихся на них, должны соответствовать требованиям к точности их работы. Так, механизмы подачи и вытягивания слитков электронно-лучевой печи ВТ02 могут стабильно работать при максимальных деформациях до 0,8 мм на длине ходов толкателей шихты и траверсы поддона, равной 6550 мм.

Толщина стенок вакуумных камер должна соответствовать требованиям биологической защиты персонала, согласно нормам радиационной безопасности (НРБ) от воздействия рентгеновского излучения, возникающего при торможении ускоренных электронов на поверхности обогрева. В вакуумных камерах электронно-лучевой печи ВТ02 выбрана

суммарная толщина стенок, равная 22...24 мм, что соответствует нормам НРБ при ускоряющем напряжении на катоде электронно-лучевых пушек, достигающем 50 кВ.

В случае отключения электропитания и выхода из строя системы охлаждения и остановки электронно-лучевой печи представляет опасность разгерметизация вакуумных разъемов (плиты пушек, крышек вакуумных камер подачи шихты, вакуумной камеры плавки, всевозможных патрубков вакуумной системы) вследствие теплового разрушения резиновых и синтетических уплотнений, что может вызвать взрыв паромасляных насосов и возгорание шихты титана или титановых сплавов.

Для предотвращения развития таких нежелательных явлений все стенки вакуумных камер печи ВТ02 имеют большое расстояние между внутренней и внешней оболочками, которое позволяет обеспечить большие объемы, заполненные водой. Объем вакуумных камер печи ВТ02 составляет примерно 14 м³; масса камер — около 36 т.

Проведем оценку температуры охлаждающей воды в случае отказа системы охлаждения. Количество тепла, аккумулированное водой и массой всех камер $Q_{\Sigma(1+2)}$, можно определить из следующего соотношения:

$$Q_{\Sigma(1+2)} = M_1 C_1 \tau_{75}^{\circ\text{C}} + M_2 C_2 \tau_{75}^{\circ\text{C}} = 5,65 \cdot 10^9 \text{ Дж},$$

где M_1 — масса воды (14 000 000 г); M_2 — масса камер (36 000 000 г); $\tau_{75}^{\circ\text{C}}$ — максимально допустимая разница значений температуры воды от 100 °С до начальной на входе в вакуумные камеры 25 °С, которая обеспечивает сохранность уплотнений вакуумных разъемов и их герметичность в момент отключения электропитания и выхода из строя сис-

*Назаренко О. К., Нестеренков В. М., Непорожний Ю. В. Конструирование и электронно-лучевая сварка вакуумных камер // Автомат. сварка. — 2001. — № 6. — С. 50–52.



Рис. 1. Конструкция устройства для перемещения и герметизации технологической двери камеры подачи шихты

темы охлаждения печи; C_1 — средняя теплоемкость воды (4,19 Дж/г); C_2 — средняя теплоемкость стали (0,46 Дж/г).

Значение $Q_{\Sigma(1+2)}$ должно быть равным или немного меньшим (но не более, чем на 10 %, с учетом охлаждения вакуумных камер атмосферой цеха) уровня теплосодержания Q_3 разогретого слитка массой 10 т в момент обесточивания печи или выхода из строя системы охлаждения. Теплосодержание Q_3 разогретого слитка будет следующим:

$$Q_3 = M_3 C_3 \tau_{\text{ср.сл}} = 5,95 \cdot 10^9 \text{ Дж},$$

где M_3 — масса разогретого слитка (10 000 000 г); C_3 — средняя теплоемкость титана и его сплавов (0,7 Дж/г); $\tau_{\text{ср.сл}}$ — среднее значение температуры слитка в момент обесточивания печи или выхода из строя системы охлаждения, равное 850 °С при массе слитка 10 000 000 г. С учетом приведенного расчета и сравнения значений $Q_{\Sigma(1+2)}$ и Q_3 можно заключить, что электронно-лучевая печь ВТ02 безопасна при аварийном отключении электропитания или в случае выхода из строя системы охлаждения.

Следует также отметить, что повышению надежности и безопасности эксплуатации печи ВТ02 способствует применение быстродействующих вакуумных затворов паромасляных вакуумных насосов, время срабатывания которых составляет 1...2 с.

Вакуумные камеры электронно-лучевой печи ВТ02 снабжены устройствами для быстрой и надежной герметизации всех вакуумных разъемов (крышки, плита пушек, двери), связанных с ее загрузкой или обслуживанием механизмов в процессе эксплуатации. Скорость и надежность герметизации достигнуты за счет отказа от традиционных зажимных устройств (прижимных болтов, винтов, маховиков), на использование которых затрачивается много времени. При этом не гарантируется вакуумная плотность сопрягаемых поверхностей. Первоначальный прижим дверей, крышек, плиты пушек реализуется благодаря наличию прижимных роликов,

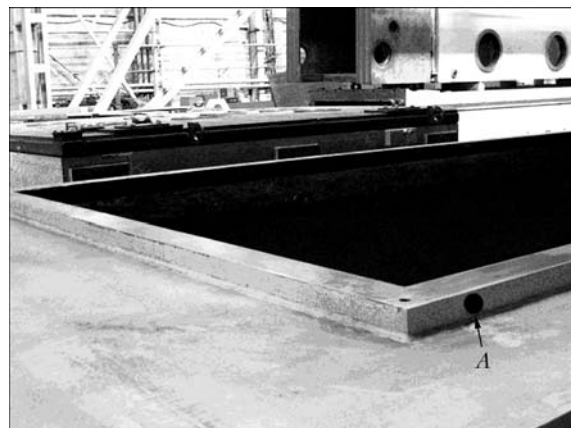


Рис. 2. Конструкция фланца камеры подачи шихты для контроля вакуумной плотности сварных швов; А — отверстие во фланце вакуумной камеры

многофункциональных направляющих, клиньев и подвесок перемещения, обеспечивающих хорошее прилегание сопрягаемых и уплотняемых поверхностей. Окончательный прижим реализуется за счет атмосферного давления в процессе откачки. Примером может служить устройство двери вакуумной камеры подачи шихты (рис. 1).

С целью обеспечения оперативной диагностики ответственные вакуумные разъемы электронно-лучевой печи ВТ02 снабжены системами поиска вакуумных течей. Типичный пример использования этих систем (применительно к вакуумному разъему загрузки в вакуумной камере подачи шихты) изображен на рис. 2, где через отверстие во фланце А вакуумной камеры контролируются все сварные швы от натекания воздуха атмосферы по его периметру.

Реализация новых конструкторских решений, удовлетворяющих указанным требованиям, позволила разработать и изготовить электронно-лучевую печь, существенно отличающуюся от существующих по технико-экономическим показателям.

Так, вакуумные камеры печи ВТ02 имеют меньшую в 1,5 раза металлоемкость (от 90 масса снизилась до 65 т). Соответственно уменьшилась трудоемкость и стоимость их изготовления. Сокращение откачиваемого объема вакуумных камер печи от 95 до 62 м³ позволит уменьшить время достижения рабочего вакуума примерно в 1,5 раза, что даст возможность повысить производительность работы печи в целом.

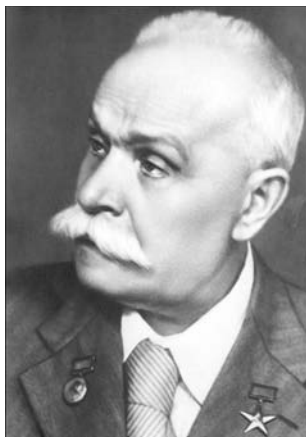
Следует также отметить, что несмотря на достигнутые уменьшение массы и размеров, производительность электронно-лучевой печи ВТ02 увеличится, в сравнении с ВТ01, от 2500 до 3000 т в год по титану. Тоннаж выплавляемых слитков увеличится от 10 000 до 14 000 кг, длина слитков — от 4,0 до 5,5 м.

МК «АНТАРЕС», Киев

Поступила 26.07.2010



III ПАТОНОВСКИЕ ЧТЕНИЯ-2010



27 ноября 2010 г. в г. Волгодонске в Информационном центре Волгодонской АЭС состоялись III Патоновские чтения-2010 — встреча молодого поколения, учащихся, студентов, будущих сварщиков, металлургов-технологов с учеными и специалистами, рабочими и педагогами, изобретателями и общественными деятелями. Это событие проходило под знаком патоновского

феномена, проявившегося на почти вековом пути развития металлургии и сварки, охватывающем множество междисциплинарных направлений науки и производства. За последние 80 лет тысячи ученых и специалистов сделали патоновские сварочные и металлургические технологии главными инновационными факторами прогресса для многих предприятий металлургии, энергомашиностроения, атомного машиностроения, самолетостроения, аэрокосмической отрасли, судостроения, нефтяной и газовой отраслей, сельхозмашиностроения, транспортного машиностроения, вышли на новый уровень материаловедения, конструирования, получения материалов и нового качества сварочных и металлургических процессов.

На участие в Патоновских чтениях откликнулись многие ученые и специалисты Высшей школы, в том числе Омского государственного технического университета (ОмГТУ), Липецкого государственного технического университета (ЛГТУ), среднего профессионального образования, в том числе Волгодонский политехникум-филиал «Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», НИИ и КБ, включая ВНИИАЭП, КБ спецметаллургии ФГУП «Торий», Металлургический центр им. Юдина, ЗАО «НТЦ» и НПФ «СКИБР» (Москва-Дубна), предприятия атомноэнергомашиностроительного комплекса, включая «АТОММАШ-ЭКС-ПОРТ» с образовательным Центром подготовки и аттестации сварщиков, Школа В. Тудвасева (ОП «ЦПиАС»), ОАО «Атоммашэкспорт», Белгородский завод энергетического машиностроения (БЗЭМ «Энергомаш»), завод «Энергомаш-Атоммаш» с Инженерным центром «Энергомашкорпорации», Липецкое СМУ ЗАО «Кислородмонтаж», Сварочно-монтажная фирма «MONREM», Служба главного инженера Волгодонской/Ростовской АЭС по ремонту и эксплуатационной надежности,

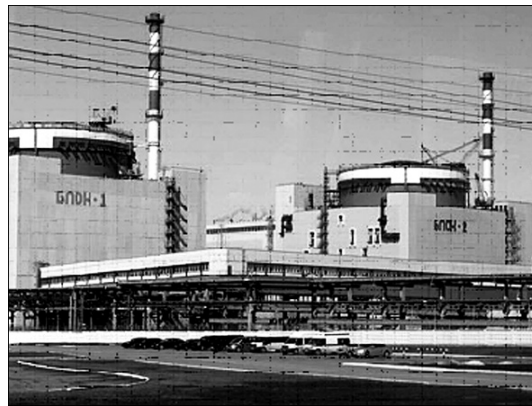
Волгодонский завод металлургического и энергетического оборудования, предприятия бизнеса и менеджмента, рабочие-сварщики с 40–50-летним стажем, специалисты сварочных центров, молодые студенты и учащиеся, актив Ядерного общества России.

На чтениях выступили с докладами и сообщения-



ми многие специалисты сварочного производства, преподаватели и студенты, руководители творческих коллективов и производств, общественный актив.

Прежде всего обсуждались сварочные стандарты, в том числе СНиПы, кадровые, научно-технические и технологические инновации в связи со стратегией атомной генерации и строительства энергоблоков АЭС в период до 2020 г., вопросы международного сотрудничества, сырьевого тренда экономики, тормозящего развитие сварочных, энергомашиностроительных, металлургических, строительных мощностей, вопросы модернизации управления и инновационной экономики. Были заслушаны следующие доклады: «Патоновский мировой исторический опыт создания сварочно-металлургических производств и междисциплинарного сотрудничества ученых и специалистов», «Подготовка сварочных кадров для атомной индустрии в рамках ядерной стратегии России до 2020–2030 гг.», «Организация работ по сварочным технологиям восстановительного ремонта и реинжиниринга по эксплуатационной надежности оборудования АЭС», «Почему я выбрал профессию сварщика», «Оборудование для электрошлаковой сварки корпусных деталей и изделий оборудования атомноэнергетического назначения», «Применение российских ремонтных триботехнологий для модернизации авиационных двигателей вертолетов и самолетов транспортной авиации России и инструментальных производств Украины, Белоруссии и Казахстана», «Координация инженерно-технических работ и подготовки сварочного производства при выполнении ответственных заказов ином фирм и изготовления элементов трубопроводов для ТЭС, АЭС и нефтегазового комплекса», «Инновационное оборудование для уменьшения теплоотдачи в процессе дуговой сварки», «Проектное сопровождение сварочно-монтажных работ на строящихся энергоблоках Ростовской АЭС»,



«Научно-технологический комплекс производства современных материалов и технологий специальной металлургии» и многие другие.

В ходе докладов развернулась интересная дискуссия, состоялся обмен опытом в таких вопросах, как практическая сварка без «коммерческих секретов», сложности дефектоскопии, освидетельствования и сертификации, новейшие технологии в области спецметаллургии и быстрого обучения тонкостям сварочного дела, проблемы с переучиванием дипломантов.

В докладах отмечалось, что развитие сварочной науки характеризуется широким использованием достижений смежных отраслей знания: физики твердого тела и химии, электротехники и электроники, металловедения и металлургии, механики, математики. При рыночных отношениях, представляется необходимым многие сварочные и термические установки проектировать и конструировать мобильными для полевых условий, в транспортабельном варианте с целью оборудования передвижных лабораторий для изобретателей и предприятий, способных веерным способом обслуживать потребителей, не имеющих возможности перевооружаться ради единичных изделий, но способных изыскивать средства для выполнения разовых работ (услуг) с использованием высокопроизводительных агрегатов на колесах или на быстроходных судах.

Опираясь на достижения естественных и технических наук, ученые-сварщики успешно решают задачи, связанные с совершенствованием технологии сварки металлических и неметаллических материалов, с созданием сварных соединений, узлов и конструкций, надежно работающих в самых сложных и разнообразных условиях современного производства.

Техническое состояние сварочного производства России определяет развитая сварочная подотрасль. В ней еще немало ведущих центров сварочной науки и промышленности: Институт сварки России

(ВНИИЭСО), Металлургический центр им. П. А. Юдина, ВНИИЭТО, ЦНИИТМАШ, Санкт-Петербургский электротехнический университет, «Альянс сварщиков Санкт-Петербурга и Северо-Западного региона», ВНИИ ТВЧ им. В. П. Вологодина, ЦНИИ КМ «Прометей», Плазма-Центр, Лазерная ассоциация СНГ, Технологический центр «Тена», Псковский завод сварочного оборудования, ФГУП «Торий», Новозыбковский «Индуктор», Новочеркасский завод сварочных электродов, Национальный аттестационный комитет по сварке и многие другие, большим потенциалом характеризуется металлургическая отрасль, сохранившиеся мощности спецметаллургии и новые производства лазерно-плазменных технологий металлообработки.

Все участники чтений убеждены в необходимости возрождения наставничества при подготовке классных сварщиков, поскольку теоретического багажа выпускников недостаточно для понимания всех нюансов получения качественного сварного шва. Для проведения кадровой образовательной, технологической модернизации необходимо преодолеть сырьевое «заложничество», финансовые просчеты.

Несмотря на кризисные тиски экономики в России происходит модернизация управления во всех сферах, включая науку, образование, промышленность, экономику. Нынешние Патоновские чтения прошли в канун выхода на проектную мощность II энергоблока Волгодонской АЭС. Многие сварщики востребованы сегодня и будут востребованы в последующие годы для создания оборудования и сооружения III–IV энергоблоков ВАЭС.

*Организатор чтений
и научный координатор программы
Н. И. Бакумцев*



НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

К. А. ЮЩЕНКО — 75

8 декабря 2010 г. исполнилось 75 лет известному ученому в области технологии сварки и сварочного материаловедения доктору технических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины, лауреату государственных премий СССР, Совета Министров СССР, премии им. Е. О. Патона, академику Национальной академии наук Украины, заместителю директора по научной работе Института электросварки Константину Андреевичу Ющенко.

После окончания Киевского политехнического института К. А. Ющенко начал трудовую деятельность в 1958 г. в Институте электросварки им. Е. О. Патона, где прошел путь от инженера-экспериментатора до заместителя директора.

Здесь он защитил кандидатскую (1965) и докторскую (1982) диссертации, получил звание профессора (1987). Был избран членом-корреспондентом (1990), а затем академиком (2003) НАН Украины. Руководил лабораторией (с 1970 г.), а позже отделом (с 1978 г.) металлургии и технологии сварки высоколегированных сталей и сплавов.

Основное направление научной деятельности Константина Андреевича — создание новых металлических материалов, разработка процессов их получения и технологий сварки и обработки поверхности. Диапазон исследований включает создание хорошосвариваемых сталей и сплавов, разработку теоретических основ их сварки применительно к изделиям, предназначенным, в частности, для эксплуатации в экстремальных условиях при воздействии агрессивных сред, криогенных и высоких температур, облучения, сильных магнитных полей.

С 1962–1965 гг. К. А. Ющенко был выполнен цикл работ по теории сварки сталей ферритно-аустенитного класса. Установлены закономерности изменения физико-механических и коррозионных свойств металла сварного соединения с многокомпонентным фазовым составом. Изучен избирательный характер электрохимического растворения фаз в зависимости от легирования и линейных размеров. Это послужило основой для разработки новых оригинальных систем экономнолегированных никелем сталей и швов, создания сварочных материалов и процессов, обеспечивающих их широкое использование в химическом машиностроении. С 1965 г. К. А. Ющенко возглавляет в Академии наук УССР исследования по созданию новых свариваемых сталей и сплавов для криогенной техники. Комплексные работы выполняются в тесном сотрудничестве с ВНИИКриогенмашем, ЦНИИЧерметом им. И. П. Бардина (г. Москва), Челябинским металлургическим

комбинатом (г. Челябинск), Уралхиммашем (г. Свердловск), Спецтехмонтажем (Байконур), заводами «Днепроспецсталь», НКМЗ, Ижорским заводом тяжелого машиностроения и другими организациями бывшего СССР. Решена проблема оптимизации составов стали и металла шва, исходя из требований

высокой удельной прочности, стойкости против охрупчивания при различных условиях нагружения в интервале 4,2...293 К, в том числе в сильных магнитных полях и при радиационном облучении, термоударах. Выполненные исследования наряду с теоретическими работами позволили создать гамму принципиально новых хорошосвариваемых сталей для криогенной техники, сварочных материалов и технологических процессов соединения.

Впервые в мировой практике и бывшем СССР был создан процесс производства на ЧМК в дуговых 100-тонных печах хладостойких нержавеющей сталей со сверхнизким содержанием углерода. Это послужило основой для разработки нового научного направления — сварочного криогенного материаловедения, которое признано не только в странах СНГ, но и за рубежом.

Выполнен цикл работ по оценке конструкционной прочности сварных соединений при криогенных температурах. Теоретические исследования стали основой для разработки норм и методов расчета, принятых в Украине, России и других странах при проектировании криогенных конструкций нового типа, где используется низкотемпературное упругое состояние металла.

Более 50 запатентованных марок сталей, сварочных проволок, электродов, флюсов, созданных под руководством и при участии К. А. Ющенко, используются в криогенном машиностроении. Их применение реализовано в таких крупных проектах, как «Буря» (стартовый комплекс), «Токамак-7», «Токамак-15» (силовая сверхпроводящая система МГД генератора), в крупном имитаторе космоса, устройстве для жизнеобеспечения, бортовых двигателях космических систем, новом поколении газотурбинных двигателей. Новые стали и материалы, а также технологические процессы, разработанные К. А. Ющенко, включены в качестве кандидатных





при создании международного термоядерного реактора «ИТЭР» и стелларатора.

В 1985 г. К. А. Ющенко разработаны новые положения применительно к процессам, вызывающим образование трещин в швах при кристаллизации и повторных нагревах. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена роль дислокационных и сегрегационных процессов для верхнего и нижнего интервалов хрупкости и их роль в образовании трещин.

В 1975–2005 гг. К. А. Ющенко выполнен цикл работ по изучению свариваемости материалов. Разработана новая теория свариваемости и классификация способов соединения материалов в зависимости от агрегатного состояния вещества. Новый критерий свариваемости, которым энергетически оценивается степень деградации материала, расширяет технические возможности получения неразъемных соединений из любых конструкционных металлов и неметаллов.

На основе исследования процессов охрупчивания высокохромистых сталей с ОЦК-структурой системы Fe–20Cr коллективом ученых ИЭС во главе с К. А. Ющенко в содружестве с Физико-технологическим институтом металлов и сплавов НАН Украины предложено управлять сегрегационными явлениями при рекристаллизации металла за счет контролируемого диспергирования примесей по телу зерна. Эти работы открыли новое перспективное направление в разработке хорошосвариваемых безникелевых коррозионностойких высокохромистых ферритных сталей массового назначения.

Одним из научных достижений является создание К. А. Ющенко с сотрудниками теории сварки высоколегированных сталей со сверхравновесным содержанием азота. Цикл работ позволил обосновать принципы получения качественных соединений нового класса металлов со сверхравновесным легированием газами. Исследования по кинетике деазотации позволили установить условия существования квазиравновесных состояний в приграничных зонах кристаллизующегося металла, роль фазовых изменений металла в системе жидкость–газ. Впервые в мировой практике разработаны материалы и процессы, позволяющие сваривать металл со сверхравновесным содержанием азота до 1 %.

В 1986–2005 гг. К. А. Ющенко активно участвует в работах по созданию новых материалов и процессов для обработки поверхности и нанесения покрытий. Он проводит исследования по разработке и применению специальных порошковых проволок для изнoso- и коррозионностойкой наплавки, новых видов проволок и порошков на основе тугоплавких материалов, композиций сплавов с аморфной структурой. Созданные материалы и процессы нашли применение в промышленности. К ним относятся такие технологические процессы, как карбонадирование, плазменно-детонационная обработка, разрядно-импульсная обработка и микроплазменное напыление. Многие из них, являясь оригинальными, запатентованы и получили признание за рубежом.

К. А. Ющенко — автор более 750 опубликованных работ и изобретений, в числе которых 7 монографий. Под руководством К. А. Ющенко подготовлено более 40 кандидатских и 7 докторских диссертаций. Он ведет большую научно-организационную деятельность. В 1989 г. был избран вице-президентом Международного института сварки. С 1986 по 1992 г. — заместитель председателя Национального Комитета СССР по сварке, с 1993 г. — председатель Национального комитета по сварке Украины, с 1990 г. — руководитель направления «Неразъемные соединения и покрытия», программы «Новые вещества и материалы». Возглавляет секцию по покрытиям Научно-технического межгосударственного совета СНГ, с 1983 г. — член бюро Отделения физико-технических проблем материаловедения НАН Украины, член Специализированного совета по защите диссертаций Института электросварки, член редколлегии журналов «Автоматическая сварка» и «Сварщик», член Технического комитета и председатель специального комитета Международного института сварки по соединениям и покрытиям перспективных материалов в авиационной технике. С 1984 г. входит в руководящий состав международных организаций по криогенной технике и по криогенным материалам.

Награжден Почетной грамотой Верховного Совета СССР, орденом Дружбы народов, медалями. В 1994 г. избран действительным членом Международной электротехнической академии (г. Москва).

Дирекция, коллектив сотрудников ИЭС им. Е. О. Патона, редколлегия журнала «Современная электрометаллургия» сердечно поздравляют Константина Андреевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, огромного счастья, выдающихся успехов на ниве научной и организаторской деятельности!



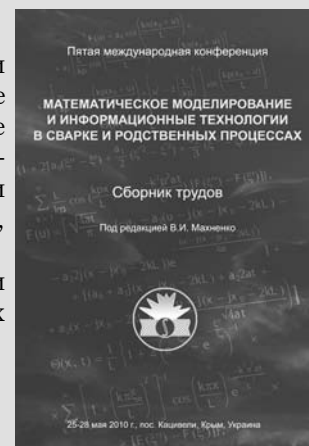
НОВЫЕ КНИГИ

Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах: Сб. докл. междунар. конф. / Под ред. профессора В. И. Махненко — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 2010. — 244 с.

В сборнике представлены доклады Пятой международной конференции «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», в которых отражены достижения за последние годы в области математического моделирования физических явлений, протекающих при сварке, наплавке и других родственных процессах. Авторами докладов являются известные специалисты из Украины, России, Германии, Финляндии и Австралии.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области сварки, резки, наплавки, пайки, нанесения защитных покрытий и других родственных процессов.

Сборник можно заказать в редакции журнала.



ТИТАН: технологии, оборудование, производство:

Сб. ст. — Киев: ИЭС им. Е.О.Патона НАНУ, 2011. — 250 с.
(мягкий переплет, формат 200×297 мм).

В сборнике представлены статьи, опубликованные в журналах «Современная электрометаллургия» и «Автоматическая сварка» за период 2005–2010 гг. по электрометаллургии и сварке титана и его сплавов. Авторами статей являются известные в Украине и за рубежом ученые и специалисты в области титана. Сборник предназначен для широкого круга читателей, занимающихся проблемами производства, обработки и использования титана.

Контактная сварка и другие виды сварки давлением:

Сб. ст. — Киев: ИЭС им. Е.О.Патона НАНУ, 2011. — 150 с.
(мягкий переплет, формат 200×297 мм).

В сборнике представлены статьи, опубликованные в журнале «Автоматическая сварка» за период 2005–2010 гг. по контактно-стыковой сварке оплавлением. Авторами статей являются известные в Украине и за рубежом ученые и специалисты в области сварки давлением. Сборник предназначен для широкого круга читателей, занимающихся проблемами сварки сталей, алюминия, титана и других металлов.

*Заказы на книги просьба направлять в редакцию журнала:
тел./факс: (38044) 200-82-77, 528-34-84, e-mail: journal@paton.kiev.ua*

*Книги реализуются в печатном виде (доставка заказной бандеролью)
и в электронном виде в *.pdf формате
(отправка по электронной почте с закрытием оплаты по акту выполненных работ).*

**ПОДПИСКА – 2011 на журнал «Современная электрометаллургия»**

Стоимость подписки через редакцию*	Украина		Россия		Страны дальнего зарубежья	
	на полугодие	на год	на полугодие	на год	на полугодие	на год
	160 грн	320 грн	700 руб.	1400 руб.	30 дол. США	60 дол. США

*В стоимость подписки включена доставка заказной бандеролью.

Если Вас заинтересовало наше предложение, заполните, пожалуйста, купон и отправьте заявку по факсу или электронной почте.

Телефоны и факсы редакции журнала «Современная электрометаллургия»:

тел.: (044) 205-22-07, 200-82-77,

факс: (044) 200-54-84, 200-82-77.

Подписку на журнал «Современная электрометаллургия» (индекс 70693) можно оформить по каталогам подписных агентств «Пресса», «Идея», «Саммит», «Пресс-центр», KSS, «Блициформ», «Меркурий» (Украина) и «Роспечать», «Пресса России» (Россия).

ПОДПИСНОЙ КУПОН

Адрес для доставки журнала

Срок подписки с

201 г. по

201 г. включительно

Фамилия И. О.

Компания

Должность

Тел., факс, E-mail

**РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»****Полноцветная реклама****Обложка**

Первая страница обложки
(190×190 мм) — 700 \$

Вторая страница обложки
(200×290 мм) — 550 \$

Третья страница обложки
(200×290 мм) — 500 \$

Четвертая страница обложки
(200×290 мм) — 600 \$

Вклейки после 2-й и перед 3-й страницами обложки

Страница (200×190 мм) — 400 \$

Внутренняя вклейка

Разворот А3 (400×290 мм) — 570 \$

Страница (200×290 мм) — 340 \$

1/2 страницы (200×145 мм) — 170 \$

Черно-белая реклама

1 полоса (170×250 мм) — 80 \$

1/2 полосы (170×125 мм) — 50 \$

1/6 полосы (80×80 мм) — 15 \$

• Оплата в гривнях или рублях РФ по официальному курсу

• Для организаций-резидентов Украины цена с НДС и налогом на рекламу

• Статья на правах рекламы — 50 % стоимости рекламной площади

• Предусмотрена система скидок: при размещении рекламы

в 2 номерах — 10 %;

при размещении рекламы

в 4 номерах — 20 %

Технические требования к рекламным материалам

• Размер журнала после обрезки 200×290 мм

• В рекламных макетах для текста, логотипов и других элементов необходимо отступать от края модуля 5 мм с целью избежания потери части информации

Все файлы в формате PC

• Corell Draw, версия до 10.0

• Adobe Photoshop, версия до 7.0

• QuarkXPress, версия до 5.0

• Изображения в формате TIFF, цветовая модель CMYK, разрешение 300 dpi

Подписано к печати 28.02.2011. Формат 60×84/8. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 8,7. Усл. кр.-отт. 7,8. Уч.-изд. л. 9,5.

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