

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

Б. Е. Патон

С. В. Ахонин, Г. М. Григоренко (зам. гл. ред.),
Д. М. Дяченко (отв. секр.), Л. Б. Медовар,
Б. А. Мовчан, А. С. Письменный,
А. И. Устинов, В. А. Шаповалов
(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),
М. И. Гасик (НМетАУ, Днепропетровск, Украина),
О. М. Ивасишин (Ин-т металлофизики, Киев),
П. И. Лобода (НТУУ «КПИ», Киев, Украина),
А. Н. Петрунько (ГП «ГНИП Институт титана», Запорожье,
Украина),
А. Д. Рябцев, А. А. Троянский (ДонНТУ, Украина)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Д. Аблизер

(Ун-т Лотарингии, Нанси, Франция),

Г. М. Григоренко

(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),

К. В. Григорович

(МИСиС, Москва, РФ),

А. А. Ильин

(МАТИ-РГТУ, Москва, РФ),

Б. Короушич

(Ин-т металлов и технол., Любляна, Словения),

С. Ф. Медина

(Нац. центр металлург. исслед., Мадрид, Испания),

А. Митчелл

(Ун-т Британской Колумбии, Канада),

Б. Е. Патон

(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),

Ц. В. Рашев

(Ин-т металлург. и технол. металлов,
София, Болгария),

Ж. Фокт

(Науч.-технол. ун-т Лилля, Франция),

Цохуа Джанг

Северо-Восточный ун-т, Шеньян, Китай

Учредители

Национальная академия наук Украины
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ
Международная ассоциация «Сварка» (издатель)

Адрес редакции

Украина, 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11
Институт электросварки
им. Е. О. Патона НАН Украины
Тел./факс: (38044) 200 82 77; 200 54 84
Тел.: (38044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
www.patonpublishinghouse.com

Редакторы

Д. М. Дяченко, В. И. Котляр, Н. А. Притула

Электронная верстка

Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева

Свидетельство

о государственной регистрации

КВ 6185 от 31.05.2002

ISSN 0233-7681

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

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

Цена договорная

СОДЕРЖАНИЕ

Интервью с заместителем директора ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины
академиком С.И. Кучуком-Яценко 3

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Протокилов И.В., Порохонько В.Б., Гончаров И.А., Мищенко Д.Д.
Исследование физических и технологических свойств солевых флюсов
для ЭШП титана 7

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ахонин С.В., Северин А.Ю., Березос В.А. Разработка технологии
введения тугоплавких легирующих элементов в сплавы на основе
интерметаллида Ti_2AlNb при электронно-лучевой плавке 12

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Гниздыло А.Н. Перспективы и совершенствование плазменно-
индукционной технологии выращивания монокристаллов тугоплавких
металлов 16

Кожмякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Ботвинко Д.В.
Восстановление поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора
МНЛЗ с использованием плазменно-дуговой технологии 23

ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА

**Калашник Д.А., Шаповалов В.А., Шейко И.В., Никитенко Ю.А.,
Якуша В.В.** Анализ технологических особенностей получения
быстрозакаленных сплавов (Обзор) 27

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Гайдук С.В., Кононов В.В., Куренкова В.В. Расчет фазового состава
литейного жаропрочного коррозионно-стойкого никелевого сплава
методом CALPHAD 35

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ

**Ефимов Н.В., Синяков Р.В., Троянский А.А., Рябцев А.Д.,
Селютин А.А.** Влияние остаточного алюминия в стали на загрязнение
крупных слитков неметаллическими включениями 41

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Литвин С.Е. Сорбционные свойства наноструктурных конденсатов
 $NaCl-Fe$ 48

ИНФОРМАЦИЯ

Рябцев И.А. XX сессия Научного совета по новым материалам при
Комитете по естественным наукам Международной ассоциации
академий наук 56

Зельниченко А.Т., Липодаев В.Н. Международная конференция
«Наплавка. — Наука. Производство. Перспективы» 59

*Журнал переиздается в полном объеме на английском языке под названием
«Advances in Electrometallurgy» (ISSN 1810-0384)
издательством «Cambridge International Science Publishing», Великобритания
www.cisp-publishing.com*

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief

B. E. Paton

S.V. Akhonin, G. M. Grigorenko (vice-chief ed.),
D. M. Dyachenko (exec. secr.), L. B. Medovar,
B. A. Movchan, A. S. Pismenny,
A. I. Ustinov, V. A. Shapovalov
(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),
M. I. Gasik (NMetAU, Dnipropetrovsk),
O. M. Ivasishin
(Institute of Metal Physics, Kyiv, Ukraine),
P. I. Loboda (NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine),
A. N. Petrunko
(Institute of the Titan, Zaporozhye, Ukraine),
A. D. Ryabtsev, A. A. Troyansky
(DonNTU, Donetsk, Ukraine)

THE INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL

D. Ablitzer

(Universite de Lorraine, Nancy, France),

G. M. Grigorenko

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

K. V. Grigorovich

(MISIS, Moscow, Russia),

A. A. Iljin

(MATI, Moscow, Russia),

B. Koroushich

(IMT, Ljubljana, Slovenia),

S. F. Medina

(CENIM, Madrid, Spain),

A. Mitchell

(University of British Columbia, Canada),

B. E. Paton

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

Ts. V. Rashev

(Institute of Metals Science, Sofia, Bulgaria),

J. Foct

(Universite de Lille, France),

Zhouhua Jiang

North-Eastern University, Shenyang, China

Founders

The National Academy of Sciences of Ukraine

The E. O. Paton Electric Welding Institute

International Association «Welding» (Publisher)

Address

The E. O. Paton Electric Welding Institute, NASU,

11, Bozhenko Str., 03680, Kyiv, Ukraine

Tel./Fax: (38044) 200 82 77; 200 54 84

Tel.: (38044) 205 22 07

E-mail: journal@paton.kiev.ua

www.patonpublishinghouse.com

Editors

D. M. Dyachenko, V. I. Kotlyar, N. A. Pritula

Electron galley

L. N. Gerasimenko, T. Yu. Snegiryova

State Registration Certificate

KV 6185 of 31.05.2002

ISSN 0233-7681

All rights reserved.

This publication and each of the articles contained here in
are protected by copyright

Permission to reproduce material contained in this journal
must be obtained in writing from the Publisher

CONTENTS

Interview with academician S.I. Kuchuk-Yatsenko, Deputy Director
of the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine 3

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Protokovilov I.V., Porokhonko V.B., Goncharov I.A., Mishchenko D.D.
Investigation of physical and technological properties of salt fluxes for ESR of
titanium 7

ELECTRON BEAM PROCESSES

Akhonin S.V., Severin A.Yu., Berezos V.A. Development of technology of
adding the refractory alloying elements into alloys on the base of Ti₂AlNb
intermetallic in electron beam melting 12

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

Gnizdylo A.N. Prospects and updating of plasma-induction technology
of growing of refractory metal single crystals 16

Kozhemyakin V.G., Shapovalov V.A., Burnashev V.R., Botvinko D.V.
Restoration of surface layer of MCCB mould copper plate by using plasma-arc
technology 23

VACUUM-INDUCTION MELTING

**Kalashnik D.A., Shapovalov V.A., Sheiko I.V., Nikitenko Yu.A.,
Yakusha V.V.** Analysis of technological peculiarities of producing rapid-
hardening alloys (Review) 27

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Gaiduk S.V., Kononov V.V., Kurenkova V.V. Calculation of phase
composition of castable high-temperature corrosion-resistant nickel alloy
by using CALPHAD method 35

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

**Efimov N.V., Sinyakov R.V., Troyansky A.A., Ryabtsev A.D.,
Selyutin A.A.** Effect of residual aluminium in steel on contamination of large
ingots with non-metallic inclusions 41

NEW MATERIALS

Litvin S.E. Sorption properties of nanostructured condensates NaCl-Fe 48

INFORMATION

Ryabtsev I.A. XX Session of Scientific Council of new materials at the
Committee on natural sciences of the International Association of
Academies of Sciences 56

Zelnichenko A.T., Lipodaev V.N. International Conference «Surfacing. —
Science. Production. Prospects» 59

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal (Electrometallurgy Today)
is published in English under the title of «Advances in Electrometallurgy»
by Cambridge International Science Publishing, United Kingdom
www.cisp-publishing.com

ИНТЕРВЬЮ С ЗАМЕСТИТЕЛЕМ ДИРЕКТОРА ИЭС им. Е.О. ПАТОНА НАН УКРАИНЫ АКАДЕМИКОМ С.И. КУЧУКОМ-ЯЦЕНКО

Сварочной общественности Украины и далеко за ее пределами известны впечатляющие достижения Института электросварки им. Е.О. Патона в области контактной стыковой сварки. Возглавляет это направление академик НАН Украины, заслуженный деятель науки и техники УССР Сергей Иванович Кучук-Яценко. Его научная деятельность связана с фундаментальными исследованиями физико-металлургических процессов при сварке различных металлов в твердой фазе, целенаправленным изучением быстротекущих процессов нагрева и разрушения одиночных контактов при высоких концентрациях энергии. Им получены новые данные об особенностях формирования соединений с образованием тонкого слоя расплава на контактирующих поверхностях свариваемых деталей, его поведения под действием электродинамических сил и взаимодействия с газовой средой в зоне контакта. Установлены новые закономерности, характеризующие энергетические показатели процесса контактного плавления металлов, определены алгоритмы автоматического управления основными параметрами процесса с целью получения наилучших условий нагрева и деформаций свариваемых деталей.

Высоко оценен практический результат фундаментальных исследований, выполненных С.И. Кучуком-Яценко и возглавляемым им коллективом:

1966 г. — Ленинская премия за разработку и внедрение машин для стыковой сварки рельсов при ремонте и сооружении бесстыковых железнодорожных путей;

1976 г. — Государственная премия УССР за создание и промышленное внедрение новой технологии и высокоэффективных сборочно-сварочных комплексов для серийного производства крупногабаритных конструкций из унифицированных элементов;

1986 г. — Государственная премия СССР за создание технологий и оборудования для контактной стыковой сварки конструкций из высокопрочных алюминиевых сплавов;

2000 г. — премия им. Е.О. Патона НАН Украины.

С.И. Кучуком-Яценко опубликовано свыше 350 научных статей в авторитетных специализированных журналах, получено 740 авторских свидетельств и патентов. Подготовлено 11 кандидатов технических наук и 2 доктора технических наук. С.И. Кучук-Яценко награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом «Знак Почета», орденами Ярослава Мудрого IV и V степени, медалями.

В канун 85-летия со дня рождения С.И. Кучука-Яценко редакция журнала записала интервью с юбиляром, связанное с одним из направлений его деятельности — сваркой рельсов.



С.И. Кучук-Яценко в рабочем кабинете

Сергей Иванович, чем объяснить постоянный интерес к теме «Сварка рельсов»?

Действительно, публикация статей по тематике, связанной со сваркой рельсов, регулярно продолжается в журнале «Автоматическая сварка», а в ИЭС занимаются этой проблемой уже несколько десятилетий. Фактически созданием технологии контактной сварки рельсов и разработкой оборудования в ИЭС занимаются с начала 1960-х годов.

В ИЭС впервые в мировой практике была разработана технология контактной сварки непрерывным оплавлением толстостенных деталей большого сечения, позволившая значительно улучшить энергетические показатели процесса, а именно в 3–4 раза снизить установленную мощность источни-

ка и обеспечить возможность полной его автоматизации. В разработке этой технологии принимали активное участие Б.Е. Патон и В.К. Лебедев. На базе этой технологии создано оригинальное поколение сварочного оборудования, запатентованное в ведущих странах мира. Контактная сварка также впервые в мире была использована для соединения рельсов непосредственно в пути при строительстве бесстыковых скоростных дорог.

Какое распространение получила созданная в те годы технология сварки рельсов? Было ли ощущение, что проблема решена окончательно?

Технология и оборудование быстро получили широкое применение на железных дорогах СССР. Производство нового сварочного оборудования по документации ИЭС освоил Каховский завод электросварочного оборудования (КЗЭСО), с которым мы много лет плодотворно сотрудничаем. Эта разработка получила высокую государственную оценку — ей присуждена Ленинская премия. Были все основания «почивать на лаврах». Но развитие любого направления не допускает остановки даже временной. Во-первых, возникают новые запросы производства в связи с развитием транспортных систем, во-вторых, в условиях конкурен-



Машина K155 (С.И. Кучук-Яценко слева, 1959 г.)

фирмой «Plasser & Theurer», американскими «Norfolk Southern Corporation», «Holland LP», «Progress Rail Service Corporation», канадской «E.O. Paton International Holdings Inc.» и др. Мы и в настоящее время продолжаем сотрудничество с зарубежными фирмами, совершенствуя при этом технологию и оборудование с учетом самых жестких требований в этой области. За несколько десятилетий в ИЭС разработано более 10 поколений рельсосварочных машин, выпуск которых освоил с участием ИЭС Каховский завод электросварочного оборудования. Сейчас практически на всех континентах мира работает более 1500 единиц рельсосварочных машин, разработанных в ИЭС и изготовленных на КЗЭСО. Специалисты Института обеспечивают инженеринговое сопровождение этого оборудования и оно

не ограничивается только настройкой оборудования и обучением персонала. По мере совершенствования структуры железнодорожного транспорта и элементов строения железнодорожного пути появляются новые задачи, которые приходится решать сварщикам.

Как развивались технико-коммерческие отношения с зарубежными компаниями?

Даже в условиях закрытого рынка, начиная с 1970-х годов, этой технологией и оборудованием заинтересовались ведущие зарубежные железнодорожные фирмы Австрии, Франции, Японии, США и других стран. Уже с начала 1970-х годов начался экспорт рельсосварочного оборудования из Украины с заложенными в него технологиями сварки. Это, с одной стороны, подтолкнуло наших производителей к совершенствованию сварочного оборудования, а с другой, — к установлению многолетнего плодотворного сотрудничества с австрийской фирмой «Plasser & Theurer», американскими «Norfolk Southern Corporation», «Holland LP», «Progress Rail Service Corporation», канадской «E.O. Paton International Holdings Inc.» и др. Мы и в настоящее время продолжаем сотрудничество с зарубежными фирмами, совершенствуя при этом технологию и оборудование с учетом самых жестких требований в этой области. За несколько десятилетий в ИЭС разработано более 10 поколений рельсосварочных машин, выпуск которых освоил с участием ИЭС Каховский завод электросварочного оборудования. Сейчас практически на всех континентах мира работает более 1500 единиц рельсосварочных машин, разработанных в ИЭС и изготовленных на КЗЭСО. Специалисты Института обеспечивают инженеринговое сопровождение этого оборудования и оно

Ярослав Микитин, Голова правління «Каховський завод електрозварювального устаткування» (КЗЕЗУ)

Тісна співпраця поєднав Каховський завод електрозварювального устаткування з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона, і надійною опорою цього союзу виробництва і науки вже більше 50 років є академік С.І. Кучук-Яценко. Він стояв у витоків виробництва електрозварювальних машин на півдні України у Каховці, завжди був рушійною силою запровадження нових зразків устаткування, яке згодом здобувало світове визнання. Враховуючи багаторічний досвід ділового та особистого спілкування з Сергієм Івановичем, хочу сказати наступне: він є всесвітньо відомим вченим в області контактного зварювання, а зварювання рейок, залізничних хрестовин, труб є його науковим пріоритетом.

Особисто я вважаю його своїм вчителем. Пишаюся, що на мій долі було написано бути поруч з Сергієм Івановичем практично все свідоме трудове життя.

Я безмежно вдячний Вам за завод і за справу, які Ви любите. Здоров'я Вам, нових творчих задумів і втілень!

Как бы Вы охарактеризовали вновь возникающие задачи?

До середины 1970-х годов при сварке рельсов использовалась предложенная нами технология с непрерывным оплавлением, а спустя некоторое время ИЭС предложил технологию импульсного оплавления. Уже в 1976 г. первая машина была продана в США, а с 1976 г. к началу 1980-х годов продано свыше 35 машин типа K355A. Строительство новых скоростных железнодорожных магистралей потребовало решения двух главных задач — использования высокопрочных рельсов, отличающихся повышенной износостойкостью, и удовлетворения более высоким требованиям к геометрическим размерам пути.

В последнее десятилетие во многих странах наблюдается интенсивная реконструкция железных дорог и рельсового пути. При этом используются высокопрочные рельсы, имеющие твердость до *HV 400*. По технологическим условиям требуется практическая равнопрочность сварных соединений с основным металлом рельсовой стали и высокими пластическими свойствами. Такие показатели при применении традиционных технологий не удавалось получить. В ИЭС проводятся систематические исследования свариваемости новых высокопрочных рельсов различных мировых производителей (Австрии, КНР, России, США, Украины, Японии) с целью разработки технологий сварки, обеспечивающих требуемые механические свойства. При этом возникает необходимость существенного изменения систем управления сварочных машин, конструкций их отдельных узлов.

Какие новые подходы были реализованы при сварке рельсов?

В частности, было установлено, что для качественной сварки высокопрочных рельсов необходимо существенно изменить технологию контактного нагрева и конструкцию механической части машин, обеспечивающих повышение усилий сжатия в 1,5...2,0 раза. Было установлено также, что для получения стабильного качества соединения высокопрочных рельсов необходимо строго заданное энерговыделение при сварке. С этой целью разработана электронная система, обеспечивающая стабилизацию энерговыделения при изменении различных условий эксплуатации оборудования, а также при его работе в полевых условиях. При разработке систем автоматического компьютеризированного управления процессом сварки была решена еще одна существенная задача, по-



Машина K900 (Сингапур, 1994 г.)

звolyающая одновременно в процессе сварки рельсов стабилизировать положение длинномерной рельсовой плети после сварки.

Известно, что в процессе эксплуатации бесстыкового пути в закрепленных рельсах возникают напряжения, связанные с изменением температуры, т.е. под влиянием окружающей среды. Их воздействие приводит к деформации плетей, нарушению заданных размеров колеи, а в критических ситуациях — авариям. Наиболее опасны сжимающие напряжения, которые могут приводить к «выбросу» плети.

Было предложено смелое решение: при сварке рельсов бесконечной длины создавать в плетях растягивающие напряжения такой величины, чтобы при заданном интервале изменяющихся температур в рельсах не возникали сжимающие напряжения. Для этого при сварке в плетях необходимо создавать натяг на величину, коррелирующую с соответствующим рассчитанным значением перепада температур. Используемая технология контактной сварки оплавлением позволяет осуществлять такую операцию, так как предусматривает сближение деталей в процессе оплавления. Было достигнуто понимание, что необходимо обеспечить управление процессом сварки с синхронным контролем усилия натяжения свариваемых плетей. Задача эта была решена путем создания алгоритмов управления основными параметрами процесса сварки.

Какие типы созданного оборудования позволяют удовлетворять современным требованиям заказчиков?

В итоге проведенных разработок было создано и запатентовано в ведущих зарубежных странах новое поколение сварочных машин и технологий, получившая название «пульсирующее оплавление». Первые машины такого типа K900, K920, K921 были разработаны в ИЭС и прошли испытания на железных дорогах США совместно с фирмой «Norfolk Southern Corporation» и другими американскими заказчиками.

С середины 1990-х годов в ИЭС было разработано новое поколение рельсосварочных машин для сварки рельсовых плетей с натягом типа

Валерий Кривенко, директор инженерного центра «Сварка давлением»

Сергей Иванович вместе с Борисом Евгеньевичем Патоном были инициаторами создания инженерного центра «Сварка давлением» в 1987 г. В то время только начиналось широкомасштабное промышленное внедрение машин и технологий контактной стыковой сварки труб и рельсов как в СССР, так и за рубежом. Они уже в те годы предвидели, что масштабное внедрение новых сварочных технологий невозможно без наличия специального научно-инженерного подразделения в составе ИЭС им. Е.О. Патона. Костяк нового инженерного центра составили инженеры ОКБ ИЭС, уже имеющие опыт внедрения в промышленность сварочного оборудования и технологий.

С конца 1980-х годов существенно расширилась область промышленного внедрения рельсосварочного оборудования ИЭС им. Е.О. Патона за счет заключения контрактов на продажу рельсосварочных машин в Канаду, США, Китай, а впоследствии в Индию, Турцию, Юго-Восточную Азию, Южную Америку, Австралию.

Сергей Иванович был непосредственным участником всех технико-коммерческих переговоров и заключения многих экспортных контрактов, что позволило вывести научно-инженерные разработки ИЭС им. Е.О. Патона на мировой рынок.



Машина K921 (США, 1994 г.)



Машина K922 (выпускается с 2003 г.)



Машина K945 (Великобритания, Уэльс, 2013 г.)

K922. Производство их освоил КЗЭСО. Такими машинами были оснащены все рельсосварочные предприятия Украины (более 10 машин). Они были также поставлены на рельсосварочные предприятия России и Китая, где с их помощью осуществлено строительство бесстыковых скоростных дорог.

Насколько перспективно применение высокопрочных рельсов?

С 2011 г. на предприятиях Украины стали выпускать высокопрочные рельсы, одновременно в ИЭС отрабатывается технология их сварки. Кроме того, по запросам из различных стран в ИЭС выполняются разработки технологий сварки новых поколений высокопрочных рельсов. В настоящее время ставится задача укладки рельсов, обеспечивающих пропускную способность грузов 1,2 млрд т брутто, что в 2-3 раза превышает износостойкость используемых рельсов. Совершенствуется организация работ по укладке рельсов при сооружении скоростных дорог. По запросу английской фирмы «Network Rail» в ИЭС разработано, запатентовано и изготовлено на КЗЭСО в 2014 г. новое поколение рельсосварочных машин типа K945, рассчитанных на сварку с натягом длинномерных плетей длиной до 1000 м.

Каким образом организован контроль качества стыков рельсов?

Определены алгоритмы оценки качества сварных рельсов в режиме реального времени. Разработана компьютеризированная система операционного контроля качества соединений рельсов на основе комплексной оценки влияния реальных отклонений параметров сварки от установленных оптимальных величин.

В системе рельсосварочных предприятий «Укрзалізниці» создана единая система с использованием сети Интернет для системного контроля качества сварных соединений рельсов на основных участках железнодорожных коммуникаций, позволяющая обрабатывать информацию для 60 тыс. стыков в год, оценивать их качество, выполнять отбраковку, давать информацию о состоянии оборудования и необходимости его профилактики.

Читателям, вероятно, интересно узнать, есть ли опыт применения рельсосварочных машин, разработанных и изготовленных в Украине, для сварки рельсов в метро?

Да, на сегодня имеется успешный опыт сварки рельсовых путей с использованием разработанного оборудования и технологии для метро в США, КНР, Сингапуре, России и Азербайджане, причем соединение плетей осуществляется непосредственно в туннелях.

Благодарим Вас, Сергей Иванович, за интересную и обстоятельную информацию по затронутой теме и желаем Вам крепкого здоровья, долгих лет успешной работы, счастья и благополучия.

**Денис Ширс,
бывший президент фирмы
«E.O. Paton International Holdings Inc.»**

Наше непрерывное сотрудничество с ИЭС им. Е.О. Патона и проф. С.И. Кучуком-Яценко продолжается с начала 1990-х годов, после того, как мы приобрели первую рельсосварочную машину K355 для «Norfolk Southern Corporation».

Во время нашего первого контакта с Институтом процесс сварки и машина были для нас малоизвестны.

Проф. С.И. Кучук-Яценко работал с нами очень тесно и предоставил огромное количество информации и материалов, что позволило нашей компании развиваться и стать основным покупателем машин для стыковой сварки оплавлением. Такое тесное сотрудничество позволило создать прочные взаимоотношения с Институтом и, в частности, стало основой нашего огромного уважения к проф. С.И. Кучуку-Яценко.

Вскоре после заключения контракта с Институтом мы нашли еще несколько рыночных вариантов для машин новых конструкций. Первой стала новая машина с усилием осадки 100 т, которая позволяла получить натяг рельса без применения дополнительных устройств. Эта машина была очень удачной и доказательством тому служит большое количество продаж. Благодаря такому успеху была создана еще одна машина для сварки, в том числе замыкающего стыка непосредственно в пути, которая также приобрела огромную популярность и с успехом тиражировалась со многими модификациями.

Машины данных конструкций появились только благодаря плодотворной работе проф. С.И. Кучука-Яценко. Сейчас мы находимся на финальном этапе создания машины с новой конструкцией сварочной головки для сварки стрелочных переводов и стрелок. В сочетании с новым процессом она позволит значительно расширить рыночные возможности машин для стыковой сварки рельсов.

Мы очень ценим наше сотрудничество с проф. С.И. Кучуком-Яценко и признательны за ту помощь, которую он нам оказывает на протяжении такого длительного периода.

Передаем наши наилучшие пожелания Сергею Ивановичу в день его юбилея и надеемся на продолжение сотрудничества и дружбы.

Редакция журнала



ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛЕВЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ ЭШП ТИТАНА

И.В. Протокилов, В.Б. Порохонько,

И.А. Гончаров, Д.Д. Мищенко

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

Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях вязкости и электропроводности, а также температурном интервале затвердевания двойных и тройных солевых систем на основе CaF_2 с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 . Показано, что введение в состав флюса на основе CaF_2 указанных компонентов позволяет снизить удельную электропроводность шлакового расплава и расширить температурный интервал его затвердевания (сделать флюс более «длинным»). В исследуемых солевых системах определены концентрационные минимумы электропроводности, на основе которых были составлены композиции опытных флюсов для ЭШП титана. Технологические свойства флюсов на основе систем $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$; $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$; $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ изучали в условиях электрошлакового переплава технического титана BT1. Установлено, что использование при ЭШП титановых слитков флюсов системы $\text{CaF}_2\text{--}10\% \text{ SrCl}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}10\% \text{ MgF}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ обеспечило снижение удельного расхода электроэнергии, по сравнению с плавкой под флюсом на основе $100\% \text{ CaF}_2$, на 14,7 и 18,3 % соответственно. На основании полученных экспериментальных данных предложен солевой флюс для ЭШП титановых сплавов, обеспечивающий стабильное протекание электрошлакового процесса и качественное формирование поверхности слитка при уменьшении расхода технологической электроэнергии. Библиогр. 7, табл. 1, ил. 4.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; титан; солевой флюс; фториды; хлориды; вязкость; электропроводность

Высокая химическая активность титана в расплавленном состоянии исключает возможность использования при электрошлаковом переплаве (ЭШП) титановых сплавов флюсов, содержащих оксиды. Поэтому при ЭШП титана и сплавов на его основе нашли применение бескислородные солевые флюсы. Основу таких флюсов составляет чистый CaF_2 (квалификации Ч, ХЧ, ЧДА). В качестве добавок используют ряд фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлический кальций [1–6].

Характерной особенностью солевых флюсов является их высокая электропроводность в расплавленном состоянии. К примеру, удельная электропроводность большинства оксидных флюсов при температуре 1500°C не превышает $100\ldots 150 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность солевых флюсов при той же температуре достигает $400\ldots 600 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ [1, 2]. Такие высокие показатели электропроводности солевых флюсов снижают предельно допустимые значения напряжения на шлаковой ванне и обуславливают высокий расход электроэнергии при ЭШП с их использованием.

Солевые флюсы также характеризуются узким температурным интервалом затвердевания и высокой жидкотекучестью в расплавленном состоянии, что вызывает проблемы при ЭШП титана с вытяжкой слитка.

Строение жидких флюсов солевого типа может быть описано моделью совершенного ионного раствора [1, 7]. Согласно этой модели вещества, входящие в состав солевого расплава, полностью электролитически диссоциированы на катионы и анионы. Для галогенидных флюсов это преимущественно простые однопольные ионы: катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и т.д., и анионы F^- , Cl^- . Кроме того, в них могут быть комплексные анионы типа MgF_4^{2-} , AlF_6^{3-} . Электропроводность солевых флюсов характеризуется движением ионов и зависит от радиуса катиона и его подвижности. Для фторидов щелочноземельных металлов наблюдается закономерное уменьшение удельной электропроводности при увеличении радиуса катиона. Аналогичные закономерности имеют место и для вязкости солевых композиций.

В работе [2] отмечено, что наличие в расплаве разновалентных ионов снижает его электропроводность (системы $\text{Me}_I^+, \text{Me}_{II}^{2+}/\text{F}^-, \text{Cl}^-$ в сравнении с $\text{Me}_I^{2+}, \text{Me}_{II}^{2+}/\text{F}^-, \text{Cl}^-$). Смешанные фторидно-хлоридные композиции имеют более низкую электропроводность в расплавленном состоянии, нежели смешанные фторидно-фторидные.

Цель настоящей работы заключалась в получении экспериментальных данных о высокотемпературных характеристиках вязкости и электропроводности солевых систем на основе CaF_2 и оптимизации



состава флюса для повышения технико-экономических показателей процесса ЭШП титана.

Объектом исследований были двойные и тройные солевые системы на основе CaF_2 , с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 .

Методика проведения экспериментов. Исследования вязкости расплавленных флюсов выполняли с помощью ротационного вискозиметра. Измерения проводили в молибденовом тигле с внутренним диаметром 40 мм в печи сопротивления с полым графитовым нагревателем в атмосфере аргона. Температуру расплава изменяли от 1600 °С до температуры затвердевания флюса. Рабочее тело вискозиметра представляло собой вольфрамовый стержень цилиндрической формы диаметром и высотой 20 мм. Температуру контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20. Вискозиметр предварительно градуировали при комнатной температуре с использованием эталонных жидкостей с известной температурной зависимостью вязкости. Предельная относительная погрешность измерения вязкости по данной методике не превышает 10 %.

Сущность метода определения электропроводности заключалась в измерении активной компоненты падения напряжения на вольфрамовых электродах, включенных в мостовую схему. Глубина погружения электродов в расплав составляла 10 мм. Питание установки осуществляли переменным током от генератора звуковой частоты. Измерения проводили на частоте 10 кГц. Тарирование прибора осуществляли по расплаву KCl с известной электропроводностью.

Температурный интервал затвердевания определяли путем визуального наблюдения (при помощи оптической системы) за гранулами флюса, находящимися на поверхности стальной пластины, разогреваемой под действием проходящего электрического тока.

Натурные исследования опытных флюсов проводили в условиях камерного ЭШП расходоуемых электродов диаметром 32, 40, 65 мм из технического титана ВТ1. Электроды переплавляли в атмосфере аргона в кристаллизаторах диаметром 65, 85 и 105 мм.

Флюсовые композиции составляли путем смешивания порошков исходных компонентов (квалификации «Ч»), которые предварительно прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 2-х часов. Непосредственно перед исследованиями флюс еще раз прокаливали при 450 °С в течение 1,5 ч.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рис. 1 приведены результаты измерений температурного интервала затвердевания, а на рис. 2 — вязкости солевых систем $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$ и $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$.

Анализ полученных температурных зависимостей свидетельствует, что во всех случаях при увеличении концентрации добавленных к CaF_2 компонентов, температура плавления флюса уменьшается, а температурный интервал затвердевания увеличивается (флюс становится более «длинным»). Наиболее тугоплавкой и «короткой» является система на основе чистого CaF_2 , наиболее легкоплавкой — система $\text{CaF}_2\text{--}30\text{...}50\text{ \% MgF}_2$. Самый большой температурный интервал затвердевания (140 °С) из исследуемых композиций наблюдался у системы $\text{CaF}_2\text{--}25\text{ \% SrCl}_2$.

Анализ результатов измерений вязкости показывает, что при температурах выше 1350 °С, то есть при рабочих температурах флюса, вязкость исследуемых композиций очень мала и слабо зависит от концентрации добавленных к CaF_2 компонентов (рис. 2). Наиболее «длинными» были системы $\text{CaF}_2\text{--}20\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}20\text{...}25\text{ \% SrCl}_2$.

Результаты измерений электропроводности солевых систем на основе CaF_2 приведены на рис. 3. Анализ полученных температурных зависимостей свидетельствует о сложном характере влияния добавленных к CaF_2 компонентов на электропроводность системы.

В двойных системах в интервале температур 1100...1300 °С дополнительные компоненты преимущественно приводили к увеличению проводимости системы на основе CaF_2 . Однако при температурах выше 1400 °С эта закономерность менялась и при 1600 °С, во всех случаях, однокомпонентный флюс на основе чистого CaF_2 имел самую высокую удельную электропроводность порядка $650\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ (рис. 3). Самую низкую элек-

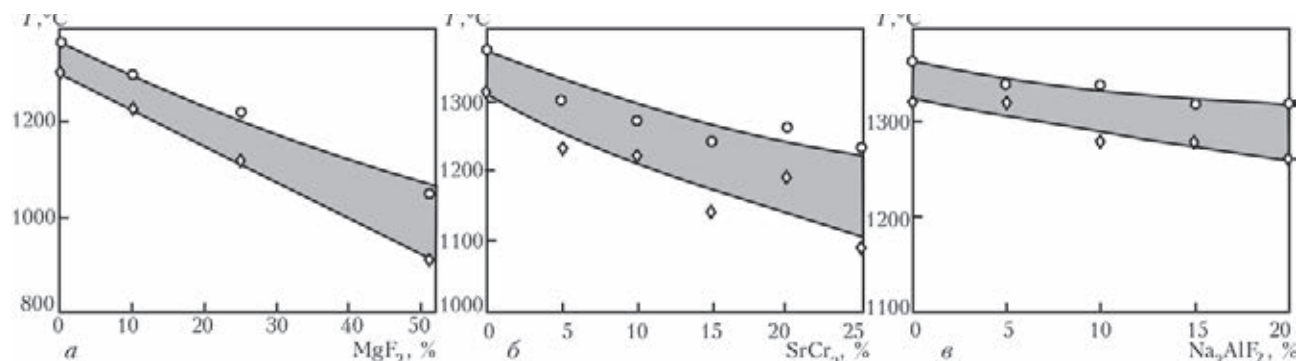


Рис. 1. Температурный интервал затвердевания солевых систем: а — $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$; б — $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$; в — $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$

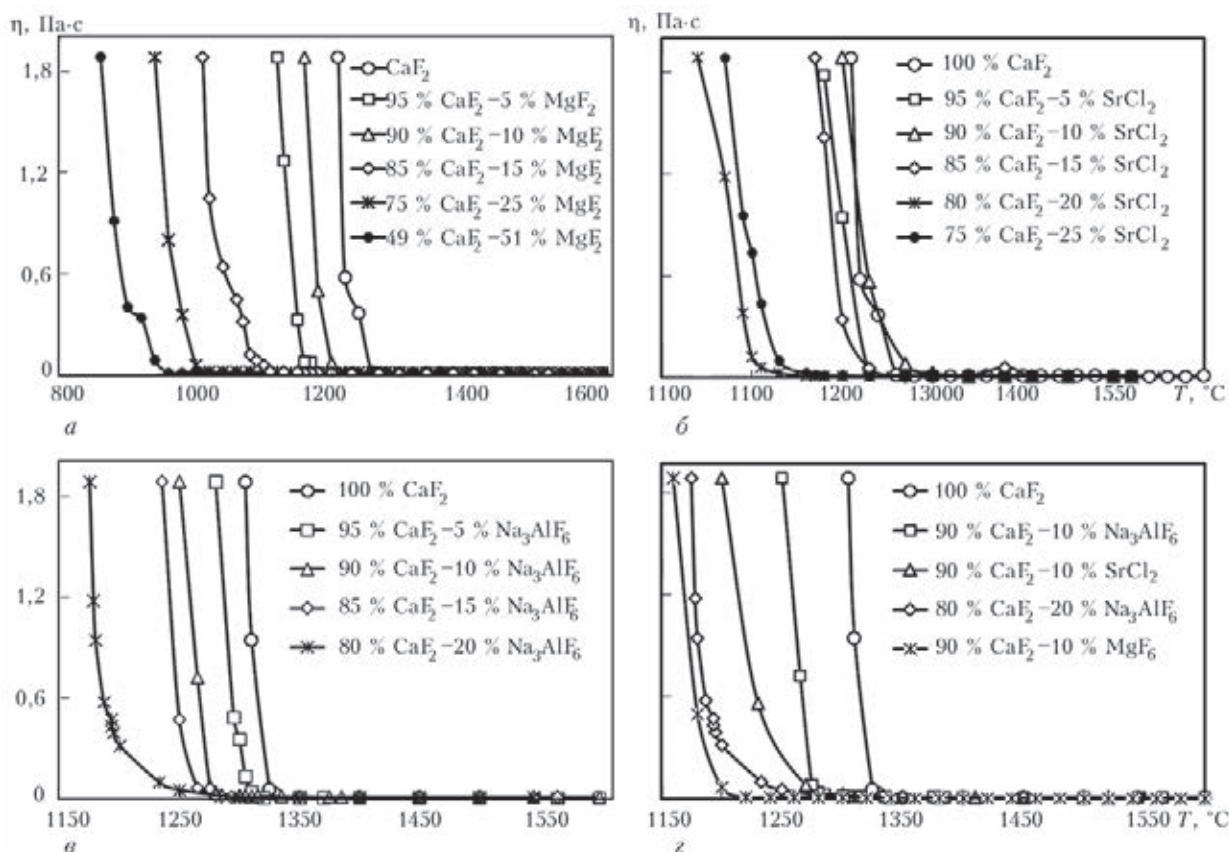


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости солевых систем $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$; $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$; $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ при различных концентрациях компонентов (а–в) и составах (г)

тропроводность на уровне $380 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при данной температуре имела система $\text{CaF}_2\text{--}5\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$.

В каждой из исследуемых двойных систем зафиксированы концентрационные минимумы электропроводности: для системы $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$ при концентрации $\text{MgF}_2\text{--}10\text{...}15\%$, для систем $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$ и $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ – при $5\% \text{ SrCl}_2$ и $5\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ соответственно.

Среди тройных композиций самую низкую электропроводность во всем температурном интервале имела система $\text{CaF}_2\text{--}10\% \text{ SrCl}_2\text{--}12\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$.

В целом, самое существенное влияние на электропроводность солевого расплава оказывало введение в его состав Na_3AlF_6 . Вероятно, это связано с образованием в расплаве комплексных анионов типа AlF_6^{3-} , которые имеют большой ионный радиус и малую подвижность.

Следующий этап работы заключался в оценке технологических свойств опытных флюсовых композиций в условиях реального электрошлакового процесса. Исследовали двойные системы $\text{CaF}_2\text{--}5\text{...}15\% \text{ MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{--}5\text{...}10\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$, а также тройные системы $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\% \text{ MgF}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\% \text{ SrCl}_2\text{--}2\text{...}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$.

Проведенные эксперименты показали, что содержание MgF_2 и Na_3AlF_6 во флюсе для ЭШП титана не должно превышать $12\text{...}14$ и $4\text{...}6\%$ соответственно. При превышении содержания данных компонентов выше указанных значений флюс не

обеспечивает необходимые температурные параметры процесса и выплавленные слитки имеют неудовлетворительное качество формирования боковой поверхности.

Флюсы системы $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\% \text{ SrCl}_2\text{--}2\text{...}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\% \text{ MgF}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ обеспечивали надежный «холодный» старт электрошлакового процесса и стабильные режимы на протяжении всей плавки, а слитки, выплавленные с их использованием, характеризовались хорошим качеством боковой поверхности (рис. 4).

В таблице приведены основные параметры плавков, проведенных с применением указанных флюсов и однокомпонентного флюса на основе $100\% \text{ CaF}_2$. Использование программного пакета PowerGraph с функциями математической обработки полученных данных позволило рассчитать средние (интегральные) значения параметров процесса и определить удельный расход электроэнергии. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование флюсов систем $\text{CaF}_2\text{--}8\% \text{ SrCl}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}8\% \text{ MgF}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ позволило снизить удельный расход электроэнергии, в сравнении с плавкой под флюсом на основе чистого CaF_2 на $14,7$ и $18,3\%$ соответственно (таблица). Указанный эффект достигается благодаря более высокому удельному электросопротивлению используемых многокомпонентных флюсов.

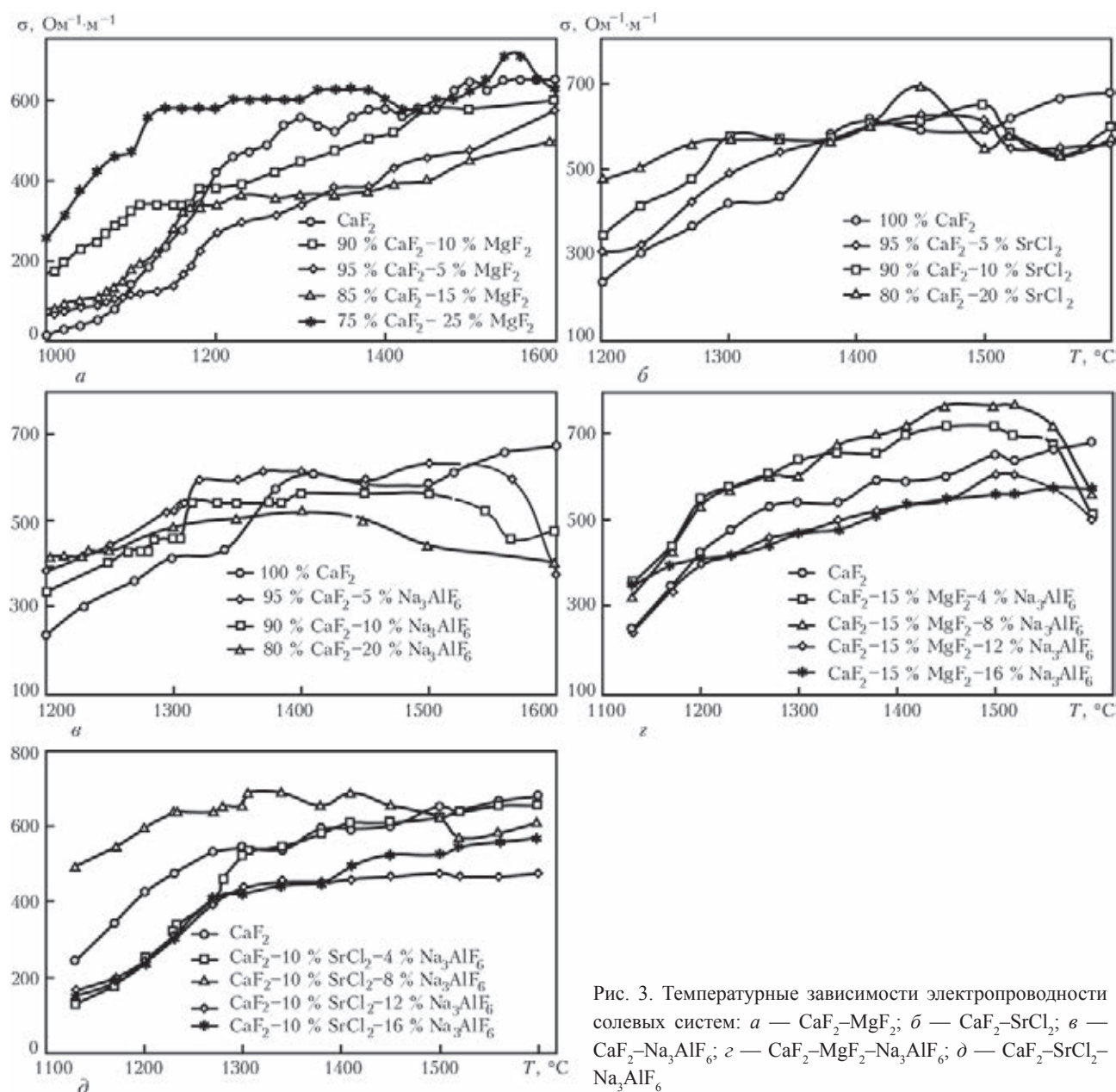


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности солевых систем: а — $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$; б — $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$; в — $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; г — $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; д — $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$

Дальнейшие эксперименты при выплавке слитков технического титана диаметром 105 мм под флюсами $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ показали, что последняя система отличается более стабильными режимами электрошлакового процесса и более качественным формированием поверхности слитка (рис. 4, з).

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных работ позволили в качестве флюса для ЭШП титана и сплавов на его основе рекомендовать композицию $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}12\text{ \% SrCl}_2\text{--}2\text{...}5\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$, которая обеспечивает стабильный электрошлаковый процесс с хорошим формированием поверхности слитка при снижении удельного расхода электроэнергии.

Выводы

1. Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях вязкости и электропрово-

дности, и температурном интервале затвердевания двойных и тройных солевых систем на основе CaF_2 , с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 .

2. Экспериментально установлено, что солевые флюсы систем $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\text{ \% MgF}_2\text{--}2\text{...}4\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}10\text{ \% SrCl}_2\text{--}4\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ обеспечивают стабильный электрошлаковый процесс и хорошее качество формирования поверхности выплавляемых титановых слитков.

3. Применение флюсов систем $\text{CaF}_2\text{--}10\text{ \% SrCl}_2\text{--}4\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}10\text{ \% MgF}_2\text{--}4\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ при выплавке титановых слитков диаметром 85 мм обеспечило снижение удельного расхода электроэнергии соответственно на 14,7 и 18,3 %, по отношению к выплавке аналогичных слитков под флюсом 100 % CaF_2 .

4. Предложен солевой флюс системы $\text{CaF}_2\text{--}8\text{...}12\text{ \% SrCl}_2\text{--}2\text{...}5\text{ \% Na}_3\text{AlF}_6$ для ЭШП титана, обеспечивающий стабильный электрошлаковый про-



Параметры опытных плавов			
Параметр	Состав флюса, мас. %		
	100 CaF ₂	CaF ₂ -8SrCl ₂ -4Na ₃ AlF ₆	CaF ₂ -8MgF ₂ -4Na ₃ AlF ₆
Средний ток, А	2683,3	2404,0	2519,6
Среднее напряжение, В	32,0	31,4	31,5
Средняя скорость подачи электрода, м/ч	63,8	65,7	72,2
Продолжительность плавки, с	610,0	422,8	484,6
Масса слитка, г	4985	3560	4480
Удельный расход эл. энергии, кВт·ч/т	2918,7	2490,3	2384,8
Относительный расход эл. энергии, %	100	85,3	81,7



Рис. 4. Внешний вид титановых слитков диаметром 85 мм (а-в) и 105 мм (г), выплавленных с использованием различных флюсов: а — 100 % CaF₂; б — CaF₂-8 % SrCl₂-4 % Na₃AlF₆; в — CaF₂-8 % MgF₂-4 % Na₃AlF₆; г — CaF₂-10 % SrCl₂-2 % Na₃AlF₆

цесс, хорошее формирование поверхности слитка при снижении удельного расхода электроэнергии.

1. Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 256 с.
2. Компан Я.Ю., Щербинин Э.В. Электрошлаковая сварка и плавка с управляемыми МГД-процессами. — М.: Машиностроение, 1989. — 272 с.
3. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. В.Н. Замкова. — Киев: Наук. думка, 1986. — 240 с.

4. Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Рябинин В.А. Выбор флюсов для ДШП при получении слитков титановых сплавов // Современ. электрометаллургия. — 2010. — № 1. — С. 8–11.
5. Протокилов И.В. Электрошлаковая выплавка галогенидных бескислородных флюсов // Там же. — 2008. — № 2. — С. 13–16.
6. Об электропроводности флюсов системы CaF₂-Ca / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, В.Ю. Мастепан и др. // Там же. — 2003. — № 1. — С. 3–4.
7. Темкин М.Н. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // ЖФХ. — 1946. — Вып. 1. — С. 105–110.

Experimental data are obtained about the temperature dependencies of viscosity and electric conductivity, as well as temperature interval of solidification of binary and ternary salt systems on CaF₂ base with addition of MgF₂, SrCl₂ and Na₃AlF₆. It is shown that the adding of the mentioned components into composition of CaF₂-based flux allows decreasing the specific electric conductivity of slag melt and widening the temperature interval of its solidification (making flux «longer»). In the investigated salt systems the concentration minimums of electric conductivity are determined, on the basis of which the compositions of experimental fluxes for ESR of titanium were made. Technological properties of fluxes on the base of CaF₂-MgF₂; CaF₂-SrCl₂; CaF₂-Na₃AlF₆; CaF₂-MgF₂-Na₃AlF₆; CaF₂-SrCl₂-Na₃AlF₆ systems were studied under conditions of electroslag remelting of commercial titanium VT1. It was found that application of fluxes of CaF₂-10 % SrCl₂-4Na₃AlF₆ and CaF₂-10 % MgF₂-4 % Na₃AlF₆ systems in ESR of titanium ingots provided the decrease in specific consumption of electric power as compared with melting using fluxes on 100 % CaF₂ base by 14.7 and 18.3 % respectively. Basing on the obtained experimental data a salt flux was suggested for ESR of titanium alloys, providing a stable running of the electroslag process at decrease in consumption of technological electric power. 7 Ref., 1 Table, 4 Figures.

Key words: electroslag remelting; titanium; salt flux; fluorides; chlorides; viscosity; lectric conductivity

Поступила 18.06.2015



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВВЕДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ti_2AlNb ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКЕ

С.В. Ахонин, А.Ю. Северин, В.А. Березос

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

Для решения задач введения тугоплавких элементов в орто-сплавы титана проведены работы по отработке технологии электронно-лучевой плавки (ЭЛП) сплавов, содержащих молибден, вольфрам и цирконий. Представлены результаты экспериментальных исследований по введению тугоплавких легирующих элементов при выплавке слитков интерметаллидного сплава на основе соединения Ti_2AlNb способом ЭЛП. Показана перспективность использования ЭЛП для получения качественных слитков алюминидов титана, легированных тугоплавкими элементами. Библиогр. 11, табл. 2, ил. 5.

Ключевые слова: газо-турбинный двигатель; алюминид титана; орто-фаза; электронно-лучевая плавка; промежуточная емкость; слиток; тугоплавкие элементы

При создании материалов для современных газо-турбинных двигателей (ГТД) главным требованием является повышение их рабочих температур, а также долговечность и надежность деталей из которых они изготовлены. Наиболее остро стоит вопрос долговечности турбинных лопаток и колец, работоспособность которых, в основном, определяет срок службы двигателя [1–3]. За свойства деталей двигателя отвечают множество параметров: выбор системы легирования сплавов, их получение, режимы обработки. В связи с этим актуальным является использование современных металлургических процессов при получении соответствующих изделий и полуфабрикатов из перспективных жаропрочных сплавов.

В последнее время достаточно широкое применение получают материалы на интерметаллидной основе. Например, при легировании интерметаллидного соединения Ti_3Al (которое достаточно хорошо изучено, но не пользуется популярностью из-за крайне низкой пластичности) ниобием в количествах более 10 ат. % в структуре сплавов появляется новая упорядоченная фаза — Ti_2AlNb , так называемая орто-фаза [4]. Основными преимуществами сплавов на основе орто-фазы являются высокие прочность, упругие и пластические характеристики, жаропрочность и жаростойкость, низкий коэффициент термического расширения.

Основным же недостатком — повышенная плотность и сложности металлургического производства в связи с присутствием большого количества тугоплавких легирующих элементов, в частности ниобия.

Анализ литературных данных показал, что основные принципы легирования сплавов на основе алюминида Ti_2AlNb сводятся к следующему [4, 5]: содержание алюминия в сплаве составляет не менее 23...25 ат. %; необходимо легирование сплава ниобием свыше 15 ат. %, что позволяет повысить прочность, пластичность, вязкость и характеристики жаропрочности; для повышения пластичности и жаропрочности — дополнительное легирование молибденом; дополнительное легирование цирконием, которое повышает сопротивление ползучести без значительного влияния на пластичность и предел текучести.

Несмотря на достоинства этих сплавов до сих пор не освоено производство в промышленных масштабах какого-либо орто-сплава. Основными причинами торможения являются: необходимость использования для легирования дорогих элементов (ниобия, тантала, вольфрама); применение оборудования с защитной атмосферой (вакуум или инертный газ); обеспечение высокой однородности химического состава слитков; жесткий контроль макро- и микроструктуры полуфабрикатов.

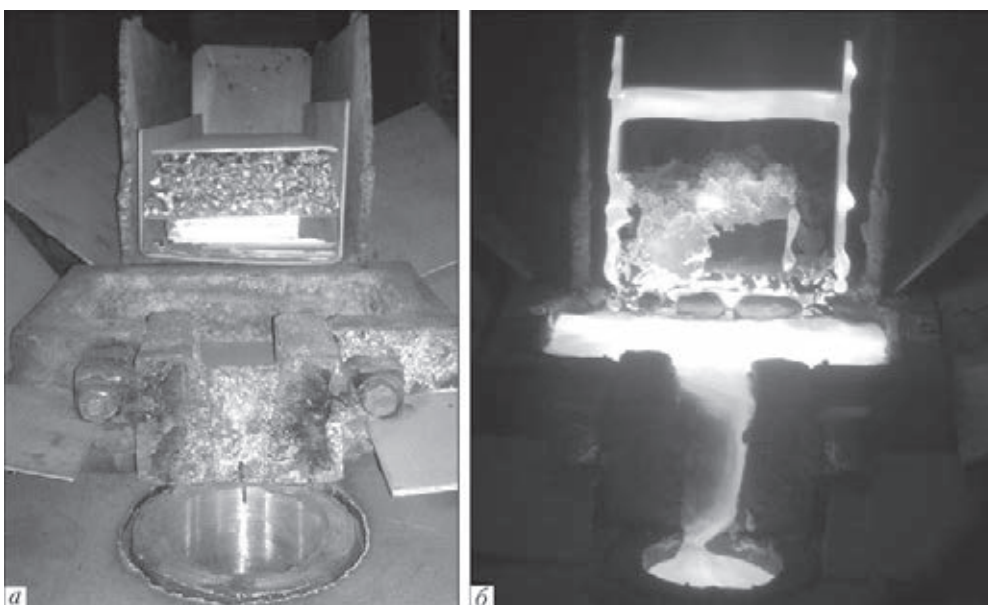


Рис. 1. Исходная шихтовая заготовка (а) и процесс ее плавки (б) для получения интерметаллида Ti_2AlNb

Метод электронно-лучевой плавки может обеспечить необходимые условия для промышленного производства слитков из этих материалов, а именно: высокую подводимую удельную энергию для расплавления тугоплавких элементов; проведение процесса плавки в вакууме; применение промежуточной емкости, что обеспечивает равномерность химического состава. Эти особенности электронно-лучевой плавки делают ее перспективной для производства орто-сплавов [6–8].

Однако, при выплавке способом ЭЛП орто-сплавов с повышенным содержанием тугоплавких легирующих элементов значительно затрудняется обеспечение равномерного химического состава по сечению слитка. В особенности сложно обеспечить равномерное содержание элементов с высокой упругостью пара.

Для решения задач введения тугоплавких элементов в орто-сплавы титана в ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ проведены работы по созданию технологии ЭЛП орто-сплавов, содержащих молибден, вольфрам и цирконий.

Опытные плавки слитков диаметром 165 мм сплава $Ti-12Al-40Nb-1Mo-2W-0,5Zr$ проводили на установке УЭ-208 [9]. Наличие в составе сплава тугоплавких легирующих элементов (ниобия, вольфрама) и элемента с высокой упругостью пара (алюминия) не позволяет получить качественный и химически однородный слиток за один переплав, так как происходит интенсивное испарение алюминия еще на стадии плавления шихтовой заготовки. К тому же предыдущий опыт получения сплава дополнительно легированного вольфрамом показал, что введение чистого вольфрама в виде кусков более 3 мм достаточно проблематично, так

как вольфрам полностью не расплавился на стадии плавления заготовки, кусочки попали в промежуточную емкость и возникла угроза проникновения их в слиток, что является недопустимым. Для решения этой проблемы и ввода в сплав ниобия, вольфрама и других легирующих элементов в качестве лигатуры использовали промышленный сплав 5ВМЦ, что позволило вести плавку в стационарном режиме с заданной скоростью. Химический состав сплава 5ВМЦ следующий, мас. %: Nb–90; Mo–2,5; W–5,0; Zr–1,0.

Лигатуру сплава 5ВМЦ в виде стружки загружали в короб вместе с остальными компонентами сплава (рис. 1).

Предварительно проведенные плавки с добавлением всех компонентов сплава в исходную шихту показали, что высокая температура плавления тугоплавких элементов вызывает интенсивное испарение алюминия вплоть до 70 % (табл. 1).

С целью снижения температуры плавления основного тугоплавкого компонента шихты (ниобия) приняли решение получить сплав $TiNb$, который имеет более низкую температуру плавления, чем чистый ниобий, с дополнительным легированием тугоплавкими элементами — молибденом, вольфрамом и цирконием (рис. 2).

Таблица 1. Химический состав исходной шихты и слитка интерметаллида Ti_2AlNb после однократного ЭЛП, мас. %

Металл	Al	Nb	Zr	Mo	W	Ti
Исходная шихта	12,0	41,0	0,5	1,2	2,0	Осн.
Слиток ЭЛП	4,2	43,2	0,4	1,17	2,2	Осн.

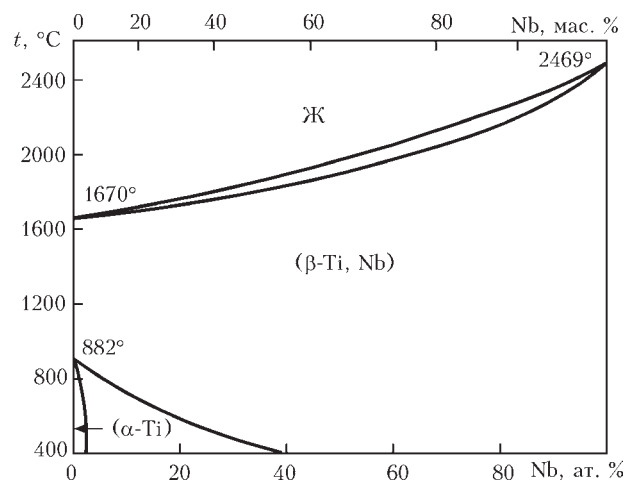


Рис. 2. Диаграмма состояния сплава Ti–Nb

Слитки получали двойным переплавом для обеспечения требуемой химической однородности. Первый переплав проводили без добавления алюминия. При втором к полученному слитку сплава TiNb добавляли стружку алюминия с учетом его потерь на испарение (рис. 3) [10, 11].

После загрузки шихты установку вакуумировали до уровня остаточного давления в камере пушек — 10^{-2} Па, а в камере плавки — 10^{-1} Па. Подготовленную шихту сначала наплавляли в промежуточную емкость до ее заполнения, а затем металл периодически сливали в медный водоохлаждаемый кристаллизатор до полного сплавления шихты. Выплавку слитка осуществляли в соответствии с рассчитанными мощностями и конфигурацией нагрева его торца в кристаллизаторе. Суммарная мощность электронно-лучевого нагрева составляла 120 кВт. Скорость плавки — 30 кг/ч (рис. 4).

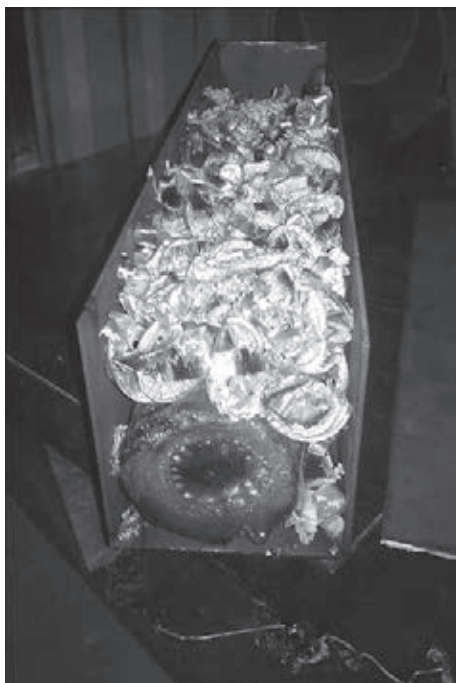


Рис. 3. Шихтовая заготовка для второго переплава

Рис. 4. Процесс получения слитка диаметром 165 мм интерметаллида Ti_2AlNb с высоким содержанием тугоплавких элементовРис. 5. Слиток интерметаллида Ti_2AlNb с высоким содержанием тугоплавких элементов

В результате проведенных плавок был получен слиток диаметром 165 и длиной 300 мм (рис. 5).

Отбор проб производили вдоль слитка на глубине 10 мм от его поверхности. Исследовали три зоны: верхнюю, нижнюю и среднюю. Результаты химического анализа экспериментального слитка показали равномерное распределение легирующих элементов по длине слитка (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав слитка интерметаллида Ti_2AlNb с высоким содержанием тугоплавких элементов, мас. %

Место отбора проб	Al	Nb	Mo	W	Zr	Ti
Верх	10,94	41,76	0,63	1,33	0,62	Основная
Середина	11,85	40,89	0,69	1,41	0,53	
Низ	10,58	40,01	0,59	1,55	0,49	



Таким образом, разработанная технология и проведенные опытные плавки слитков интерметаллида системы TiAl способом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью показали перспективность использования его для получения качественных слитков алюминидов титана, легированных тугоплавкими элементами.

Выводы

Выбрана система легирования исследуемого интерметаллидного жаропрочного сплава на основе орто-фазы Ti_2AlNb .

Разработан способ ввода в сплав тугоплавких легирующих элементов и проведена экспериментальная плавка слитка диаметром 165, длиной 300 мм.

Показано, что ЭЛП позволяет получить химически однородный слиток сплава на основе интерметаллидного соединения Ti_2AlNb с высоким содержанием ниобия и легированного тугоплавкими элементами — вольфрамом, молибденом, цирконием.

1. Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. Тенденция развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения // Технология легких сплавов. — 2002. — № 4. — С. 72–76.
2. Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R. Development of intermetallic materials for aerospace //

- Materials Science and Technology. — 1992. — 8. — P. 367–375.
3. Каблов Е.Н., Лукин В.И. Интерметаллиды на основе титана и никеля для изделий новой техники // Автомат. сварка. — 2008. — № 11. — С. 76–82.
4. Поварова К.Б., Банных О.А. Принцип создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов // Материаловедение. — 1999. — № 2. — С. 27–32.
5. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. — М.: ВИС-МАТИ, 2009. — 520 с.
6. Электронно-лучевая плавка титана / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин, Г.В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 248 с.
7. Жук Г.В., Тригуб Н.П., Замков В.Н. Получение слитков γ -алюминидов титана методом ЭЛП // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 4. — С. 20–22.
8. Получение сплавов интерметаллида системы TiAl с добавками бора и лантана способом ЭЛП / Н.П. Тригуб, Е.А. Аснис, В.А. Березос и др. // Там же. — 2011. — № 3. — С. 10–12.
9. Электронно-лучевая установка УЭ-208 / А.А. Тур, А.Н. Кравец, А.Л. Тихоновский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 1. — С. 71–74.
10. Evaporation behaviour of components in Ti-15-3 melt during ISM process / G. Jingjie and other // Trans. non-ferrous Metals Soc. China. — 1998. — 8, № 4. — P. 539–543.
11. Испарение алюминия из сплавов на основе титана в процессе электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью / И.Ю. Варич, С.В. Ахонин, Н.П. Тригуб, А.Н. Калинин // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 4. — С. 15–21.

To solve the problems of adding the refractory elements of titanium ortho-alloys, the works were carried out for testing the technology of electron beam melting of ortho-alloys containing molybdenum, tungsten and zirconium. Presented are the results of experimental investigations for adding of refractory alloying elements in melting of ingots of intermetallic alloy on the base of Ti_2AlNb compound using the method of electron beam melting. The prospects of EBM application for producing quality ingots of titanium aluminides, alloyed with refractory elements, are shown. 11 Ref., 2 Tables, 5 Figures.

Key words: gas-turbine engine; titanium aluminide; ortho-phase; electron beam melting; cold hearth; ingot; refractory elements

Поступила 04.08.2015

УКРАИНА ОСТАЛАСЬ В ДЕСЯТКЕ МИРОВЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ СТАЛИ



Украина заняла десятую строку в рейтинге мировых производителей стали. Всего в июне 2015 г. в мире произведено 135,594 млн. т стали. Из них украинской — 2,004 млн. т. С начала года в стране произведено 11,258 млн. т стали.

Крупнейшие мировые производители стали в июне 2015 г.:

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. Китай — 68,946 млн. т (-0,8% сравнительно с июнем 2014 года); | 3. Индия — 7,422 млн. т (+0,8 %); |
| 2. Япония — 8,571 млн. т (-6,2 %); | 5. Ю. Корея — 5,862 млн. т (-3,6 %); |
| 4. США — 6,721 млн. т (-8,5 %); | 7. Германия — 3,769 млн. т (+5,8 %); |
| 6. Россия — 5,643 млн. т (-7,5 %); | 9. Бразилия — 2,777 млн. т (+2,1 %); |
| 8. Турция — 2,842 млн. т (-4,5 %); | 10. Украина — 2,177 млн. т (-23 %). |

В целом с начала года в мире произведено 813 млн. т, что на 2 % ниже аналогичного показателя 2014 г.
<http://delo.ua/business>



ПЕРСПЕКТИВЫ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Гниздыло

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

Монокристаллам тугоплавких металлов присущ комплекс уникальных свойств. Однако на сегодняшний день существует лишь незначительное количество технологических процессов, где используют указанные материалы. Основная причина этого заключается в относительно небольших габаритных размерах монокристаллов и их высокой себестоимости. Поэтому актуальной задачей является разработка технологий, позволяющих не только увеличивать габаритные размеры тугоплавких монокристаллов, но и обеспечивать возможность получения их с разной геометрией профиля, при этом достигая высокой производительности и экономической эффективности. Рассмотрены проблемы увеличения крупных монокристаллов тугоплавких металлов. Обоснована возможность перспективного использования технологии плазменно-индукционной плавки для увеличения габаритных размеров тугоплавких монокристаллов. Разработаны рекомендации, позволяющие дальнейшее совершенствование плазменно-индукционной технологии. Библиогр. 9, ил. 5.

Ключевые слова: плазменно-индукционный способ; крупные монокристаллы; тугоплавкие металлы; повышение производительности; экономическая эффективность процесса

Впервые монокристаллы тугоплавких металлов из жидкой фазы получили в конце 1950-х годов способом электронно-лучевой зонной плавки. Дальнейшее развитие технологий выращивания монокристаллов тугоплавких металлов зависело от проблемы увеличения их габаритных размеров, поскольку небольшие размеры существенно ограничивали область их применения, что актуально

и в настоящее время. За этот период было разработано большое количество способов, основное отличие которых заключается в использовании концентрированного источника нагрева определенного вида, благодаря которому обеспечивается наведение и поддержание зоны расплавленного металла.

Наиболее широкое применение получили плазменно-дуговая плавка (ПДП), зонная плавка (ЗП) и электронно-лучевая плавка (ЭЛП) (рис. 1). Каждый из указанных способов имеет свои преимущества и недостатки, однако в вопросе увеличения габаритных размеров они не получили значительного развития. Увеличение габаритных размеров тугоплавких монокристаллов в каждом конкретном случае связано с определенным набором проблем, общей из которых является снижение качества монокристаллической структуры, что обусловлено ухудшением теплового состояния слитка из-за увеличения температурных градиентов [1–3].

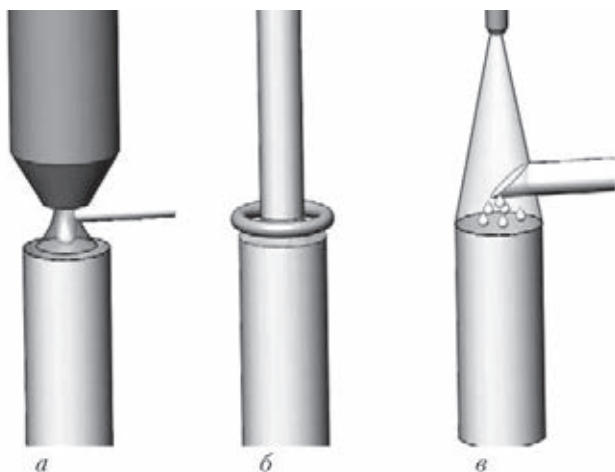


Рис. 1. Основные технологии выращивания тугоплавких монокристаллов: а — плазменно-дуговая; б — зонная; в — электронно-лучевая

Анализ плазменно-индукционного способа. Значительных успехов в данном вопросе удалось достигнуть благодаря разработанному в ИЭС им. Е.О. Патона способу плазменно-индукцион-



ной плавки (ПИП), создание которого было связано с потребностью получения монокристаллов тугоплавких металлов в виде крупногабаритных пластин. Данная задача была реализована за счет использования в технологической схеме возможности перемещения плазменной дуги вдоль наращиваемой поверхности, что обеспечило получение необходимого профиля монокристалла (рис. 2).

Использование дополнительного индукционного источника нагрева обеспечило выравнивание разницы значений температуры боковой и центральной частей кристалла и привело к снижению температурных градиентов в слитке.

Индукционный обогрев также позволил уменьшить температурные градиенты по высоте кристалла и снизить термическое влияние циклического действия дуги при ее возвратно-поступательном движении за счет смещения всей температурной области кристалла в зону температурно-пластичной деформации, что дало возможность предотвратить возникновение напряжений, приводящих к растрескиванию кристалла.

Повышение гибкости технологической схемы реализовано благодаря специальной конструкции индукционной системы, позволившей распределить вкладываемую мощность по высоте слитка с наибольшим ее значением в области максимального влияния плазменного нагрева. Такое технологическое решение обеспечило снижение температурного градиента перед движущимся источником в зоне его наибольшего влияния на тепловое поле монокристалла. Выбор данной гибридной схемы определен в соответствии со следующими требованиями к технологии:

совместимость работы основного и дополнительного источников энергии;

обеспечение нагрева дополнительным источником энергии по всей свободной поверхности кристалла и возможности регулирования вкладываемой мощности по высоте;

предотвращение загрязнения слитка материалом рабочих элементов источника энергии.

Внедрение разработанной схемы позволило получить самые большие в мире монокристаллы тугоплавких металлов, использование которых имело как научно-исследовательский интерес, так и возможность практического применения [4–6].

В последние десятилетия интенсивное развитие науки и техники способствовало расширению области их потенциального применения. В связи с внедрением новейших технологий монокристаллы тугоплавких металлов могут использоваться в качестве материалов конструкционного и технологического назначения. Однако высокая стоимость

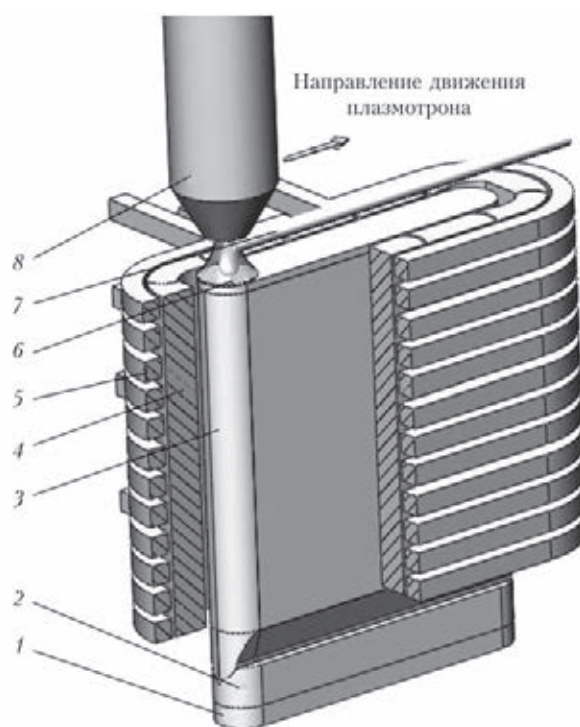


Рис. 2. Плазменно-индукционный способ выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов: 1 — поддон; 2 — держатель; 3 — слиток; 4 — холодная стенка; 5 — индуктор; 6 — локальная ванна жидкого металла; 7 — расходимый прутки; 8 — плазматрон

данных материалов и отсутствие технологий получения крупных монокристаллов с определенными габаритами и формами приводят к тому, что зачастую используются менее качественные и дешевые материалы. Поэтому актуальным является не только увеличение размеров, но и получение монокристаллов с разной геометрией профиля, в частности в виде круга и полого цилиндра одновременно, с повышением экономической эффективности процесса.

Одними из основных факторов, влияющих на себестоимость монокристаллов, являются затраты на электроэнергию. При этом основная доля электроэнергии (около 70...90 %) потребляется высокочастотным генератором. С учетом низких значений КПД индукционной системы и эффективности нагрева при неполной загрузке, особенно на начальном этапе выращивания монокристалла, когда затравочный кристалл не заполняет всю полость индуктора, становится очевидным, что затраты на единицу вложенной мощности от индукционного нагрева значительно выше по сравнению с вкладываемой мощностью от плазменного источника.

Недостатком применения высокочастотной энергии является не только ее высокая стоимость, но и необходимость использования дорогостоящего оборудования для ее генерации. Таким обра-



зом, следует стремиться к смещению отношения общей суммарной вкладываемой энергии от плазменного и индукционного источника в сторону более дешевого плазменного нагрева, что делает разработку технологий, базирующихся на данном подходе, более приоритетной.

Достижение поставленной задачи для уже существующей технологии за счет перераспределения вкладываемой энергии в сторону плазменного нагрева не представляется возможным. Анализ показал, что увеличение вкладываемой мощности плазменного источника ограничено условиями существования жидкой ванны на торце монокристалла, поскольку это приводит к увеличению объема жидкой ванны и возможному ее проливу.

Снижение мощности индукционного нагрева при этом вызовет увеличение термических напряжений и, как следствие, ухудшение структуры. Более того, в случае дальнейшего повышения габаритных размеров пластины, возможного за счет увеличения хода плазменного источника, возрастает доля вкладываемой энергии индукционного нагрева, что обусловлено данной технологической схемой процесса.

В связи с тем, что при движении плазменного источника нагрева по торцу монокристалла происходит локальный нагрев поверхности, то в промежутке времени, когда плазмотрон совершает движение в крайнее положение, на противоположном краю температура снижается до определенного уровня, а при обратном движении – повышается. Чем большим будет ход плазмотрона, тем ниже станет температура, что вызовет рост температурных градиентов перед движущимся фронтом кристаллизации. Поэтому для сохранения значения градиентов на прежнем уровне необходимо обеспечить увеличение мощности индукционного нагрева с целью поддержания уровня температуры верхней зоны слитка, когда не происходит ее обогрева плазменной дугой. Таким образом, мощность

должна быть тем выше, чем длительнее цикл движения плазменного источника. Данный подход к увеличению габаритных размеров вызывает смещение баланса вкладываемой энергии в сторону высокочастотной, что нежелательно.

Преимущества использования многоплазмотронных схем. С целью повышения экономической эффективности плазменно-индукционного способа возможно смещение соотношения мощности вкладываемой энергии в сторону плазменной при использовании дополнительного плазменного источника нагрева (рис. 3, а), что позволит снизить мощность индукционного источника и сократить время пребывания каждого отдельного участка в верхней зоне слитка без нагрева плазменным источником.

В случае значительного увеличения длины монокристалла возможно применение схемы с тремя и более плазмотронами при модифицированной схеме подачи пруткового материала (рис. 3, б). Это позволяет повысить производительность кратно количеству плазмотронов благодаря возможности наращивания слоя каждым плазмотроном, однако, способствует усложнению технологического оборудования при выращивании плоских монокристаллов.

Более перспективным является использование многоплазмотронной схемы при циклическом движении по замкнутому контуру (получение круглого или кольцевого профиля), где организацию относительного движения можно обеспечить в результате вращения слитка, что упрощает технологическое оборудование.

Применение многоплазмотронной схемы позволяет решить еще одну проблему плазменно-индукционного способа. Несмотря на преимущества использования индукционного нагрева все еще сохраняются относительно высокие температурные градиенты в высокотемпературной области перед движущимся источником плазменного нагрева, что приводит к пластическим напряжени-

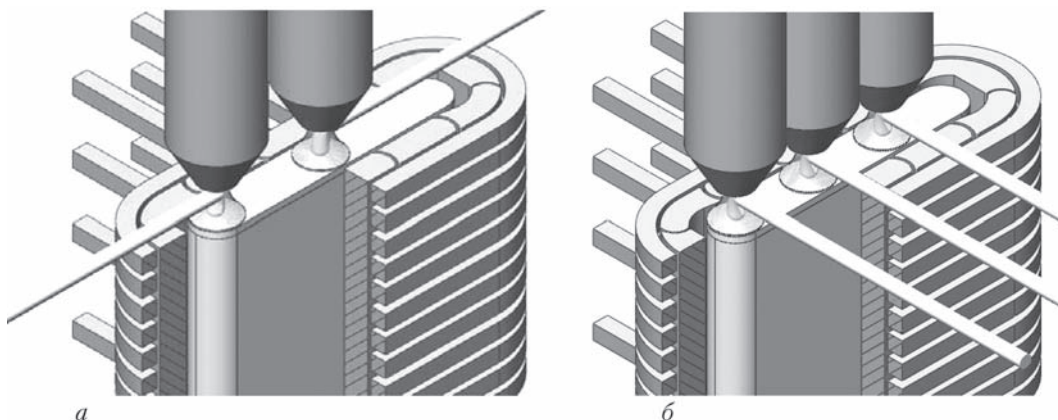


Рис. 3. Многоплазмотронная схема ПИП для плоского слитка с двумя (а) и более (б) плазмотронами



ям в монокристалле, при которых происходит генерация дислокационных дефектов. Их высокая концентрация способствует развитию субзеренных границ. Проблема усложняется тем, что, в отличие от полупроводниковых, металлические монокристаллы являются пластичными, а значит, генерация дислокаций происходит легче. При одинаковых температурных градиентах это приводит к появлению высокой плотности дислокаций в металлических кристаллах. Применение нескольких плазмотронов позволяет без увеличения мощности индукционного нагрева значительно выровнять значения температуры монокристалла в верхней его части на протяжении всего термического цикла, отличие от достигаемых за счет индукционного нагрева. Это обеспечивает снижение температурных градиентов и положительно влияет на структуру монокристалла.

На рис. 4 показано изменение температуры в крайних зонах, когда плазменный источник нагрева начинает движение к противоположному краю, а затем обратно. При многоплазмотронных схемах продолжительность температурного цикла снижается за счет уменьшения траектории перемещения плазменного источника кратно количеству плазмотронов, что способствует повышению температуры.

Использование локальной схемы. Преимуществом данной технологии является применение не только комбинированной плазменно-индукционной схемы, но и схемы с локальным перекрытием поверхности, по площади которой происходит наращивание монокристалла жидкой металлической ванной. К указанной особенности в самом начале развития существующего способа возникали вопросы относительно влияния данной схемы на формирование структуры при выращивании тугоплавких металлических монокристаллов. Такая схема отличается от других схем выращивания металлических монокристаллов, получаемых бестигельными способами в условиях принудительной направленной кристаллизации и зонной перекристаллизации, где фронт кристаллизации перемещается относительно нижней части вверх по мере выращивания монокристалла вдоль наращиваемого слитка, а расплавленная зона занимает весь торец поверхности наращивания. В данном случае наращивание слоев совпадает с направлением вытягивания, а тепловые условия соответствуют квазистационарному состоянию. В отличие от существующего способа, где при возвратно-поступательном движении плазменного источника происходит изменение направления роста от слоя к слою, а картина теплового поля имеет цикличес-

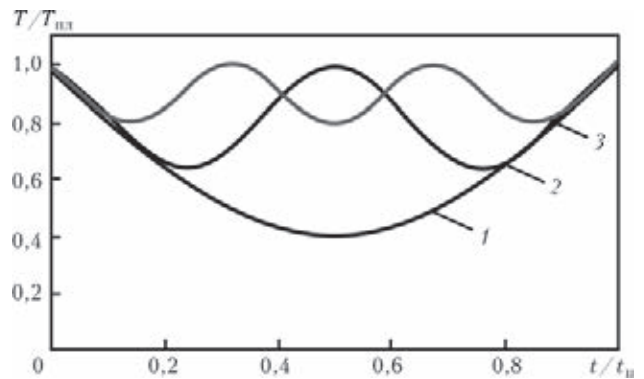


Рис. 4. Схема относительного изменения температуры в крайней зоне в течение температурного цикла при возвратно-поступательном перемещении: 1 — одноплазмотронная схема; 2, 3 — двух- и трехплазмотронные схемы; T — температура в крайней зоне; $T_{пл}$ — температура плавления материала; t_c — продолжительность температурного цикла в крайней зоне; t — время

ский характер, что с учетом явлений, связанных с ориентацией преимущественного роста, создает менее благоприятные условия для выращивания тугоплавких монокристаллов.

Однако эксперименты по выращиванию монокристаллов с локальным перекрытием наращиваемой поверхности позволили убедиться в перспективности данной схемы получения крупных монокристаллов. Несмотря на то, что она была разработана с целью получения монокристаллов необходимого профиля в виде широкоформатных пластин, полученный уникальный опыт позволяет рекомендовать ее для использования при выращивании монокристаллов разного профиля, что является перспективным для дальнейшего совершенствования технологии и развития способа выращивания монокристаллов тугоплавких металлов. Данную схему можно применять для получения не только монокристаллов сложного профиля, но и крупных монокристаллов круглого сечения.

Применение локальной схемы в технологии получения крупных монокристаллов круглого сечения. Недостаток технологии с полным перекрытием жидкой металлической ванной всего торца тугоплавких монокристаллов заключается в невозможности получения не только сложного профиля, но и крупных слитков тугоплавких металлов круглого сечения. Об ее ограниченности можно судить по монокристаллам молибдена и вольфрама наибольших размеров, полученным еще во второй половине прошлого столетия, диаметры которых составили 60 и 50 мм [7–9]. Основными недостатками существующих схем с полным перекрытием торца является увеличение кривизны фронта кристаллизации и термических

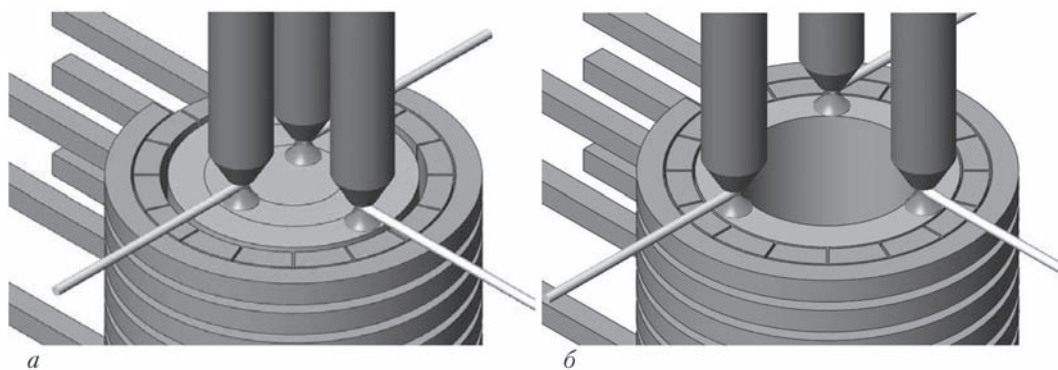


Рис. 5. Многоплазмотронная схема для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов цилиндрической формы сплошного (а) и полого (б) слитков

напряжений в зависимости от роста габаритных размеров.

При полном перекрытии всего торца монокристалла ванной расплавленного металла температура последней за счет гидродинамических процессов усредняется, что приводит к относительно равномерной тепловой нагрузке на фронт кристаллизации. При этом локальные участки фронта кристаллизации имеют разное тепловое сопротивление с высоким значением ближе к центру слитка. Это обуславливает разную отбираемую мощность от этих зон через твердую фазу. Такой неконтролируемый подвод энергии к границе кристаллизации без учета термического сопротивления ее локальных участков вызывает перегрев локальных зон фронта кристаллизации и, как следствие, его продавливание в области с затрудненным отбором тепла от межфазной границы. При круглой форме слитка это способствует увеличению глубины жидкой ванны в центральной области слитка. Одновременно с увеличением диаметра возрастают термические напряжения из-за ухудшения отвода тепла в центральной части и увеличения радиальных градиентов, что сказывается на ухудшении деформационной картины кристалла.

Увеличить диаметр круглых монокристаллов можно, применяя локальную схему, используемую в схемах плазменно-индукционной плавки. Указанные недостатки здесь существенно снижены, поскольку локальная ванна имеет меньшие размеры, что позволяет обеспечить контролируемое тепловложение с учетом термических характеристик локального участка, а также получить меньшую кривизну фронта кристаллизации. В сочетании с дополнительным индукционным источником нагрева это дает возможность снизить радиальный градиент и термическое напряжение вследствие равномерного нагрева всего монокристалла, тем самым улучшив деформационную картину.

Преимущество схемы с локальным перекрытием состоит в том, что необходимая конфигура-

ция профиля монокристалла (круг, труба, квадрат, пластина) обеспечивается при сканировании плазменной дугой по определенному контуру.

С целью повышения производительности процесса получения круглых монокристаллов большого диаметра и обеспечения равномерного нагрева торцевой поверхности слитка более приемлемыми являются многоплазмотронные схемы, где возможно управление мощностью отдельного плазмотрона с учетом термических характеристик локального участка (рис. 5).

Применение большого количества плазмотронов в многоплазмотронных схемах с локальным перекрытием ванны жидкого металла не всегда целесообразно с точки зрения усложнения технологического оборудования и управления технологическим процессом, что уже ощутимо при использовании 3...4 плазмотронов для плоских кристаллов.

Увеличение производительности. Создание технологий, основанных на многоплазмотронных схемах с локальным наведением ванны жидкого металла, является перспективным для получения монокристаллов тугоплавких металлов, ориентированных на увеличение их габаритных размеров. Однако такие схемы не могут обеспечить желаемую производительность процесса из-за отсутствия высокого коэффициента перекрытия локальными областями расплавленного металла поверхности, по которой происходит наращивание, и необходимости поддерживать локализацию отдельных зон расплавленного металла, а также ввиду габаритов самих источников плазменной энергии, не позволяющих существенно сблизить локализованные зоны. Ограничение количества применяемых плазмотронов в многоплазмотронных схемах может зависеть от геометрии кристалла.

Это не дает в полной мере использовать поверхность монокристалла, что снижает объем кристаллизующегося металла в единицу времени



по сравнению с технологиями, при которых для кристаллизации расплава используется вся наращиваемая поверхность слитка, что сказывается на экономической эффективности процесса. Несмотря на указанный недостаток, рассматриваемая технология обеспечивает контролируемую подачу тепловой энергии в зависимости от термического сопротивления локального участка, чем выгодно отличается от других схем. Поэтому с целью повышения экономической эффективности необходимо создание технологий, дополнительно обеспечивающих возможность увеличения производительности процесса.

Несмотря на то, что за последние несколько десятилетий плазменно-индукционный способ получил существенное развитие, что повлияло на модернизацию оборудования и качество полученных монокристаллов, массовые характеристики процесса не претерпели значительного изменения, поскольку разработанная технология при существующих скоростных режимах обеспечивала получение монокристаллов необходимого качества, а вопросы производительности и экономической эффективности не имели первоочередного значения. В последнее время актуальность роста экономической эффективности процесса возросла в связи с повышенным интересом к использованию крупных монокристаллов тугоплавких металлов в новейших конструкциях и технологиях.

Решение данной проблемы без учета использования многоплазмотронной схемы возможно путем увеличения поступления расходуемого материала в зону плавления и повышения скорости перемещения источника энергии по наращиваемой поверхности.

Простое повышение поступления расходуемого материала в зону плавления приводит к увеличению ванны жидкого металла и кривизны фронта кристаллизации. В некоторых схемах такое решение может вызвать переполнение ванны жидкого металла и ее пролив.

Повышение массовой скорости за счет увеличения скорости плазменного источника энергии может показаться неприемлемым, поскольку опыт сварочных технологий и технологий выращивания монокристаллов тугоплавких металлов свидетельствует об увеличении термических напряжений в обоих случаях, что сказывается на снижении качества сварного шва, а также монокристаллической структуры. Однако технология ПИП отличается применением циклической схемы возвратно-поступательного движения, при которой плазменный источник проходит по зоне, предварительно прогретой за предыдущий цикл,

что позволяет значительно повысить скорость и обеспечить одинаковые температурные градиенты (с однонаправленной схемой используемой в сварке) за счет автостабилизации градиентов благодаря инерционности теплового рассеивания.

Так, при возвратно-поступательном движении, чем короче возвратно-поступательный цикл плазмотрона, тем меньше падение температуры конкретного отдельного участка. Указанный способ также выгодно отличается от других технологий выращивания тугоплавких металлов, в которых увеличение скорости выращивания приводит к ухудшению монокристаллической структуры из-за наличия жесткой связи между повышением скорости и температурного градиента вследствие увеличения скорости смещения каждой зоны в область с низкой температурой, что не обеспечивает достаточного выравнивания температуры по радиусу монокристалла. В плазменно-индукционном способе такая связь разорвана в результате использования индукционного нагрева. Его применение позволяет при увеличении скорости плазменного источника обеспечить стабильность температурных градиентов благодаря повышению за счет электромагнитной энергии температуры кристалла в верхней зоне, где создается наибольшее влияние термического воздействия плазменного источника энергии.

Таким образом, можно утверждать, что плазменно-индукционная технология с использованием локального перекрытия является перспективной. Она будет наиболее эффективной при комплексном сочетании многоплазмотронной схемы и локального перекрытия, сокращении длительности цикла и увеличения скорости перемещения жидкой металлической ванны, для чего требуется проведение оптимизации данных параметров и изучение их совместного влияния на тепловое поле и качество монокристаллов. Это может обеспечить построение будущих схем выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов разного профиля с необходимой производительностью и экономической эффективностью процесса.

Выводы

1. Показано, что плазменно-индукционный способ является наиболее перспективным для создания технологий выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов, позволяющим значительно увеличивать их габаритные размеры и разнообразить профили.

2. При разработке новых способов выращивания крупных монокристаллов тугоплавких ме-



таллов на базе плазменно-индукционного способа необходимо с учетом изложенного повышать производительность и экономическую эффективность процесса без потери качества.

3. Установлено, что экономически эффективная технология может быть создана на базе плазменно-индукционного способа с учетом обеспечения локализации металлической ванны для более эффективного управления тепловым потоком через фронт кристаллизации и термического сопротивления участка, а также кривизны поверхности раздела двух фаз; использования многоплазмотронной схемы для обеспечения повышения температуры верхней зоны слитка за счет снижения длительности термического цикла, а также увеличения производительности процесса пропорционально количеству плазмотронов, созданию дополнительных условий для повышения производительности при увеличении массовой скорости процесса; обеспечения максимальной скорости перемещения локальной металлической ванны по наращиваемой поверхности без увеличения термических градиентов вследствие улучшения тепловой картины в высокотемпературной области монокристалла при совместном использовании преимуществ многоплазмотронных схем и индукционного нагрева.

1. Девярых Г.Г., Бурханов Ю.С., Бурханов Г.С. Получение высокочистых монокристаллов тугоплавких металлов твердофазными методами с использованием жидкой фазы // Высокочистые вещества. — 1992. — № 3. — С. 10–17.
2. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. — М.: Наука, 1967. — С. 46–53.
3. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — С. 160.
4. Технологические особенности плазменно-индукционного выращивания крупных монокристаллов вольфрама / В.А. Шаповалов, В.В. Якуша, А.Н. Гниздыло и др. // Современ. электрометаллургия. — 2012. — № 3. — С. 26–30.
5. Шаповалов В.А., Гниздыло А.Н., Якуша В.В. Технологические особенности плазменно-индукционного процесса выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов // Пробл. металлургии, сварки и материаловедения. — 2004. — № 3. — С. 19–23.
6. Новая технология выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов из жидкой фазы / В.А. Шаповалов, М.Л. Жадкевич, В.В. Якуша, А.Н. Гниздыло // Сб. тез. докл. междунар. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы» (Киев 26–30 сент. 2005 г.). — 2005. — Т. 2. — С. 212–213.
7. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Применение плазменного процесса для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов // Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств. — М.: Наука, 1976. — С. 5–10.
8. Михайлов С.М., Чеченцев В.Н., Шмаков А.М. Опыт получения беспористых монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов / Под ред. Е.М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 65–68.
9. Бурханов Г.С., Девярых Г.Г. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. — М.: Наука, 1993. — 223 с.

Single crystals of refractory metals possess a complex of unique properties. However, at present there is only a negligible number of technological processes where the mentioned materials are used. The main reason consists in relatively small dimensions of single crystals and their high cost. Therefore, the urgent problem is the development of technologies allowing not only increasing the dimensions of the refractory single crystals, but also providing the feasibility of their producing with a different profile geometry, attaining in this case the high productivity and economic efficiency. Considered are the problems of increasing the large single crystals of refractory metals. The possibility of challenging applying the technology of plasma-induction melting for increasing the dimensions of refractory single crystals was grounded. The recommendations were worked out allowing the further updating the plasma-induction technology. 9 Ref., 5 Figures.

Key words: *plasma-induction method; large single-crystals, refractory metals; increase of productivity; economic efficiency of process*

Поступила 27.05.2015

ЗАПОРОЖСТАЛЬ НЕ СНИЖАЕТ ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА



В августе 2015 г. на комбинате Запорожсталь (г. Запорожье, Украина) выплавка чугуна увеличилась на 9,3 % (к уровню аналогичного месяца прошлого года) до 326,3 тыс. т, стали — на 8 % до 350,1 тыс. т, выпуск стального проката — на 13,1 % до 291 тыс. т.

За восемь месяцев нынешнего года Запорожсталь нарастила производство чугуна на 10 % до 2,434 млн. т, стали — на 1,3 % до 2,625 млн. т, стального проката — на 1,4 % до 2,252 млн. т.

<http://www.metalinfo.ru/ru/news>



ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕДНОЙ ПЛИТЫ КРИСТАЛЛИЗАТОРА МНЛЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, Д.В. Ботвинко

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

Процесс непрерывной разливки стали на машинах непрерывного литья заготовки (МНЛЗ) благодаря технико-экономическим показателям позиционируется как наиболее рациональный способ получения заготовок для дальнейшего передела. Основным узлом МНЛЗ является медный кристаллизатор, который в процессе непрерывной разливки изнашивается в результате теплового и механического воздействия образовавшейся твердой корочки закристаллизовавшегося металла. Такой износ рабочей поверхности приводит к образованию дефектов, а также к изменению исходной геометрии кристаллизатора, что негативно сказывается на качестве отливаемых заготовок. Проанализированы основные дефекты на поверхности кристаллизатора МНЛЗ (царапины, задиры, раковины, износ в углах, износ нижней части). Для проведения исследований по удалению дефектов изготовлена модель плиты кристаллизатора, на поверхности которой смоделированы износ и дефекты. Путем плазменно-дуговой наплавки удалены дефекты и восстановлен поверхностный слой модели плиты кристаллизатора МНЛЗ. Металлографические исследования показали, что восстановленный слой является плотным, трещины, поры, смоделированные дефекты отсутствовали. Результаты исследований показали, что восстановленный слой практически идентичен металлу основы модели плиты кристаллизатора по механическим и физическим свойствам. Библиогр. 14, табл 1, ил. 4.

Ключевые слова: плазменно-дуговая наплавка; поверхностный слой; дефекты; износ; медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; восстановление

При движении металла через кристаллизатор в зоне взаимодействия поверхностей движущаяся корочка затвердевшего металла при контакте вызывает сильный износ поверхности кристаллизатора, приводящий к изменению его исходной геометрии.

В результате нескольких разливок рабочая сторона медных стенок изнашивается и деформируется. На ней могут возникать такие основные дефекты: царапины, задиры, раковины, износ в углах, износ нижней части [1–6]. Царапины образуются из-за абразивного воздействия застывших капель стали на поверхность плиты. Грубые задиры на рабочих поверхностях могут привести к подвисаниям слитка в кристаллизаторе, обрыву слитка или образованию поверхностных трещин. Также на поверхности стенки могут возникать полосы каплевидных раковин длиной от 5 до 10 мм и глубиной от 1 до 2 мм, вытянутые по ходу движения непрерывного литья заготовки (НЛЗ). Глубокие раковины (глубиной от 5 до 8 мм и диаметром 10...15 мм) возникают в околоугловых областях и на границах рабочей поверхности стенки кристаллизатора. Они появляются в результате по-

ступательного движения слитка вниз, повреждая покрытие и материал стенки кристаллизатора. Износ в углах может возникать уже примерно на 5–7 см ниже линии мениска. Причиной такого износа является быстрое затвердевание металла и образование твердой корочки в углах вследствие двумерного теплового потока. Износ нижней части связан с усадкой широкой стороны заготовки в направлении, перпендикулярном поверхности узкой стенки. Согласно данным работы [6], зона износа стенки составляет 400...650 мм от низа кристаллизатора.

Удаление поверхностных дефектов и восстановление поверхностного слоя плиты кристаллизатора МНЛЗ возможно с помощью разработанного в ИЭС им. Е.О. Патона способа плазменно-дугового рафинирования поверхности (ПДРП) [7–10]. Плазменно-дуговой переплав поверхностного слоя – это безотходное устранение дефектов в виде газовых пузырей, крупных неметаллических включений и окисных плен, образующихся в наружном слое слитков и заготовок в процессе их формирования. Он разработан с целью замены существующих способов подготов-

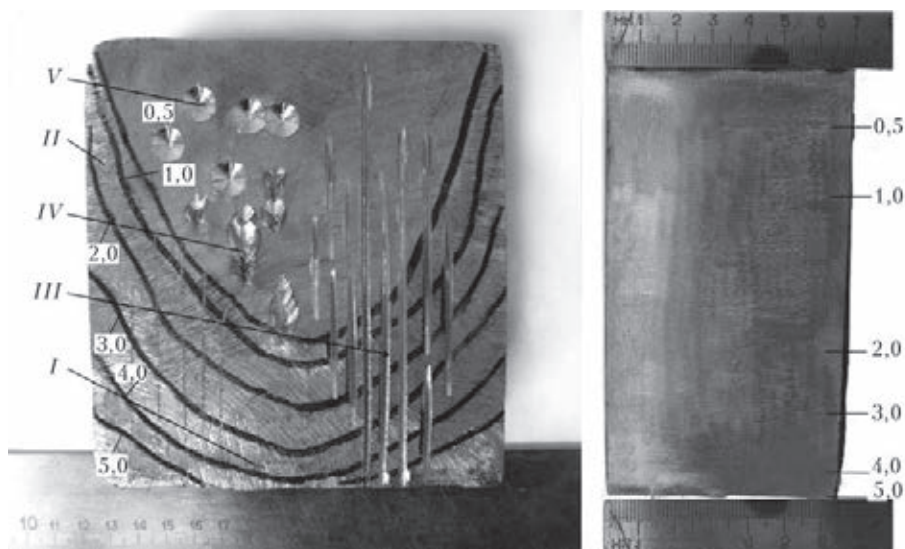


Рис. 1. Дефекты на поверхности модели кристаллизатора МНЛЗ: *I* — износ нижней части; *II* — износ в углах; *III* — царапины; *IV* — задиры; *V* — раковины; цифры у кривых обозначают глубину износа

ки слитков, основанных на удалении дефектного слоя [9, 10].

Для проведения экспериментов по удалению поверхностных дефектов и восстановлению поверхностного слоя изготовили модели кристаллизаторов МНЛЗ из меди марки М1, форму и размеры которых рассчитывали исходя из литературных данных [11]. Модели имели размеры 135×120×70 мм с тремя каналами для охлаждающей воды, расположенными по среднему сечению плиты, диаметром 20 мм. На рабочей поверхности кристаллизаторов смоделировали такие основные дефекты, как износ нижней части, износ в углах, царапины, задиры, раковины (рис. 1).

Данные о размерах и характере дефектов заимствованы из литературы [1–6]. Износ нижней части и в углах показан линиями, каждая из них определяет глубину износа (0,5...5,0 мм). Царапины имеют глубину 3...4 мм по всей длине, задиры

составляют 5...10 мм длиной и 5 мм глубиной, раковины имеют длину 10 мм и глубину 4...5 мм.

Эксперименты по восстановлению и удалению дефектов поверхностного слоя проводились на установке ОБ-1957 по методике, описанной в работе [8]. На рис. 2 показана схема установки для плазменно-дуговой наплавки поверхностного слоя ОБ-1957.

Перед процессом наплавки на поверхность заготовки закладывали чистую электротехническую медь в виде лома общей массой 0,5...1,0 кг (в зависимости от толщины восстанавливаемого слоя). Перед наплавкой проводили предварительный нагрев заготовки до температуры, равной 0,3...0,6 температуры плавления меди.

Технологические режимы плазменно-дуговой наплавки поверхностного слоя указаны в работе [8]. В качестве плазмообразующего газа применяли аргон и аргоно-гелиевую смесь.

Основные технологические характеристики процесса плазменно-дуговой наплавки

Ток плазменной дуги, А	300...450
Напряжение на плазмотронах, В	40...60
Скорость перемещения заготовки, мм/мин	10...15
Частота колебаний плазмотронов, 1/мин	6
Амплитуда колебаний плазмотронов, мм	60
Длина плазменных дуг, мм	30...50
Мощность дуги, кВт	18...22
Расход плазмообразующего газа (контролировали с помощью ротаметров РС-3 и РС-3А), л/мин	5...7
Давление газа в рабочей камере, Па	(1,2...1,4) 10 ⁵

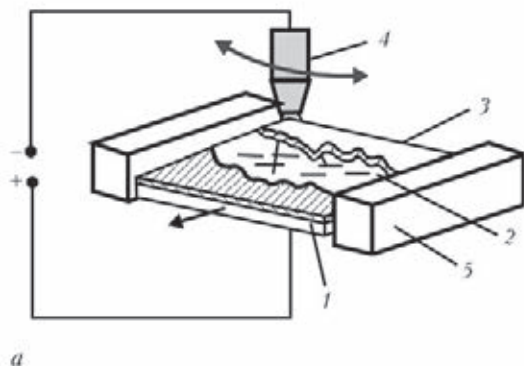


Рис. 2. Схема работы плазменно-дуговой установки ОБ-1957 (*a*) и процесс плазменно-дугового восстановления и удаления дефектов поверхностного слоя плиты кристаллизатора (*б*): *1* — обрабатываемая заготовка; *2* — ванна жидкого металла; *3* — лигатура; *4* — плазмотрон; *5* — кристаллизатор



В процессе экспериментов удалены дефекты и восстановлен поверхностный слой (рис. 3). Из полученных образцов в местах смоделированных дефектов вырезаны продольные и поперечные темплеты, проведены их металлографические исследования.

Из вырезанных темплетов изготовили макрошлифы (рис. 4). На продольных и поперечных темплетах видно, что в зоне сплавления металл плотный, трещин, пор и других дефектов не обнаружено, все дефекты были удалены.

Наплавленный поверхностный слой имеет толщину 2...7 мм, глубину проплавления — от 3...6 мм по длине модели кристаллизатора. Результаты проведенных исследований свойств восстановленного слоя и основы модели плиты кристаллизатора МНЛЗ приведены в таблице.

Результаты измерения показали, что восстановленный слой и основа имеют одинаковую твердость.

Установлено, что значения временного сопротивления восстановленного слоя и основы и составляют 164...170 МПа.

Результаты исследований восстановленного слоя на ударную вязкость KCU показали значения 51,6...54,2 Дж/см², что соответствует свойствам меди серии М1.

Основное назначение кристаллизатора — формообразование слитка и отвод от кристаллизующейся стали тепла, поэтому теплопроводность стенки кристаллизатора после восстановления не должна снижаться. Оценку теплопроводности проводили путем измерения электросопротивления образца, вырезанного из восстановленного слоя. Сопротивление измеряли с помощью микроомметра Ф4104-М1 по методике, приведенной в паспорте прибора «Ба2.722.054 ПС» [12]. Результаты измерений и расчетов показали, что удельная электропроводимость восстановленного слоя немного выше, чем у основы. Таким образом, восстановление поверхностного слоя не снижает уровень теплопроводности плиты.

Одним из важнейших показателей эффективности

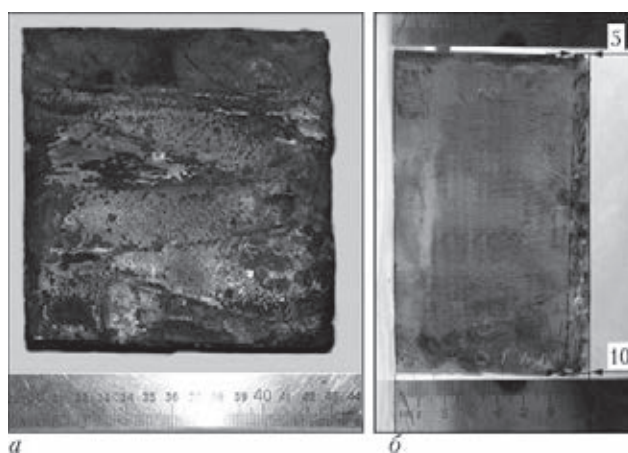


Рис. 3. Внешний вид восстановленной модели плиты кристаллизатора МНЛЗ: а — поверхностный слой; б — поперечное сечение наплавленного слоя

процесса непрерывного литья является эксплуатационная стойкость кристаллизаторов. Чем она выше, тем меньше простоев установок, связанные с их заменой, ниже расходы на изготовление и ремонт кристаллизаторов.

Для проведения исследований на истирание при повышенных температурах с целью определения износостойкости восстановленного слоя по методике, описанной в работах [13, 14], сконструировали специальную установку. Установка на истирание моделирует основные параметры, протекающие во

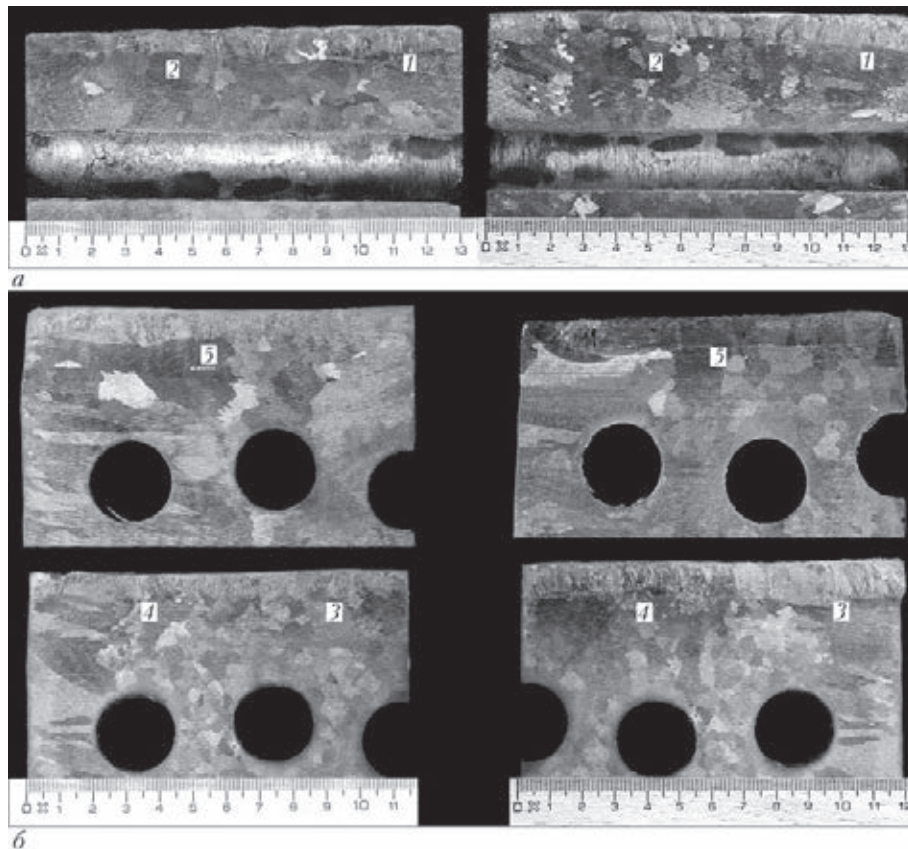


Рис. 4. Макрошлифы восстановленного продольного (а) и поперечного (б) сечений моделей плит кристаллизатора. Цифрами 1–5 обозначены места исправленных дефектов (см. рис. 1)



Свойства восстановленного слоя и основы модели плиты кристаллизатора МНЛЗ

Место отбора пробы	Твердость <i>HRB</i>	Временное сопротивление при растяжении, МПа	Ударная вязкость <i>KCU</i> , Дж/см ²	Удельная электропроводность, Мсм/м	Износостойкость (при температуре 400 °С), км/год
Наплавленный слой	14	164	51,6	54,064	0,642
Граница	14	—	—	—	—
Основа	15	170	54,2	51,921	0,736

время разливки стали — движение льющейся стали и качение кристаллизатора, температуру поверхности кристаллизатора, а также давление затвердевшей корочки на стенки кристаллизатора. Результаты проведенных исследований показали, что значения износостойкости восстановленного слоя и основы практически равны.

Выводы

1. Определены основные дефекты на поверхности кристаллизатора МНЛЗ (царапины, задиры, раковины, износ в углах, износ нижней части).
2. Плазменно-дуговая наплавка позволяет восстанавливать дефектный поверхностный слой модели плиты кристаллизатора МНЛЗ.
3. Результаты исследований показали, что восстановленный слой практически идентичен основе модели плиты кристаллизатора по механическим и физическим свойствам.

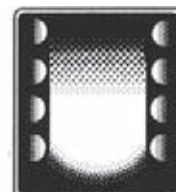
1. Смирнов А.Н., Ухин В.Е., Подкорытов А.Л. Исследование особенностей износа гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ // Наук. праці Донец. нац. техн. ун-ту. Сер. Металургія. — 2010. — Вып. 12. — С. 157–164.
2. Особенности разрушения покрытий гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ / И.В. Лейрих, А.Н. Смирнов, Е.Ю. Жибоедов, Е.Н. Любименко // Там же. — 2005. — Вып. 102. — С. 155–161.
3. Лейрих И.В., Жибоедов Е.Ю. Влияние условий эксплуатации на разрушение гильз кристаллизаторов сортовых МНЛЗ // Там же. — 2007. — Вып. 9. — С. 104–112.
4. Romana Garzinová, David Jiří, Švec Pavel. Modelling the crystallizer's mold state depending on its wear // Acta Metallurgica Slovaca. — 2014. — Vol. 4. — P. 129–137.

5. Радиальный слябовый кристаллизатор с щелевыми каналами и никелевым покрытием стенок. Наука, техника, производство / А.А. Макрушин, А.В. Куклев, Ю.М. и др. // Металлургия. — 1956. — № 2. — С. 39–41.
6. Расчет формы поверхности узкой стороны сляба в зоне кристаллизатора / А.А. Макрушин, А.В. Куклев, Ю.М. Айзин и др. // Сталь. — 2004. — № 4. — С. 27–30.
7. Причины разрушения и способы упрочнения медных плит кристаллизаторов МНЛЗ / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев и др. // Современ. электрометаллургия. — 2014. — № 4. — С. 37–45.
8. Кожемякин В.Г. Влияние технологических параметров на размеры жидкой металлической ванны при плазменно-дуговой наплавке (ПДН) медных плит кристаллизаторов МНЛЗ / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, Д.В. Ботвинко // Там же. — 2015. — № 1. — С. 21–25.
9. Особенности плазменно-дугового переплава поверхностного слоя заготовок из металлов с высокой теплопроводностью / Ю.В. Латаш, Г.Ф. Торхов, М.И. Таранов, А.А. Куранов // Спец. электрометаллургия. — 1984. — Вып. 55. — С. 80–85.
10. Некоторые закономерности плазменно-дугового переплава поверхностного слоя плоских заготовок / Ю.В. Латаш, Г.Ф. Торхов, В.К. Кедрин, М.И. Таранов // Там же. — 1981. — Вып. 47. — С. 101–106.
11. Машины непрерывного литья заготовок. Теория и расчет / Л.В. Буланов, Л.Г. Корзунин, Е.П. Парфенов и др. — Екатеринбург: Уральский центр ПР и рекламы «Марат», 2003. — 320 с.
12. Паспорт. Микроомметр Ф4104-М1 Ба2.722.054.ПС // energoaudit.ru/local/files/energoaudit/f4104_m1.pdf.
13. Рябцев И.И., Черняк Я.П., Осин В.В. Блочно-модульная установка для испытаний наплавленного металла // Сварщик. — 2004. — № 1. — С. 18–20.
14. Ланин А.Г. Методы определения термopрочности (Обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. — 1998. — № 3. — С. 31–47.

The process of continuous casting of steel in machines of continuous casting of billets (MCCB) is positioned as the most rational method of producing billets for the further processing due to its technical-economic characteristics. The main unit of the MCCB is a copper mould, which is worn out during the process of continuous casting as a result of thermal and mechanical effect of a formed hard crust of the solidified metal. This wear of the working surface leads to the formation of defects, and also to the change in initial geometry of the mould, thus negatively influencing the quality of billets being cast. Analyzed are the main defects on the surface of the MCCB mould (scratches, tears, cavities, wear in corners, wear of the bottom part). To carry out the investigations for removal of defects, the model of the mould plate was manufactured, on the surface of which the wear and defects were modeled. Using plasma-arc surfacing the defects were removed and surface layer and surface layer of the MCCB mould plate model was restored. Metallographic examinations showed that the restored layer is dense, the cracks, pores, modeled defects are absent. The results of investigations showed that the restored layer is almost identical to the metal of base of the mould plate model in mechanical and physical properties. 14 Ref., 1 Table, 4 Figures.

Key words: plasma-arc surfacing; surface layer; defects; wear; copper plate; MCCB mould; restoration

Поступила 20.05.2015



АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ (Обзор)

Д.А. Калашник, В.А. Шаповалов, И. В. Шейко,
Ю.А. Никитенко, В.В. Якуша

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

Проведен анализ свойств и строения аморфных и мелкокристаллических материалов. Описан метод, позволяющий статистически определить структуру аморфных материалов. Благодаря уникальным механическим, электрическим и магнитным свойствам аморфные материалы применяются в качестве постоянных магнитов, электрических датчиков, магнитопроводов трансформаторов, припоев при прецизионной пайке. Особое внимание уделяется перспективной технологии получения постоянных магнитов. Рассмотрены технологические особенности методов получения аморфных и мелкокристаллических материалов с помощью прецизионной металлургии. Проанализированы методы распыления, молота и наковальни, прокатки расплава, поверхностного плавления с помощью электронного луча и лазера, метод Тейлора, спиннингования, экстракции из расплава. Подробно рассмотрен метод диспергирования из расплава с использованием индукционной плавки в секционном кристаллизаторе. Наряду с положительными сторонами этот метод имеет недостатки, одним из которых является невысокая скорость закалки. Нивелировать данный недостаток прогнозируется при исследовании тепловых процессов на диске-холодильнике. Библиогр. 41, ил. 4.

Ключевые слова: аморфные металлические материалы; диспергирование; закалка; индукционная плавка в секционном кристаллизаторе; чешуйки

Строение, свойства аморфных материалов и их применение. В последние годы появился целый ряд новых типов металлических материалов, которые активно исследуются с перспективой промышленного применения. В первую очередь речь идет об аморфных металлических сплавах и о нанокристаллических материалах, получаемых различными способами. Отсутствие в аморфных металлах дальнего порядка в расположении атомов резко затрудняет изучение и описание их структуры. В отличие от кристаллических тел в них нет элементарных ячеек, пусть и достаточно сложных, определив положение атомов в которых, можно было бы описать всю структуру. Поэтому описание такой структуры может быть только статистическим [1–4].

Для описания структуры аморфных тел используют различные статистические функции: радиальную плотность распределения атомов $\rho(r)$, т.е. количество атомов в единице объема на расстоянии r от центра атома, принятого за начало отсчета; безразмерную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) в виде $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ или $G(r) = 4\pi r \rho(r) - \rho_0$, где ρ_0 — средняя плотность атомов,

и др. Их находят путем сложной математической обработки спектров рассеивания исследуемым веществом рентгеновских лучей, нейтронов и т.п. Положение первого пика ФРРА определяет среднее межатомное расстояние, положения следующих пиков — средние расстояния к более дальним соседям [5, 6].

Важнейшую роль в исследовании структуры аморфных металлов играет моделирование, результаты которого сопоставляются с экспериментальными ФРРА. Структуру аморфного сплава рассматривают как состоящую из полиэдров Бернала или призм, в центре которых находится атом металлоида, как кристалл с плотностью дефектов, превышающую некоторую критическую величину. В качестве дефектов часто рассматривают комплексы дисклинаций разного знака, создающих невозможные в кристалле поворотные оси 5-го или 7-го порядка [6, 7].

Следствием уникальности аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Наряду с высокой магнитной мягкостью — такой,



что уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах, эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а их удельное электросопротивление в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов [8, 9].

Аморфные сплавы являются высокопрочными материалами. Предел текучести аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ составляет соответственно 2400, 3600, 4500 МПа, в то время как предел текучести высокопрочных сталей обычно составляет не более 2500 МПа. Для аморфных сплавов характерна четкая линейная связь между твердостью и прочностью. Для сплавов на основе Fe, Ni, Co справедливо выражение $HV = 3,2\sigma_m$, что позволяет с достаточной точностью использовать показания твердомера для определения прочностных характеристик. Следует обратить особое внимание на то, что наряду с высокой прочностью аморфные сплавы характеризуются хорошей пластичностью при сжатии (до 50 %) и изгибе [10].

В настоящее время для производства автомобилей, промышленных роботов, электродвигателей, промышленных измерительных приборов и медицинских электрических устройств необходимы такие датчики потока управляющих индукционных моторов, которые бы удовлетворяли ряд условий: высокое отношение сигнал/шум, быстродействие при частотах до 2 кГц, высокая стабильность при изменениях температуры и максимальной рабочей температуре около 180 °С, миниатюризация (диаметр <0,6 мм для возможности установки в пазы статора). Для выполнения этих требований мало пригодны датчики из кристаллических материалов, поскольку полупроводниковые датчики обладают высокой чувствительностью, но низкими термической стабильностью и рабочей температурой, а датчики из магнитных сплавов имеют высокую стабильность, но низкий уровень быстродействия и линейности [11]. Магнитометры, изготовленные из аморфной проволоки, отличаются многофункциональностью и удовлетворяют почти всем перечисленным требованиям.

Перспективным является применение быстрозакаленных материалов с нанокристаллической и аморфной структурой для получения постоянных магнитов [12, 13]. В аморфных сплавах носителями магнетизма являются атомы переходных металлов — железа, кобальта, никеля и др.,

а атомы, стабилизирующие аморфное состояние, такие, как фосфор, бор, углерод, кремний и др. — немагнитные. Ферромагнетизм (антиферромагнетизм) имеет место при условии положительного (отрицательного) значения обменного интеграла, характеризующего особое квантовое (обменное) взаимодействие между магнитными спиновыми моментами. В сплавах на основе железа и кобальта магнитный момент уменьшается с увеличением концентрации металлоидов, и эти сплавы имеют более низкие значения намагниченности и температуры Кюри, а в аморфных сплавах никеля с металлоидами при температурах выше комнатной ферромагнетизм вообще не проявляется. В кобальтовых сплавах магнитный момент атомов слабо изменяется с концентрацией металлоида и практически одинаков для кристаллических твердых растворов, химических соединений и аморфных структур. Магнитный момент атомов железа в сплавах сильно различается для аморфного и кристаллического состояний, причем эта особенность характерна для многих сплавов на основе железа.

На величину коэрцитивной силы оказывает влияние магнитная анизотропия, микроструктура, наличие или отсутствие определенного типа дефектов, которые могут выступать либо как центры зарождения, либо как центры закрепления доменных границ [5, 9, 14]. Наиболее существенное влияние на величину коэрцитивной силы оказывает микроструктура. Наличие аморфной фазы или мелкокристаллических зерен варьирует величину коэрцитивной силы от 100 до 14 000 Э [15–17].

Применение аморфных материалов не ограничивается производством датчиков и постоянных магнитов. Широкое применение в промышленности нашли аморфные магнитопроводы для трансформаторов [18, 19]. Магнитопроводы из аморфных и нанокристаллических сплавов имеют значительно меньшие удельные магнитные потери по сравнению с электротехнической сталью, пермаллоями и ферритами.

При прецизионной пайке сегодня также используют аморфные материалы. Физико-химические качества аморфных и мелкокристаллических сплавов обуславливают значительно более высокую диффузионную и капиллярную активность по сравнению с кристаллическими аналогами, а также превосходную гибкость. Быстрое затвердевание сужает интервалы плавления и кристаллизации, что в сочетании с малой толщиной (20...50 мкм) обеспечивает «мгновенное» равномерное плавление припоя по всему объему [5, 20, 21].

Как было показано выше, область применения аморфных материалов достаточно широка. Но

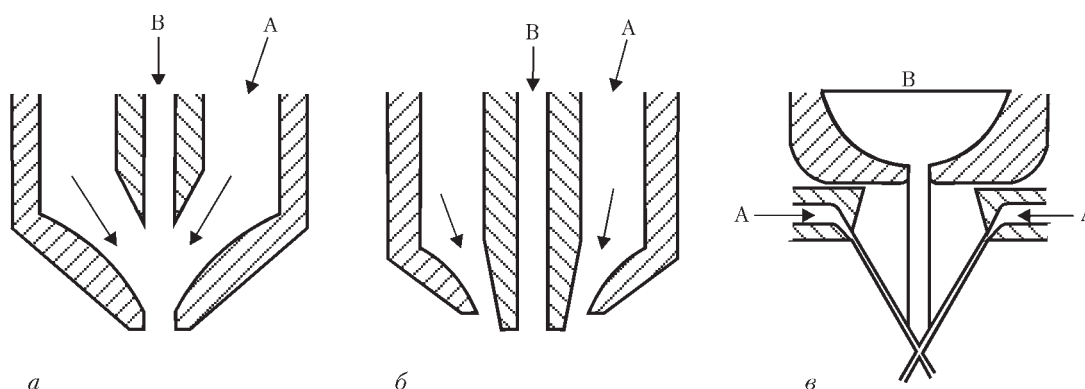


Рис. 1. Системы распыления струй: *а* — полностью замкнутая с внутренним смешиванием; *б* — полузамкнутая с внешним смешиванием; *в* — открытая со свободным падением струи расплава; А — распыляющая струя; В — распыляемый расплав

достижение аморфной и мелкокристаллической структуры во многом обуславливается применением той или иной технологии производства. Уникальные физико-химические свойства при одинаковом методе производства зависят от технологических режимов.

Технология получения быстрозакаленных материалов. Одним из первых аморфное состояние получил П. Дювез [22]. Его метод базируется на выстреливании небольшой порции жидкого металла (около 25 мг) на медную мишень. Закаливается материал плавится и удерживается в сопле, расположенном над охлаждающей поверхностью. Над соплом расположено устройство для создания ударной волны. Пушка работает таким образом, что при повышении в верхней камере давления газа до уровня 5 МПа подобранная соответствующим образом диафрагма прорывается и создается ударная волна, выбрасывающая расплавленную навеску на охлаждающую поверхность. Данным методом получают образцы в виде неоднородных чешуек с диаметром не более нескольких сантиметров и толщиной, колеблющейся от 0,1 до нескольких десятков микрон в пределах одного образца. К плюсам данного метода можно отнести высокую скорость закалки ($10^6 \dots 5 \cdot 10^8$ К/с). К минусам — низкую производительность, дорогостоящее оборудование, неоднородность получаемых образцов.

Более эффективным с точки зрения производительности является распыление расплавленного металла струей воздуха или газа [23, 24]. В зависимости от температуры плавления металла возможно распыление в трех системах (рис. 1). Материалы жидкие при комнатной температуре можно распылять в полностью замкнутой системе (рис. 1, *а*). Такая технология является высокоэффективной в отношении передачи энергии распыляющим газом, однако в процессе работы на выходе из сопла образуется корка. Металлы с

низкой температурой плавления можно распылять с использованием полузамкнутой системы, в которой коаксиально направленная распыляющая струя сталкивается с расплавом непосредственно в точке его выхода из сопла (рис. 1, *б*). Для других металлов применяют «открытую» систему, в которой столкновение распыляющей струи с расплавом происходит после прохождения некоторого расстояния в свободном полете (рис. 1, *в*). Данный метод позволяет получить порошок с частицами меньше 50 мкм. К положительным сторонам можно отнести высокую производительность и относительную однородность образцов. К недостаткам — низкую скорость охлаждения, которая варьируется от 400 до значения 10^4 К/с.

Другой разновидностью метода распыления является ротационное распыление. В основе метода лежит принцип сбрасывания капель расплава с поверхности быстро вращающегося распылителя — диска, чаши, тигля или электрода.

В методе вращающегося электрода процессы плавления и образования капель локализируются с

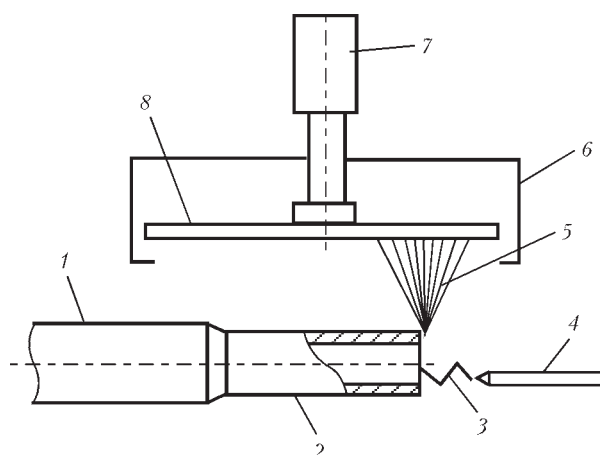


Рис. 2. Схема распыления вращающегося электрода с осаждением на вращающийся диск: 1 — держатель; 2 — расходуемый вращающийся электрод; 3 — электрическая дуга; 4 — водоохлаждаемый вольфрамовый электрод; 5 — распыленная капля; 6 — сборник закаленного материала; 7 — двигатель; 8 — вращающийся закалочный диск

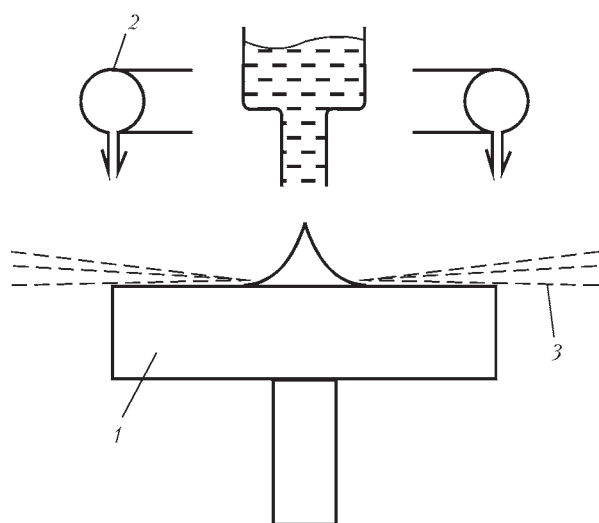


Рис. 3. Схема метода центробежного распыления: 1 — вращающийся распыляющий диск; 2 — охлаждающий газ; 3 — мелкие частицы

помощью дуги на торце вращающегося круглого стржня или трубки (рис. 2) [25]. Отсутствие тигля в данном методе является особенно привлекательным в случае использования металлов с повышенной реакционной способностью и может обеспечить среднюю скорость охлаждения 10^5 К/с, однако низкая производительность делает его непривлекательным для промышленности.

Более высокую скорость охлаждения может дать метод вращающейся чаши [26]. В этом методе струя расплава поступает внутрь чаши, вращающейся со скоростью 8...16 тыс. об/мин, где дробится, а образованные капли с большим ускорением проходят через слой охлаждающей жидкости. Такое высокоскоростное перемещение в сочетании с большим статическим давлением, препятствующим образованию паровой рубашки, обеспечивает для частиц сплавов на основе железа размером меньше 50 мкм скорость охлаждения 10^6 К/с. Но из-за нестабильности технологических параметров и низкой производительности промышленное производство быстрозакаленных материалов данным методом невозможно.

На основании ротационного метода распыления разработан центробежный при котором расплав поступает на диск, вращающийся со скоростью до 30 тыс. об/мин и распыляется [22]. Диск интенсивно обдувают газом, обладающим высокой теплопроводностью (рис. 3). При этом методе для специальных сплавов достигается скорость охлаждения порядка 10^5 К/с. Процесс характеризуется непрерывностью, получением чистого порошка и хорошей производительностью.

Существенно отличаются от методов распыления — быстрая закалка из расплава (БЗР). Методы БЗР можно разделить на две категории: родственные литью под давлением при котором расплав инжектируют в полость фиксированной формы и размера, либо проковывают его в тонкие сечения между молотом/поршнем и наковальней/вторым поршнем и родственные литью полос и прутков. В этом случае расплав экструдируется на охлаждающую поверхность или экстрагируется контактирующим с ним вращающимся диском/барабаном.

Метод молота и наковальни. Быстрая закалка осуществляется расплющиванием образца между поверхностями неподвижного металлического тела и перемещающегося с большой скоростью поршня [26]. Существуют установки в которых плавление материала осуществляется плазменным факелом, в других видах оборудования образец плавится в фокусе солнечной печи. Также можно использовать газовый CO_2 — лазер с минимальной выходной мощностью 400 Вт. Закаленные образцы обычно состоят из двух частей. Первая — сплошная расплющенная между двумя металлическими плоскостями и имеющая среднюю толщину 100...300 мкм (в зависимости от типа материала), и вторая, состоящая из отдельных пластинок толщиной 10...50 мкм, оказывающихся обычно в наилучших условиях закалки. Вторая часть образца образуется вследствие того, что при расплющивании он лопается.

В одной из установок с использованием лазерного луча образцы, предназначенные для закалки, помещают в маленькие плоские углубления на водоохлаждаемом медном диске, играющем роль наковальни, и под действием сжатого воздуха (давление до 10 МПа) приводится в движение молот. Лазер представляет собой установку непрерывного типа, работающую на CO_2 и имеющую мощность 250 Вт. Луч фокусируется с помощью германиевых линз, расположенных на стенках вакуумной камеры. Диск для образцов вращается и подводит таким образом очередной образец под молот. К достоинству данного метода относится высокая скорость охлаждения. К недостаткам — низкая производительность, высокая стоимость оборудования, сложная наладка оборудования.

Метод прокатки расплава. В этом методе жидкий металл под некоторым давлением выжимается через сопло и подается в зазор между двумя вращающимися охлаждаемыми валками [27, 28]. Расплав получают в тигле из огнеупорного материала, помещенном в индукторе. Скорость изго-



товления ленты достигает 30...45 м/с, а скорость закалки расплава — 10^5 ... 10^6 К/с. При прокатке расплава актуальной является проблема образования пробок в керамических соплах.

Поверхностное плавление с помощью электронного луча и лазера. Сущность метода заключается в плавлении тонкого слоя на поверхности подложки [29]. Небольшие участки можно быстро и непрерывно расплавлять, используя для этой цели электронный и лазерный лучи вследствие высокой плотности их энергий (100 кВт/см^2). Типичные значения скорости охлаждения в этом случае колеблются от $4 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$ К/с. Помимо образования аморфных слоев поверхностное плавление может быть использовано для создания новых поверхностных композиций путем плавления тонких пленок или непрерывным подводом материала в виде проволоки или порошка к поверхности подложки. Одним из вариантов этого метода является инъекция твердых частиц расплавленной дорожки на поверхность с помощью лазерного или электронного луча с целью повышения ее износостойкости. Преимущество — высокая скорость закалки. Недостаток — высокая стоимость оборудования.

Метод Тейлора. Небольшое количество (3...5 г) металла или сплава, помещенного в стеклянную трубку, расплавляется в поле высокочастотного индуктора [30, 31]. Часть стеклянной трубки, примыкающая к расплавленному металлу, размягчается, и из стекла формируется оболочка, обволакивающая каплю. Из размягченного стекла вытягивается стекловолокно, которое заводится и наматывается на катушку приемного устройства. При определенных режимах вытяжки возникают условия затекания металла в образующийся стеклянный капилляр. Таким образом формируется микропровод, состоящий из металлической жилы и сплошной стеклянной оболочки.

Модификацией капельного является «непрерывный» метод литья микропровода [32, 33]. В этом случае уровень металла в капле (микрорванне) непрерывно восстанавливается вводимым в нее стержнем исходного металла или сплава. Этот метод используется в основном для получения микропроводов из меди, серебра и ряда их сплавов и отличается относительной простотой оборудования. Недостаток — применяется в основном для меди и ее сплавов.

Метод спиннингования. Спиннингование расплава на вращающемся холодильнике заключается в том, что жидкий металл под некоторым давлением

P выжимается через сопло на вращающийся относительно горизонтальной оси охлаждаемый диск. Процесс разлива осуществляется в контролируемой атмосфере. Метод позволяет получать тонкие ленты толщиной 11...130 мкм со скоростью 20...40 м/с. Скорость кристаллизации при этом может достигать $8 \cdot 10^5$... $2 \cdot 10^6$ К/с.

В институте электросварки им. Е.О. Патона разработана технология и создано оборудование для получения аморфных и нанокристаллических материалов с использованием плазменно-дугового источника плавления металла методом спиннингования [34–38]. Плавка осуществляется в медном водоохлаждаемом тигле, который выполнен в виде перевернутого усеченного конуса. Такая форма позволяет обеспечить жесткость конструкции и накопление достаточного объема расплава. Слив расплава происходит через керамическое сливное сопло, которое устанавливается в донной части тигля. В качестве материала сопла используется прессованная кварцевая керамика. Закалка расплава осуществляется на медном барабане-холодильнике, который представляет собой полый цилиндр, внутрь которого заливается вода и удерживается там за счет центробежной силы при вращении. В результате вода позволяет повысить общую теплоемкость холодильника. Несмотря на то, что такая конструкция малопримодна для закалки больших объемов расплава, она проста в эксплуатации и весьма эффективна в лабораторных условиях.

Метод экстракции из расплава. Метод заключается в намораживании тонкого слоя металла на быстровращающийся охлаждаемый диск слегка погруженный в металлическую ванну. Сплав для последующей экстракции также получают в тигле из огнеупорного материала с применением индукционного источника нагрева. Процесс экстракции может осуществляться в вакууме или атмосфере инертного газа. Этот процесс отличается высокой производительностью намораживания ленты или проволоки (несколько десятков метров в секунду). При этом скорость кристаллизации достигает 10^6 ... 10^7 К/с.

Так как уровень металлической ванны в тигле находится ниже верхнего края футеровки тигля, для осуществления процесса экстракции необходимо либо подавать жидкий металл из тигля в промежуточную емкость, либо использовать тигель достаточно большого диаметра, чтобы разместить над металлической ванной вращающийся диск-кристаллизатор и исключить попадание в ванну закристаллизовавшейся на диске ленты или чешуек.

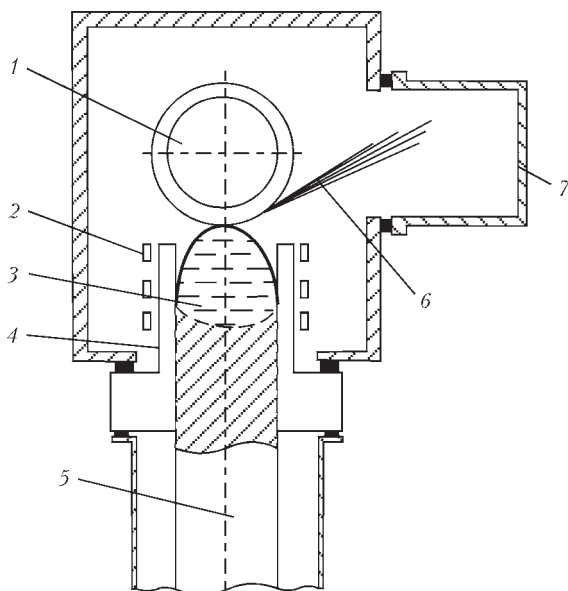


Рис. 4. Принципиальная схема процесса экстракции из расплава: 1 — диск-кристаллизатор; 2 — индуктор; 3 — металлическая ванна; 4 — секционный кристаллизатор; 5 — расходимая заготовка; 6 — быстрозакаленные чешуйки, 7 — камера для сбора быстрозакаленных чешуек

В институте электросварки им. Е.О. Патона разработан процесс диспергирования расплава, в котором огнеупорный тигель заменен секционным охлаждаемым кристаллизатором, т.е. для приготовления расплава используется известный процесс индукционной плавки в секционном кристаллизаторе (рис. 4) [39, 40]. Совмещение индукционной плавки в секционном кристаллизаторе и сверхбыстрой кристаллизации металла позволяет исключить контакт металлического расплава с огнеупорами и, тем самым, решить вопрос получения быстрозакаленных металлических материалов из высокореакционных металлов, а также сплавов, содержащих эти металлы в качестве легирующих элементов.

Особенностью этого процесса является то, что для получения расплава и его последующего диспергирования применяется расходимая металлическая заготовка заданного химического состава. Заготовка вводится снизу в секционный кристаллизатор, в котором производится расплавление ее части на уровне индуктора. Образующаяся металлическая ванна опирается на нерасплавившуюся нижнюю часть заготовки. В зоне индуктора металлический расплав под действием электромагнитного поля отжимается от стенки секционного кристаллизатора и принимает куполообразную форму. При частоте тока 66 кГц и плавке сплава ВТ1-0 ванна расплава достигает максимального объема и оптимальной формы купола для процесса диспергирования. Уменьшение частоты спо-

собствует образованию конусообразной формы купола, усложняющего процесс перемешивания и, как следствие, охлаждению верхней части расплава, что негативно отражается на диспергировании. Установлено, что для обеспечения процесса диспергирования высота купола над секционным кристаллизатором должна составлять 0,2...0,3 диаметра кристаллизатора, т.е. около 10...18 мм. Повышение высоты выпуклого мениска приводит к пространственной нестабильности положения купола, нарушающей процесс диспергирования. Минимальная высота купола, при которой заканчивается процесс диспергирования, составляет 0,1 диаметра кристаллизатора, что равняется 5...6 мм. Поскольку процесс диспергирования происходит непрерывно или циклически в зависимости от сплава, скорость подачи заготовки регулируется от 0 до 10 мм/мин [41].

Подбором электрической мощности, подводимой к индуктору, выпуклый мениск расплава можно приподнять над верхним срезом кристаллизатора и стабильно удерживать в этом положении. Вращающийся диск-кристаллизатор опускают до его касания с поверхностью мениска расплава и осуществляют диспергирование жидкого металла. Намороженный на рабочей дорожке диска тонкий слой металла под действием центробежных сил отрывается от дорожки и в виде чешуек попадает в специальный накопитель в плавильной камере установки.

Для стабильного процесса диспергирования необходимо создать модуль с вращающимся диском-холодильником, температура рабочей дорожки которого не изменялась бы в процессе диспергирования. Первые эксперименты по диспергированию металлического расплава выполняли с использованием неохлаждаемого медного диска-холодильника диаметром 170 и толщиной основания 20 мм. Из-за постоянного контакта расплава с неохлаждаемым диском время работы составляет 20...40 с. При увеличении рабочего времени происходит неконтролируемое намораживание металла на диск и он не отрывается от рабочей дорожки. Следующим этапом в развитии предложенного Институтom электросварки им. Е.О. Патона НАНУ способа диспергирования были разработка и создание модуля с водоохлаждаемым диском-холодильником. Диаметр диска составлял 170, толщина — 6 мм. Применение водяного охлаждения сняло ограничения по длительности контакта диска-холодильника с металлической ванной, в результате возросла скорость



закалки металла до $10^6 \dots 10^7$ град/с. Тем не менее работоспособность модуля в целом оказалась недостаточной, поскольку через 6...8 мин работы (вращения диска) происходила разгерметизация модуля. Последующие отработки режимов диспергирования выполняли с использованием модуля, имеющего газовое охлаждение. Данный модуль состоит из медного диска-холодильника, на котором с двух сторон выполнены концентрические выступы в виде цилиндров. Диск жестко закреплен на валу, который в свою очередь через муфту связан с валом электродвигателя постоянного тока. Цилиндрические концентрические выступы диска входят в соответствующие пазы, выполненные в неподвижных охлаждаемых элементах. Между цилиндрическими выступами диска-холодильника и пазами в неподвижных охлаждаемых элементах есть конструктивные зазоры размером не более 1 мм, которые позволяют диску-холодильнику свободно вращаться в охлаждаемых элементах. Охлаждаемые боковые элементы жестко закреплены на плите основы. Подвод и отвод воды к элементам происходят с помощью водяной магистрали. Для интенсификации охлаждения диска-холодильника во время диспергирования расплава в зазоры между цилиндрическими выступами диска и соответствующими пазами элементов производится подача инертного газа.

Метод диспергирования сочетает в себе высокую скорость закалки, относительную простоту оборудования, высокую производительность и возможность диспергирования высокореакционных расплавов. Однако на сегодняшний момент не полностью исследовано затвердевание чешуек в процессе экстракции из расплава. Важнейшим фактором получения аморфной структуры является теплообмен между расплавом металла и вращающимся диском-холодильником. Оптимизация формы и геометрических размеров диска-холодильника является следующим этапом модернизации модуля диспергирования. Выбор этих параметров диска-холодильника должен увеличить скорость закалки и увеличить стабильность технологического процесса диспергирования.

Выводы

1. Аморфные металлы благодаря уникальным, в основном электромагнитным свойствам, нашли применение в промышленности в качестве электрических датчиков и сердечников трансформаторов. Перспективным является применение аморфных материалов в постоянных магнитах.

2. На сегодняшний момент разработано большое количество методов получения аморфных материалов. В зависимости от метода можно получать материалы в виде порошка, лент, проволоки, чешуек. Методы распыления ограничены в применении из-за невысокой скорости охлаждения. В промышленности применяются методы закалки из расплава. Среди них особое внимание заслуживает метод диспергирования из секционного кристаллизатора, в котором отсутствует контакт расплава с тиглем, что дает возможность диспергировать высокореакционные материалы. Недостатком метода является невысокая скорость закалки. Оптимизация формы и геометрических размеров диска-холодильника позволит устранить этот недостаток.

1. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. — М.: Высш. шк., 2006. — 340 с.
2. Жукова Л.А. Строение и свойства двойных металлических сплавов в жидком и аморфном состояниях. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 74 с.
3. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
4. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. — М.: Наука, 1983. — 151 с.
5. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. — М.: Металлургия, 1987. — 328 с.
6. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — М.: Высш. шк., 1980. — 221 с.
7. Рябов А.В., Окишев К.Ю. Новые металлические материалы и способы их производства. Уч. пособие. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. — 64 с.
8. Верещагин М.Н., Горанский Г.Г., Кукареко В.А. Строение и триботехнические свойства аморфных сплавов на основе железа и никеля при трении // Трение и износ. — 2012. — № 3. — С. 232–235.
9. Быстрозакаленные металлические сплавы / Под ред. С. Штиба, Г. Варлинга. — М.: Металлургия, 1989. — 376 с.
10. Зборицк А.М. Новые материалы в металлургии. — Донецк: ГВУЗ ДонНТУ, 2008. — 253 с.
11. Mohri K. Review on sensors and transducers / IEEE Trans. Mag. MAG-20. — 1984. — № 5. — P. 942–947.
12. Сергеев В.В., Булыгина Т.П. Магнитотвердые материалы. — М.: Энергия, 1980. — 224 с.
13. Магнитные свойства и микроструктура порошков Nd-Fe-B, полученных обработкой сплава в водороде / Н.В. Мушников, В.Б. Демин, А.М. Зеткин и др. // Физика металлов и металловедение. — 1994. — 77. — Вып. 6. — С. 53–59.
14. Ramesh R., Thomas G. Interrelationships between structure and property in magnetic materials // Mater. Sci. Eng. — 1989. — В3. — P. 435–441.
15. Croat J.J. Manufacture of Nd-Fe-B permanent magnet by rapid solidification // J. Less-Comm. metals. — 1989. — 148. — P. 7–15.
16. Wecker J., Schultz L. Coercivity after heat treatment of overquenched and optimally quenched Nd-Fe-B // J. Appl. Phys. — 1987. — № 3. — P. 990–993.
17. Croat J. J. Neodymium-iron-boron permanent magnets prepared by rapid solidification // J. Mater. Sci. Eng. — 1988. — 10. — P. 7–13.



18. *Новые материалы* / Под ред. Ю.С. Карабасова. — М.: МИСИО, 2002. — 736 с.
19. *Материаловедение*. Технология конструкционных материалов / Под ред. В.С. Чердниченко: 2-е изд., перераб. — М.: Омега-Л, 2006. — 752 с.
20. Особенности активной прецизионной пайки изделий атомной техники быстрозакаленными припоями / Б.А. Калинин, В.Т. Федотов, О.Н. Севрюков и др. // Сб. докл. VI рос. конф. по реакторному материаловедению (г. Димитровград, 11–15 сентября 2000 г.) в 3-х т. — Димитровград, 2001. — Т. 3. — Ч. 2. — С. 103–114.
21. *De Christofaro N.J., Datta A.* Rapidly solidified filler metals in brazing and soldering applications // *Rapidly Quenched Metals*. — 1985. — P. 1715–1721.
22. *Аморфные металлические сплавы* / Под ред. Ф.Н. Любурского. — М.: Металлургия, 1987. — 584 с.
23. *Beddow J.K.* The production of metal powders by atomization. — London: Heyden, 1978. — 375 p.
24. *Sudarshan T.S., Srivatsan T.S.* Rapid Solidification Technology: An Engineering Guide. — Technomic Publishing Company, Lancaster, USA, 1993. — 725 p.
25. *Pat.* 3099041 USA. Method and apparatus for making powder / A.R. Kaufmann — Publ. 30.06.1963.
26. *Сверхбыстрая закалка жидких сплавов* / Под ред. В.Т. Борисова. — М.: Металлургия, 1986. — 375 с.
27. *Кан Р.У.* Сплавы, быстрозакаленные из расплава // *Физическое материаловедение*: Изд. 3-е в 3 т. — М.: Металлургия, 1987. — Т. 2. — С. 406–469.
28. *Немошкаленко В.В.* Аморфные металлические сплавы. — Киев: Наук. думка, 1987. — 248 с.
29. *Золотухин И.В.* Физические свойства аморфных металлических материалов. — М.: Металлургия, 1986. — 176 с.
30. *Taylor G.F.* Method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses // *Physical Review*. — 1924. — **23**. — P. 655–660.
31. *А.с. 61325 СССР, МКИ G 01 C 29/00.* Способ изготовления металлической микропровода / А.В. Улитовский, Н.М. Аверин. — Оpubл. 19.03.64; Бюл. № 7.
32. *А.с. 128427 СССР, МКИ H 01 B 13/06.* Способ непрерывного изготовления микропровода в стеклянной изоляции / А.В. Улитовский, И.М. Маянский, А.И. Авраменко. — Оpubл. 15.05.60; Бюл. № 10.
33. *А.с. 149138 СССР МКИ H 01 B 13/06.* Способ непрерывного изготовления литых микропроводов в сплошной стеклянной изоляции / В.Г. Красиньков, Л.В. Рейман, В.В. Трояновский. — Оpubл. 05.02.65; Бюл. № 3.
34. *Плазменно-дуговая установка для производства ленты из аморфных материалов* / Г.Ф. Торхов, В.К. Грановский, Н.В. Рейда и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1990. — № 2. — С. 78–80.
35. *Получение аморфных и нанокристаллических материалов с применением плазменно-дугового нагрева* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, Г.Ф. Торхов и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2003. — № 4. — С. 29–35.
36. *Никитенко Ю.А.* Получение быстрозакаленных сплавов при плазменно-дуговом плавлении // Там же. — 2010. — № 3. — С. 33–37.
37. *Никитенко Ю.О.* Швидкозагартований метал, отриманий при плазмово-дуговому нагріві і спінінгуванні та його структура // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2006. — Вып. 4. — С. 797–801.
38. *Influence of annealing on nanocrystal formation in Ni amorphous alloy* / G.N. Kozhemyakin, V.A. Shapovalov, Yu.A. Nikitenko et al. // *Crystallography Reports*. — 2009. — **54**, № 7. — P. 142–144.
39. *Пат. 69514 України. МПК 8 B 22 D 27/00.* Спосіб отриманих аморфних та дрібнозернистих металів / Б.Є. Патон, Ю.В. Латаш, І.В. Шейко та ін. — Оpubл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
40. *Получение быстрозакаленных металлических материалов с применением процессов индукционной плавки в секционном кристаллизаторе* / Б.Е. Патон, Ю.В. Латаш, И.В. Шейко и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1993. — № 2. — С. 50–55.
41. *Шаповалов В.А., Шейко И.В., Никитенко Ю.А.* Получение быстрозакаленных сплавов способом диспергирования при ИПСК // *Современ. электрометаллургия*. — 2009. — № 3. — С. 32–35.

Analysis of properties and constitution of amorphous and fine-crystalline materials was made. Described is the method allowing to determine statistically the structure of amorphous materials. Due to unique mechanical, electrical and magnetic properties the amorphous materials are used as permanent magnets, electric sensors, magnetic cores of transformers, brazing alloy in precision brazing. A special attention is paid to the challenging technology of manufacture of permanent magnets. Technological peculiarities of methods of producing amorphous and fine-crystalline materials by using the precision metallurgy were examined. Methods of spraying, hammer and anvil, rolling of melt, surface melting by electron and laser beams, Taylor's method, spinning, extraction from melt were analyzed. Method of dispersion from melt by using induction melting in a sectional mould was investigated in detail. Alongside with positive sides this method has drawbacks, one of which is a low rate of hardening. It is predicted to level this drawback during investigation of thermal processes on a disc-cooler. 41 Ref., 4 Figures.

Key words: *amorphous metallic materials; dispersion; hardening; induction melting in a sectional mould; flake*

Поступила 15.06.2015



РАСЧЕТ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОГО ЖАРОПРОЧНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ CALPHAD

С.В. Гайдук¹, В.В. Кононов¹, В.В. Куренкова²

¹Запорожский национальный технический университет (ЗНТУ).
69063, г. Запорожье, ул. Жуковского, 64. E-mail: rector@zntu.edu.ua

²ООО «Патон Турбайн Текнолоджиз».
03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: VKurenkova@patontt.com

С помощью компьютерного моделирования процесса кристаллизации, основанного на термодинамических расчетах CALPHAD-метода, рассчитан фазовый состав многокомпонентной никелевой системы Ni–14,5Cr–4,5Co–3,0Al–3,0Ti–6,5W–2,0Mo–2,5Ta–0,3Hf–0,015Zr–0,015B–0,10C. Результаты расчетов химического состава фаз приведены в сравнении с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии. Библиогр. 14, табл. 4, ил. 3.

Ключевые слова: литейные жаропрочные коррозионностойкие никелевые сплавы; система легирования; метод CALPHAD; структура; фазовый состав

По мере совершенствования системы легирования жаропрочных никелевых сплавов усложняется их микроструктура и изменяется фазовый состав. Кроме основных фаз: γ -твердого раствора, упрочняющей высокодисперсной γ' -фазы, выделяющейся из γ -твердого раствора, и карбидов типа MC в структуре жаропрочного сплава могут присутствовать вторичные фазы, представляющие собой эвтектику $\gamma' + \gamma$, карбиды других типов ($M_{23}C_6$, Me_6C), топологически плотноупакованные (ТПУ) (σ -фаза, μ -фаза, α -фаза и т. д.) и боридные фазы. Условия образования этих фаз в процессе кристаллизации, специфика их формирования, морфология и количество, а также зависимость химического состава от степени легирования сплава достойны внимания [1–5].

Целью настоящей работы является исследование структуры и фазового состава многокомпонентной системы Ni–14,5Cr–4,5Co–3,0Al–3,0Ti–6,5W–2,0Mo–2,5Ta–0,3Hf–0,015Zr–0,015B–0,10C (сплав ЖСЗЛС-М, средний уровень легирования) с помощью компьютерного моделирования термодинамических процессов, основанных на расчетном методе CALPHAD, в сравнении с результатами прямого эксперимента, полученными методом электронной микроскопии.

С помощью компьютерного моделирования термодинамических процессов, основанного на

расчетном методе CALPHAD, по исходному химическому составу сплава проводили прогнозирующие расчеты по наиболее вероятному выделению в структуре типа фаз и их количества, а также химического состава фаз после кристаллизации.

Состав фаз исследованного сплава определяли экспериментально на электронном микроскопе JEOL JSM-6360LA, оснащенном системой энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа JED-2300. Морфология, качественный и количественный анализы структурных составляющих сплава ЖСЗЛС-М изучали с использованием микронзондового анализа сканированием локальной площади (точки) с обработкой данных в режиме картирования. Относительная погрешность количественного метода составляет $\pm 0,1$ мас. %.

Результаты расчета фазового состава литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава сравнивали с экспериментальными данными структурного анализа.

Анализ результатов. Эффективность метода CALPHAD заключается в достоверных прогнозирующих расчетах, основанных на надежных физических принципах, а не чисто статистических методах, например, как регрессионный анализ. Данным подходом могут быть преодолены многие из недостатков статистических методов. В работе показано, что с помощью компьютерного моде-



Таблица 1. Расчетные значения типа и количества фаз в сплаве ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %

γ	γ'	MC	$M_{23}C_6$	M_3B_2
54,13	43,41	1,03	1,25	0,18

лирования термодинамических процессов можно надежно прогнозировать фазовый состав и структуру в зависимости от химического состава конкретного сплава [6].

Результаты, полученные компьютерным моделированием процесса кристаллизации, позволяют с высокой степенью достоверности рассчитать тип, количество, температуры выделения вторичных фаз, а также их химический состав в зависимости от системы легирования сплава [7–12].

Компьютерное моделирование процесса кристаллизации сплава осуществляли от температуры жидкого состояния 1400 °С до комнатной температуры 20 °С с температурным шагом 10 °С по всему диапазону, что позволило определить температурную последовательность выделения фаз в процессе кристаллизации. Показано, что основные фазы выделяются (кристаллизуются из расплава) в следующем порядке (температуры начала выделения): карбиды типа MC ($t_{MC} \sim 1334$ °С); γ -твердый раствор ($t_s \sim 1290$ °С); эвтектика $\gamma' + \gamma$ ($t_{\gamma'+\gamma} \sim 1210$ °С); интерметаллиды типа (Ni_3Al) γ' -фаза ($t_{\gamma'}^{\text{пр}} \sim 1165$ °С); карбиды типа $M_{23}C_6$ ($t_{M_{23}C_6} \sim 1028$ °С). Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным, приведенным в работах [4, 13, 14].

Термодинамические расчеты показали, что вероятно выделение незначительного количества боридов типа M_3B_2 (1079 °С), а также некоторых метастабильных фаз: интерметаллида типа Ni_5M (560 °С); σ -фазы (534 °С); μ -фазы (414 °С). С термодинамической точки зрения выделение фаз данного типа возможно, но маловероятно, так как данные фазы выделяются из γ -твердого раствора при пониженных температурах в процессе длительного старения.

В таблице 1 приведены расчетные данные по типу и количеству фаз, которые выделяются в процессе кристаллизации и формируют структуру сплава ЖСЗЛС-М.

Результаты расчетов химического состава фаз после кристаллизации исследованного литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава ЖСЗЛС-М отражены в табл. 2.

Анализ результатов показал, что сложнолегированный жаропрочный сплав представляет собой гетерофазную систему. Основой сплава является γ -твердый раствор на основе никеля (63,48 %) с ГЦК решеткой, который также содержит хром (20,35 %), кобальт (4,54 %) и вольфрам (7,64 %). Данные компоненты обеспечивают твердорастворное упрочнение матрицы и находятся в большем количестве, чем в упрочняющей γ' -фазе. Так содержание хрома в 1,5 раза выше, чем его содержание в исходном среднем составе сплава (14,5 %). Также в твердом растворе находится небольшое количество молибдена (1,41 %) и тантала (2,58 %).

Расчет элементов в основной упрочняющей γ' -фазе Ni_3Al показал, что содержание алюминия (5,83 %) и титана (6,91 %) — основных γ' -образующих элементов почти в 2 раза выше, чем их содержание в исходном составе сплава (~3,0 %). В состав γ' -фазы входит тантал (5,76 %), содержание которого более чем в 2 раза превышает его среднее содержание в сплаве (2,5 %). Наряду с незначительным количеством кобальта (1,67 %), в состав γ' -фазы входит вольфрам (4,11 %), содержание которого несколько ниже, чем в исходном сплаве (6,5 %) среднего уровня легирования.

Расчеты состава карбидов типа MC показали, что их основой являются тантал (49,85 %), титан (29,30 %) и гафний (11,47 %) (при содержании последнего в сплаве – 0,3 %) (табл. 2). Данные карбидные фазы достаточно стабильные структурные составляющие и обеспечивают прочностные характеристики жаропрочного сплава.

Основой карбидов $M_{23}C_6$ (по расчетам) является хром (71,75 %), что свидетельствует о его вы-

Таблица 2. Химический состав фаз для сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %

Фаза	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
γ	63,48	20,35	—	4,54	1,41	2,58	—	7,64	—	—	—/—
γ'	72,44	2,87	5,83	1,67	0,41	5,76	6,91	4,11	—	—	—/—
$\gamma_{\text{эвт}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—/—
MC	—	—	—	—	—	49,85	29,30	—	11,47	9,38	—/—
$M_{23}C_6$	—	71,75	—	—	14,50	—	—	8,60	—	5,15	—/—
M_3B_2	—	19,59	—	—	72,27	—	—	—	—	—	8,14/—

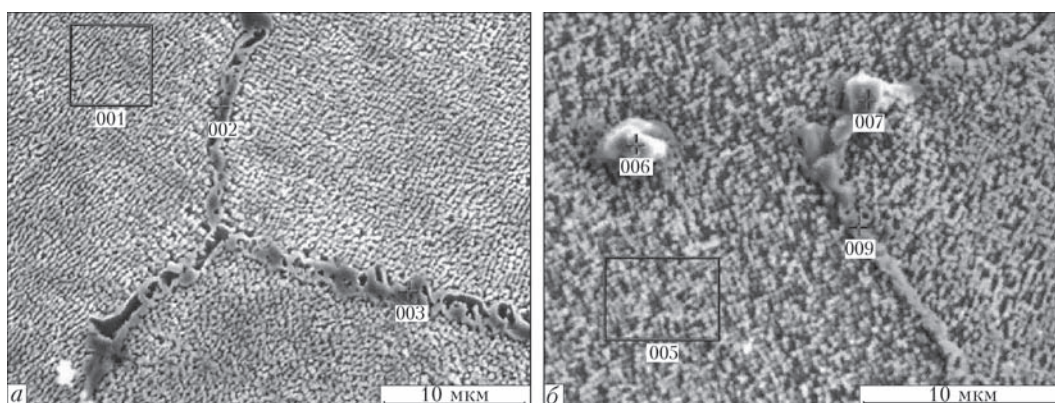


Рис. 1. Микроструктура литого сплава ЖСЗЛС-М: а — 001 — $(\gamma + \gamma')$ -структура сплава; 002, 003 — пограничная γ' -фаза; б — 005 — $(\gamma + \gamma')$ -структура сплава; 006 — карбидная фаза типа MC; 007 — карбидная фаза типа $M_{23}C_6$; 009 — пограничная γ' -фаза

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа типа и количества фаз в структуре литого сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %

γ	γ'	MC	$M_{23}C_6$	M_3B_2
55,3...54,1	42,5...43,5	0,95...1,05	1,25...1,30	Не выявлено

сокой карбидообразующей способности. Одновременно с хромом в составе карбидов данного типа присутствуют молибден (14,5 %) и вольфрам (8,60 %). Термодинамические расчеты показали, что в состав боридов типа M_3B_2 может входить хром (19,59 %) и молибден (72,27 %).

Расчет состава эвтектики $\gamma' + \gamma$ затруднен, так как при кристаллизации эвтектических выделений у легирующих элементов нестабильны величины коэффициентов ликвации. Поэтому данные расчетов должны дополняться результатами, полученными экспериментально.

Результаты расчета фазового состава, полученные методом CALPHAD, сравнивались с результатами прямого эксперимента, полученными при помощи электронной микроскопии.

На рис. 1 представлена микроструктура исследованного образца сплава ЖСЗЛС-М среднего уровня легирования в литом состоянии и результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) фаз, которые позволили идентифицировать фазы по химическому составу (табл. 3, 4).

Из рис. 1 видно, что выделения по границам зерен представляют собой эвтектическую γ' -фазу (пограничную), которая обогащена γ' -образующими элементами и представляет собой более крупные частицы.

В процессе охлаждения из γ -твердого раствора выделяются мелкодисперсные упрочняющие частицы γ' -фазы размером $200 \text{ \AA} = 0,200 \text{ мкм}$, которые значительно мельче, чем первичная γ' -фаза ($10000 \text{ \AA} = 10 \text{ мкм}$). Упрочняющая вторичная фаза регулярно распределяется в матричном растворе по осям дендритов, а эвтектическая γ' -фаза — преимущественно в междендритных областях и по границам зерен.

Металлографическими исследованиями показано, что в структуре сплава в литом состоянии присутствует первичная γ' -фаза, выделяющаяся из жидкости (расплава). Данные выделения располагаются по границам зерен и имеют несколько отличающийся химический состав от основной упрочняющей γ' -фазы. По сравнению с дисперсной γ' -фазой эвтектические первичные выделения

Таблица 4. Химический состав фаз литого сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации, полученный экспериментально, мас. %

Фаза	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
γ	63,54	20,40	—	4,16	1,48	2,89	—	7,53	—	—	—
γ'	73,37	2,93	5,34	1,59	0,46	5,89	6,13	4,29	—	—	—/—
$\gamma'_{эвт}$	77,12	—	6,67	2,77	0,64	6,95	5,85	—	—	—	—/—
MC	—	—	—	—	—	50,45	31,62	—	8,81	9,12	—/—
$M_{23}C_6$	—	71,92	—	—	13,74	—	—	9,21	—	5,13	—/—
M_3B_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—/—

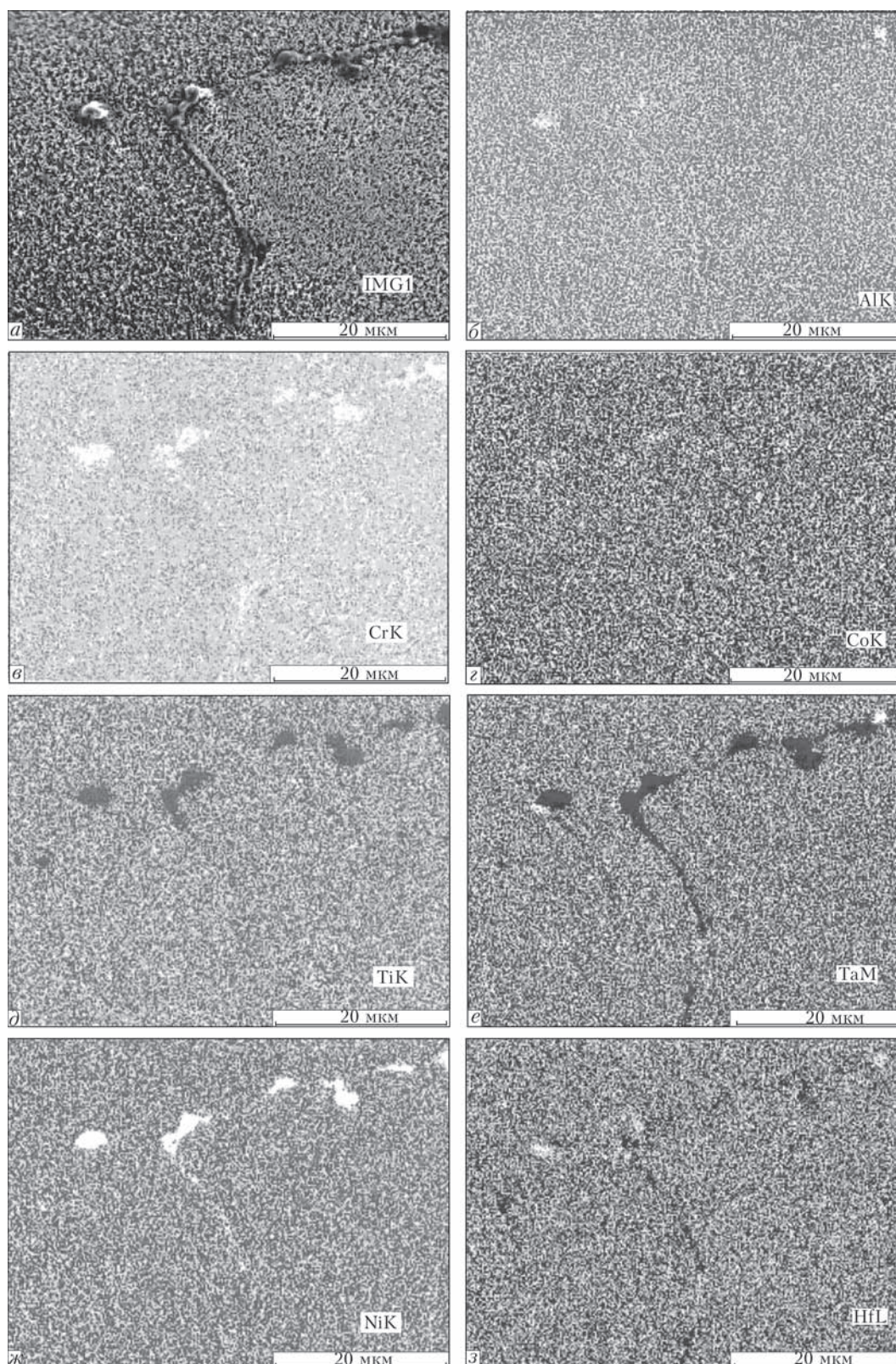


Рис. 2. Результаты МРСА в режиме картирования фрагмента закристаллизовавшегося сплава ЖСЗЛС-М: а — микроструктура литого сплава; б–з — распределение компонентов по площади фрагмента сплава

обогащены элементами, коэффициент ликвации которых положителен (Ti, Ta, Hf) и обеднены элементами, коэффициент ликвации которых отрицателен (W) (табл. 4).

Состав карбидов типа MeC, определенный экспериментально, хорошо согласуется с результата-

ми расчетов, проведенных методом CALPHAD. Установлено, что в состав карбидов MC входят тантал и титан в количестве 50,45 и 31,62 %, а по расчету 49,85 и 29,30 % соответственно. Следует отметить, что определенное содержание в составе карбидов MC гафния (8,81 %) несколько отлича-

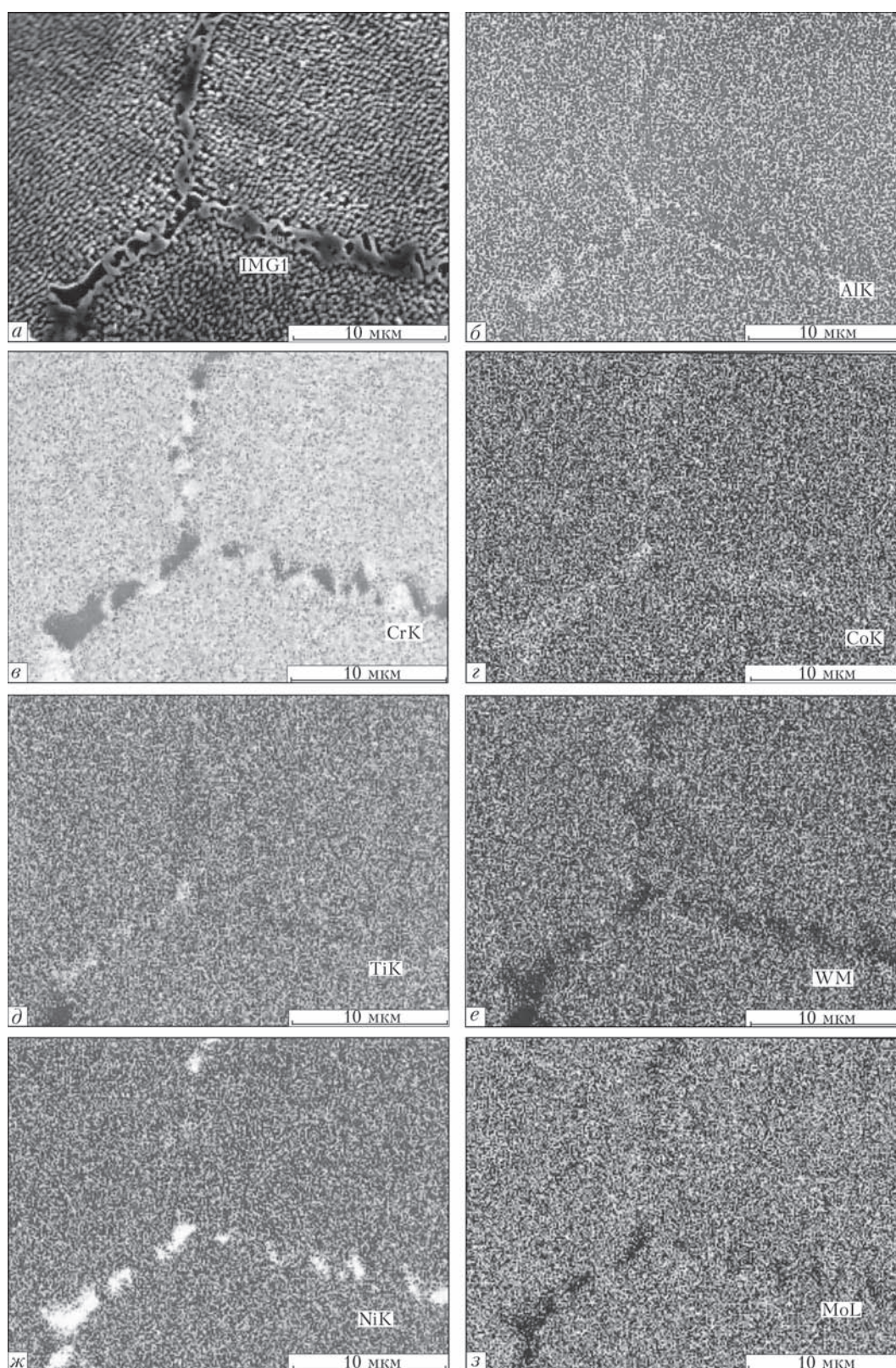


Рис. 3. Результаты МРСА в режиме картирования зоны тройной границы сплава ЖСЗЛС-М: *a* — микроструктура литого сплава; *б–з* — распределение компонентов по площади тройной границы

ся от расчетного (11,47 %) ввиду его малого содержания в сплаве (0,3 %) (табл. 2, 4, рис. 2).

Данные, полученные методом электронной микроскопии, показали, что в состав карбидов типа $M_{23}C_6$ входит в основном хром (71,92 %), что хорошо согласуется с результатами расчетов (71,75 %).

Наряду с хромом в карбидах присутствуют молибден (13,74 %) и вольфрам (9,21 %), по расчету — 14,50 и 8,60 % соответственно (табл. 2, 4). Карбидные частицы $(Cr, W, Mo)_{23}C_6$ располагаются по границам зерен наряду с эвтектическими выделениями γ' (рис. 3).



Следует отметить, что после кристаллизации выделения боридной фазы типа M_3B_2 , а также метастабильных избыточных фаз типа σ -, μ -, Ni_5M не обнаружено. Данные фазы обычно выделяются при длительном старении и температурах ниже 800 °С.

Таким образом, сравнительные результаты, полученные методом CALPHAD, по определению типа, количества и химического состава фаз, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии.

Выводы

1. Метод компьютерного моделирования термодинамических процессов при кристаллизации показал высокую достоверность и хорошую согласованность результатов с экспериментальными данными, что позволяет надежно прогнозировать фазовый состав и структуру в зависимости от химического состава сплава, т.е. системы легирования.

2. В сплаве ЖСЗЛС-М системы Ni–14,5Cr–4,5Co–3,0Al–3,0Ti–6,5W–2,0Mo–2,5Ta–0,3Hf–0,015Zr–0,015B–0,10C выделение основных фаз при кристаллизации происходит в следующем порядке: карбиды MC ($t_{MC} \sim 1334$ °С); γ -твердый раствор ($t_s \sim 1290$ °С); эвтектика $\gamma' + \gamma$ ($t_{\gamma'+\gamma} \sim 1240$ °С); интерметаллидная $(Ni_3Al)\gamma'$ -фаза ($t_{\gamma'} \sim 1100$ °С); карбиды $M_{23}C_6$ ($t_{M_{23}C_6} \sim 1028$ °С).

3. Основой карбидов MC являются тантал, титан и гафний. Карбиды типа $M_{23}C_6$ формируются на основе хрома, молибдена и вольфрама. Температура выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ почти на 300 °С ниже, чем карбидов типа MC, что свидетельствует о более высокой термодинамической стабильности последних.

1. Каблов Е.Н. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: науч.-техн. сб.: к 100-летию со дня рождения С.Т. Кишкина. — М.: Наука, 2006. — 272 с.

Using computer modeling of the crystallization process, based on thermodynamic calculations of CALPHAD-method, the phase composition of multicomponent nickel system Ni–14.5Cr–4.5Co–3.0Al–3.0Ti–6.5W–2.0Mo–2.5Ta–0.3Hf–0.015Zr–0.015B–0.10C was calculated. The results of calculations of chemical composition of phases are given in comparison with experimental data, obtained by the method of electron microscopy. 14 Ref., 4 Tables, 3 Figure.

Key words: castable high-temperature corrosion-resistant nickel alloys; alloying system; CALPHAD method; structure; phase composition

Поступила 30.06.2015

2. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. — М.: Машиностроение, 1987. — 116 с.
3. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / Б.Е. Патон, Г.Б. Строганов, С.Т. Кишкин и др. — Киев: Наук. думка, 1987. — 256 с.
4. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). — М.: МИСИС, 2001. — 632 с.
5. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хазель У.К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
6. Saunders N., Fahrman M., Small C.J. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-Based Superalloys // In «Superalloys 2000». — TMS. — Warrendale, 2000. — P. 803.
7. Попов В.В., Горбачев И.И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98. — № 4. — С. 11–21.
8. Попов В.В., Горбачев И.И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. II. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe–V–C, Fe–V–N и Fe–V–C–N // Там же. — 2005. — Т. 99. — № 3. — С. 69–82.
9. Горбачев И.И., Попов В.В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. III. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe–Ti–C, Fe–Ti–N и Fe–Ti–C–N // Там же. — 2009. — Т. 108. — № 5. — С. 1–12.
10. Горбачев И.И., Попов В.В. Термодинамическое моделирование системы Fe–V–Nb–C–N на основе CALPHAD-метода // Там же. — 2011. — Т. 111. — № 5. — С. 518–525.
11. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях C–V–N–Ti // Там же. — 2012. — Т. 113. — № 10. — С. 1226–1035.
12. Пигрова Г.Д., Рыбников А.И. Карбидные фазы в многокомпонентном суперсплаве на основе Ni–Co–W–Cr–Ta–Re // Там же. — 2013. — Т. 114. — № 7. — С. 647–650.
13. Вертоградский В.А., Рыкова Т.П. Исследование фазовых превращений в сплавах типа ЖС методом ДТА // Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе. — М.: Наука, 1984. — С. 223–227.
14. Fippen J.S., Sparks P.B. Using differential thermal analysis to determine phase change temperatures // Metal Progr. — 1979. — № 4. — P. 56–59.



ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО АЛЮМИНИЯ В СТАЛИ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ КРУПНЫХ СЛИТКОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Н.В. Ефимов¹, Р.В. Синяков², А.А. Троянский²,
А.Д. Рябцев³, А.А. Селютин¹

¹ПАО «Энергомашспецсталь». 84306, г. Краматорск. E-mail: kants@emss.dn.ua

²ДонНТУ. 85300, г. Красноармейск, Донецкая обл., пл. Шибанкова, 2. E-mail: rvsr@m.ua

³ОАО «Русполимет». 607010, РФ, Нижегородская обл., г. Кулебаки, ул. Восстания, 1. E-mail: sales@ruspolymet.ru

Изучено влияние остаточного алюминия стали марки 45Х3М1Ф, предназначенной для отливки слитка массой 415 т на загрязненность металла экзо- и эндогенными неметаллическими включениями, на эксплуатационные характеристики периклазоуглеродистой футеровки. Исследования выполнены с помощью нового программного комплекса «DesigningMelt», показавшего хорошую адекватность и способность анализировать технологический процесс изготовления суперкрупных слитков как в целом, так и поэтапно. Библиогр. 4, табл. 3, ил. 9.

Ключевые слова: слитки; внепечная обработка; неметаллические включения; разрушение огнеупора; моделирование; исследование

В настоящее время на международном металлургическом рынке наметился существенный спрос на крупные кузнечные слитки. Связано это с созданием современных высокомоощных энергетических установок, требующих серийного освоения производства уникальных поковок из слитков массой 300...500 т, а в ряде случаев, например для изготовления тихоходных турбин энергетических установок, — из слитков массой до 650 т.

Технология производства крупных слитков довольно сложная как с организационной (логистической) точки зрения, так и с металлургической. Прежде всего рост массы крупного слитка приводит к увеличению количества задействованных для его получения плавильных и рафинирующих агрегатов. Кроме того, с увеличением массы слитка обостряются металлургические проблемы, связанные с длительным процессом обработки, разливки и кристаллизации металла, развитием химической неоднородности и анизотропии свойств отливок. По этой причине задача металлургов, помимо оптимизации «движения» жидкого металла, заключается в получении максимально чистого по примесям расплава и создании условий, обеспечивающих минимальное его загрязнение газами и неметаллическими включениями в процессе внепечной обработки и разливки.

Объектом данного исследования является технология получения слитка массой 415 т из стали марки 45Х3М1Ф в условиях ПАО «Энергомашспецсталь» (ЭМСС).

Выплавку металла для такого слитка производят в дуговых сталеплавильных печах ДСП-50 и ДСП-100 классической конструкции. Набор необходимого металла для заливки слитка осуществляют путем последовательного выпуска из печей в ковши полупродукта с дальнейшей его обработкой и доведением до кондиционного состава в установках внепечной обработки: агрегате печь—ковш и вакууматоре камерного типа.

В процессе выпуска из печей металл раскисляют алюминием и теплоизолируют шлаковыми смесями. Заполнение изложницы для 415-тонного слитка ведут из нескольких сталеразливочных ковшей под вакуумом. Сталеразливочные ковши и агрегаты внепечной обработки предприятия ПАО «Энергомашспецсталь» футерованы периклазоуглеродистыми огнеупорами «Supermag 8F7».

Характеристики используемого ПАО ЭМСС огнеупорного материала

Химический состав, мас. %:

SiO ₂	0,6
Al ₂ O ₃	0,1
Fe ₂ O ₃	0,6
CaO	1,6
MgO	97,2
Объемная плотность, кг/м ³	3080
Объемная плотность (спеченный при 1000 °С), Н/мм ²	3040
Холодная прочность на раздавливание, Н/мм ²	45
Холодная прочность на раздавливание (спеченный при 1000 °С), Н/мм ²	35
Углерод связки (спеченный при 1000 °С), %	8

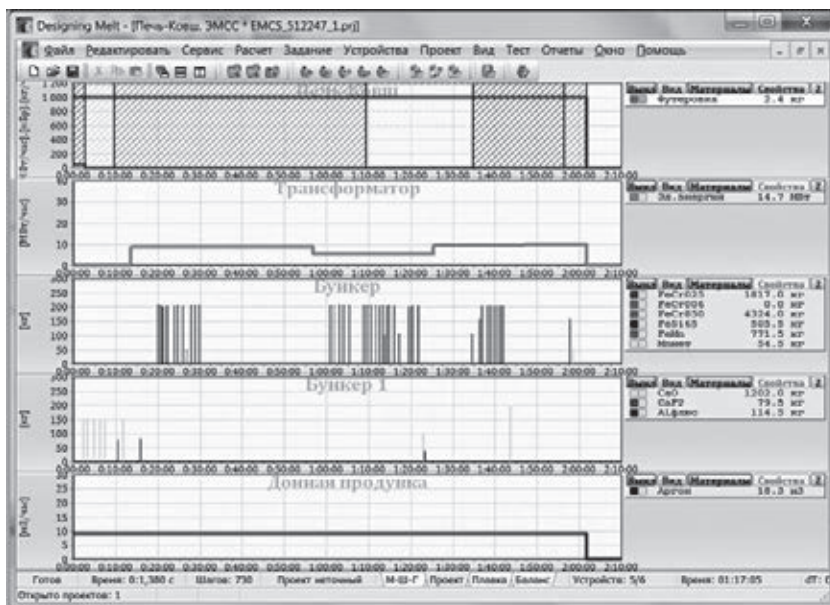


Рис. 1. Графическое изображение реального процесса обработки стали на установке ковш–печь

В работах [1, 2] исследована загрязненность крупных слитков ПАО «ЭМСС» неметаллическими включениями. Показано, что основными здесь являются оксиды алюминия и смесь сложных оксидов $(Al, Ca, Mg, Si)_mO_n$. Эти включения существенно влияют на качество металлопродукции, а иногда приводят к ее отбраковке.

Цель данной работы заключалась в установлении причин, места и времени образования таких оксидных неметаллических включений при длительной металлургической обработке, определении зависимости их количества от технологии раскисления, а также разработки защитных механизмов.

Для этого воспользовались специальным программным комплексом «DesigningMelt» [3], представляющим собой синтез последних достижений в теории и практике сталеварения, собранных в компактном программном продукте с дружелюбным интуитивно понятным интерфейсом. На основе термодинамической модели конденсированной фазы, материальном и тепловом (в т.ч. энтальпийном) балансах, а также с учетом кинетики процессов и гидродинамики ванны комплекс «DesigningMelt» позволяет рассчитывать огромное количество параметров выплавки и внепечной обработки стали. Наиболее значимые из них — химический состав и масса металла, шлака и газа, температура системы.

Представленный комплекс достаточно функционален, что позволяет пользователю (оператор, технолог) с его помощью решать различные задачи: разрабатывать новые технологические процессы, оценивать эффективность применения новых видов материалов, оборудования, создавать

оптимальные технологические маршруты выплавки и обработки стали.

Следует отметить возможность с помощью данного комплекса выполнять анализ проблемных плавов. Для этого в нем предусмотрен ввод ретроспективной информации о прошедшей плавке. Специальный модуль комплекса позволяет конвертировать информацию о ранее выполненных плавках и отображать ее в виде проекта, что позволяет анализировать, редактировать и затем имитировать технологический процесс без ранее установленных недостатков.

В нашем случае в программный комплекс «DesigningMelt» введена непрерывная информация о всех доступных параметрах внепечной обработки металла в каждом ковше. На ее базе выполнена имитация реального технологического процесса внепечной обработки стали для отливки крупного слитка.

На рис. 1 представлены графики ввода электроэнергии, моменты присадок в ковш легирующих и раскисляющих добавок, шлакообразующих материалов и режимы донной продувки. В правой части рисунка приведены результирующие за время обработки металла значения массы и количества материалов и энергоносителей.

На примере внепечной обработки одного из ковшей, участвующего в получении крупного слитка, показаны реальный технологический процесс обработки металла на установке ковш–печь (рис. 1), его имитация и оценка (рис. 2).

Приведенные на рисунке фактические данные о реальной обработке на установке ковш–печь, а также параметры ковша, исходные химические составы и масса металла и шлака, их температуру ввели в программный комплекс «DesigningMelt».

В процессе анализа каждого этапа обработки стали, согласно методике, изложенной в работе [3], создали виртуальный металлургический агрегат (печь–ковш), ввели необходимые характеристики и оснастили его соответствующим виртуальным оборудованием.

По заданным интенсивностям ввода материалов и энергоносителей с учетом полного материального и энергетического балансов, термодинамического расчета и кинетической коррекции (скорость поступления реагентов, растворение, скорость усреднения ванны по химическому со-



ставу и температуре) имитировали обработку металла с заранее установленным (достаточно малым) шагом по времени. Результатом моделирования является информация о траектории внепечной обработки стали (рис. 2), которая позволяет оценить изменение всех доступных для анализа параметров по ходу технологического процесса. Расчетные данные на рис. 2 представлены кривыми, фактические — точками.

Верификация программного комплекса путем сравнения расчетных и фактических параметров технологического процесса показала, что выполненное моделирование достаточно точно прогнозирует основные характеристики процесса: химический состав металла, шлака и температуру системы. Это позволяет нам утверждать, что используемые модели и построенные на их основе алгоритмы адекватны реальному процессу, а представленный программный комплекс можно использовать для дальнейшей оценки и исследования технологии получения крупного слитка как поэтапно, так и в целом.

Аналогичные результаты по качеству прогноза основных параметров процесса получены и при моделировании внепечной обработки металла остальных ковшей на установке ковш–печь, вакуумировании стали и последующем ожидании разливки.

Вместе с тем, несмотря на хорошую корреляцию по основным показателям выявлено значительное различие в поведении растворенного в металле алюминия по результатам моделирования и в реальном процессе (табл. 1).

Возможное поступление кислорода из атмосферы для окисления алюминия маловероятно, поскольку ковш с металлом большую часть времени находится накрытым (ковш–печь или вакууматор). При транспортировке расплава высокоосновные шлаки практически сразу же покрываются коркой, препятствующей поступлению кислорода и вторичному окислению металла.

Что касается взаимодействия расплавленного металла с огнеупорными материалами, в данном случае с периклазоуглеродистой футеровкой, то в процессе изготовления суперкрупных слитков оно весьма вероятно и несомненно связано с длительностью пребывания металла в ковше.

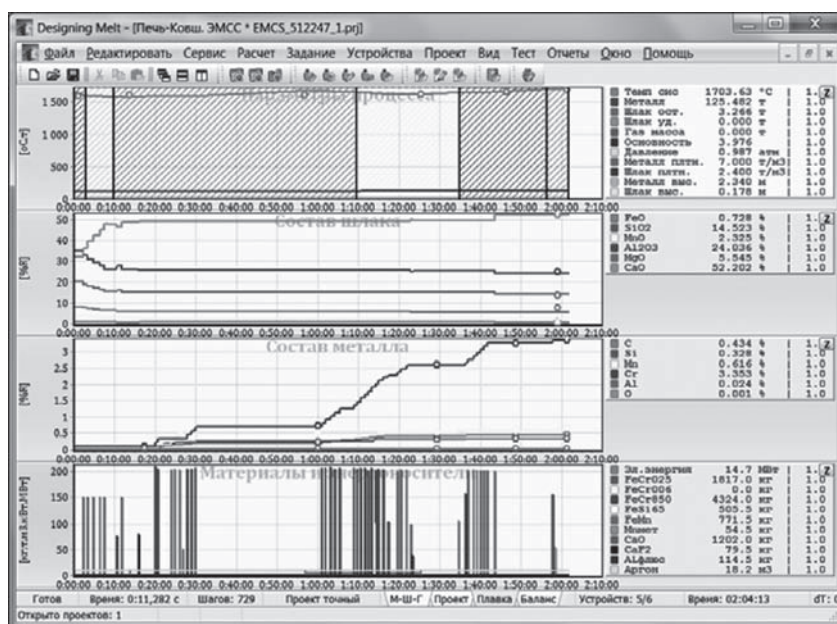


Рис. 2. Графическое изображение траектории обработки металла на установке ковш–печь (имитация)

При моделировании нами учтены не все процессы, определяющие содержание алюминия по ходу обработки металла. В частности, не рассмотрено влияние окружающей среды и футеровки ковшей на массообменные процессы.

Сделана попытка объяснить возможные механизмы загрязнения металла суперотливок в результате массообменных процессов на границе металл–футеровка.

Анализ общей структуры огнеупоров [2] показал (рис. 3), что их основной объем сформирован зернами оксида магнезия, промежутки между которыми заполнены связующим веществом. Внутри отдельных крупных зерен видны «светлые прожилки», представляющие собой смесь оксидов кремния и кальция.

Таблица 1. Содержание алюминия в металле трех основных ковшей

Взятие пробы		Массовая доля алюминия, %	
Время	Место	Al _{факт}	Al _{расч}
<i>Плавка 512246 + 112186</i>			
4:23	До вакуумирования	0,0190	0,0205
8:58	Промежуточная	0,0100	0,0196
10:37	Перед разливкой	0,0080	0,0190
<i>Плавка 512247 + 112187</i>			
3:45	До вакуумирования	0,0220	0,0215
9:30	Промежуточная	0,0080	0,0210
10:18	Перед разливкой	0,0060	0,0206
<i>Плавка 512248 + 112188</i>			
7:57	До вакуумирования	0,0110	0,0120
8:22	Промежуточная	0,0100	0,0115
10:30	Перед разливкой	0,0040	0,0106

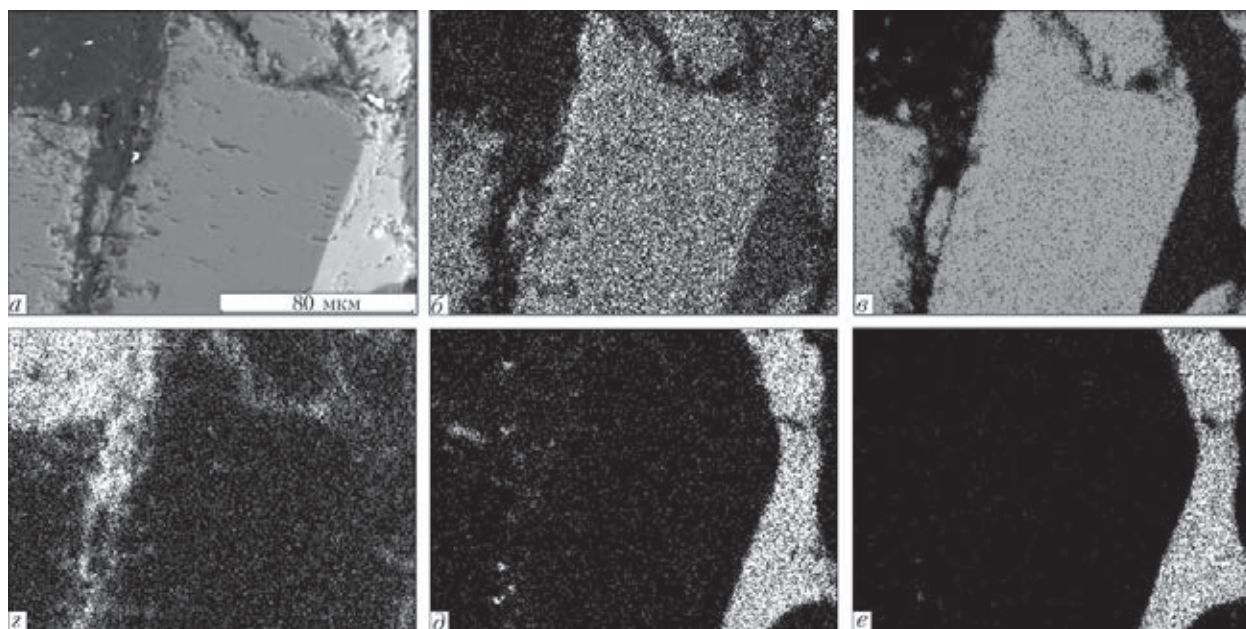


Рис. 3. Электронное изображение структуры и качественного распределения элементов в образце исходного огнеупора: *а* — общий вид поверхности огнеупора; *б* — кислород; *в* — магний; *г* — углерод; *д* — кремний; *е* — кальций

На рис. 4 представлено электронное изображение, а в табл. 2 — химический состав «светлых прожилок» огнеупора до контакта его с металлом и шлаком (точки от 2 до 6). Точки 1 и 7 характеризуют состав основной части огнеупора. «Прожилки» представляют собой смесь оксидов кальция, кремния и магния и являются своего рода связующим внутри крупных зерен периклаза (табл. 2).

При производстве крупных слитков на предприятии ПАО ЭМСС из-за существенных потерь температуры металла при вакуумной обработке его вынуждены предварительно перегреть до 1670...1700 °С. При такой температуре материал, соответствующий по составу «светлым прожилкам», может не только размягчаться, но и переходить в жидкое состояние, что видно из анализа тройной диаграммы состояния CaO–SiO₂–MgO [4]. Это способствует интенсификации массооб-

менных процессов на границе металл–футеровка, в том числе и окислению алюминия стали.

Для оценки данного предположения воспользовались тем же программным комплексом «DesigningMelt» и промоделировали взаимодействие комплексов $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{MgO})_z$ с алюминием стали. Предположили, что содержание алюминия в металле соответствует его значению перед вакуумированием (табл. 2), а состав «светлых прожилок» огнеупора следующий, мас. %: 12 MgO, 36 SiO₂ и 49 CaO. В расчетах, выполненных в равновесном приближении, применили уравнения состояния для оксидных расплавов.

Анализ результатов моделирования показал (рис. 5), что растворенный в металле алюминий может достаточно активно взаимодействовать с исследуемой частью футеровки, восстанавливая не только кремний, но и магний из оксида. Этот

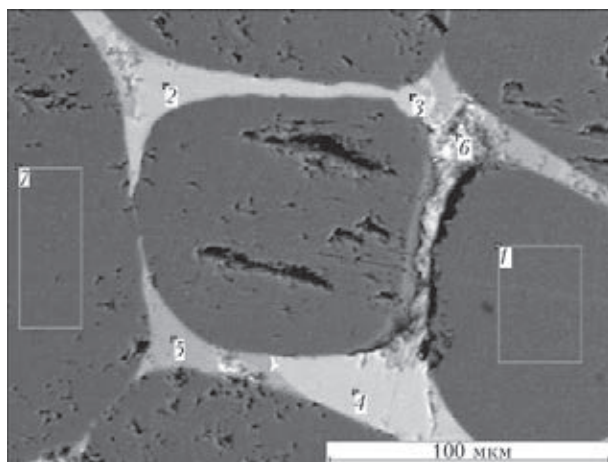


Рис. 4. Электронное изображение «светлых прожилок» огнеупора до контакта с металлом и шлаком; точки 1–7 см. в табл. 2

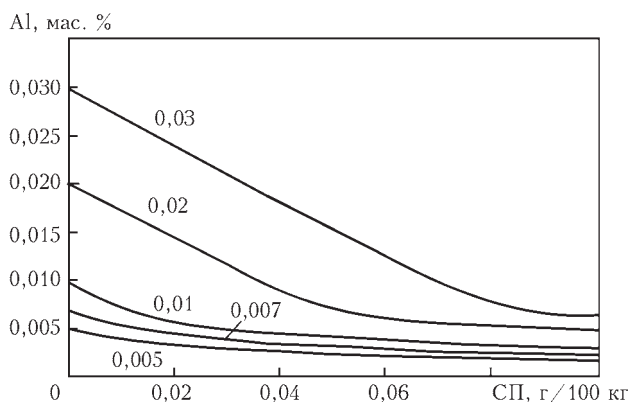


Рис. 5. Изменение содержания алюминия в металле в зависимости от количества прореагировавшего материала «светлых прожилок» (СП) футеровки; цифры у кривых показывают исходное содержание алюминия в металле



Таблица 2. Химический состав «светлых прожилков» до взаимодействия с жидким металлом, мас. %

№ точки	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO
1	97,91	0,21	0,10	0,05	0,05	1,69
2	10,23	0,07	35,40	4,04	50,26	0
3	14,13	0,13	35,43	1,86	48,20	0,24
4	11,12	0,17	35,03	3,40	50,27	0,01
5	24,12	0,25	37,20	2,62	35,44	0,39
6	3,75	0,23	36,44	2,55	57,01	0,03
7	97,70	0,36	0,02	0,31	0,09	1,52

процесс достаточно эффективен при массовой доле алюминия в металле более 0,01 % (рис. 6).

При меньших концентрациях количество восстановленных оксидов кремния и магния заметно снижается. Количество восстановленного материала «светлых прожилков» футеровки линейно зависит от исходной концентрации алюминия в металле (рис. 7). Расчетное содержание кремния в металле практически не изменяется или незначительно увеличивается (на сотые доли процента).

Взаимодействие растворенного в стали алюминия с оксидами кремния и магния в рассматриваемых участках огнеупора способствует образованию оксидов алюминия. Они, в свою очередь, могут стать эндогенными оксидными неметаллическими включениями либо заменить часть оксидов кремния и магния в «светлых прожилках». Этот факт хорошо соотносится с экспериментальными данными [2].

Микрорентгеноспектральный анализ образцов футеровки показал, что в химическом составе «прожилков» происходит существенное изменение. Наряду с кальцием, кремнием и магнием в составе «прожилков» появляется заметное количество алюминия в виде оксидов. Действительно, кремний и магний замещаются алюминием в «прожилках», а морфология последних подтверждает факт их оплавления в процессе эксплуатации (рис. 8).

Таблица 3. Химический состав «светлых прожилков» после взаимодействия с жидким металлом, мас. %

№ точки	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
1	4,09	3,61	32,56	59,74	0,00
2	10,91	4,83	33,90	50,19	0,18
3	10,69	4,88	33,30	51,01	0,12
4	0,93	46,96	3,34	48,76	0,00
5	0,56	47,27	3,01	48,95	0,21
6	0,85	44,79	5,15	49,05	0,16
7	98,87	0,46	0,23	0,20	0,24
8	98,47	0,83	0,19	0,32	0,20

Примечание. Во всех точках P₂O₅ не обнаружен.

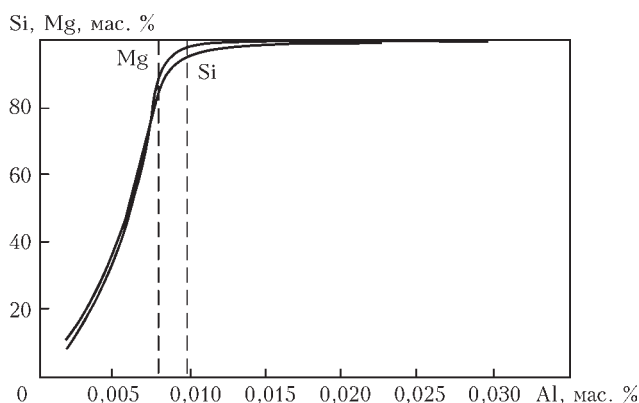


Рис. 6. Степень восстановления кремния и магния из материала «светлых прожилков» футеровки в зависимости от содержания алюминия в металле

Химический состав «прожилков» после взаимодействия огнеупоров с жидким металлом показывает, что содержание алюминия в них не равномерно (табл. 3). Более того «светлые прожилки» как бы состоят из двух фаз с различным содержанием оксидов магния и алюминия. Так, в точках 1–3 содержание алюминия меньше, а соотношение кальций/кремний соответствует исходному составу (до контакта с жидким металлом). В точках 4–6 содержание алюминия значительно больше. Концентрация же оксидов кремния в них на порядок уменьшилась. Точки 7 и 8 характеризуются в основном преимущественным содержанием оксида магния.

Как следует из тройной диаграммы состояния CaO–Al₂O₃–SiO₂ [4], после контакта с жидкой сталью «прожилки» изменившегося химического состава при рассматриваемых температурах находятся в жидком состоянии, что может существенно снижать эксплуатационные характеристики данных огнеупоров.

Необходимо также отметить, что в исследуемых участках футеровки обнаружены и «корольки» металла [2]. Образование их можно объяснить

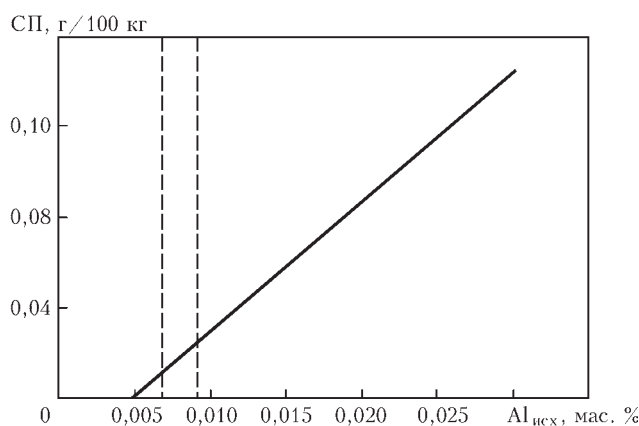


Рис. 7. Масса восстановленного материала «светлых прожилков» футеровки в зависимости от исходного содержания алюминия в металле

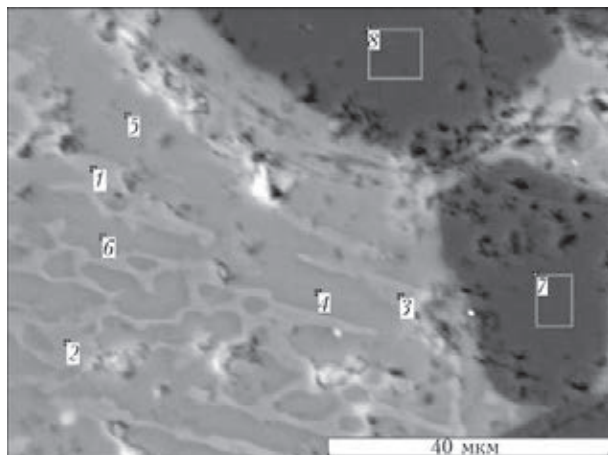


Рис. 8. Электронное изображение «светлых прожилок» огнеупора после контакта с металлом и шлаком; обозначение точек 1–8 см. в тексте

замещением расплавом трансформировавшихся «светлых прожилок», находящихся в жидком состоянии. Кроме того, вероятно образование пустот в футеровке из-за разности значений плотности оксидов, составляющих основу «прожилок» до и после длительного контакта с жидким металлом.

Эти явления могут нарушать сплошность огнеупорной массы, вызывать «откол» ее компонентов, в частности зерен оксидов магния, являющихся экзогенными неметаллическими включениями в слитке [2].

Для оценки скорости рассматриваемого процесса воспользовались данными промышленных плавов. Установлено, что существует два диапазона зависимости скорости изменения концентрации алюминия от его содержания в металле (рис. 9). В обоих случаях можно принять практически линейную зависимость скорости изменения концентрации. До 0,016...0,017 мас. % скорость изменения концентрации алюминия в 25 раз меньше, чем при более высокой его массовой доле в металле. Представленные следствия коррелируют с ранее полученными результатами термодинамического моделирования взаимодействия алюминия, растворенного в металле, с материалом «светлых прожилок» (рис. 6). Снижение степени восстановления кремния из оксида алюминием происходит уже при 0,015 мас. %, что подразумевает снижение расхода алюминия на процесс взаимодействия и, в результате, снижение скорости изменения содержания алюминия в металле.

В абсолютных величинах взаимодействие металла и футеровки носит медленный характер, что в переносе на скорость изменения концентрации алюминия в металле находится в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ %/мин. Поэтому выдержка глубоко раскисленного и вакуумированного металла

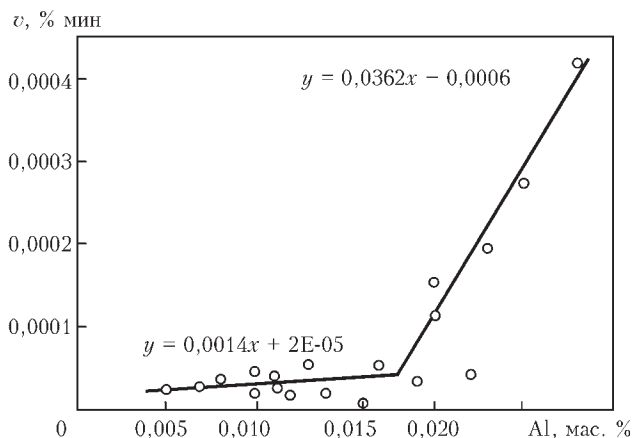


Рис. 9. Скорость изменения массовой доли алюминия в зависимости от его содержания в металле

в ковше будет способствовать процессу взаимодействия алюминия с футеровкой (рис. 9), что подтверждается промышленными данными о состоянии футеровки после длительного взаимодействия с расплавленным металлом. Так, в футеровке донной части ковша, долго контактирующей с металлом, «корольки» становятся настолько массивными, что практически полностью заполняют объем, ранее занятый «прожилками» [2].

Таким образом, исходя из данных о степени развития процесса восстановления кремния и магния «светлых прожилок» из их оксидов алюминием и кинетике изменения алюминия в металле, определено, что рациональные концентрации алюминия, при которых заметно будет снижаться вероятность разрушения футеровки по рассматриваемому механизму, находятся в диапазоне 0,01...0,017 мас. %.

Однако необходимо учесть, что раскисление металла в значительной степени определяет глубину десульфурации стали. С учетом этого обстоятельства следует считать оптимальным для данных условий производства крупных слитков из стали 45ХЗМ1Ф содержание алюминия в металле на уровне 0,014...0,015 мас. %.

Выводы

1. Установлено, что глубина раскисления накапливаемого для отливки крупного слитка металла алюминием, его остаточные концентрации в расплаве в значительной степени влияют на эксплуатационные характеристики периклазоуглеродистых огнеупоров.

2. Определено, что для рассмотренных в исследовании условий производства крупных слитков оптимальным является поддержание концентрации алюминия в металле на уровне 0,014...0,015 мас. %.



3. Программный комплекс «DesigningMelt» имеет широкий диапазон применения для моделирования, анализа и разработки как комплексных металлургических процессов, так и их частей.

1. *Исследование неметаллических включений в крупных слитках, производимых ПАО «Энергомашспецсталь»* / М.В. Ефимов, А.А. Селютин, П.М. Явтушенко и др. // Наук. праці Донец. нац. техн. ун-ту. — Донецьк: ДонНТУ, 2012. — Вип. 1, 2. — С. 147-154.

2. *Исследование особенностей взаимодействия раскисленной стали с огнеупорной футеровкой ковша при производстве крупных кузнечных слитков массой до 450 т* / М.В. Ефимов, А.А. Селютин, П.М. Явтушенко и др. // Металлургические процессы и оборудование. — 2014. — № 3. — С. 11–18.

3. *Синяков Р.В.* Разработка технологии выплавки и внепечной обработки стали с использованием программного комплекса «DesigningMelt» // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 2. — С. 34–37.

4. *Атлас шлаков.* Справ. изд. / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1985. — 208 с.

Effect of residual aluminium in steel of 45Kh3M1F grade, designed for casting of 415 ton ingot, on contamination of metal with exo- and endogeneous non-metallic inclusions and on service characteristics of periclase-carbon lining was studied. The investigations were carried out by using the new program complex «DesigningMelt», showing a good adequacy and ability to analyze the technological process of manufacture of super-large ingots both as a whole and also in stages. 4 Ref., 3 Tables, 9 Figures.

Key words: ingots; ladle treatment; non-metallic inclusions; fracture of flux; modeling; investigation

Поступила 14.05.2015

MEDOVAR MEMORIAL SYMPOSIUM

Международный симпозиум к 100-летию со дня рождения Б.И. Медовара

7–10 июня 2016 г., Киев, Украина

ТЕМАТИКА СИМПОЗИУМА

- ЭШП и другие процессы специальной электрометаллургии, их научные основы, технологии и оборудование;
- электрошлаковое литье;
- сварка высоколегированных и высокопрочных сталей, а также аустенитных сталей и сплавов;
- теория кристаллизации сталей и сплавов;
- управление затвердеванием в металлургии и сварке;
- крупные кузнечные и листовые слитки;
- моделирование затвердевания в процессах специальной электрометаллургии и сварки;
- современные стали для магистральных газопроводов, сосудов давления, крупных поковок, роторов, валков;
- родственные области металлургии, сварки и металловедения.

Организационный комитет

Тел.: +38(044) 287-52-18, +38(044) 337-30-81

Тел./факс: +38(044) 337-30-82

E-mail: org@medovar100.org, info@medovar100.org

Дополнительная информация на сайте симпозиума www.medovar100.org



СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ КОНДЕНСАТОВ NaCl–Fe

С.Е. Литвин

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

Рассмотрены наноструктурные конденсаты NaCl–Fe, полученные электронно-лучевым испарением (методом EB PVD) из двух источников и физическим осаждением смешанного парового потока на водоохлаждаемую медную подложку. Микроструктуру конденсатов NaCl–Fe изучали сканирующей электронной микроскопией на приборе VEGA 3, а наноструктуру — просвечивающей электронной микроскопией на приборе H-800. Отделенные от подложки конденсаты исследовали на воздухе методом термogrавиметрического анализа (ТГА) в диапазоне 20...650 °С на анализаторе TGA 7. Представлены результаты исследований микроструктуры и сорбционных свойств конденсатов NaCl и NaCl–Fe (28 мас. % Fe) при насыщении их влагой. Проанализированы данные ТГА с обработкой по моделям Коутса–Редферна и Фримена–Кэрролла и расчетом энергии активации и порядка реакции разложения при нагреве. Показано, что при извлечении конденсатов из вакуумной камеры наночастицы железа в пористой матрице NaCl активно адсорбируют из воздуха не только влагу, но и кислород. При нагреве в дальнейших исследованиях десорбция влаги и кислорода приводила к монотонно ниспадающим ТГА-зависимостям. Библиогр. 17, табл. 1, ил. 5.

Ключевые слова: метод EB PVD; термogrавиметрический анализ; энергия активации; порядок реакции; конденсаты; наночастицы; сорбция; вода; кислород

В последнее время очень активно развивается направление по использованию металлических наночастиц в медицине. Одним из перспективных методов получения наночастиц металлов является метод EB PVD — электронно-лучевое испарение из нескольких источников и осаждение смешанного парового потока на подложку в вакууме [1, 2]. В качестве матрицы обычно используют растворимые в воде соли, например, хлориды щелочных металлов, где главным требованием выступает их стабильное поведение в вакууме при нагреве. Для формирования в матрице отдельных наночастиц, концентрация металла не должна превышать 20...35 об. % [3]. Для снижения поверхностной диффузии и предотвращения коагуляции металлических частиц осаждение осуществляют на холодную подложку [2, 4].

Полученные методом EB PVD конденсаты NaCl–Me тщательно изучены в ряде работ [4–7] и опытные партии наночастиц предложены для дальнейших медицинских исследований: для адресной доставки лекарств [8], для лечения сильных кровопотерь [9], для противомикробного применения [10]. В настоящее время продолжаются дальнейшие исследования физико-химических свойств растворимых конденсатов с наночастицами метал-

лов. Очень интересным представляется углубленное изучение их сорбционных свойств. Так, например, без полного объяснения остались необычные потери массы конденсатов NaCl–Me при первичном нагреве на воздухе до температур выше 100 °С [2, 4, 5]. В некоторых случаях с ростом температуры масса монотонно падает [2], в некоторых имеет один минимум [4, 5], а для NaCl–Ag имеет и минимум и максимум, и дальнейшее падение [7]. В то же время при нагреве конденсата чистой соли масса остается практически неизменной [6].

В данной работе предпринята попытка исследовать сорбционные свойства конденсатов NaCl–Fe при первичном нагреве на воздухе.

Материалы и методика эксперимента. Как модель для исследований выбраны конденсаты NaCl и NaCl–28 мас. % Fe (в дальнейшем NaCl–Fe). Образцы (конденсаты) получены классическим способом электронно-лучевого испарения из двух источников и конденсацией совместного парового потока в вакууме на неподвижную медную водоохлаждаемую (25...40 °С) подложку [1]. При этом одним электронным лучом испарялся прессованный штабик кухонной соли, а другим — слиток железа. Камеру вскрывали на следующие сутки после выдержки полученного конденсата в вакууме. Отделенные от подложки образцы представля-

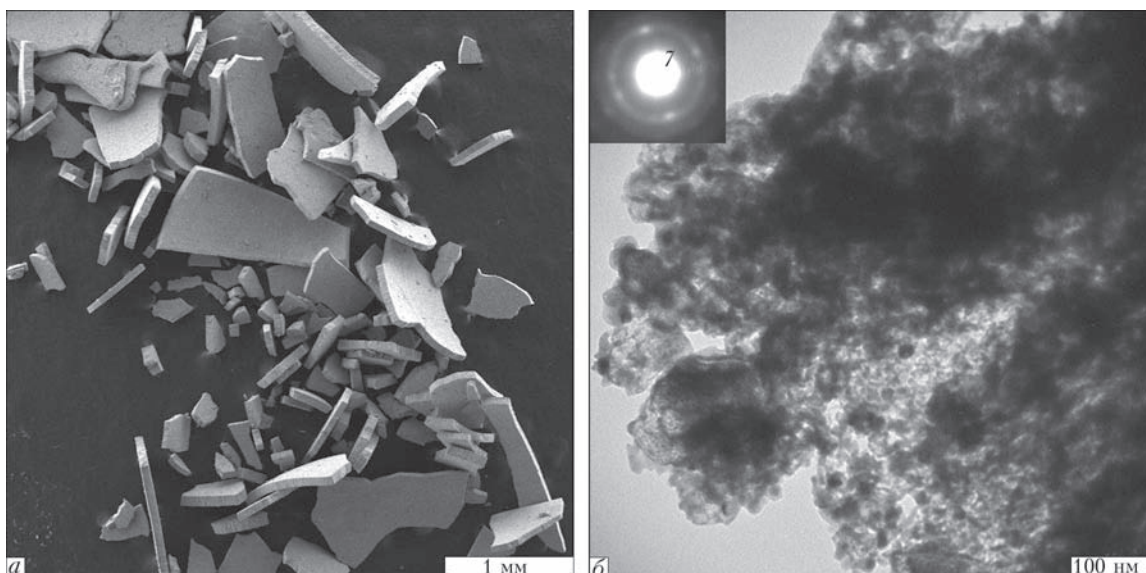


Рис. 1. Макроструктура (а) и наноструктура (б) конденсатов NaCl–28 мас. % Fe. На вставке приведена электронограмма

ли собой хрупкие пластины кристаллической соли толщиной 50...100 мкм. Для уменьшения влияния атмосферной среды эксперименты проводили на полученных конденсатах с минимальным пребыванием их на воздухе.

Микроструктуру конденсатов NaCl–Fe изучали сканирующей электронной микроскопией на приборе VEGA 3 фирмы «Tescan» (Чехия), а наноструктуру — просвечивающей электронной микроскопией на приборе Н-800 фирмы «НИТАСНИ» (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Средний интегральный состав полученных конденсатов определяли с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра X'Unique II фирмы «Филипс» (Голландия).

Кинетику разложения конденсатов изучали динамическим методом в атмосферной среде с помощью термогравиметрического анализатора TGA 7 фирмы «Перкин Элмер» (США) с постоянной скоростью нагрева (или охлаждения) 10 °С/мин в диапазоне от 20 до 650 °С с фиксацией температуры в крайних точках диапазона в течение 5 мин. Интегральное изменение массы образца и скорость этого изменения определяли в зависимости от температуры методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) соответственно. Данные снимали непрерывно с усреднением каждые 6 с. Лодочку для загрузки образца изготовили из платины. Температуру фиксировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, предварительно прокаленной по ферромагнитному переходу по двум точкам Кюри. Калибровку весов проводили по стандарту 100 мг. Управление прибором осуществляли с помощью компьютера и специализированного программного обеспечения с возможностью записи и обработки данных.

Полученные результаты. Внешний вид конденсатов NaCl–Fe, извлеченных из вакуумной камеры, показан на рис. 1, а, а тонкая наноструктура представлена на рис. 1, б. Более подробно микроструктуры конденсатов NaCl и NaCl–Fe изучены в работах [4, 5, 6].

На рис. 2 представлены результаты ТГА в атмосферной среде исходных свежеполученных конденсатов NaCl и NaCl–Fe. При первичном нагреве до 650 °С масса конденсата NaCl уменьшалась на 0,26 % с перегибом при 310 °С, а масса конденсата NaCl–Fe изменялась немонотонно с большим минимумом в 2,11 % при 407 °С и дальнейшим ростом до 650 °С. Последующее охлаждение до комнатной температуры привело к небольшому росту массы обоих образцов, а повторный нагрев конденсатов до 650 °С — к незначительному падению ее. Повторный цикл нагрева/охлаждения использовали для подтверждения необратимости процесса изменения массы при первичном нагреве.

Чтобы определить как влияет влага на кинетику разложения исходного конденсата, перед исследованием образцы насыщали влагой. Для этого были выбраны исходный конденсат и исходный конденсат после 2-х циклов нагрева/охлаждения до 650 °С на воздухе (после отжига). Насыщение осуществляли с помощью чашки Петри наполовину заполненной дистиллированной водой. Прикрытую (негерметичную) чашку Петри выдерживали сутки при комнатной температуре, а затем перед исследованием кинетики образец помещали на поплавок, плавающий в чашке Петри, накрывали крышкой и выдерживали 10 мин. Такой образец получил пометку «с влагой». Затем записывали термограммы при двух подряд циклах нагрева/охлаждения от 20 до 650 °С.

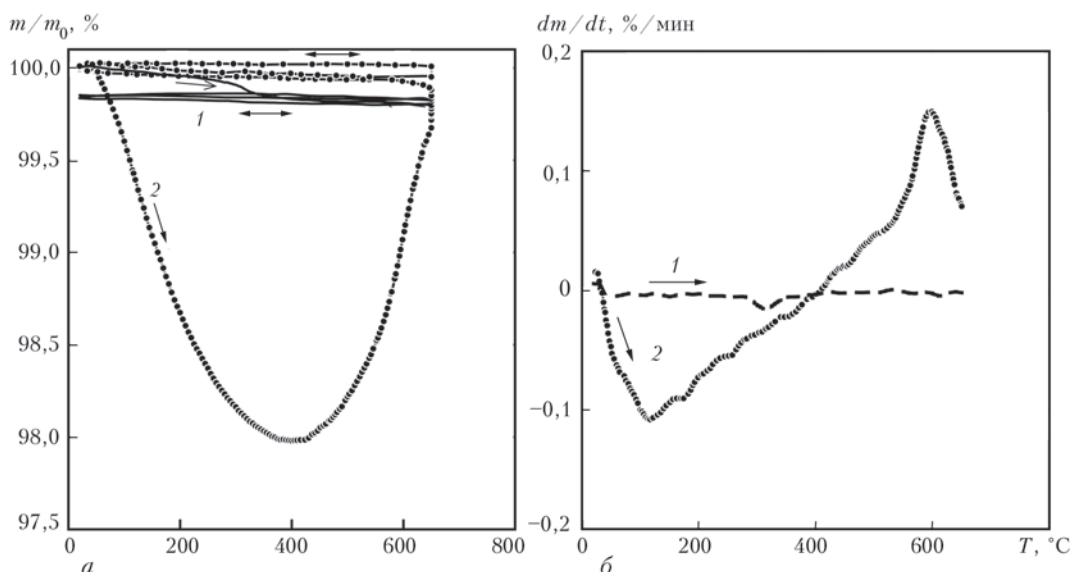


Рис. 2. ТГА исходных конденсатов NaCl (1) и NaCl–28 мас. % Fe (2) при двух циклах нагрева/охлаждения в атмосферной среде (а); соответствующие ДТГ-кривые при первичном нагреве (б)

На рис. 3 представлены результаты ТГА образцов NaCl (а, б) и NaCl–Fe (в, г) в исходном состоянии (кривые 1) и «с влагой», как исходных (кривые 2), так и после отжига (кривые 3). Поскольку при повторных циклах нагрева/охлаждения термограммы слабо меняются и похожи на термограммы при повторных циклах (см. рис. 2), то для упрощения рисунка не приводятся.

При нагреве до 100 °С значительные потери массы конденсата NaCl (как в исходном состоянии, так и после отжига) «с влагой» (рис. 3, а, кривые 2, 3) и конденсата NaCl–Fe после отжига «с влагой» (рис. 3, в, кривая 3) свидетельствуют об исключительной потере массы только за счет удаления воды из этих образцов. Поведение же ТГА-кривых (рис. 3, в) конденсата NaCl–Fe как исходного (кривая 1), так и исходного «с влагой» (кривая 2), при нагреве выше 100 °С указывает на присутствие еще, как минимум, одной причины потери массы.

Обсуждение результатов. При совместном осаждении на подложку NaCl и Fe образуется более пористая структура, чем при автономном осаждении хлорида натрия. Это происходит, прежде всего, за счет затенения основного парового потока соли частицами железа [11]. С понижением температуры подложки снижается скорость диффузии и замедляется рост частиц из парового потока (как соли, так и железа), структура становится более рыхлой, чем на горячей подложке, т.е. пористость возрастает. Если при этом соотношение частиц металл–матрица будет 1:10, то в рыхлой пористой матрице соли получим мелкие металлические частицы с открытой поверхностью в пористой структуре соли, т.е. большую концентрацию мел-

ких металлических частиц с большой суммарной поверхностью. При открытии вакуумной камеры после эксперимента и во время отделения от подложки образец конденсата из атмосферы будет поглощать ее составляющие. На поверхности пор и металлических частиц (при доступе к ним через поры), будет адсорбироваться вода и компоненты атмосферы (азот, кислород). При достаточно малых размерах частицы железа могут вступать в химическую реакцию с кислородом с выделением тепла. На практике в некоторых случаях (при достаточно высокой пористости, большом содержании и малом размере его частиц) наблюдается резкое разогревание отделенных пластин конденсата от подложки и даже возгорание листа бумаги, на который собирают образцы (температура возгорания бумаги 230 °С). Поэтому, чтобы сохранить метастабильное состояние конденсата при отделении от подложки, образцы выдерживают 12 ч в вакуумной камере и осторожно отделяют. Во время ТГА при нагреве конденсата на воздухе происходит десорбция этих компонентов (испарение) из образца. Но уменьшение массы образца NaCl–Fe при нагреве до 407 °С не объясняется только потерей влаги (в том числе и межкристаллитной). Масса образца NaCl убывает в 8 раз меньше, чем NaCl–Fe (рис. 2, а).

Дальнейшее увеличение массы образца NaCl–Fe при нагреве выше 407 °С на воздухе можно объяснить окислением железа. Это увеличение будет расти с содержанием железа в исходном конденсате [5]. При повторном нагреве подобный минимум не будет повторяться из-за того, что процессы испарения влаги и окисления прошли полностью. Даже если в дальнейшем образец насытить вла-

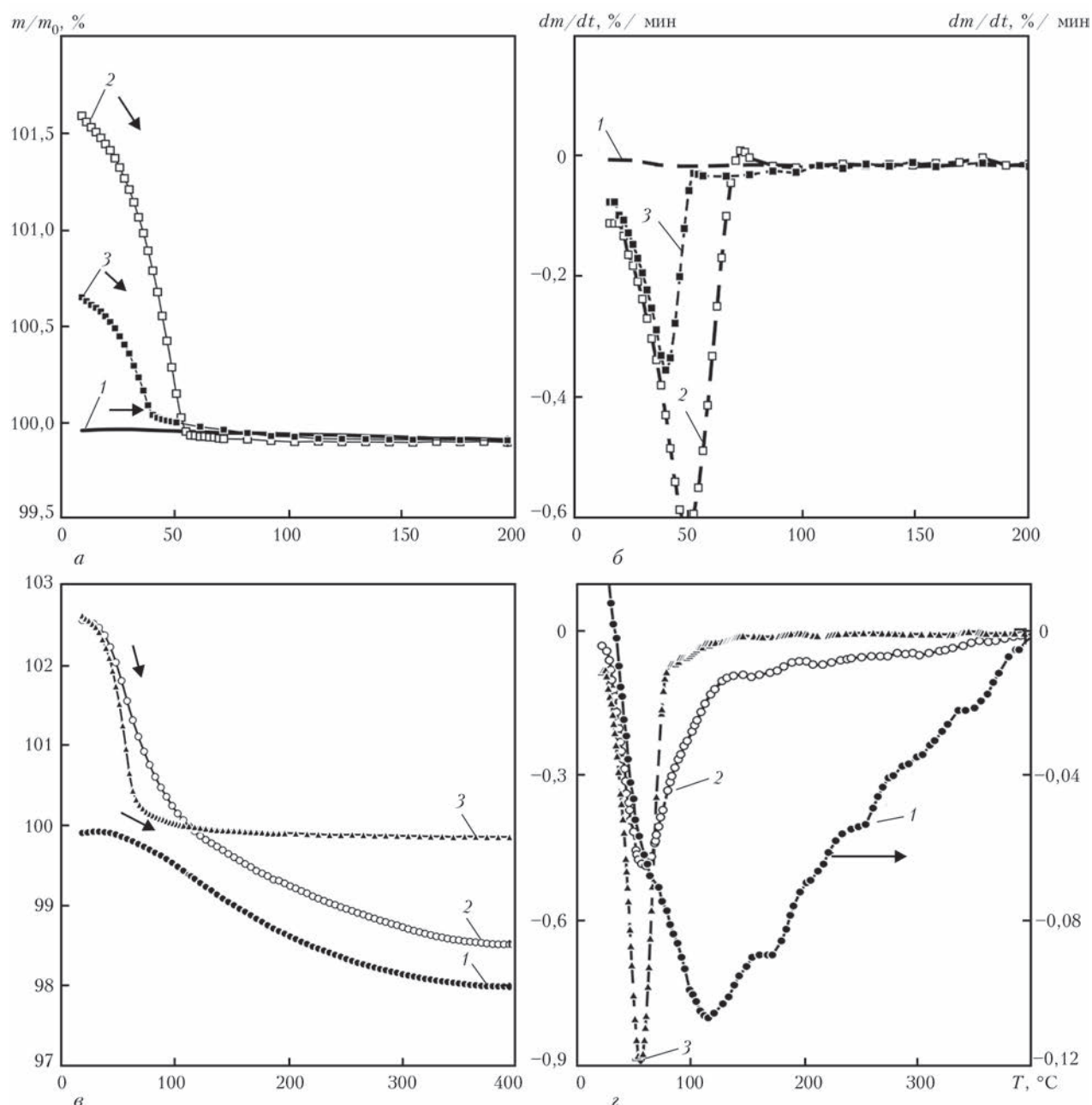


Рис. 3. ТГА (а, в) при первичном нагреве в атмосферной среде конденсата NaCl (а, б) и NaCl-Fe (в, г): 1 — исходный; 2 — исходный «с влагой»; 3 — исходный после отжига «с влагой»; б, г — соответствующие ДТГ-кривые

гой, то при нагреве испарение воды приведет к падению массы, но роста не будет.

Динамическая термогравиметрия позволяет оценить эффективную энергию E активационных процессов разложения. Сравнение полученных данных с литературными данными позволяет понять термодинамику происходящих процессов. Существуют многочисленные методы расчетов энергии активации по результатам динамической термогравиметрии [12]. В последнее время разработаны программы, позволяющие автоматически получать порядок реакции, энергию активации, прогнозы поведения материалов при нагреве, например, AKTS-Thermokinetics software (Швейцария) [13] стоимостью 10 тыс. евро. За неимением

подобной и из-за большого сомнения в корректности ее работы обработку данных ТГА и ДТГ проводили вручную двумя методами.

Первый метод в монографии Уэндланда [12] — метод Коутса-Редферна [14] рассмотрен наиболее подробно. Исходя из кинетического уравнения

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad (1)$$

и уравнения Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (2)$$

где m — масса образца, вступившая в реакцию за время t ; k — удельная константа скорости реакции; n — порядок реакции; A — предэкспонен-

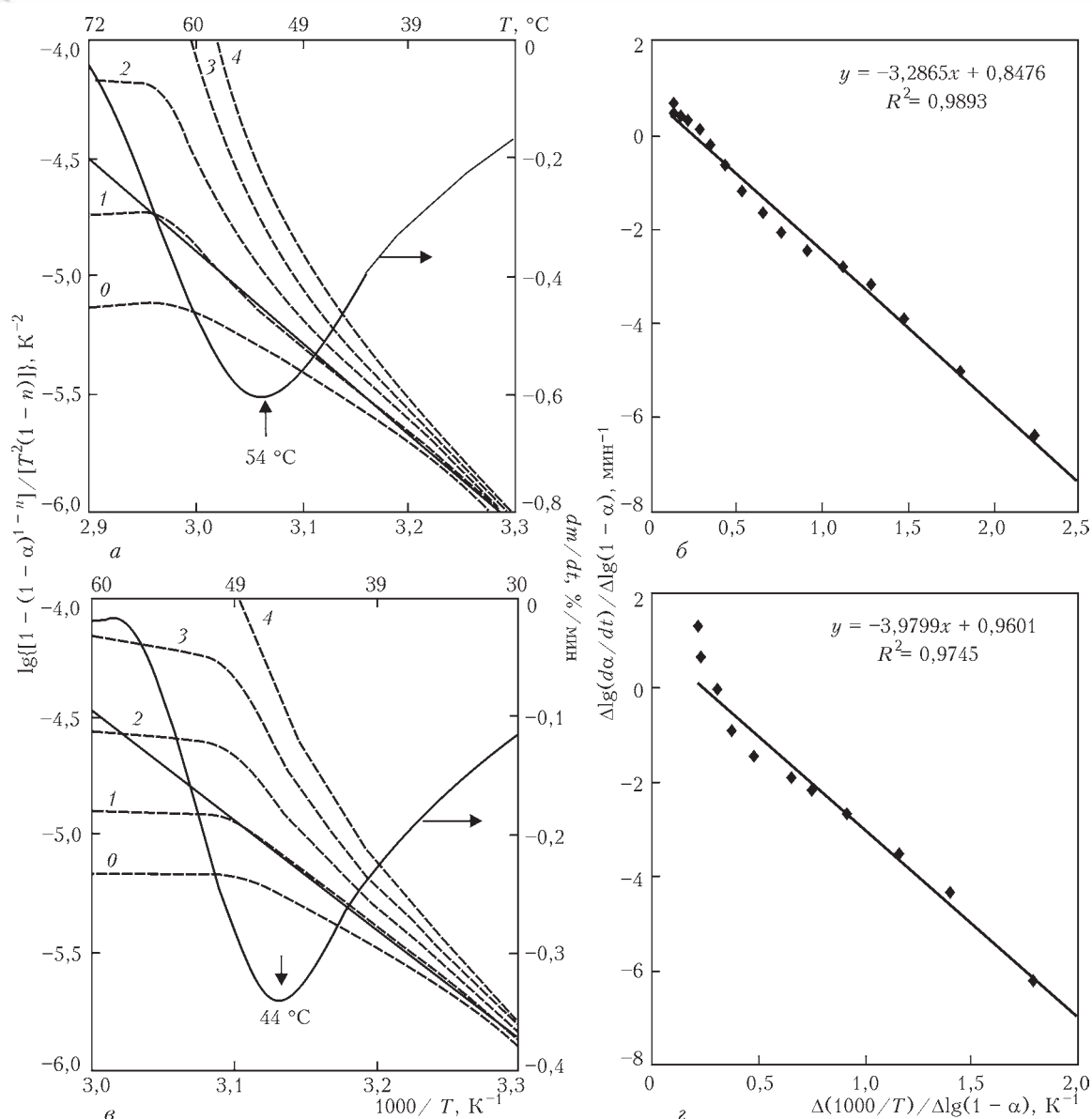


Рис. 4. Обработка данных ТГА конденсатов NaCl по методу Коутса–Редферна (а, в) и Фримена–Кэрролла (б, г): а, б — исходный «с влажой»; в, г — исходный после отжига «с влажой»; 0–4 — порядок реакции n ; б, г — функции линеаризации данных со степенью достоверности R^2 . Для наглядности на а, в приведены ДТГ-кривые процессов разложения

циальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в градусах Кельвина для реакций, порядок которых неизвестен, при постоянной скорости нагрева

где α — массовая доля образца, разложившаяся за время t ; q — скорость нагрева [8].

Если максимальная потеря массы образца m_0 , а за время t потеряно массы образца m_t , то

$$q = \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{m_t}{m_0} \quad (5)$$

было получено следующее выражение:

$$\lg \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \lg \frac{AR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,303R} \left[\frac{1}{T} \right], \quad (4)$$

При порядке реакции $n = 1$ с исправлениями Озавы [15] выражение (4) приобретает вид:

$$\lg \left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{AR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,303R} \left[\frac{1}{T} \right]. \quad (6)$$

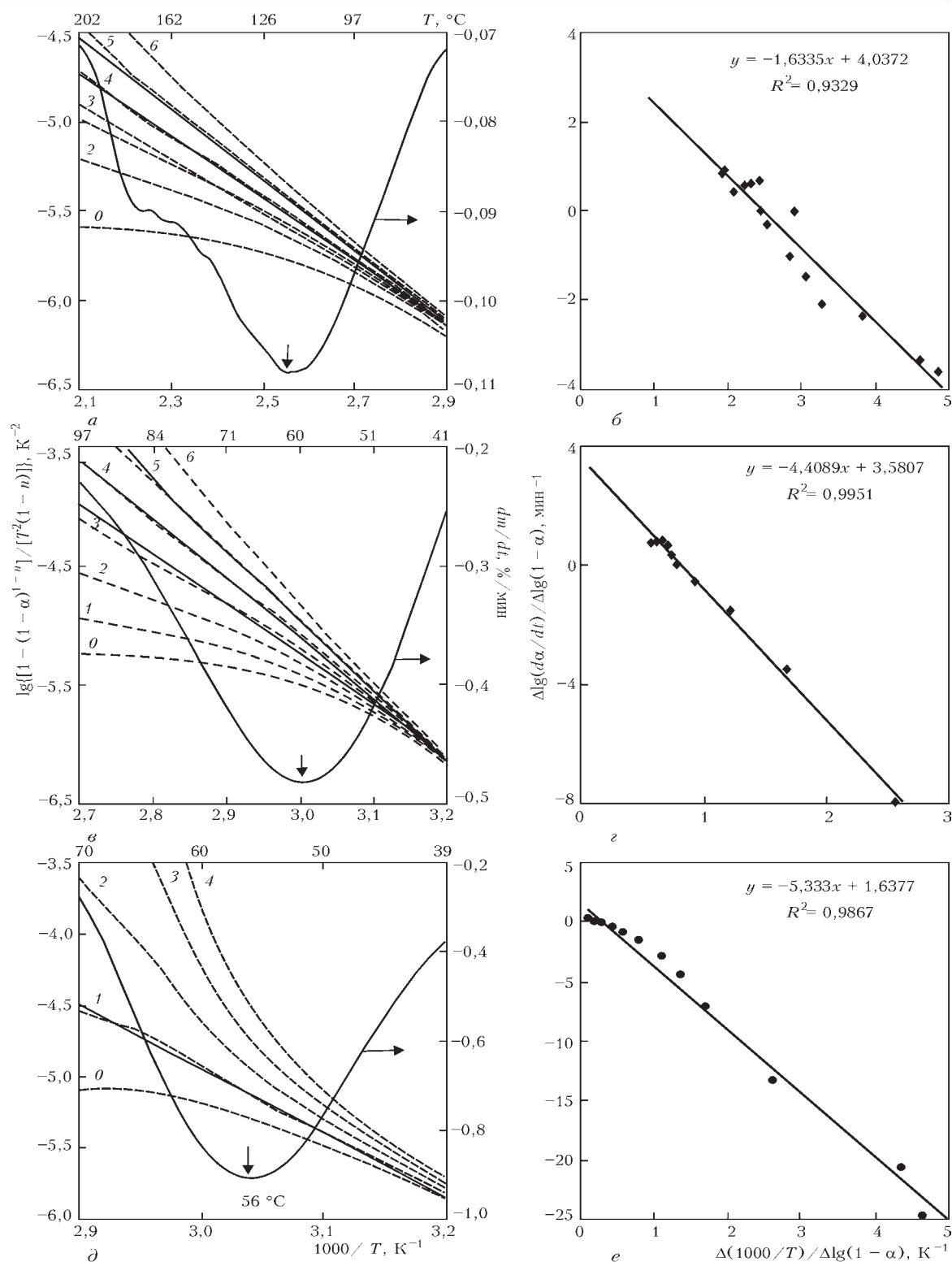


Рис. 5. Обработка данных ТГА конденсатов NaCl–28 мас. % Fe по методу Коутса–Редферна (а, в, д) и Фримена–Кэрролла (б, г, е): а, в — исходный; в, г — исходный «с влагой»; д, е — исходный после отжига «с влагой»; 0–6 — порядок реакции n ; б, г, е — функции линейризации данных со степенью достоверности R^2 . Для наглядности на а, в, д — приведены ДТГ-кривые процессов разложения

Если построить зависимость $\lg[1 - (1 - \alpha)^{1-n} / (T^2(1 - n))]$ от $1/T$ (или $\lg[-\ln(1 - \alpha)/T^2]$ при $n = 1$ от $1/T$) при правильном выборе значения n получим прямую линию с наклоном, определяемой величи-

ной $-E/(2,303R)$. Отсюда можно получить энергию активации процесса E .

Второй метод позволяет определять не только энергию активации E , но и порядок реакции n . Причем кинетические параметры могут быть по-



Энергия активации E и порядок реакции n конденсатов NaCl и NaCl–Fe исходных, исходных «с влагой» и исходных после отжига «с влагой»

Исходные конденсаты	Отжиг (650 °C, 10 мин)	H ₂ O (пар, 10 мин)	T_{\min} , °C, (ДТГ)	$\Delta m/m_{\max}$, %	$n_{\text{кр}}$	$E_{\text{кр}}$, кДж/моль	$n_{\text{фк}}$	$E_{\text{фк}}$, кДж/моль
NaCl	–	–	310	–0,26	–	–	–	–
	–	+	54	–1,89	1	–75	0,80	–63
	+	+	44	–0,87	1	–89	0,96	–76
NaCl + 28 % Fe	–	–	117	–2,39	4	–33	4,0	–31
	–	+	59	–3,02	4	–95	3,6	–84
	+	+	56	–2,58	1	–86	1,6	–102

Примечание. Расчеты приведены для моделей Коутса–Редферна ($E_{\text{кр}}$) (6) [14] и Фримена–Кэрролла ($E_{\text{фк}}$) (7) [16].

лучены в любой момент времени реакции. В методе Фримена–Кэрролла [16] эти параметры определяются из уравнения

$$\frac{\Delta \lg(d\alpha / dt)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} = n - \frac{E}{2,303R} \left[\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} \right]. \quad (7)$$

Если построить зависимость $\Delta \lg(d\alpha/dt)/\Delta \lg(1 - \alpha)$ от $\Delta(1/T)/\Delta \lg(1 - \alpha)$, то получим прямую линию с наклоном $-E/2,303R$ пересекающую ось ординат в точке n .

На рис. 4 приведены результаты обработки данных исследования кинетики разложения конденсатов NaCl по методу Коутса–Редферна (6) [14] и Фримена–Кэрролла (7) [16]. Слишком малые потери массы при нагреве исходных свежеполученных конденсатов NaCl (рис. 2, 3, а) не позволили рассчитать энергию активации и порядок реакции. Обработка данных кинетики разложения конденсатов NaCl исходных «с влагой» (рис. 3, а, кривая 2) и после отжига «с влагой» (рис. 3, а, кривая 3) дали близкие энергии активации –75 и –89 кДж/моль соответственно, и порядок реакции равный 1 (таблица). То, что потеря массы образца происходит до 100 °C, указывает на выделение насыщенной влаги, что совпадает с литературными данными [17].

Обработка данных исследования кинетики разложения конденсатов NaCl–Fe оказалась более сложной (рис. 5). Для исходного конденсата NaCl–Fe разложение характеризовалось низкой энергией активации 31...33 кДж/моль и высоким порядком реакции $n = 4$, что указывает на несколько одновременно проходящих процессов. Для случая с исходным конденсатом «с влагой» наблюдается промежуточный вариант. Превалирующий процесс дает высокую энергию активации равную

84...94 кДж/моль (т.е. испаряется вода) и порядок реакции $n = 4$ указывает на присутствие нескольких процессов разложения.

В то же время конденсат NaCl–Fe после отжига «с влагой» теряет вес с высокой энергией активации 86...102 кДж/моль (присуще для испарения воды) и порядком реакции равном 1...1,6. Полученный показатель $n = 1,6$ для модели Фримена–Кэрролла указывает на остатки процесса, влияющего на динамику разложения. Эти данные близки к данным для образцов конденсатов чистой соли «с влагой» (см. таблицу) и совпадают с литературными [17].

Выводы

1. Проведенный анализ динамической термогравиметрии приводит к выводу о нескольких процессах разложения полученных исходных конденсатов NaCl–Fe.

2. Наряду с испарением воды присутствует низкоэнергетический процесс потери массы, возможно, из-за поглощенного ранее кислорода. Пока температура недостаточна для реакции окисления железа, избыток адсорбированного кислорода покидает конденсат NaCl–Fe. Процесс этот необратим, по крайней мере, в пределах времени проведения опыта.

3. Для моделей Коутса–Редферна и Фримена–Кэрролла рассчитаны эффективная энергия активации и порядок реакции разложения при нагреве. Для исходного конденсата NaCl–Fe полученная энергия активации 31 кДж/моль и порядок реакции $n = 4$ не соответствовали испарению воды.

4. Для окончательного определения причин уменьшения веса конденсата NaCl–Fe при нагреве необходимо провести спектральные исследования выделяемого газа (пара).

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.



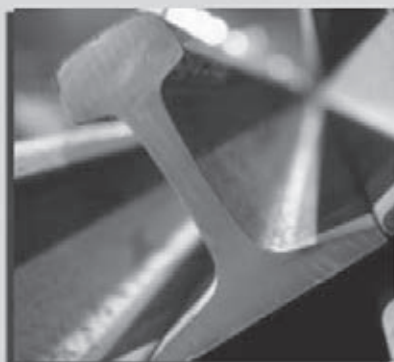
2. Пат. України № 92556. Спосіб одержання наночастинок системи метал–кисень із заданим складом електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі / Б.Э. Патон, Б.О. Мовчан, Ю.А. Курапов, К.Ю. Яковчук. — Заяв. від 10.11.2010; Бюл. № 21/2010.
3. *Movchan B.A., Lemkey F.D.* Mechanical properties of fine-crystalline two-phase materials // *Materials Sci. and Eng. A.* — 1997. — **224**, Issues 1–2. — P. 136–145.
4. Регулирование состава и структуры наночастиц системы Fe–O в процессе электронно-лучевого испарения Fe₃O₄ / Б.А. Мовчан, Ю.А. Курапов, Г.Г. Дидикин и др. // Порошковая металлургия. — 2011. — **50**, № 3–4. — С. 56–63.
5. 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 и др. // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 1. — С. 30–32.
6. 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 // Там же. — 2011. — № 1. — С. 42–46.
7. Получение наночастиц серебра и их термическая стабильность в системе Ag–O / Ю.А. Курапов, Л.А. Крушинская, С.Е. Литвин и др. // Порошковая металлургия. — 2014. — **53**, № 3–4. — С. 95–102.
8. Пат. України № 47930. Спосіб отримання стабілізованого розчину наночастинок магнетиту для адресної доставки протипухлинних препаратів / В.Ф. Чехун, І.К. Хаєцький, Н.Ю. Лук'янова та ін. — Заяв. від 25.02.2010; Бюл. № 4/2010.
9. Пат. України № 103401. Спосіб лікування гострої кровотрати за допомогою наночастинок оксиду заліза (II, III) / О.М. Важнича, Є.В. Мокляк, Б.О. Мовчан, Ю.А. Курапов. — Заяв. від 10.10.2013; Бюл. № 19/2013.
10. Пат. України № 95555. Спосіб одержання наночастинок оксиду срібла з антимікробними властивостями / О.М. Важнича, Г.А. Лобань, О.В. Ганчо та ін. — Заяв. від 25.12.2014; Бюл. № 24/2014.
11. *Movchan B.A.* Inorganic materials and coatings produced by EBPVD // *Surface Engineering.* — 2006. — **22**, № 1. — P. 35–46.
12. Уэндланд У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
13. AKTS (advanced kinetics and technology solutions) — thermokinetics software, in siders, Valais (Switzerland), <http://www.akts.com>.
14. *Coats A.W., Redfern J.P.* Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature.* — 1964. — **201**, № 4914. — P. 68–69.
15. *Ozawa T.* On the method of coats and redfern for the kinetic analysis of thermoanalytical data // *J. Thermal Anal.* — 1973. — **5**. — P. 499–500.
16. *Freeman E.S., Carroll B.* The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate // *J. Phys. Chem.* — 1958. — **62**, № 4. — P. 394–397.
17. Исследование десорбции воды с поверхности стекла методом масс-спектрометрии / Л.Г. Байкова, О.Ф. Поздняков, В.П. Пух и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1975. — **11**, № 1. — С. 144–149.

Considered are the nanostructured condensates NaCl–Fe, produced by electron beam evaporation (EB PVD method) from two sources and by physical precipitation of a mixed vapor flow on a water-cooled substrate. Microstructure of condensates NaCl–Fe was studied by using a scanning electron microscopy in device H-800. Condensates, separated from substrate, were investigated in air by the method of thermogravimetric analysis (TGA) in the range of 20...650 °C in analyzer TGA7. Given are the results of investigations of microstructure and sorption properties of condensates NaCl and NaCl–Fe (28 wt.%) at its saturation with moisture. Analyzed are the data of TGA with processing by models of Coats–Redfern and Freeman–Carroll and calculation of energy of activation and sequence of decomposition reaction during heating. It is shown that during withdrawal of condensates from vacuum chamber the iron nanoparticles in porous matrix NaCl are actively adsorbing not only moisture but also oxygen from air. During heating in the next investigations the desorption of moisture and oxygen led to the monotonously falling TGA-relationships. 17 Ref., 1 Table, 5 Figures.

Key words: EB PVD method; energy of activation; sequence of reaction; condensates; nanoparticles; sorption; water; oxygen

Поступила 19.05.2015

АЗОВСТАЛЬ ОСВОИЛА ВЫПУСК НОВОГО ВИДА РЕЛЬС



Металлургический комбинат Азовсталь (входит в группу Метинвест) освоил производство рельсов с закаленной боковой гранью из конвертерной стали, что позволяет добиться более высоких качественных характеристик. Одним из основных показателей качества рельсов является их твердость, с повышением которой увеличивается износостойкость. Рельсы, закаленные по поверхности катания и боковым граням, служат в 1,7 раза дольше по сравнению с обычными.

Данный вид рельсов укладывается на криволинейных участках железнодорожного пути. Рельсобалочный цех комбината изготовит для «Укрзалізниці» партию рельсов Р-65 с закалкой боковых граней объемом 5,7 тыс. т. Продукция будет использована в проекте по реконструкции железнодорожных путей в Украине.

<http://www.metalinfo.ru/ru/news>



XX СЕССИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ ПРИ КОМИТЕТЕ ПО ЕСТЕСТВЕННЫМ НАУКАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ АКАДЕМИЙ НАУК



Выступление академика Б.А. Мовчана

26 мая 2015 г. в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины (г. Киев) состоялась очередная ежегодная сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (МАН). В заседании сессии приняли участие более 100 ученых и специалистов в области материаловедения от академий наук, вузов и предприятий Беларуси, России и Украины.

Заседание сессии открыл заместитель председателя Научного совета по новым материалам академик Б.А. Мовчан. Борис Алексеевич отметил, что это уже XX сессия Научного совета и ее программа посвящена наноматериалам. На пленарном заседании было представлено 9 докладов.

Академик НАН Беларуси А.Г. Чижик (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, г. Минск, Беларусь) выступил с докладом «Диагностика наноструктурных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии». Сканирующая зондовая микроскопия в Беларуси развивается, в основном, по двум направлениям: создание оборудования и методик контроля в субмикронной электронике и наноконтроль живых биоклеток. В результате исследований в институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова для контроля изделий субмикро- и нанoeлектроники создан комплекс СЗМ-200. Разрабатывается силовая

спектроскопия биологических клеток. Сравнение упругости здоровых и больных клеток позволяет выявить возникновение раковых заболеваний на ранней стадии.

Автор доклада сформулировал концепцию развития зондовой нанодиагностики в Беларуси. В краткосрочной перспективе будут созданы новые приборы и разработаны методы, которые позволят характеризовать наноструктуры и локальные свойства материалов. В средне- и долгосрочной перспективах должны быть созданы диагностические комплексы для микроэлектроники и нанодиагностики, а также оборудование для наноиндустрии.

Академик НАН Украины Б.А. Мовчан (ИЭС им. Е.О. Патона, НАН Украины, г. Киев, Украина) представил на сессии доклад «Наноструктурные композиты: металлы в органике (электронно-лучевая технология)». Физические процессы испарения и конденсации различных веществ в вакууме открывают широкие технологические возможности конструирования композиционных материалов с регулируемой укладкой атомов и молекул в твердофазные или жидкофазные наноразмерные структуры. В частности, электронно-лучевой метод нагрева и испарения в вакууме позволяет осаждать металлические наночастицы на поверхности жидких и твердых органических веществ и формировать соответствующие наноструктурные композиты органика/металл.

Получение наноструктурных композитов возможно по трем технологическим схемам: осаждение на поверхность жидкой дисперсионной среды, стабильной в вакууме; осаждение на поверхность порошков и гранул; осаждение на движущуюся ленту (медицинский бинт).

В результате исследований разработаны жидкие композиты (коллоиды), содержащие неорганические вещества (политетрагидрофуран, глицерин, льняное масло и т.п.) и металлы (серебро, медь). Разработана технология получения дискретных и сплошных наноразмерных металличе-



ских покрытий на неорганических и органических порошках и гранулах. Препараты и субстанции с наночастицами металлов переданы медицинским учреждениям в Киеве, Харькове, Львове, Одессе, Полтаве. Дискретные металлические нанопокрyтия можно наносить на ткани. В частности, медицинский бинт с покрытием из серебра улучшает заживляемость ран.

Б.А. Мовчан также отметил, что существующее электронно-лучевое оборудование для испарения и конденсации веществ в вакууме способно обеспечить развитие указанных направлений современного материаловедения и производства новых наноструктурных материалов.

С докладом «Наноструктуры в полимерных системах» выступил чл.-к. РАН *С.С. Иванчев* (Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова, РФ). Известно, что полимеры представляют собой особый класс материалов, структура которых отличается необыкновенным многообразием (клубок, пачка, глобула, кристаллит). Физико-механические свойства полимерных систем зависят в первую очередь от молекулярного строения. Макромолекулярные и полимерные образования в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами. Новые типы полимерных волокон нашли применение в индивидуальных и коллективных средствах бронезащиты, авиа- и ракетостроении и др.

В докладе чл.-к. НАНУ *И.С. Чекмана* (Национальный медицинский университет им. Богомольца, г. Киев, Украина) «Нанонаука и нанофармакология: научно-практический аспект» рассмотрено состояние научных исследований и внедрение их результатов в области нанофармакологии. Наночастицы легко проникают в организм человека и из-за большой площади поверхности могут быть биологически очень активными. В настоящее время исследования по фармакологии органических и неорганических наноматериалов интенсивно проводятся во многих странах.

В Украине научные исследования в области нанофармакологии проводятся в 17 институтах НАН Украины.

В 2008 г. по инициативе президента НАН Украины академика Б.Е. Патона Институтом электросварки им. Е.О. Патона и Национальным медицинским университетом им. А.А. Богомольца создана совместная лаборатория по нанофармакологии. В совместной лаборатории разработана оригинальная технология получения композитов нанометаллов с поливинилпирролидоном. Такие композиты устойчивы при хранении и проявляют выраженную фармакологическую активность.

Уже разработаны лекарственные формы (мази, гели, присыпки, капсулы, сиропы, растворы) нанопрепаратов металлов и их композитов с органическими веществами (антибиотики, аскорбиновая кислота, изониазид), которые составляют основу для дальнейшего изучения и внедрения в медицинскую практику. Установлено, что в данных врачебных формах наночастицы серебра, меди и их композитов проявляют более выраженное противомикробное действие, чем эти металлы других размеров.

По мнению докладчика, многое мы можем заимствовать у природы. В частности, мембрана клетки — это естественная наноструктура. Действительно, полупроницаемая мембрана всех клеток выполняет изолирующую функцию от внешнего мира. С другой стороны, мембрана способствует возникновению условий для взаимодействия с внешней средой благодаря ионным каналам. Согласно современным представлениям, мембрана является естественной наноструктурой, а ионные каналы — своеобразными природными нанотрубками.

С докладом «Механизмы антибластного эффекта наноконплексов на основе ортованадатов» выступил академик НАН Украины *А.Н. Гольцев* (Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков). В настоящее время по смертности онкологические заболевания занимают одно из ведущих мест в мире. Наиболее распространенными в клинической практике методами лечения онкозаболеваний являются иммуно-, химио- и лучевая терапия, которые применяются самостоятельно или в комплексе с хирургическим вмешательством. Выяснение механизмов инициации и роста злокачественных новообразований, поиск путей инактивации этих процессов является сверхзадачей современной фундаментальной и прикладной медицины.

Злокачественные новообразования являются следствием экспансии стволовых раковых клеток (СРК), которые составляют менее 5 % общей популяции опухолевых клеток. Идентификация СРК и их инактивация является одной из основных задач современной онкологии. Именно такая концепция понимания проблемы легла в основу сформированного в настоящее время направления, названного тераностика, в рамках которого разрабатываются технологические подходы использования медпрепаратов и средств одновременной диагностики и терапии онкозаболеваний.

В Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины впервые были синтезированы наночастицы на основе ортованадатов, активиро-



ванные европием, которые способны проникать внутрь клеток, связываясь с внутриядерными структурами. В экспериментальных условиях «in vivo» продемонстрирована способность синтезированных гибридных наноконплексов ортованадатов существенно ингибировать рост опухоли и повышать выживаемость животных. Полученные результаты ориентируют исследователей на возможность применения синтезированных наноструктур в клинической онкологической практике.

Д.ф.-м.н. *В.К. Носенко* (Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев) представил на сессии доклад «Нанокристаллические магнитомягкие и высокопрочные сплавы на основе железа. Технологии получения и применение».

В Украине эксплуатируются более 100 000 трансформаторов низкого класса точности с сердечниками из трансформаторной стали, в которых общий недоучет электроэнергии составляет более 200 000 МВт·ч. Для уменьшения потерь в энергетическом секторе Украины необходимо использовать в энергетике новые магнитно-мягкие аморфные и нанокристаллические ленточные сплавы вместо традиционных кристаллических материалов. Удельные потери на перемагничивание в аморфных и нанокристаллических сплавах меньше, чем в электротехнической стали.

Основные задачи в области создания нанокристаллических магнитомягких и сплавов на основе железа:

- разработка новых ленточных сплавов с аморфной и нанокристаллической структурой, магнитные свойства которых превышают свойства традиционных кристаллических магнитомягких;

- исследования кинетики и механизмов формирования наноструктурных композитов при кристаллизации аморфных сплавов для оптимизации структуры и магнитных свойств;

- разработка методов (энергоэффективных технологий) скоростной закалки расплавов для получения АМС и НКС в промышленных объемах.

Широкое внедрение этих разработок будет способствовать решению проблемы энергосбережения за счет производства на базе новейших наноматериалов приборов и устройств различного назначения со значительно меньшими энергетическими потерями и материалоемкостью.

Д.т.н. *С.Е. Шейкин* (Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины) выступил на сессии с докладом «Деформационное наноструктурирование — эффективный метод создания высокофункциональных рабочих поверхностей титановых компонентов пар трения». Основная цель исследований — повышение рабо-

тоспособности и ресурса титановых компонентов в медицинских и технических узлах трения путем модифицирования рабочей поверхности комбинированным воздействием поверхностного пластического деформирования и насыщения элементами внедрения.

Исследования нанокристаллических материалов показали, что они имеют комплекс свойств принципиально отличных от крупнокристаллических аналогов.

Нанокристаллические материалы отличаются высокой твердостью и прочностью, улучшенными трибологическими характеристиками, сверхпластичностью при низких температурах и т.п. Таким образом, создание поверхностных нанокристаллических слоев является эффективным методом повышения ресурса и улучшения работоспособности деталей машин.

В заключение пленарного заседания с докладом «Новые полифункциональные полиуретановые наноматериалы» выступил к.х.н. *А.Н. Гончар* (Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины). В ИХВС НАН Украины развиваются два направления создания полиуретановых наноматериалов:

- создание полиуретановых наноматериалов с повышенными прочностными и барьерными свойствами, в которых в качестве нанонаполнителя используется слоистый силикат — монтмориллонит;

- создание биологически активных полиуретановых наноматериалов с наночастицами металлов серебра и меди.

Основная задача — обеспечение максимального совмещения неорганического компонента (монтмориллонита) с органическим (полимером).

Общая схема получения модифицированного монтмориллонита (ММТ) включает следующие этапы: исходные реагенты для синтеза модификатора предварительно растворяются в воде. В раствор добавляется природный монтмориллонит и в результате получают водную суспензию модифицированного ММТ, который затем высушивают.

Для синтеза металлосодержащего полиуретанового материала используют насыщенный наночастицами металлов (Ag, Cu) простой полиэфир (полиокситетраметилэтиленгликоль). Микробиологические испытания образцов полиуретановых наноматериалов показали их большую перспективность при лечении различных заболеваний.

Подвел итоги пленарного заседания сессии Научного совета по новым материалам чл.-к. НАН Беларуси *С.С. Писецкий* (Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого,



г. Гомель, Беларусь). Отметил, что на пленарном заседании были заслушаны доклады по большой программе и получено много полезной информации по наноматериалам для медицины и техники. С.С. Писецкий поблагодарил докладчиков и участников сессии за плодотворную работу и пожелал им успехов в дальнейшем.

По предложению чл.-к. РАН С.С. Иванчева следующее заседание сессии Научного совета по новым материалам в 2016 г. будет посвящено гибридным материалам.

Участники сессии имели возможность в ходе дискуссии обменяться мнениями о представленных докладах, состоянии работ в области разработки новых материалов в своих странах, оценить работу Научного совета, высказать пожелания по ее улучшению. Проводимые ежегодно сессии позволяют сохранять и развивать творческие связи между учеными различных стран и способствуют интенсификации информационного обмена между ними.

И.А. Рябцев

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «НАПЛАВКА. — НАУКА. ПРОИЗВОДСТВО. ПЕРСПЕКТИВЫ»

С 16 по 17 июня 2015 г. в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины состоялась Международная конференция «Наплавка. — Наука. Производство. Перспективы». Организаторами конференции выступили ИЭС им. Е.О. Патона, Международная Ассоциация «Сварка», Ассоциация «Электрод», Общество сварщиков Украины, Российское научно-техническое сварочное общество. В работе конференции приняло участие около 100 специалистов из Украины, Австрии, Германии, Литвы, Польши, России и Франции. Было заслушано 40 пленарных докладов по следующим направлениям: теоретические проблемы наплавки; новые наплавочные материалы; новые технологические процессы наплавки; опыт применения технологий наплавки в различных отраслях промышленности (металлургия, горнодобывающая промышленность, нефтехимия, транспорт, машиностроение); оборудование для механизированных и автоматизированных процессов наплавки; системы контроля и управле-

ния технологическими процессами наплавки; работоспособность; ресурс эксплуатации наплавленных деталей; особенности эксплуатационных разрушений наплавленных деталей; нормативные документы, в том числе международного уровня, для выполнения наплавочных работ.

С докладами можно ознакомиться в специальном выпуске журнала «Автоматическая сварка» № 5–6, 2015 г., изданного к началу работы конференции.

Открыл конференцию акад. К.А. Ющенко (ИЭС им. Е.О. Патона, Киев, Украина) обзорным докладом «Некоторые базовые направления развития принципов и процессов наплавки», в котором акцентировал внимание участников конференции на новых подходах к решению современных проблем с использованием наплавки. Следует отметить доклады-презентации, которые вызвали большой интерес у участников конференции, но не вошли в сборник трудов конференции. Это: «Совре-



Выставка материалов, оборудования и технологий во время проведения конференции



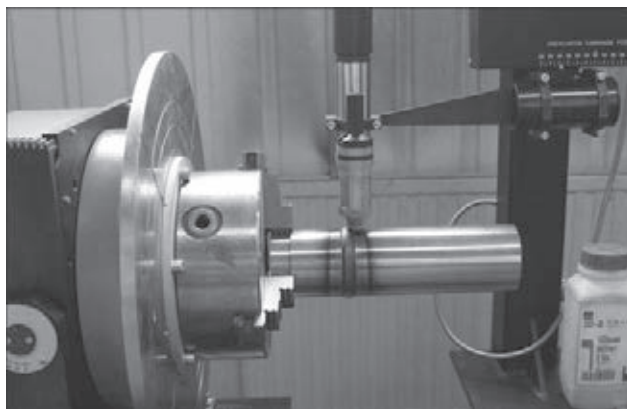
СМТ наплавка



Дуговая наплавка с импульсной подачей проволоки

менные методы наплавки в промышленности» *В.Л. Бондаренко, К.Ю. Корзин* (ООО «Фрониус Украина», Киевская обл., с. Княжичи); «Оценка дефектов при наплавке» *Р. Росерт* (Dr. Rosert RCT GmbH, Дрезден, Германия); «3D лазерная аддитивная обработка. Новый этап дальнейшего развития машиностроения» *В.С. Коваленко* (НТУУ «КПИ», Киев, Украина); «Модернизация процесса плазменно-порошковой наплавки на оборудовании Kennametal Stellite» *А. Павленко, Е. Дубинина* (Kennametal Stellite GmbH & Co. KG, Кобленц, Германия); «Порошковая проволока для наплавки и ремонта деталей из углеродисто-марганцовистых сталей» *Н.А. Соловей* (ООО «НПФ «Элна», Киев, Украина).

Инновационные подходы представлены в двух докладах специалистов НТУУ «КПИ»: «Износо-



Плазменно-порошковая наплавка

стойкая наплавка с вводом в сварочную ванну наноксидов» *В.Д. Кузнецов* (НТУУ «КПИ», Киев, Украина) и «Возможности лазерного излучения для повышения качества электродной проволоки» *С.Б. Шевченко¹, И.В. Кривцун¹, Л.Ф. Головки¹, А.Н. Лутай¹, В.П. Слободянюк²* (¹НТУУ «КПИ», Киев, Украина, ²ПАТ «ПлазмаТек», Винница, Украина).

От ИЭС им. Е.О. Патона наибольшее количество докладов представили отделы «Физико-металлургические процессы наплавки износостойких и жаропрочных сталей», рук. отдела *И.А. Рябцев* (10 докладов) и «Наплавочные материалы и технологии наплавки металлов», рук. отдела *А.П. Жудра* (3 доклада).

Во время проведения конференции организована выставка материалов, технологий и оборудо-



Прогулка на теплоходе по р. Днепр (завершение конференции)



дования для наплавки с образцами продукции организаций-участников конференции, на которой продемонстрированы разработки ряда отделов ИЭС им. Е.О. Патона, ОКБ ИЭС им. Е.О. Патона, ОЗСО ИЭС им. Е.О. Патона, а также ООО «ТМ Велтек», ООО «ВИТАПОЛИС», ООО «МИГАТЕХ Индустрия», ООО «Навко-Тех», ООО «Плазма-Мастер», ПАО «ПлазмаТек», ООО «Фрониус Украина», ООО «Фрунзе-Электрод», ООО НПФ «Элна», ООО «ЭСАБ Украина». Во время проведения выставки на стенде журнала «Автоматическая сварка» можно было оформить подписку на книги и журналы в области сварки и родственных технологий, изданные за последние годы, а также ознакомиться с вышедшим в свет сборником «Наплавка. Технологии. Материалы. Оборудование» (составители: *И.А. Рябцев, И.А. Кондратьев, Е.Ф. Переплетчиков, Ю.М. Кусков*). Сборник включает 119 статей сотрудников отдела «Физико-металлургические процессы наплавки износостойких и жаропрочных сталей» ИЭС им. Е.О. Патона, в котором обобщен и структурирован многолетний опыт в области исследований и разработки новых способов наплавки, наплавочных материалов, технологий и создания наплавочного оборудования.

16 июня на базе Межотраслевого учебно-аттестационного центра ИЭС им. Е.О. Патона проведены демонстрации действующего оборудования: СМТ наплавка (ООО «Фрониус Украина»); плазменно-порошковая наплавка с демонстрацией наплавленных деталей и линейки выпускаемых плазмотронов для наплавки (ООО «Плазма Мастер», Киев, Украина); наплавка с импульсной подачей электродной проволоки (отдел «Физико-механические исследования свариваемости конструкционных сталей» ИЭС им. Е.О. Патона).

16 июня состоялось совещание специалистов предприятий — членов ассоциации «Электрод» и ИЭС им. Е.О. Патона. Обсуждали текущее состояние деятельности ассоциации и направления совершенствования работы, а также приближающийся 25-летний юбилей со дня ее организации и проведение по случаю юбилея конференции в г. Ростов Великий в 2016 г. На совещании подписано Соглашение о сотрудничестве между Обществом сварщиков Украины и ассоциацией «Электрод».

Конференция проходила в творческой, дружеской атмосфере и закончилась вечерней прогулкой на теплоходе по Днепру.

А.Т. Зельниченко, В.Н. Липодаев

ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОСВАРКИ им. Е.О. ПАТОНА НАН УКРАИНЫ

объявляет ежегодный набор

ДОКТОРАНТУРА по специальностям:

- сварка и родственные процессы и технологии
- материаловедение
- металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- диагностика материалов и конструкций

АСПИРАНТУРА по специальностям:

- сварка и родственные процессы и технологии
- материаловедение
- металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- диагностика материалов и конструкций

Контактный телефон: 200-84-11.

Подробная информация на сайте Института (раздел аспирантура): www.paton.kiev.ua

Документы направлять по адресу: 03680, Украина, Киев-150, ГСП, ул. Боженко, 11.

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ученому секретарю.

**ПОДПИСКА – 2016 на журнал «Современная электрометаллургия»**

Украина		Россия		Страны дальнего зарубежья	
на полугодие	на год	на полугодие	на год	на полугодие	на год
240 грн	480 грн	1800 руб.	3600 руб.	30 дол. США	60 дол. США

В стоимость подписки включена доставка заказной бандеролью.

Подписку на журнал «Современная электрометаллургия» можно оформить непосредственно через редакцию или по каталогам подписных агентств «Пресса», «Идея», «Прессцентр», «Информнаука», «Блицинформ», «Меркурий» (Украина) и «Роспечать» (Россия).



Подписка на электронную версию журнала
«Современная электрометаллургия»

на сайте: www.patonpublishinghouse.com

Правила для авторов: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/rules
Лицензионное соглашение: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/license
В 2015 г. в открытом доступе архивы статей журнала за 2008–2013 гг.

РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»

Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров

- Первая страница обложки (190×190 мм)
- Вторая, третья и четвертая страницы обложки (200×290 мм)
- Первая, вторая, третья, четвертая страницы внутренней обложки (200×290 мм)
- Вклейка А4 (200×290 мм)
- Разворот А3 (400×290 мм)

Технические требования к рекламным материалам

- Размер журнала после обрезки 200×290 мм
- В рекламных макетах для текста, логотипов и других элементов необходимо отступать от края модуля на 5 мм с целью избежания потери части информации

Все файлы в формате IBM PC

- Corell Draw, версия до 10.0
- Adobe Photoshop, версия до 7.0
- QuarkXPress, версия до 7.0
- Изображения в формате TIFF, цветовая модель CMYK, разрешение 300 dpi
- Стоимость рекламы и оплата**
- Цена договорная

- По вопросам стоимости размещения рекламы, свободной площади и сроков публикации просьба обращаться в редакцию
- Оплата в гривнях или рублях РФ по официальному курсу
- Для организаций-резидентов Украины цена с НДС и налогом на рекламу
- Для постоянных партнеров предусмотрена система скидок
- Стоимость публикации статьи на правах рекламы составляет половину стоимости рекламной площади
- Публикуется только профильная реклама
- Ответственность за содержание рекламных материалов несет рекламодатель

Контакты:

тел./факс: (38044) 200-82-77;
200-54-84; 205-22-07
E-mail: journal@paton.kiev.ua

Подписано к печати 25.09.2015. Формат 60×84/8. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 7,8. Усл. кр.-отг. 8,1. Уч.-изд. л. 9,3
Печать ООО «Фирма «Эссе». 03142, г. Киев, пр. Акад. Вернадского, 34/1.