

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),

Цохау 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, Н. А. Притула

Электронная верстка

Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева, А. И. Сулима

Свидетельство

о государственной регистрации

КВ 6185 от 31.05.2002

ISSN 0233-7681

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

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

Цена договорная

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Протокилов И. В., Назарчук А.Т., Петров Д.А., Порохонько В. Б.
Использование разрядов конденсаторов для управления кристаллизацией
металла при ЭШП 3

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Ахонин С. В., Березос В. А., Пикулин А. Н., Северин А. Ю.,
Ерохин А.Г.** Электронно-лучевая плавка жаропрочных сплавов на основе
никеля 9

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**Григоренко Г.М., Адеева Л.И., Туник А.Ю., Коржик В.Н.,
Степанюк С.Н., Дорошенко Л.К., Чайка А.А., Лютик Н.П.,
Еремеева Л.Т.** Особенности металлургических процессов при
плазменно-дуговом напылении покрытий, полученных из стальной
проволоки с порошковыми наполнителями WC и WC-Co 14
**Кожемякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Ботвинко Д.В.,
Бирюченко Д.А.** Исследование качества восстановленного и
легированного поверхностных слоев медных плит при ПДРП 25

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Гайдук С.В., Кононов В.В., Куренкова В.В. Получение прогнозирующих
математических моделей для расчета термодинамических параметров
литейных жаропрочных никелевых сплавов 31

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ

**Корниевский В.Н., Панченко А.И., Логозинский И.Н.,
Сальников А.С., Касьян С.Л., Шибко П.А., Мазурук С.Л.,
Яковичский А.В., Гасик М. И., Горобец А.П.** Разработка технологии
внепечной обработки электростали с применением пегматита как
заменителя плавикового шпата 38

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Курапов Ю.А., Борецкий В.В. Адгезия толстых углеродных пленок,
полученных электронно-лучевым испарением углерода 47
Стельмах Я.А., Крушинская Л.А. Формирование структуры Al₂O₃ с
использованием удаляемых в процессе конденсации добавок In и NaCl 52

ИНФОРМАЦИЯ

Полишко А.А. IX Международная конференция «Чистая сталь» 56
Зельниченко А.Т. XIV Международный промышленный форум 57
К.А. Ющенко — 80 59
Указатель статей, опубликованных в 2015 г. 62
Указатель авторов 63

*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*

SOVREMENNAYA ELEKTROMETALLURGIYA (Electrometallurgy Today)

№ 4 (121)
2015

Published since January, 1985
4 times a year

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, N. A. Pritula

Electron galley

L. N. Gerasimenko, T. Yu. Snegiryova, A. I. Sulima

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

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

Protokovilov I.V., Nazarchuk A.T., Petrov D.A., Porokhonko V.B.

Application of discharges of capacitors for control of metal crystallization
in ESR 3

ELECTRON BEAM PROCESSES

Akhonin S.V., Berezos V.A., Pikulin A.N., Severin A.Yu., Erokhin A.G.

Electron beam melting of heat-resistant alloys on nickel base 9

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

Grigorenko G.M., Adeeva L.I., Tunik A.Yu., Korzhik V.N., Stepanyuk S.N.,

Doroshenko L.K., Chaika A.A., Lyutik N.P., Ereemeeva L.T. Peculiarities of
metallurgical processes in plasma-arc spraying of coatings produced from steel

wire with powder fillers WC and WC-Co 14

Kozhemyakin V.G., Shapovalov V.A., Burnashev V.R., Botvinko D.V.,

Biryuchenko D.A. Investigation of quality of restored and alloyed surface
layers of copper plates in PARS 25

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

Gaiduk S.V., Kononov V.V., Kurenkova V.V. Design of prediction

mathematical models for calculation of thermodynamic parameters of cast
heat-resistant nickel alloys 31

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

Kornievsky V.N., Panchenko A.I., Logozinsky I.N., Salnikov A.S.,

Kasian S.L., Shibeko P.A., Mazuruk S.L., Yakovitsky A.V., Gasik M.I.,

Gorobets A.P. Development of technology of ladle treatment of electric
steel by using pegmatite as substitute for fluorspar 38

NEW MATERIALS

Kurapov Yu.A., Boretsky V.V. Adhesion of thick carbon films, produced by

electron beam evaporation of carbon 47

Stelmakh Ya.A., Krushinskaya L.A. Formation of Al₂O₃ structure by using

In and NaCl additions removed during condensation process 52

INFORMATION

Polishko A.A. IX International Conference «Pure Steel» 56

Zelnichenko A.T. XIV International Industrial Forum 57

Yushchenko K.A. is 80 59

Index of articles published in 2015 62

Index of authors 63

«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



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРЯДОВ КОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛА ПРИ ЭШП

И.В. Протокивиллов, А.Т. Назарчук, Д.А. Петров, В.Б. Порохонько

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

Рассмотрены возможности использования разрядов емкостных накопителей электрической энергии для управления плавлением и кристаллизацией металла при электрошлаковом переплаве. Разработано экспериментальное оборудование для генерирования электрических разрядов на основе конденсаторных батарей и тиристорных ключей. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния импульсных электрических и магнитных полей, созданных разрядами конденсаторов, на технологические особенности электрошлакового процесса и формирование металла титановых слитков. Показано, что для управления процессами кристаллизации металла слитков при ЭШП разряды конденсаторов можно использовать как для создания мощных импульсных магнитных полей, воздействующих на жидкую металлическую ванну, так и для непосредственного воздействия на расплав металла посредством электрических разрядов на зону плавки. Экспериментально установлено, что наиболее эффективным является использование комбинированных методов воздействия на кристаллизацию за счет импульсных режимов электропитания электрошлакового процесса и внешних импульсных воздействий электрическими и магнитными полями. Библиогр. 6, табл. 1, ил. 3.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; электрический разряд; конденсатор; импульсное магнитное поле; кристаллизация; макроструктура

Химическая и структурная однородности являются важнейшими характеристиками металла, от которых зависят ресурс и эксплуатационные свойства изготовленных из него изделий. Уровень этих характеристик определяется в большой мере условиями первичной кристаллизации слитка (отливки, заготовки). Дальнейшие металлургические переделы (деформация, термообработка и др.) позволяют частично влиять на степень гомогенности металла, однако полностью устранить дефекты ликвационного характера и макросегрегации посредством их использования невозможно.

Поэтому разработка способов управления процессом первичной кристаллизации слитков была и остается приоритетной задачей современной металлургии. Данная проблема актуальна для всех технологий получения слитков и в частности для электрошлакового переплава (ЭШП).

Одним из направлений управления процессом кристаллизации металла является уменьшение объема жидкой металлической ванны посредством порционной отливки или послойного формирования слитка [1, 2]. Другой подход, рассматриваемый в данной работе, заключается в физическом воз-

действии на гидродинамику металлической ванны и кристаллизацию слитка посредством внешних электрических и электромагнитных воздействий.

В работах [3–5] показана эффективность использования внешних магнитных полей для управления кристаллизацией и структурой выплавляемых титановых слитков. Однако с увеличением диаметра слитка приходится существенно повышать мощность и массогабаритные параметры источников внешних магнитных полей, что снижает технологичность их применения при выплавке слитков крупных размеров.

В связи с этим для повышения эффективности электромагнитного воздействия перспективным представляется использование таких источников электрического заряда как емкостные накопители электрической энергии (конденсаторы). Батареи конденсаторов при относительно малых габаритах позволяют практически мгновенно, в тысячные доли секунды, выделять большую электрическую энергию и формировать мощные импульсы тока в разрядном контуре.

Использование конденсаторов для питания обмоток электромагнитного устройства (солено-

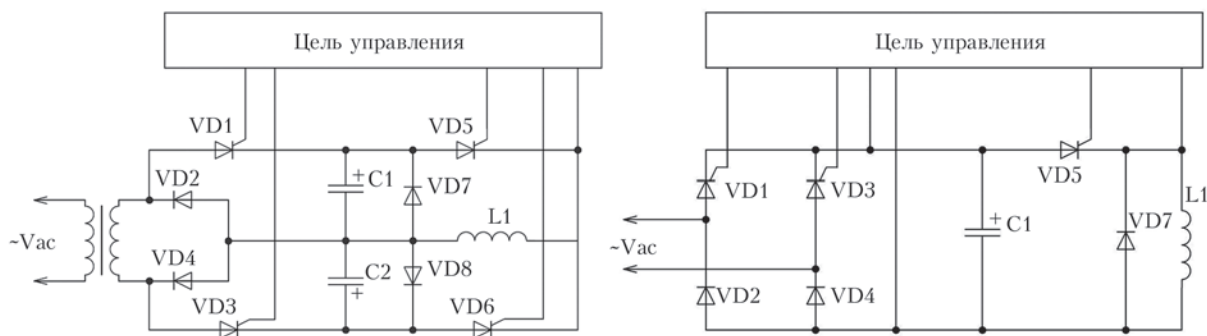


Рис. 1. Принципиальные электрические схемы зарядно-разрядного контура на основе использования двух блоков конденсаторов (а) и одного (б): VD1, VD3 — зарядные тиристоры; VD5, VD6 — разрядные тиристоры; C1, C2 — конденсаторные блоки; L1 — нагрузка (соленоид)

ида, охватывающего кристаллизатор) дает возможность, при их относительно малых габаритах, формировать импульсы электрического тока в десятки кА, которые, в свою очередь, формируют в зоне плавки мощные импульсные магнитные поля индукцией до нескольких Тл. Длительность таких импульсов невелика (несколько миллисекунд), что позволяет использовать для их создания компактные соленоиды с малым сечением обмотки.

Кроме того, перспективы формирования при помощи конденсаторов мощных разрядных импульсов тока открывают возможности непосредственного воздействия такими разрядами на расплавы шлаковой и металлической ванн и фронт кристаллизации слитка.

Важными характеристиками конденсаторов, определяющими эффективность их использования для создания мощных электрических разрядов, являются емкость и рабочее напряжение. Величина пикового тока в разрядном контуре определяется, в первую очередь, напряжением заряда конденсатора и сопротивлением контура, а длительность импульса — сопротивлением контура и емкостью конденсаторной батареи. Соответственно для увеличения пикового тока необходимо повышать напряжение заряда конденсаторов, а для длительности и энергии импульса — их емкость и напряжение.

Сегодня промышленность производит широкую номенклатуру конденсаторов емкостью до нескольких десятков фарад и рабочим напряжением от нескольких вольт до десятков киловольт.

Использование высоковольтных конденсаторов в условиях металлургического производства связано с серьезными трудностями, обусловленными необходимостью обеспечения высокого уровня электрической изоляции элементов цепи и техникой безопасности. Практическое их использование в условиях ЭШП представляется проблематичным.

Современные суперконденсаторы характеризуются огромной емкостью, однако имеют неболь-

шое рабочее напряжение (несколько В). Последнее обстоятельство не позволяет использовать их для формирования мощных электрических разрядов и управления кристаллизацией при ЭШП.

Анализ электрических характеристик соленоидов, используемых при ЭШП, и сопротивления металлургической ванны показывает, что с целью создания управляющих электрических разрядов и магнитных полей наиболее эффективно использование конденсаторов с рабочим напряжением 100...350 В. Указанные напряжения достаточны для формирования мощных пиковых токов в разрядном контуре и не требуют применения сложных мер для электрической изоляции элементов контура.

Исходя из указанных значений рабочего напряжения в качестве емкостных накопителей для разрядного контура можно рекомендовать электролитические конденсаторы (B43415, B43416, B43456, B43458 (Epcos)) емкостью до 6600 мкФ и номинальным напряжением до 500 В или пленочные, неполярные конденсаторы (WIMA DC-LINK MKP 6 HP) емкостью до 4920 мкФ и номинальным напряжением до 600 В.

Для формирования и управления электрическими разрядами были разработаны и исследованы две принципиальные схемы: на основе двухполупериодного накопления электрических зарядов двумя блоками конденсаторов с одновременным разрядом на магнитный контур (рис. 1, а); с использованием одного блока конденсаторов для разряда на магнитный контур (рис. 1, б).

Преимущество схемы, показанной на рис. 1, а, заключается в возможности одновременного разряда двухконтурного накопителя, в результате чего увеличивается величина максимально допустимого суммарного тока в разрядном контуре. В обоих случаях возможность заряда конденсаторов может быть реализована как непосредственно от силовой цепи, так и от дополнительного источника питания с плавным регулированием напряжения заряда.

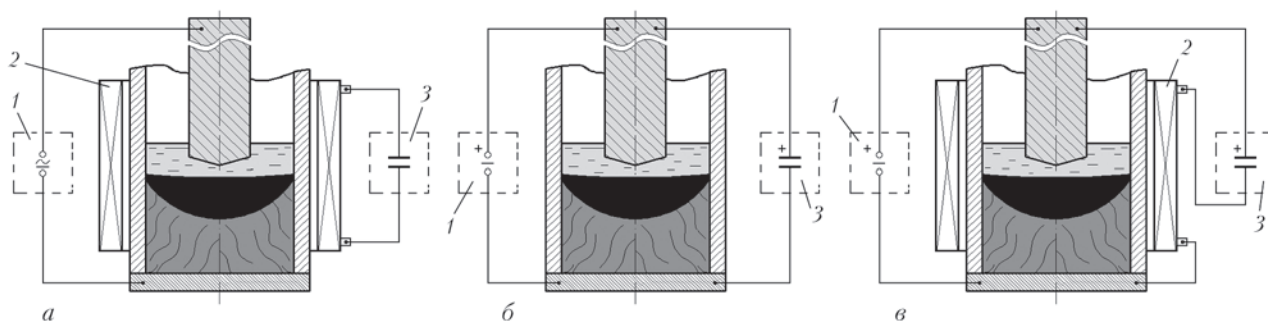


Рис. 2. Схемы воздействия на кристаллизацию металла при ЭШП с использованием разрядов конденсаторов на соленоид (а), на металлургическую ванну (б) и одновременных разрядов на соленоид и металлургическую ванну (в): 1 — печной трансформатор с выпрямительным блоком; 2 — соленоид; 3 — источник генерирования электрических разрядов

Заряды и разряды соответствующих контуров осуществляются при помощи тиристорных ключей. Учитывая высокие пиковые токи в разрядном контуре для управления разрядами конденсаторов выбраны силовые тиристоры Т253-1250-12, обеспечивающие ударный ток в открытом состоянии порядка 28 кА при критической скорости нарастания 200 А/мкс. С учетом возможности одновременного разряда двухконтурного накопителя (рис. 1, а) допустимая величина ударного тока может достигать 56 кА.

Для лабораторных исследований выбраны конденсаторы серии В43458 емкостью $C_R = 1500$ мкФ и номинальным напряжением $U_R = 350$ В. Общая емкость конденсаторных батарей составила 0,069 Ф. Цепь управления позволяет осуществлять разряды с частотой до 10 Гц, максимальное напряжение заряда — 310 В.

Для управления процессами кристаллизации металла опробовано несколько схем воздействия (рис. 2) с использованием разрядов конденсаторов: воздействие импульсным продольным магнитным полем, созданным разрядами конденсаторов на обмотки соленоида, охватывающего кристаллизатор (рис. 2, а); периодическими разрядами конденсаторов непосредственно на металлургическую ванну (участок цепи электрод–шлаковая и металлическая ванны–поддон) (рис. 2, б); комбинированным импульсным магнитным и электрическим полями посредством одновременного разряда конденсаторов на соленоид и металлургическую ванну (рис. 2, в).

Механизм влияния на кристаллизацию металла в указанных схемах основан, в первую очередь, на магнитогидродинамических (МГД) эффектах в расплавах шлаковой и металлической ванн при воздействии внешними магнитными и электрическими полями.

Взаимодействие импульсов магнитного поля индукцией \vec{B} , созданных разрядами конденсаторов на обмотки соленоида (рис. 2, а), с током

плавки плотностью \vec{j} , приводит к формированию объемных электромагнитных сил $\vec{f}_e = \vec{j} \times \vec{B}$, действующих на расплавы шлака и металла и интенсифицирующих МГД процессы в ванне. При этом в момент импульса магнитного поля имеют место гидродинамические удары по фронту кристаллизации слитка, способствующие измельчению растущих дендритов и гомогенизации структуры слитка.

Наложение импульсов электрического тока непосредственно на рабочий ток плавки (рис. 2, б) приводит к механическим колебаниям ванны и силовому воздействию на фронт кристаллизации металла.

Использование комбинированного метода (рис. 2, в) позволяет повысить эффективность МГД воздействия на ванну. Периодические электрические разряды в зону плавки, действующие синхронно с импульсами тока в соленоиде, приводят к периодическому увеличению плотности тока \vec{j} в металлургическом расплаве и к соответствующему увеличению электромагнитной силы $\vec{f}_e = \vec{j} \times \vec{B}$, действующей на металлургический расплав. При этом увеличивается силовое воздействие на фронт кристаллизации слитка и эффективность гомогенизации его структуры.

Экспериментальные исследования проводили при выплавке слитков поперечным сечением 80×80 мм² в электрошлаковой печи камерного типа. Переплавляли электроды из технического титана ВТ1 диаметром 45...50 мм. Для питания установки использовали модернизированный силовой трансформатор ТШП-10-1, оснащенный блоком управляющих тиристоров, включенных в цепь первичной обмотки, и выпрямительным блоком, включенным во вторичную цепь. В экспериментах, проводимых по схеме рис. 2, а, использовали как переменный, так и постоянный ток плавки обратной полярности, в остальных случаях — только постоянный ток обратной по-

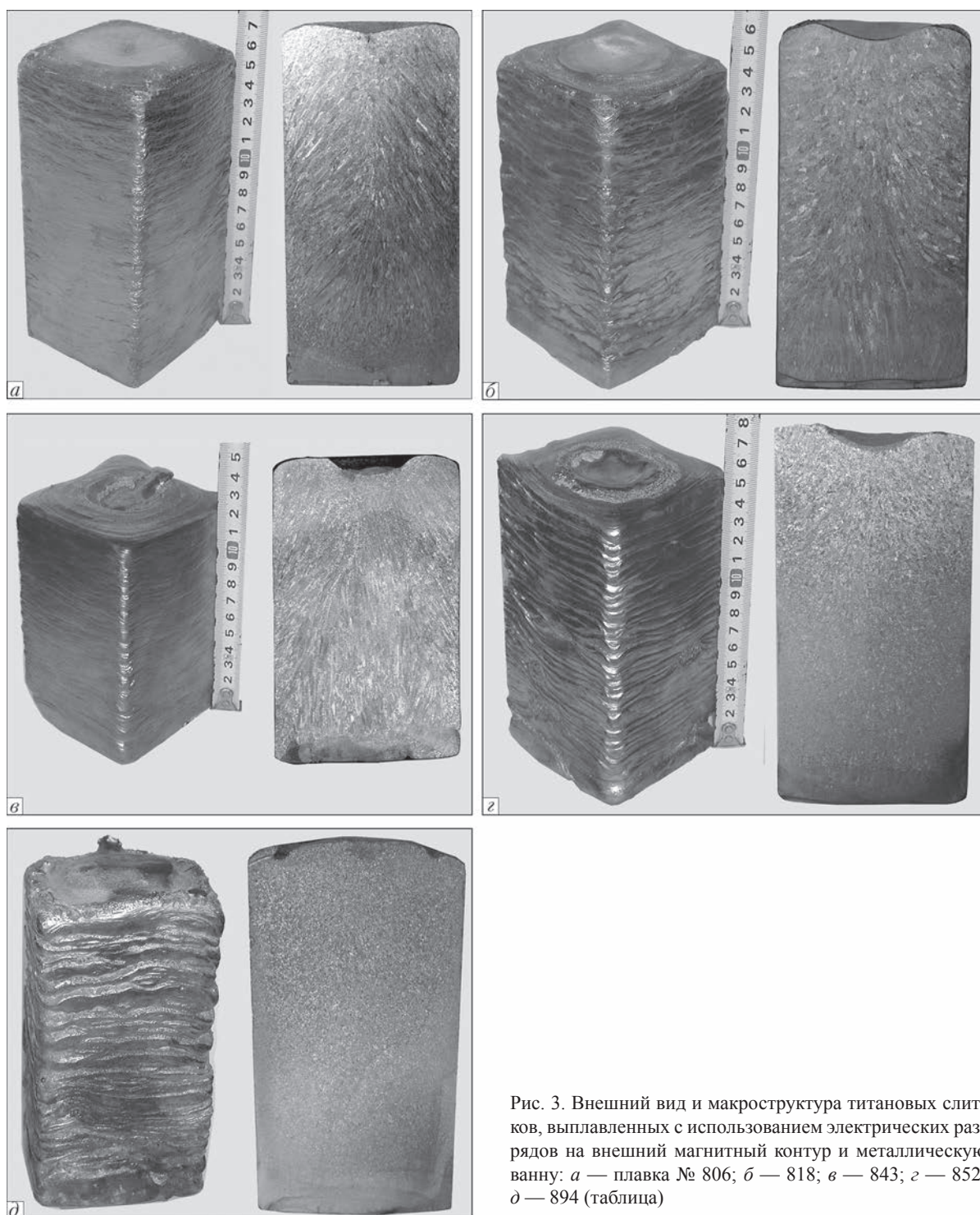


Рис. 3. Внешний вид и макроструктура титановых слитков, выплавленных с использованием электрических разрядов на внешний магнитный контур и металлическую ванну: а — плавка № 806; б — 818; в — 843; г — 852; д — 894 (таблица)

лярности. Разряды конденсаторов осуществляли как непрерывно, так и отдельными сериями по 3...7 импульсов, которые чередовались с паузами длительностью 5...7 с. Для дополнительного воздействия на кристаллизацию металла в ряде случаев использовали импульсное электропитание электрошлакового процесса [6]. Режимы плавки приведены в таблице, внешний вид и макроструктура выплавленных слитков — на рис. 3.

Проведенные эксперименты позволили установить ряд технологических и металлургических осо-

бенностей использования разрядов конденсаторов для воздействия на электрошлаковый процесс.

В экспериментах, выполненных по схеме рис. 2, а при использовании переменного тока плавки разряды конденсаторов на соленоид не привели к заметному возмущению шлаковой ванны. Энергия отдельного разряда в данном случае составила 1800...2500 Дж при пиковом токе в обмотках соленоида до 5,7 кА. Аналогичные режимы электромагнитного воздействия при постоянном токе плавки привели к выбросам шлака в



Режимы экспериментальных плавов										
№ плавки	Схема воздействия	Режим электропитания	Плавка				Разряды			
			Род тока	$V_{эл}, \text{м/ч}$	$U, \text{В}$	$I, \text{А}$	Режим воздействия (разряд/пауза)	$f, \text{Гц}$	$U, \text{В}$	$I, \text{А}$
805	рис. 2, а	стационарный	переменный	5,0	27	4500	5/5	1,1	220	2500
806	-»-	-»-	-»-	4,9	27	4300	5/7	3,3	220	2500
811	-»-	-»-	-»-	4,8	28	4800	5/7	0,9	300	3400
818	-»-	-»-	постоянный	4,7	32	3000	3/7	1,25	300	5500
830	-»-	-»-	переменный	5,0	33	4800	6/7	1,25	310	5700
837	-»-	импульсный ($t_{\text{и}} = 8 \text{ с}, t_{\text{п}} = 1,4 \text{ с}$)*	-»-	3,8	28/4	4500/500	3/6	1,0	310	3500
841	рис. 2, б	стационарный	постоянный	4,0	27	2600	4/7	0,9	200	12000
843	-»-	-»-	-»-	3,8	27	2800	непрерывный	0,9	200	12000
844	-»-	импульсный ($t_{\text{и}} = 8,2 \text{ с}, t_{\text{п}} = 1,4 \text{ с}$)	-»-	3,8	26/0	3000/0	-»-	1,0	200	11500
852	-»-	импульсный ($t_{\text{и}} = 8,2 \text{ с}, t_{\text{п}} = 5,2 \text{ с}$)	-»-	3,8	26/0	3200/0	-»-	1,0	200	11500
894	рис. 2, в	импульсный ($t_{\text{и}} = 8,2 \text{ с}, t_{\text{п}} = 5,0 \text{ с}$)	-»-	3,7	26/0	3000/0	-»-	3,0	230	2050

* $t_{\text{и}}$ — продолжительность импульса электропитания; $t_{\text{п}}$ — продолжительность паузы.

момент импульса разрядного тока и к ухудшению стабильности электрошлакового процесса. Вследствие этого снизилось качество формирования боковой поверхности слитка (рис. 3, б). Очевидно все это связано с тем, что во время импульса разрядного тока, который длится 0,04 с, переменный ток плавки частотой 50 Гц успевает изменить свою фазу (направление), в результате чего электромагнитная сила также меняет свое направление. Это снижает эффект «закрутки» шлаковой ванны при плавке на переменном токе. При постоянном токе электромагнитная сила действует в одном направлении, ванна закручивается сильнее, что, в свою очередь, приводит к выбросам шлака.

Макроструктура выплавленных слитков в обоих случаях плотная, без видимых включений и пор (рис. 3, а, б). Однако, наличие крупных столбчатых дендритов свидетельствует о недостаточном МГД воздействии на кристаллизацию, что связано с рядом факторов, в том числе с недостаточной величиной энергии отдельного разряда.

Важным результатом проведенных исследований является экспериментально установленная возможность воздействия на кристаллизацию слитков ЭШП путем разрядов конденсаторов непосредственно на металлургическую ванну. Максимальный пиковый ток разряда в экспериментах составил 12 кА, частота — 0,9...3,0 Гц. Такие разряды не привели к недопустимым нарушениям стабильности электрошлакового процесса и формирования слитка.

Несомненным преимуществом данного способа воздействия на кристаллизацию металла явля-

ется отсутствие необходимости использования дополнительных устройств для создания магнитных полей (соленоидов).

Макроструктура металла слитка, выплавленного с электрическими разрядами на ванну, плотная, без пор, включений, трещин и прочих дефектов (рис. 3, в). Наблюдается некоторое утончение макроструктуры по сравнению с металлом, полученным без электромагнитного воздействия. Однако столбчатая структура слитка сохраняется, что свидетельствует о недостаточном воздействии на ванну и фронт кристаллизации металла.

Лучшие результаты по гомогенизации и измельчению структуры металла слитка получены при использовании комплексных методов воздействия на кристаллизацию слитков ЭШП.

На рис. 3, г приведен внешний вид и макроструктура слитка, выплавленного с воздействием разрядами конденсаторов на металлический расплав и импульсным электропитанием процесса ЭШП. В данном случае удалось получить слитки с мелкозернистой равноосной структурой без кристаллизационных дефектов. Наблюдаемое при этом ухудшение качества формирования боковой поверхности слитка связано, в первую очередь, с режимами электропитания процесса при которых длительность пауз составила 5,2 с. Очевидно, что для улучшения качества боковой поверхности продолжительность пауз электропитания необходимо уменьшать или напряжение во время паузы снижать не меньше некоторого оптимального значения.

Следует также отметить, что использование только одного из указанных выше методов воздей-



ствия (импульсное электропитание или разряды на зону плавки) не позволило получить желаемых результатов по измельчению и гомогенизации структуры слитка.

Эффективным способом воздействия на кристаллизацию металла при ЭШП является комплексное воздействие посредством импульсного электропитания и синхронных разрядов конденсаторов на соленоид и металлургическую ванну. Структура металла в данном случае состоит полностью из равноосных зерен средним размером 0,2...1,0 мм, что приближает ее к структуре деформированного металла (рис. 3, д).

Основой повышения эффективности воздействия на процесс плавки в данном случае является взаимодействие электрических и магнитных полей разрядов с импульсными полями процесса плавки. Применение данного метода требует дальнейших исследований с целью улучшения качества формирования боковой поверхности, доработки соответствующего оборудования и режимов электромагнитного воздействия.

Выводы

1. Показана перспективность использования разрядов емкостных накопителей электрической энергии (конденсаторов) для управления процессами кристаллизации металла слитков при ЭШП.
2. Показано, что разряды конденсаторов можно использовать как для создания мощных импульсных магнитных полей, воздействующих на жидкую металлическую ванну, так и для непо-

средственного воздействия на расплавы шлака и металла.

3. Установлено, что наиболее эффективным является использование комбинированных методов воздействия на кристаллизацию за счет импульсных режимов электропитания процесса плавки и внешних импульсных воздействий электрическими и магнитными полями, созданными разрядами конденсаторов на магнитный контур и зону плавки.

1. Шаповалов В.А., Григоренко Г.М. Подавление ликвационных процессов в крупных слитках // Современ. электрометаллургия. — 2015. — № 1. — С. 26–30.
2. Шаповалов В.А., Григоренко Г.М. Управление структурой металла в процессе кристаллизации // Там же. — 2015. — № 2. — С. 51–54.
3. Компан Я.Ю., Протокилов И.В. Некоторые технологические аспекты магнитоуправляемой электрошлаковой плавки (МЭП) титановых сплавов // Мат. межд. науч.-техн. конф. «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» (Киев, 8–9 окт. 2002 г.) — Киев, 2002. — С. 256–262.
4. Компан Я.Ю., Назарчук А.Т., Протокилов И.В. К вопросу интенсификации электромагнитного воздействия при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке титановых сплавов // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 4. — С. 3–7.
5. Протокилов И.В. Магнітокерівана електрошлакова плавка багатоконпонентних титанових сплавів: Автореф. дис. ... к. т. н. за спец. 05.16.07 / Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. — Київ, 2006. — 20 с.
6. Электрошлаковая выплавка титановых слитков с импульсным электропитанием / И.В. Протокилов, А.Т. Назарчук, В.Б. Порохонько и др. // Современ. электрометаллургия. — 2014. — № 2. — С. 10–14.

The possibilities of applying of capacitor storage discharges for control of melting and crystallization of metal in electroslag remelting are considered. Experimental equipment was designed for generation of electric discharges on the base of capacitor banks and thyristor keys. The results of experimental investigations of effect of pulsed electric and magnetic fields, generated by capacitor discharges, on technological features of the electroslag process and formation of metal of titanium ingots are given. It is shown that to control the processes of crystallization of metal of ESR ingots it is possible to apply the discharges of capacitors both for the creation of powerful pulsed magnetic fields, having effect on the molten metal pool, and also for the direct effect on metal melt by means of electric discharges into the melting zone. It was found experimentally that the most effective is the application of combined methods of effect on crystallization at the expense of pulsed conditions of power supply of electroslag process and external pulsed effects by electric and magnetic fields. Ref. 6, Table 1, Figures 3.

Key words: *electroslag remelting; electric discharge; capacitor; pulsed magnetic field; crystallization; macrostructure*

Поступила 28.10.2015



ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА СЛИТКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

С.В. Ахонин, В.А. Березос, А.Н. Пикулин, А.Ю. Северин, А.Г. Ерохин

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

С целью изучения степени очистки сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля и отработки технологии их производства в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины проведены работы по выплавке партии слитков марок ЭП708, ЭИ648 и ЭИ698. Слитки получали по технологии электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью и порционной подачей жидкого металла в водоохлаждаемый кристаллизатор. Показана возможность применения электронно-лучевой плавки вместо вакуумно-дуговой для переплава заготовок открытой индукционной плавки. Проведены работы по получению слитков из жаропрочных сплавов на основе никеля ЭП708 и ЭИ698 путем вовлечения в шихтовую заготовку 100 % оборотного сырья. Показана перспективность применения технологии ЭЛП для переработки лома жаропрочных сплавов на основе никеля в высококачественные слитки. Отработана технология получения высококачественных слитков-слябов жаропрочных сплавов на основе никеля способом электронно-лучевой плавки. Показано, что электронно-лучевой переплав является эффективным способом получения качественных слитков жаропрочных сплавов на основе никеля, которые по химическому составу полностью соответствуют требованиям стандартов. При этом металл слитков характеризуется пониженным содержанием газов и неметаллических включений. Библиогр. 10, табл. 5, ил. 6.

Ключевые слова: жаропрочная сталь; сплав на основе никеля; шихтовая заготовка; слиток; электронно-лучевая плавка; промежуточная емкость; рафинирование; легирующие; примеси; качество металла

Развитие новых отраслей техники выдвигает все новые требования к чистоте и свойствам сплавов различного назначения, поэтому повышение качества конструкционных материалов является неотъемлемым условием прогресса. За последнее время произошли большие изменения в металлургии выплавки жаропрочных и окалиностойких сплавов. Получение их в открытых индукционных (ИП) и дуговых сталеплавильных печах (ДСП) постепенно заменяется выплавкой в вакуумных печах различного типа [1]. Применяются следующие способы плавки: вакуумно-индукционная (ВИП); вакуумно-дуговая (ВДП) с расходуемым электродом; дуплекс-процесс (выплавка в индукционных печах и переплав в вакуумно-дуговых); электронно-лучевая (ЭЛП); плазменно-дуговая (ПДП) [2]. В настоящее время наиболее традиционной технологией для выплавки жаропрочных, нержавеющей, магнитных и жаростойких сплавов является ВИП с последующим ВДП [3].

Свойства конструкционных материалов в значительной степени зависят от снижения содержания в них газов, вредных примесей и неметаллических включений, а также полученной плотной бездефектной структуры слитка [4]. Именно су-

ществующие способы специальной электрометаллургии позволяют повысить механические и физико-химические свойства металлов и сплавов [3, 5]. Однако эти способы не всегда могут соответствовать необходимым требованиям, предъявляемым к качеству сплавов такого класса.

В настоящее время прогрессивным способом качественной металлургии является электронно-лучевая плавка [6]. Она нашла применение в промышленности для получения металлов с минимальным содержанием газов, летучих примесей и неметаллических включений [7]. Основные характерные черты: наличие высокого вакуума в процессе плавки; большая контактная поверхность металл–вакуум за счет капельного переноса с поверхности переплавляемой заготовки в расплав жидкого металла, создает исключительно благоприятные условия для протекания диффузионных процессов вакуумного рафинирования; исключена возможность загрязнения металла в зоне плавки материалами огнеупорного тигля из-за применения медных кристаллизаторов; регулировка в широких пределах технологических параметров плавки — удельной мощности, времени выдержки металла в расплавленном состоянии,



Рис. 1. Шихтовая заготовка для выплавки жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648

температуры, что позволяет влиять на процессы рафинирования; получение структуры выплавляемого слитка без каких-либо металлургических дефектов за счет мелкой жидкой ванны в кристаллизаторе.

С целью изучения степени очистки сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля и отработки технологии их производства в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины проведены работы по выплавке партии слитков марок ЭП708, ЭИ648 и ЭИ698. Слитки получали по технологии ЭЛП с промежуточной емкостью и порционной подачей жидкого металла в водоохлаждаемый кристаллизатор.

Шихтовая заготовка для выплавки слитка сплава марок ЭИ648 представляла собой слиток первичного индукционного переплава (рис. 1).

На основе ранее проведенных в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины фундаментальных исследований процессов испарения компонентов сплавов из расплава в вакууме проводили расчеты прогнозируемого химического состава выплавляемого слитка, по результатам которых осуществляли корректировку составляющих шихтовой заготовки [8, 9]. Легирующие компоненты с высокой упругостью пара (Al, Cr) добавляли с учетом компенсации потерь на испарение.

После формирования расходоуемой заготовки установку герметизировали и вакуумировали. В процессе плавки исходную шихту непрерывно с заданной скоростью подавали в зону плавки над промежуточной емкостью, где под действием электронно-лучевого нагрева происходило ее сплавление. После наполнения промежуточной емкости жидкий металл сливали в водоохлажда-



Рис. 2. Процесс ЭЛП жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648

емый медный кристаллизатор. По мере наплавки слиток опускали вниз механизмом вытягивания по полунепрерывному режиму. После повышения уровня жидкого металла в кристаллизаторе на 10...15 мм слиток опускали с линейной скоростью $(2...3) \cdot 10^{-4}$ м/с до тех пор, пока ванна не достигнет прежнего уровня. Вытягивание слитка производили после каждого слива порции жидкого металла в кристаллизатор.

Процесс плавки протекал стабильно, однако наблюдалось выделение значительного количества шлака, который задерживался в промежуточной емкости за счет теплового барьера в зоне плавки и в жидкий расплав в кристаллизаторе не попадал (рис. 2).

С целью улучшения процессов рафинирования от вредных примесей и включений при выплавке слитков жаропрочных сплавов на основе никеля было увеличено время выдержки жидкого металла в промежуточной емкости и кристаллизаторе за счет снижения производительности плавки от 280 до 220 кг/ч.

В стационарном режиме наплавляли слиток необходимой длины. После этого в головной части слитка выводилась усадочная раковина. Слитки остывали в вакууме вместе с камерой, после чего установку развакуумировали и слиток выгружали цеховым краном. Получены слитки жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648 (рис. 3, 4).

С целью оценки качества металла полученного слитка проводили исследования химического



Рис. 3. Слиток диаметром 500 мм жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648



Рис. 4. Механически обработанный слиток диаметром 500 мм жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648

Таблица 1. Химический состав элементов и примесей распределенных по длине слитка диаметром 400 мм сплава ЭИ648, мас. %									
Образец	Ti	Cr	Si	Fe	Nb	Mo	W	Al	Ni
Шихта	1,34	34,4	0,03	0,87	0,89	2,75	4,83	1,5	Основа
ЭЛП	0,98	31,8	0,01	0,60	0,90	2,8	4,8	0,9	->-
ТУ	0,5...1,1	32...35	<0,4	<4,0	0,5...1,1	2,3...3,3	4,5...5,3	0,5...1,1	->-

состава образцов, отобранных по длине слитка в верхней, средней и нижней частях. Результаты анализа химического состава металла сплава ЭИ648 показали, что распределение легирующих элементов по длине равномерное и соответствует марочному (табл. 1).

Слитки жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ648 электронно-лучевой плавки исследовали на содержание газов. Результаты газового анализа слитков приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что содержание кислорода в металле после ЭЛП снижается на 75, а азота на 60 %.

В настоящее время актуально вовлечение оборотного сырья в процесс плавки слитков жаропрочных сплавов на основе никеля. Однако, при использовании обреза в процессе следующей плавки в составе металла накапливаются вредные примеси и, как результат, снижается уровень механических свойств в готовых изделиях [10]. Имея широкие возможности электронно-лучевая плавка позволяет решить ряд важных задач при получении высококачественных слитков жаропрочных сплавов из повторно используемого сырья.

Таблица 2. Содержание газов в сплаве ЭИ648 до и после ЭЛП, %		
Металл	[O]	[N]
Исходный	0,004	0,04
После ЭЛП	0,001	0,015

Проведены работы по получению слитков из жаропрочных сплавов на основе никеля ЭП708 и ЭИ698 путем вовлечения в шихтовую заготовку 100 % оборотного сырья (рис. 5). Отработана тех-



Рис. 5. Шихтовая заготовка для выплавки слитка жаропрочного сплава ЭП708



Таблица 3. Химический состав слитков-слябов сплава ЭП708 и ЭИ698, мас. %

Образец	S	Si	Mn	Fe	Cr	Ti	Al	Mo	W	Nb	Ni
Сплав ЭП 708											
Шихта	0,014	0,46	0,60	3,3	18,0	1,8	2,2	4,9	5,7	—	основа
ЭЛП	0,005	0,45	0,20	2,9	19,0	1,6	2,0	4,8	5,8	—	->-
ТУ	<0,015	<0,6	<0,3	<4,0	17,5...20,0	1,0...1,4	1,9...2,3	4,0...6,0	5,5...7,5	—	->-
Сплав ЭИ698											
Шихта	0,008	0,51	0,48	2,0	14,0	2,8	1,6	2,8	—	2,0	основа
ЭЛП	0,004	0,5	0,21	1,6	15,5	2,65	1,45	2,9	—	2,0	->-
ТУ	<0,007	<0,6	<0,4	<2,0	13...16	2,35...2,75	1,3...1,7	2,3...3,2	—	1,8...2,2	->-

нология получения слитков прямоугольного сечения из жаропрочного сплава ЭП708 (рис. 6).

Шихтовую заготовку для выплавки слитков формировали в нерасходуемый короб. Заготовки представляли собой плотно уложенный лом указанных марок сплавов (рис. 5).

Результаты анализа химического состава металла полученных слитков-слябов сплавов ЭП708 и ЭИ698 до и после ЭЛП приведены в табл. 3.

Сравнительный анализ сплавов показал, что при ЭЛП рафинирование марганцем и серой увеличивается в 2–3 раза. Несколько снижается содержание железа. Содержание кремния и тугоплавких элементов (молибдена, ниобия, вольфрама) практически не изменяется. Электронно-лучевой переплав лома жаропрочных сплавов ЭП708 и ЭИ698 сопровождается нежелательным эффектом



Рис. 6. Внешний вид слитка-сляба сплава ЭП708 размерами 155×540×2500 мм

Таблица 4. Содержание газов в сплаве ЭИ698 различных видов плавок, %

Способ плавки	[O]	[N]
ДСП	0,0035	0,039
ВИП	0,0022	0,035
ВДП	0,0017	0,026
ЭЛП	0,0015	0,012

удаления таких легирующих элементов как хром и алюминий. Их потери можно компенсировать повышенным содержанием их в исходной шихтовой заготовке, либо достаточно переплавлять данные марки сплавов с содержанием хрома и алюминия на верхнем пределе марочного состава.

В процессе работы проведен сравнительный анализ содержания газов в сплаве ЭИ698 после ДСП, ВИП, ВДП и ЭЛП (табл. 4).

Из анализа данных таблицы следует, что ЭЛП жаропрочных сплавов на основе никеля обеспечивает дальнейшее повышение их чистоты, а именно снижение содержания газов по отношению к другим видам переплавов: кислорода в 1,5–2,0, азота в 2–3 раза.

Оценку загрязненности жаропрочного сплава ЭИ698 неметаллическими включениями проводили по ГОСТ 1778–70 на образцах, вырезанных из слитка. Размеры неметаллических включений в слитке ЭЛП значительно меньше, чем в исходном металле. Максимальный размер включений в сплаве в исходном состоянии составляет 16...18, после ЭЛП — 8...10 мкм.

Таблица 5. Степень загрязненности неметаллическими включениями жаропрочного сплава ЭИ698

Образец	Оценка загрязненности, балл	
	Максимальный	Средний
Исходный	3	2
После ЭЛП	1	0,5



Оценка загрязненности неметаллическими включениями представлена средним баллом, как среднеарифметическое максимальных оценок отдельных образцов (табл. 5).

Таким образом, проведенные работы показали, что ЭЛП является эффективным способом получения качественных слитков жаропрочных сплавов на основе никеля, которые по химическому составу полностью соответствуют требованиям стандартов. При этом металл слитков характеризуется пониженным содержанием газов и неметаллических включений.

Выводы

1. Показана возможность применения ЭЛП вместо ВДП для переплава заготовок открытой индукционной плавки.
2. Проведенные исследования показали перспективность применения технологии ЭЛП для переработки лома жаропрочных сплавов на основе никеля в высококачественные слитки.
3. Отработана технология получения высококачественных слитков-слябов жаропрочных сплавов на основе никеля способом ЭЛП.
4. Установлено, что способ ЭЛП жаропрочных сплавов на основе никеля позволяет получить вы-

сококачественные слитки с низким содержанием газов и неметаллических включений.

1. Иванов И.Н., Вихреева Р.К. Экономика вакуумной металлургии. — М.: Металлургия, 1989. — 121 с.
2. Лейканд М.С. Вакуумные электрические печи. — М.: Машиностроение, 1977. — 52 с.
3. Самарин А.М. Вакуумная металлургия. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цвет. металлургии, 1962. — 512 с.
4. Электронно-лучевая плавка / Б.Е. Патон., Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
5. Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме / В.А. Бояришников, А.Г. Шалимов, А.И. Щербаков и др. — М.: Металлургия, 1979. — 304 с.
6. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Электронно-лучевая плавка. — Киев: Наук. думка, 2008. — 311 с.
7. Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Курапов Ю.А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1973. — 240 с.
8. Тихоновский А.Л., Ахонин С.В. Расчетный способ обеспечения заданного состава сплавов при ЭЛП. Физико-химические основы металлургических процессов. Ч. 2. — М.: Черметинформация, 1991. — С. 16–18.
9. Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Оптимизация выплавки слитков сталей и сплавов в электронно-лучевой установке с промежуточной емкостью // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1996. — № 2. — С. 12–17.
10. Оценков Б.В., Жильцова Т.А. Совершенствование технологии выплавки жаропрочных сплавов на никелевой основе в ОДП с использованием легированных отходов // Вестник ЮУрГУ. — 2012. — № 15. — С. 100–101.

To study the degree of purification of complexly-alloyed heat-resistant alloys on nickel base and to optimize the technology of their production, the works were carried at the E.O. Paton Electric Welding Institute of The NAS of Ukraine for melting a batch of ingots of EP708, EI648 and EI698 grades. The ingots were produced by the technology of electron beam melting with a cold hearth and portion feeding of molten metal into a water-cooled mould. The possibility of application of electron beam melting instead of vacuum-arc one for remelting of billets of open induction melting is shown. The works were carried out for producing ingots of heat-resistant nickel-based alloys EP708 and EI698 by adding of 100 % reverse raw material into the charge billet. The challenge of application of EBM technology is shown for processing of scrap of heat-resistant alloys on nickel base into the high-quality ingots. The technology has been optimized for producing the high-quality ingots-slabs of nickel-based heat-resistant alloys using the method of electron beam melting. It is shown that the electron beam remelting is the effective method of producing the quality nickel-based heat-resistant alloys which by chemical composition meet completely the requirements of standards. Moreover, the ingot metal is characterized by a lower content of gases and non-metallic inclusions. Ref. 10. Tables 5, Figures 6.

Key words: heat-resistant steel; alloy on nickel base; charge billet; ingot; electron beam melting; cold hearth; refining; alloying impurities; metal quality

Поступила 26.11.2015

«КРИВОРОЖСТАЛЬ» СЕРТИФИЦИРОВАЛА СВОЮ ПРОДУКЦИЮ



<http://www.azovpromstal.com/news>

В ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» прошли сертификационные аудиты на соответствие израильскому и польскому стандартам SI 4466 и PN-H-93220:2006.

Результаты испытаний подтвердили соответствие продукции установленным требованиям.

«В ходе аудита не выявлено несоответствий, препятствующих успешной сертификации», — сообщила директор департамента по качеству Елена Кузьменко.

Как рассказали в пресс-службе АрселорМиттал, в ходе визитов аудиторы посетили ряд производственных подразделений, таких как конвертерный цех, блюминг, сортопрокатные цехи №1 и 2.

Специалисты Института Стандартизации Израиля и компании ZETOM приняли участие в испытаниях арматурного проката по требованиям национальных стандартов Израиля и Польши.



ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ НАПЫЛЕНИИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ С ПОРОШКОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ WC И WC-Co

Г.М. Григоренко, Л.И. Адеева, А.Ю. Туник, В.Н. Коржик, С.Н. Степанюк,
Л.К. Дорошенко, А.А. Чайка, Н.П. Лютик, Л.Т. Еремеева

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ.

03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В поиске эффективных материалов для получения плазменно-дуговых покрытий в ИЭС им. Е.О. Патона разработаны стальные проволоки с наполнителями из тугоплавких соединений. На установке PLAZER-30 получены качественные плазменные покрытия. Изучены структура, твердость и фазовые превращения, происходящие в проволоках с карбидными наполнителями (WC и WC-Co) при нагреве в защитной среде, а также в покрытиях, полученных из этих проволок в процессе напыления. При получении покрытий из проволок с наполнителем WC (коэффициент заполнения 43 %) происходит разложение исходного карбида, обогащение железной матрицы легирующими элементами с последующей ее закалкой. Микротвердость покрытия составляет 4,5 ГПа. В покрытиях, полученном из проволоки с наполнителем WC-Co (коэффициент заполнения 35 %), частично сохранились исходные карбиды, а также получены двойные η -карбиды $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$. Эти карбиды, упрочняя железную матрицу, образуют бездефектные покрытия с микротвердостью 6,5 ГПа. Исследования проволоки с наполнителем WC и WC-Co при нагреве в защитной атмосфере показали возможность сохранения в значительном количестве карбидной составляющей. Это открывает перспективы выбора оптимальных режимов напыления и составов плазмообразующего газа, которые обеспечивают получение качественных плазменно-дуговых покрытий с более высокой твердостью. Библиогр. 12, табл. 6, ил. 15.

Ключевые слова: плазменно-дуговое напыление; порошковая проволока; карбидный наполнитель; состав; структура; фазовые превращения; микротвердость

В настоящее время совершенствуются существующие и разрабатываются новые технологии газотермического нанесения покрытий, что связано с постоянно растущими требованиями, предъявляемыми к качеству поверхности изделий ответственного назначения. Одной из таких новых перспективных технологий является плазменно-дуговое проволоочное напыление (ПДН) [1–3]. При ПДН в качестве исходного материала для формирования покрытия используется токоведущая проволока, являющаяся, как правило, анодом плазменной дуги и постоянно подаваемая в дугу за срезом сопла плазмотрона. Существующий между срезом сопла плазмотрона и проволокой-анодом открытый участок разряда обдувается кольцевым потоком холодного защитного газа. Это обеспечивает минимальное насыщение распыляемого материала кислородом и азотом воздуха, получение оптимального фракционно-

го состава дисперсной фазы, высокую объемную концентрацию напыляемых частиц, а также ряд других преимуществ. Процессы нагрева и плавления проволоки, а также диспергирования расплава являются одними из ключевых в технологии ПДН, поскольку непосредственно влияют как на показатели производительности и стабильности напыления, так и на качество формируемых покрытий [4]. Качество и себестоимость напыленных покрытий в значительной степени определяется материалом, используемым для их получения. Применение порошковых проволок как материалов для ПДН позволяет изменять химический состав покрытий, расширять область их использования, а также удешевить производство. Для повышения износостойкости различных деталей, работающих в условиях ограниченной смазки, повышенных температур и нагрузок целесообразно применять износостойкие композиционные покрытия из кер-

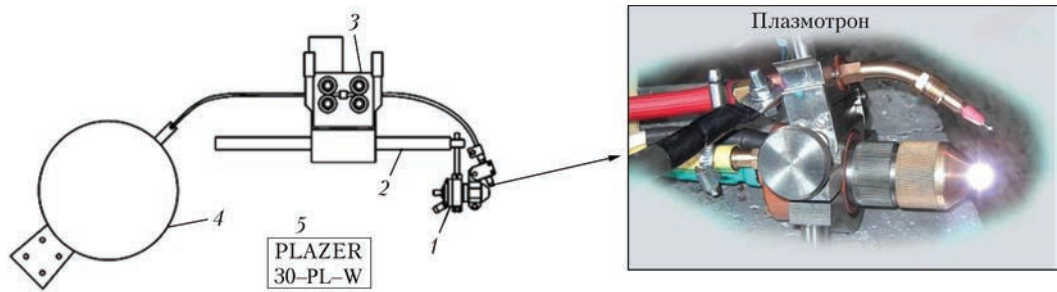


Рис. 1. Схема установки PLAZER 30-PL-W: 1 — плазмотрон; 2 — узел позиционирования плазмотрона; 3 — блок подачи проволоки; 4 — блок размотки проволоки; 5 — операционный блок PLAZER 30-PL-W

метов — материалов на основе металлов, упрочненных тугоплавкими частицами карбидов, боридов, карбоборидов, нитридов, силицидов и др. [5]. В поиске эффективных материалов для нанесения покрытий в ИЭС им. Е.О. Патона разработаны проволоки с металлической оболочкой и наполнителями из тугоплавких соединений [6, 7].

Цель данной работы — поиск перспективных порошковых проволок для получения качественных плазменных композиционных покрытий методом ПДН. Изучены структура, твердость и фазовые превращения, происходящие в проволоках с карбидными наполнителями (WC и WC–Co) при нагреве в среде защитных газов, а также в покрытиях, полученных из этих проволок в процессе напыления.

Плазменно-дуговое напыление осуществляли на установке PLAZER-30 при следующих режимах: $I = 240, 250 \text{ A}$, $U = 60 \text{ Вт}$, $L = 175 \text{ мм}$, $Q_{\text{в}} = 45 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ 0 м}^3/\text{ч}$. Схема установки приведена на рис. 1 [8].

Методики и материалы исследования. Для исследования исходных материалов и плазменных покрытий применили комплексную методику, включающую: металлографию (оптический микроскоп «Неофот-32» с приставкой для цифрового фотографирования); дюротрический анализ (твердомер М-400 фирмы «LECO» при нагрузках 0,249 и 0,496 Н); рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) (дифрактометр ДРОН-УМ1 с монохроматизированным излучением CuK_α). Исследование структуры и определение ее элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили на базе

аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-35 CF фирмы «JEOL» (Япония) и энергодисперсионного спектрометра (модель INCA Energy-350 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Характерной особенностью данного метода является высокая локальность анализа (минимальная область возбуждения составляет 1 мкм). Одно из преимуществ энергодисперсионного спектрометра — возможность одновременного анализа порядка 50 элементов (от В до U) с отображением всего найденного спектра в режиме реального времени. Изображение структуры получено в режиме вторичных электронов (SEI) при $U = 20 \text{ кВ}$. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке ВДТА-8М в среде гелия. В одинаковых условиях нагрева и охлаждения ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 80 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) были проведены термографические исследования порошковых проволок с целью определения температур плавления и кристаллизации, а также температурных интервалов фазовых превращений, протекающих в твердом состоянии. Для выявления структуры исследуемых объектов использовали химические реактивы, приведенные в табл. 1 [9].

Для ПДН применяли порошковые проволоки системы Fe–WC и Fe–(WC–Co) (рис. 2), где в качестве оболочки, которая составляет 57 и 65 мас. % проволоки соответственно, использовали ленту низкоуглеродистой стали Ст08кп, размером 0,4×12 мм. Для проволок применяли порошковые наполнители из карбида вольфрама (WC200) и карбида вольфрама с кобальтом (BK8). Характеристики исходных компонентов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Реактивы для металлографического травления			
Материал	Состав реактива	Способ применения	Примечание
Углеродистая сталь	Ниталия (азотная кислота – 4 мл; этиловый спирт – 100 мл)	Химическое травление: $\tau = 5 \dots 30 \text{ с}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Удаление окисной пленки: соляная кислота – 80 мл; вода – 20 мл; $\tau = 1 \dots 3 \text{ с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
Карбидная составляющая	Мураками (NaOH -10 г; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -10; H_2O – 100 мл)	Химическое травление при интенсивном перемешивании реактива: $\tau = 5 \dots 30 \text{ с}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Промывка образцов в этиловом спирте

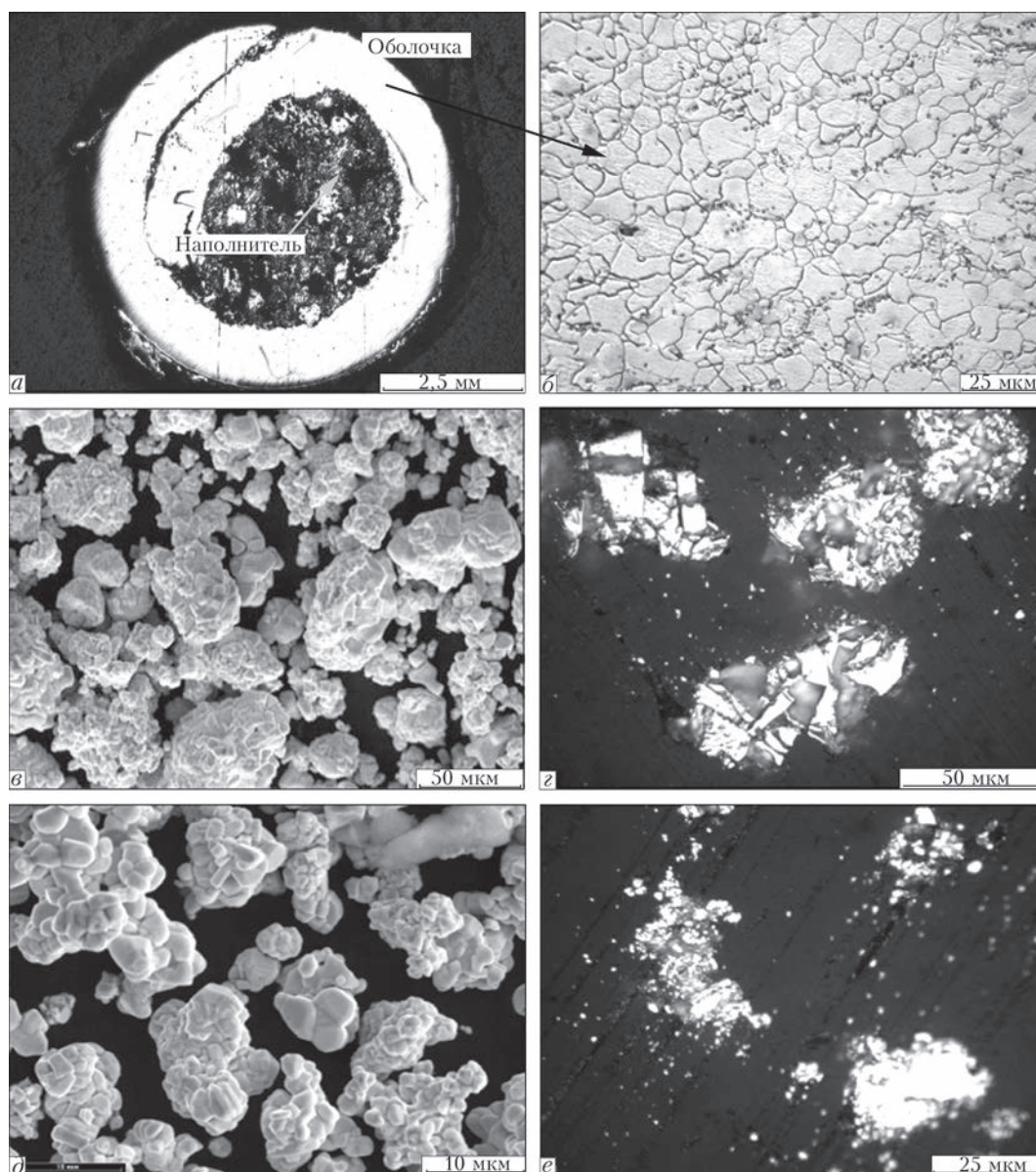


Рис. 2. Внешний вид (а, в, д) и микроструктура (б, з, е) компонентов проволоки: а — поперечное сечение проволоки; б — стальная оболочка; в, з — наполнитель WC; д, е — наполнитель — WC-Co

Микроструктура оболочки проволоки состоит из равноосных ферритных зерен размером 2...20 мкм и небольшого количества перлита (рис. 2, а, б).

Порошок WC представляет собой конгломераты 40...80 мкм, состоящие из мелких частиц 2...5 мкм (рис. 2, в, з). Микротвердость частиц составляет 18,54...24,00 ГПа. По данным РСФА (рис. 3, а) порошок состоит в основном из карбида вольфрама (WC) с параметрами гексагональной ре-

шетки: $a = 2,9055$ и $c = 2,8364$ Å. В небольшом количестве на рентгенограмме фиксируется карбид W_2C с ГПУ решеткой ($a = 5,1793$ и $c = 4,7177$ Å).

Порошок наполнителя WC-Co состоит из частиц неправильной формы с развитой поверхностью. Сложные конгломераты — из мелких частичек размером 2...4 мкм округлой (оплавленной) формы (рис. 2, д, е). Преобладающий размер конгломерированных частиц — 10...25 мкм. Микротвердость частиц порошка составляет

Таблица 2. Характеристики исходных материалов

Материалы	Размер частиц (зерна), мкм	Средняя микротвердость, HV-0,25, ГПа	Фазовый состав, мас. % (РСФА)
Ст08кп	4...20	$1,55 \pm 0,7$	100 α -Fe
WC	40...80	$21,53 \pm 1,61$	96,12 WC + 3,88 W_2C
WC-Co	10...25	$13,48 \pm 4,03$	95,78 WC + 3,37 W_2C + 0,84 Co_3W_3C



6,13...18,54 ГПа. По данным РСФА (рис. 3, б) порошок содержит карбиды: WC, W₂C, Co₃W₃C. Наличие двойного карбида Co₃W₃C свидетельствует о том, что порошок после конгломерирования подвергался спеканию. Параметры решеток, Å: простой гексагональной WC — $a = 2,9055$, $c = 2,8363$; ГПУ W₂C — $a = 5,1838$, $c = 4,7153$; кубической Co₃W₃C двойного карбида — $a = 11,0710$.

Исследование структурно-фазовых превращений, происходящих в порошковых проволоках, содержащих карбидное наполнение, проводили с помощью метода ДТА.

Методически нагрев и охлаждение образцов осуществляли дважды при постоянных условиях исследования: температурных параметрах и скорости нагрева (охлаждения). Первичная термограмма соответствует нагреву (охлаждению) порошковых проволок, а повторная описывает нагрев этого же образца после его расплавления в тигле (получение слитка). Кривые охлаждения (кристаллизации) этих двух термограмм, как правило, не отличаются друг от друга, тогда, как термограммы при нагреве могут иметь существенные отличия в параметрах температурных переходов. Это объясняется отличием в физическом состоянии исследуемых образцов. При первом нагреве исследовали проволоку с наполнителем, при повторном — слиток. На рис. 4 и 8 приведены термограммы нагрева (1) и охлаждения (2) модельных слитков, которые более точно соответствуют физическим процессам, происходящим в исследуемых материалах. Химический состав исследуемых порошковых проволок приведен в табл. 3.

Экспериментальная часть. Моделирование металлургических процессов взаимодействия между стальной оболочкой и наполнителем проволоки проводили в установке ДТА. Исследование структуры и фазового состава литой структуры модель-

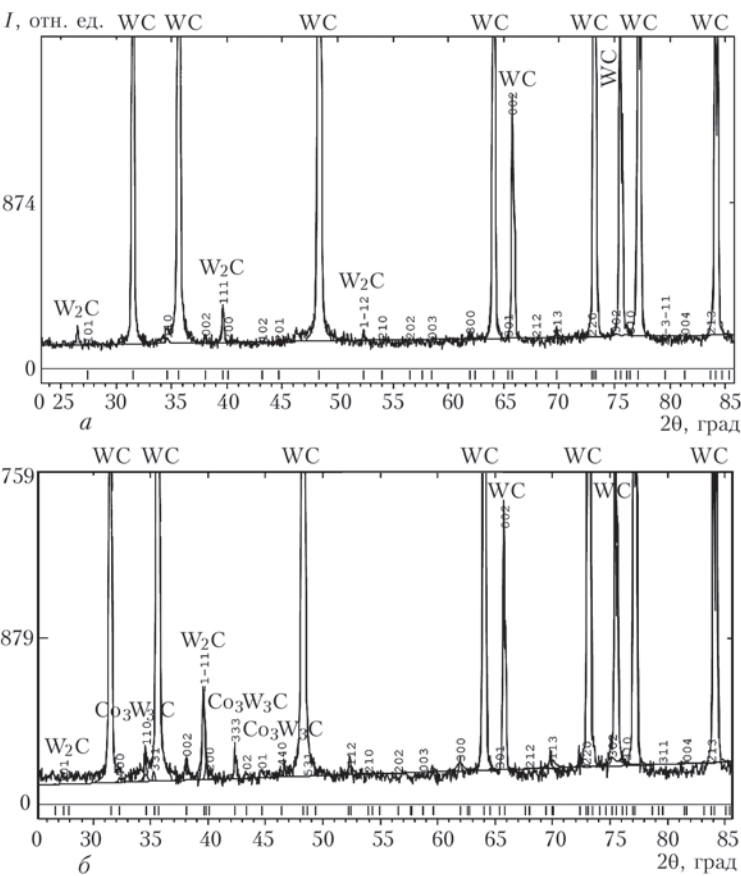


Рис. 3. Рентгенограммы исходных порошков: а — WC: WC 99,0, W₂C 1,0; б — WC-Co: WC 95,8, W₂C 3,4, Co₃W₃C 0,8 %

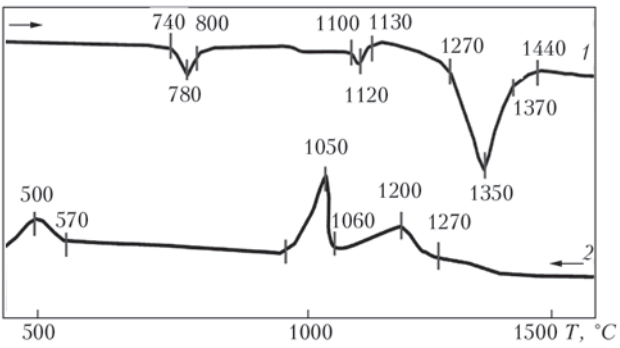


Рис. 4. Термограммы нагрева 1 и охлаждения 2 слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC

ного слитка дает возможность прогнозировать фазы, которые могут присутствовать в напыленных покрытиях.

Исследование слитка ДТА (наполнитель WC). В слитке с наполнителем WC при повторном нагреве в твердом состоянии зафиксированы эндотермиче-

Таблица 3. Состав и результаты ДТА порошковых проволок, используемых для плазменного напыления						
Наполнитель, мас. %	Коэффициент заполнения проволоки, мас. %	Фазовый состав наполнителя, мас. %	Температурный интервал плавления, °C	ΔT_L , °C	Температурный интервал, °C	ΔT_S , °C
WC	43	96,12 WC + 3,88 W ₂ C	1100...1370	270	1270...1050	220
WC-Co	35	95,78 WC + 3,37 W ₂ C + 0,85 Co ₃ W ₃ C	1090...1380	290	1310...1040	270

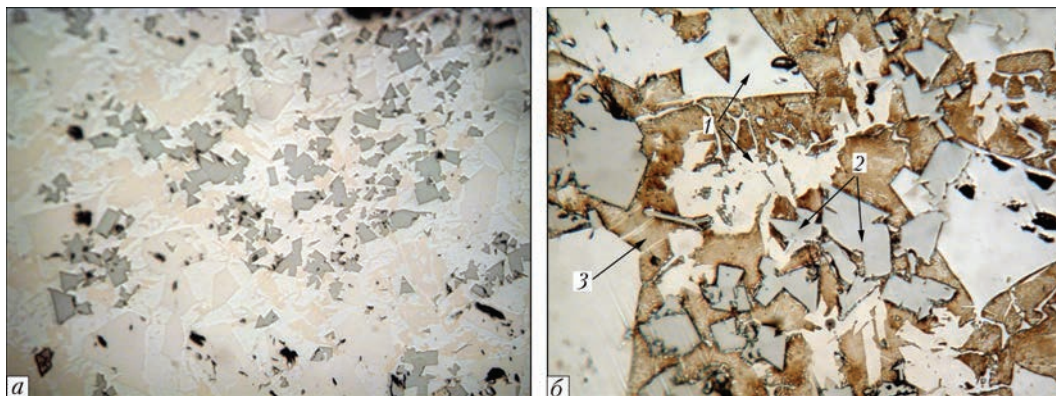


Рис. 5. Микроструктура слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC: *a* — не травлено ($\times 200$); *б* — травлено ($\times 500$); 1 — белые крупные кристаллы (17,89...22,00 ГПа); 2 — серо-голубые кристаллы (11,45... 20,00 ГПа); 3 — матрица с эвтектикой (4,01...5,37 ГПа)

ские реакции при температуре: 780 °С — магнитное превращение; 1100...1130 °С — образование легкоплавкой эвтектики (рис. 4). Температура солидуса и ликвидуса составляет $T_s = 1100$ °С и $T_L = 1370$ °С.

При охлаждении образцов (кривая 2) кристаллизация проходит в две стадии. На термограммах фиксируется два экзотермических эффекта: в температурном интервале 1270...1200 °С — кристаллизация высокотемпературной матрицы; 1060...1050 °С — кристаллизация эвтектики. Таким образом, кристаллизация образца носит двухстадийный характер и происходит в широком температурном диапазоне превращения $\Delta T_{кр} = 1270...1050$ °С (табл. 3). В твердом состоянии при температурах 570...500 °С наблюдается экзотермический эффект, который может быть рассмотрен как суммарный эффект магнитного и бейнитного превращений. Согласно литературным данным [10] в сталях, легированных вольфрамом возможно существование феррито-перлитного превращения, но учитывая высокую твердость матрицы его следует квалифицировать как разновидность бейнитного превращения.

Микроструктура моделируемого слитка с WC наполнителем состоит из матрицы на основе железа с карбидными включениями. В литой структуре слитка наблюдается пористость (рис. 5, *a*). После травления матрица приобретает темную окраску. В ней регистрируются включения двух типов: крупные белые (50×70, 25×50 мкм) правильной геометрической формы и более мелкие (10×10, 20×35 мкм) серо-голубые. Микротвердость крупных белых включений составляет $19,66 \pm 1,14$ ГПа, а серо-голубых — $14,88 \pm 1,67$ ГПа. В матрице наблюдаются участки с эвтектической структурой с микротвердостью $4,19 \pm 0,18$ ГПа (рис. 5, *б*).

По данным РСФА (рис. 6) ведущей фазой является двойной карбид Fe_3W_3C с параметром кубической решетки $a = 11,0919$ Å, так называемый η -карбид. Результаты РСМА подтверждают, что крупные включения и карбидная составляющая эвтектики являются двойными карбидами железа и вольфрама (участки 1,3 и 5 на рис. 7, *a* и участок 2 на рис. 7, *б*; табл. 4). Эти карбиды представляют собой продукт взаимодействия стальной оболочки проволоки с порошковым наполнителем WC с небольшим количеством W_2C . Взаимодействие происходит между расплавленной оболочкой и

твердыми карбидами, так как температура разложения WC составляет 2750 °С, а температура плавления W_2C — 2800 °С [11]. В структуре слитка содержится не прореагировавший исходный карбид WC серо-голубого цвета с параметрами гексагональной решетки: $a = 2,9055$ и $c = 2,8371$ Å (участки 1 и 3 на рис. 7, *б*; табл. 4). Твердый раствор на основе α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8730$ Å составляет матрицу слитка (участок 2 и 4 на рис. 7, *a*).

Проведенные исследования структуры слитка хорошо согласуются с

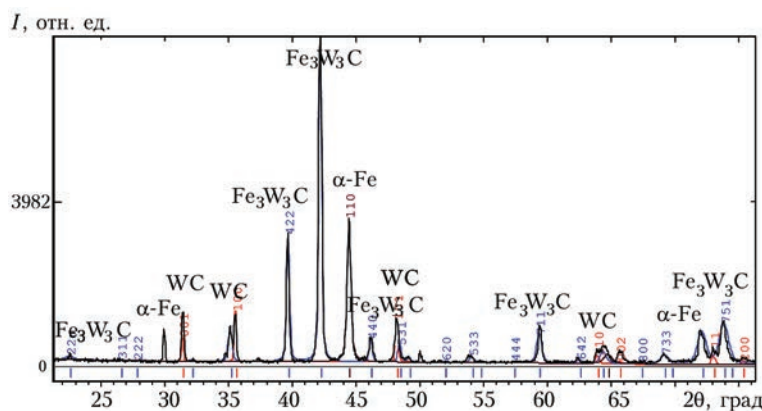


Рис. 6. Рентгенограмма слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC: WC 5,6; Fe_3W_3C 54,2; α -Fe 40,2 %

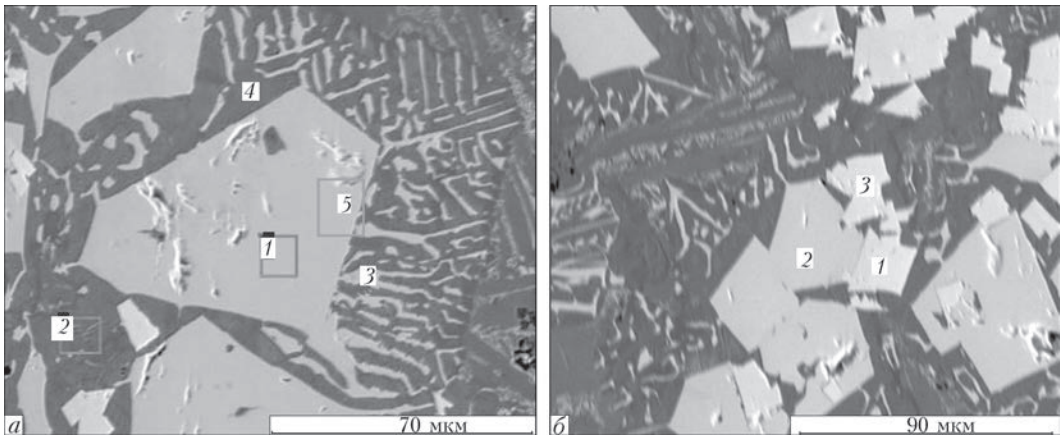


Рис. 7. Микроструктура слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC

результатами ДТА. Основными фазами при кристаллизации слитка являются: твердый раствор на основе железа, эвтектика ($Fe_n W_m C_e + \alpha-Fe$) и небольшое количество бейнитной структуры. Карбиды вольфрама при нагреве до 1600 °С не расплавились, реакция в них проходила в твердой фазе.

Исследование слитка ДТА (наполнитель WC–Co). Термограммы повторного нагрева слитков с наполнением WC–Co и WC имеют много общего (рис. 8). На термограмме слитка с WC–Co также отмечен эндотермический перегиб при температуре 780 °С в твердом состоянии, соответствующий магнитному превращению. При температурах 1090...1100 °С фиксируется эффект плавления легкоплавкой составляющей (эвтектики), количество которой незначительно. Основное плавление зафиксировано в интервале температур 1230...1380 °С. При этом интервал плавления составляет $\Delta T_L = 290$ °С (табл. 3).

При охлаждении экзотермическая реакция затвердевания основного высокотемпературного твердого раствора происходит при температурах 1310...1040 °С.

Характер кристаллизации твердого раствора, в отличие от вышеописанного образца, сложный и состоит как минимум из двух твердых растворов, отличающихся по химическому составу. Это, очевидно, объясняется присутствием Co, образующего как с W так и Fe ограниченные твердые растворы. Высокотемпературная фаза (1310...1290 °С) содержится в значительно меньшем количестве, чем низкотемпературная (1270...1230 °С). Эвтектическая составляющая фиксируется на кристаллизационной кривой при 1050...1040 °С. В твердом состоянии при температурах 550...500 °С протекает экзотермическая реакция – суммарный эффект магнитного и бейнитного превращений (рис. 8).

При исследовании микроструктуры моделируемого слитка, полученного из порошковой

Т а б л и ц а 4. Химический состав исследуемых участков слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC, мас./ат. %

№ исследуемого участка	Fe	W	C
Рис. 7, а			
1	26,47/40,77	69,81/32,65	3,71/26,58
2	86,53/80,54	9,60/2,71	3,87/16,75
3	28,95/40,81	66,36/28,48	4,69/30,77
4	64,75/66,25	30,13/9,36	5,12/24,38
5	26,71/39,41	68,96/30,91	4,33/29,68
Рис. 7, б			
1	0,21/0,31	90,82/39,70	8,97/59,99
2	23,85/35,50	71,50/32,33	4,65/32,17
3	0,44/0,65	91,00/40,37	8,56/58,61

проволоки с наполнителем WC–Co, в нетравленном состоянии были обнаружены мелкие поры и включения исходного карбида серо-голубого цвета (рис. 9, а). После травления (рис. 9, б) на фоне темной матрицы 1 регистрируются белые крупные включения правильной геометрической формы 2 размерами от 20×50 до 30×60 мкм с микротвердостью $19,65 \pm 1,69$ ГПа и множество мелких

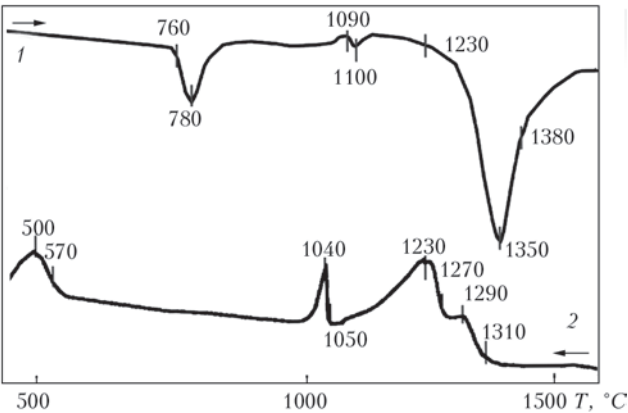


Рис. 8. Термограммы нагрева 1 и охлаждения 2 слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co

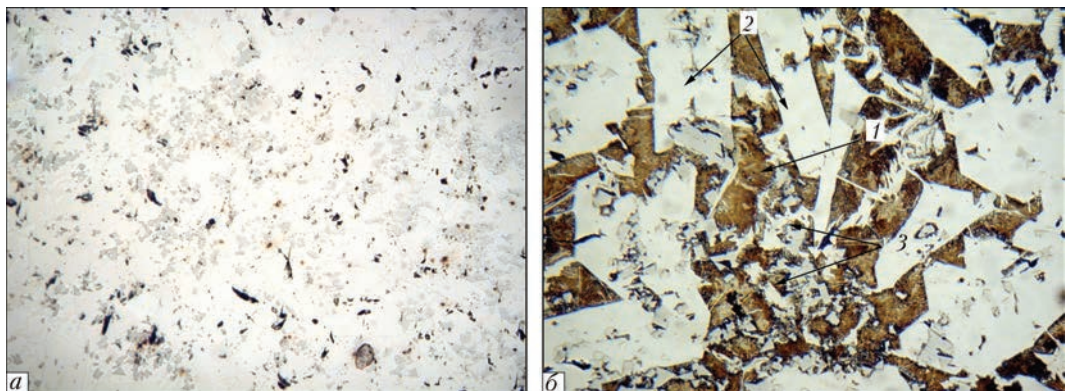


Рис. 9. Микроструктура слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co: а — не травлено (×200); б — травлено (×500): 1 — матрица с эвтектикой (5,49...7,66 ГПа); 2 — белые крупные кристаллы (16,00...23,00 ГПа); 3 — серо-голубые кристаллы (15,64...20,00 ГПа)

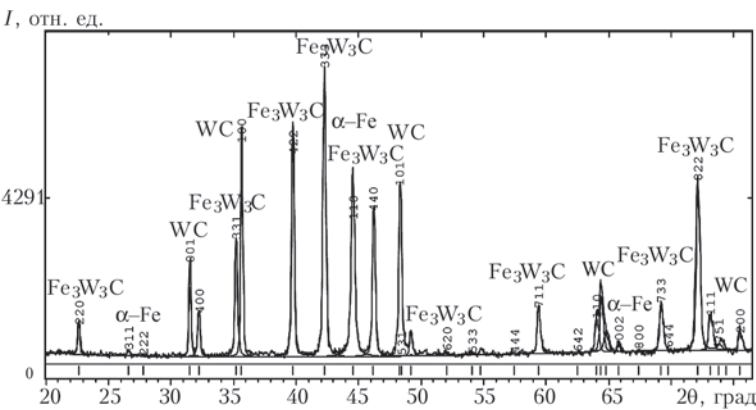


Рис. 10. Рентгенограммы слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co: WC 17,4; Fe₃W₃C 45,4; α-Fe 37,2 %

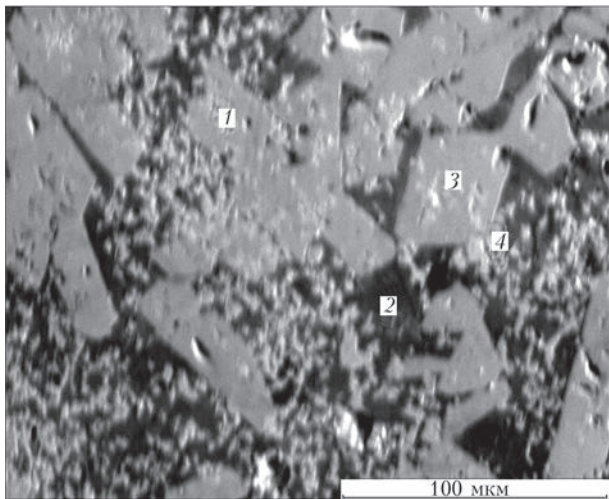


Рис. 11. Микроструктуры слитка полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co: 1–4 — см. текст

серо-голубых включений 3 размерами от 8×8 до 15×30 мкм, микротвердость которых составляет $15,30 \pm 2,65$ ГПа. В матрице на основе железа наблюдаются участки с эвтектикой с микротвердостью $6,06 \pm 0,88$ ГПа (рис. 9, б).

По данным РСФА (рис. 10) ведущими являются две фазы: двойной η-карбид состава Fe₃W₃C с параметром кубической решетки $a = 11,1040 \text{ \AA}$ и твердый раствор на основе α-Fe с увеличенным параметром ОЦК-решетки $a = 2,8754 \text{ \AA}$. Исходный карбид WC с параметрами простой гексагональной решетки $a = 2,9043$ и $c = 2,8365 \text{ \AA}$ содержится в меньшем количестве. Сопоставляя химический состав исследуемых участков, полученный с помощью РСМА (рис. 10; табл. 5), с результатами РСФА установили, что матрица темного цвета на основе α-Fe содержит вольфрам, углерод и кобальт (участок 2, рис. 11). Крупные включения правильной геометрической формы являются двойными карбидами железа и вольфрама (участки 1, 3, рис. 11). Более мелкие включения — карбидная составляющая эвтектики (участок 4, рис. 11) по химическому составу близки к исходным карбидам WC.

При моделировании металлургических процессов взаимодействия, происходящих между компонентами проволоки, установлено, что термограм-

Таблица 5. Химический состав исследуемых участков слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co, мас./ат. %					
№ исследуемого участка	W	Fe	C	Co	[O]
1	71,23/31,69	23,28/34,10	3,64/24,75	0,00	1,85/9,46
2	13,08/3,43	79,12/68,33	5,31/21,23	1,27/0,22	2,22/6,69
3	81,90/33,18	9,07/12,10	8,21/50,89	0,00	0,82/3,83
4	74,67/31,96	18,51/26,09	5,17/33,83	0,00	1,65/8,12



Таблица 6. Характеристика покрытий, полученных из порошковых проволок

Состав проволоки, мас. %	Толщина, мкм	Фазовый состав по данным РСФА, мас. %	Микротвердость, ГПа	Пористость, об. %
57 Fe+43 WC	450...480	α -Fe, WC, γ -Fe, FeO, W	$4,48 \pm 1,50$	$\leq 1,5$
65 Fe+35 WC-Co	460...500	α -Fe, $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C , WC, FeO	$6,59 \pm 2,48$	$\leq 1,2$

мы ДТА слитков с наполнением WC и WC-Co довольно похожи. Регистрируется кристаллизация матрицы: твердого раствора, эвтектики и бейнитной структуры (рис. 4, 8; табл. 3). Интервалы кристаллизации и плавления в слитке с WC-Co шире, по сравнению с аналогичными величинами для слитка с WC. Это, как и двухстадийная кристаллизация твердого раствора, объясняется более сложным составом наполнителя. Сопоставление результатов РСФА (рис. 6, 10) показывает, что по фазовому составу моделируемые слитки состоят из матрицы, сложных карбидов и исходного карбида WC. Микротвердость слитка, полученного из проволоки с наполнением WC-Co на 12 % выше, чем у слитка с WC и составляет $8,23 \pm 2,38$ и $9,24 \pm 3,63$ ГПа соответственно.

Исследования процессов протекания фазовых превращений в защитной среде в моделируемых слитках позволяют прогнозировать фазовый состав и структуру покрытий при достаточной защите напыляемого материала от декарбидизации, окисления и других процессов, протекающих при напылении.

Исследование плазменно-дуговых покрытий. Из порошковых проволок с наполнителем WC и WC-Co получены покрытия методом плазменно-дугового напыления. Все исследованные покрытия плотные, хорошо прилегают к основе, трещины и несплошности не обнаружены. Характеристика покрытий приведена в табл. 6.

Покрытия, полученные из порошковой проволоки с наполнителем WC. В результате металлографических исследований установлено, что структура покрытий в основном lamellarная. Ламели имеют высокие значения фактора формы (отношение длины к ширине lamели). Округлые частицы, размером до 45 мкм встречаются редко (рис. 12, а). В покрытии присутствует оксидная составляющая в виде тонких прослоек толщиной до 1 мкм по границам lamелей на основе железа. Изредка регистрируются оксидные частицы размером до 6 мкм внутри lamелей. По данным РСФА оксидная составляющая является оксидом железа (FeO). Ее количество в покрытиях не превышает 14,5 мас. %. После травления в реактиве Мураками (рис. 12, б) в покрытии регистрируются lamели

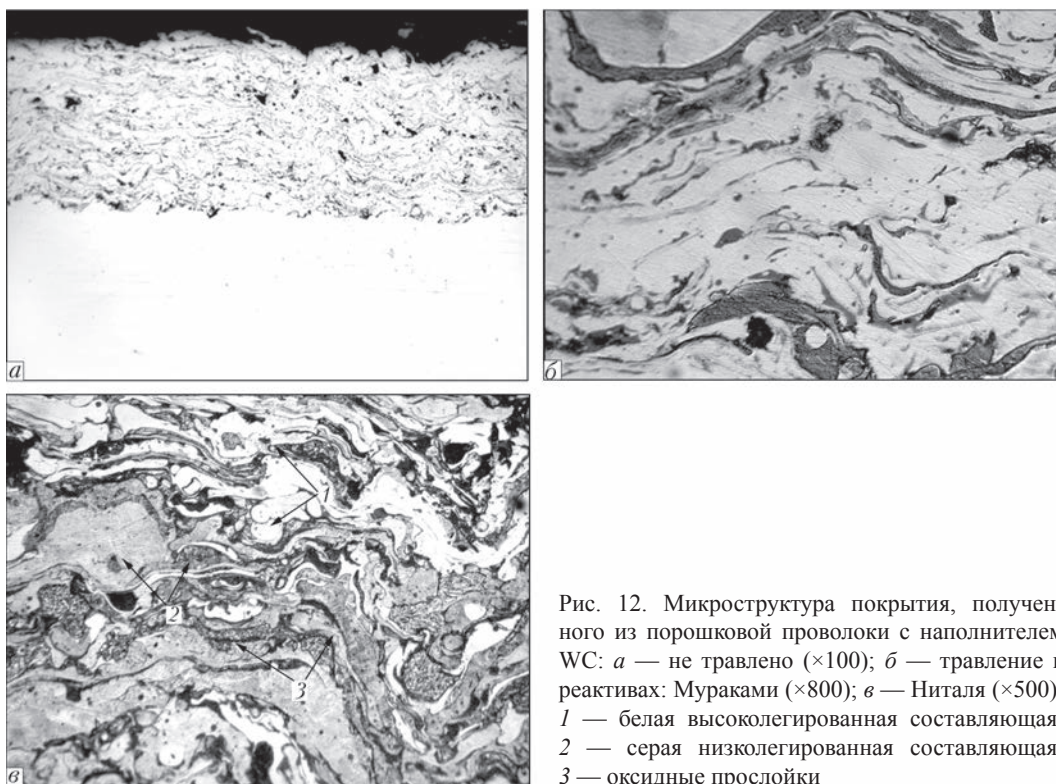


Рис. 12. Микроструктура покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC: а — не травлено ($\times 100$); б — травление в реактивах: Мураками ($\times 800$); в — Нитала ($\times 500$): 1 — белая высоколегированная составляющая; 2 — серая низколегированная составляющая; 3 — оксидные прослойки

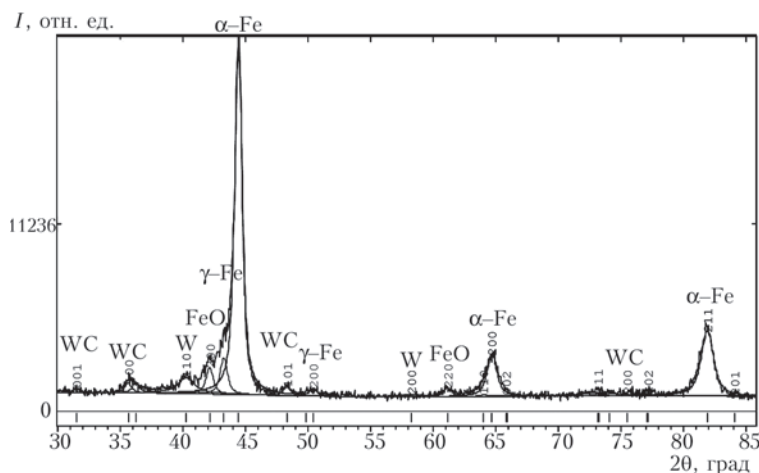


Рис. 13. Рентгенограмма покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC: WC 1,2; α -Fe 70,7; FeO 15,0; γ -Fe 10,5; W 2,6 %

бежевого и голубого цвета, обогащенные легирующими, равномерно распределенные в ферритной матрице. Их количество составляет ~20 об. %, а микротвердость — $6,42 \pm 1,32$ ГПа. Наиболее крупные ламели имеют длину до 260...280 и ширину 12...32 мкм. Округлые частицы размерами 8×12 , 6×8 мкм регистрируются редко. Структура ламелей на основе железа хорошо выявляется после травления в реактиве Нитала. При этом низколегированные участки травятся сильнее, приобретая различные оттенки серого цвета, а наиболее легированные ламели остаются светлыми. В то же время при травлении в реактиве Мураками эти ламели приобретают бежевый или голубой

цвет (рис. 12, в). Фактор формы ламелей покрытия довольно высокий 7...20. Микротвердость низколегированных участков составляет $3,13 \pm 0,4$ ГПа, а средняя микротвердость покрытия — $4,48 \pm 1,50$ ГПа.

По данным РСФА (рис. 13) основной фазой покрытия является α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8791$ Å, оксидная фаза представлена FeO с параметром решетки $a = 4,2830$ Å. В покрытии регистрируется также γ -Fe с параметром ГЦК решетки $a = 3,6172$ Å) и в небольшом количестве исходный WC и чистый W.

Как показывает опыт ПДН для достижения высоких эксплуатационных свойств покрытий, содержащих WC, необходимо, чтобы они содержали возможно большую долю монокарбида вольфрама и обладали достаточно высокой прочностью связи с матрицей. Это возможно если свести к минимуму при напылении процессы декарбидизации ($2WC = W_2C + C$; $W_2C = 2W + C$), окисления ($WC + O_2 = W + CO_2$), восстановление водородом ($WC + 2H_2 = W + CH_4$) [12].

Отсутствие в покрытии, полученном из порошковой проволоки с наполнителем WC, карбидных фаз и, как следствие, невысокая его микротвердость, объясняется тем, что в плазменной дуге, при данном составе плазмообразующего газа

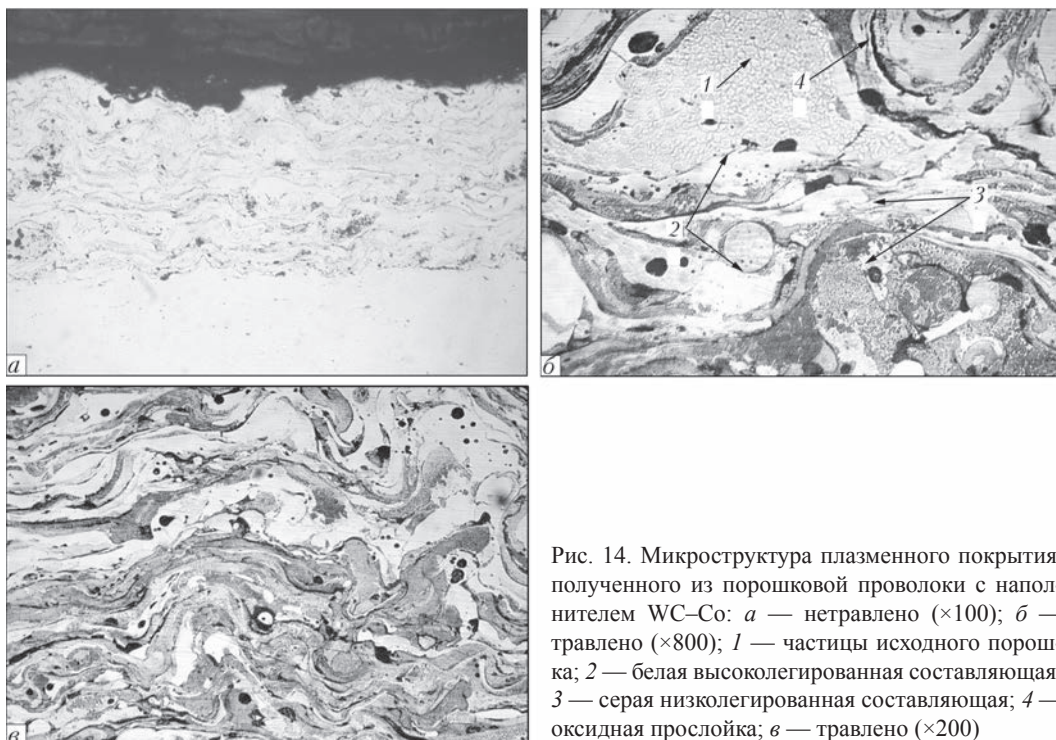


Рис. 14. Микроструктура плазменного покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co: а — нетравлено ($\times 100$); б — травлено ($\times 800$); 1 — частицы исходного порошка; 2 — белая высоколегированная составляющая; 3 — серая низколегированная составляющая; 4 — оксидная прослойка; в — травлено ($\times 200$)



(воздух–аргон) происходят вышеперечисленные процессы разложения исходных карбидов (WC , W_2C). При этом карбиды не успевают вступить в реакцию взаимодействия со стальной оболочкой проволоки с образованием двойных η -карбидов. Тем не менее в процессе напыления происходит обогащение матрицы на основе α -железа легирующими элементами, о чем свидетельствует повышение в 3 раза микротвердости покрытия по сравнению с микротвердостью исходной оболочки проволоки. Немаловажную роль в формировании покрытия играют процессы закалки.

Покрyтия, полученные из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co. Металлографические исследования показали, что структура покрытий преимущественно тонколамелярная с оксидными оторочками, толщиной 0,2...1 мкм, по границам ламелей и мелкими оксидными включениями размером 1...10 мкм (рис. 14, а–в). Кроме ламелей в структуре наблюдаются сферические или округлые частицы размером 30...100 мкм, расположенные хаотично. Часть этих частиц представляет собой исходный порошок наполнителя WC–Co с микротвердостью $12,3 \pm 1,63$ ГПа (рис. 14, б). Количество таких частиц не превышает 15 об. %. В результате травления покрытия в реактиве Нитала выявлены участки различной травимости. Белые участки в виде ламелей и округлых частиц имеют микротвердость $6,49 \pm 1,02$ ГПа и, очевидно, являются наиболее легированной составляющей структуры. Иногда в белых участках наблюдаются карбидные включения, наличие которых повышает микротвердость до $8,40 \pm 1,41$ ГПа. Участки светлосерого и темносерого цвета, по-видимому, являются эвтектической смесью твердого раствора на основе α -Fe и карбидной составляющей. Травимость участков возрастает с увеличением количества в них железа, о чем свидетельствуют результаты измерения микротвердости $5,31 \pm 0,83$ и $3,73 \pm 0,75$ ГПа для светло- и темносерой составляющих соответственно. Средняя микротвердость покрытия составляет $6,59 \pm 2,48$ ГПа. По данным РСФА (рис. 15) основными фазами покрытия являются: α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8950$ Å, тройные карбиды $Co_3W_9C_4$ ($a = 7,8193$ и $c = 7,8696$ Å) и Co_3W_3C ($a = 10,9741$ Å), а также карбиды вольфрама WC и W_2C с параметрами решеток $a = 2,9059$, $c = 2,8358$ и $a = 5,1866$; $c = 4,7282$ соответственно. Карбид Co_3W_3C относится к так называемым η -карбидам, Me_6C — наиболее известным двойным карбидам.

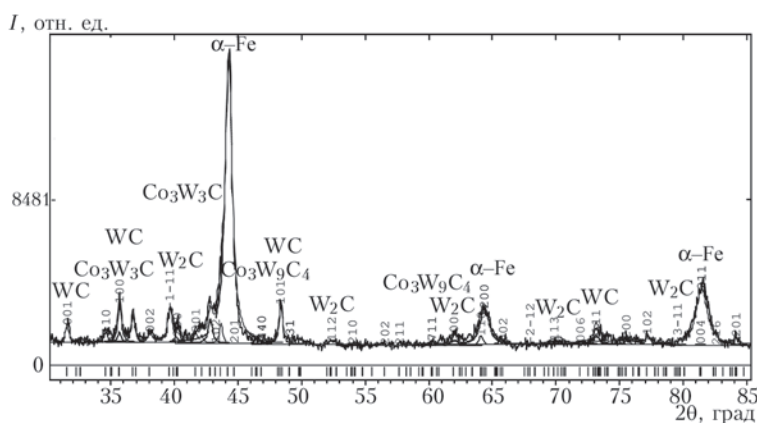


Рис. 15. Рентгенограмма плазменного покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co: WC 4,0; α -Fe 84,0; W_2C 3,7; Co_3W_3C 3,9; $Co_3W_9C_4$ 4,4 %

Он имеет кубическую структуру с большим периодом решетки ~ 11 Å. Его элементарная ячейка состоит из 112 атомов. Еще один двойной карбид — $Co_3W_9C_4$ очевидно связан с двумя η -карбидами и обладает гексагональной структурой, содержащей 24 атома металла и 8 атомов углерода.

В исследуемом покрытии благодаря тому, что частицы карбида вольфрама располагались внутри кобальтовой связки, удалось частично сохранить исходные карбиды, а также в результате межфазного взаимодействия компонентов проволоки получить двойные карбиды Co_3W_3C и $Co_3W_9C_4$. Двойные η -карбиды имеют высокую твердость и обладают рядом привлекательных свойств, аналогичных свойствам тугоплавких карбидов металлов IV–VI группы, не говоря уже о его положительной роли в качестве структурной составляющей. Так, например, они имеют чрезвычайно высокий коэффициент термического расширения (близкий к коэффициенту термического расширения железа), хорошее сопротивление окислению, высокую коррозионную стойкость в кислотах и, в отличие от более тугоплавких карбидов, обладают способностью к «самозалечиванию» и спеканию при сравнительно низких температурах [11]. Эти карбидные фазы, находясь в железной матрице, количество которой преобладает, образуют бездефектные хорошо прилегающие к основе покрытия с микротвердостью выше микротвердости оболочки проволоки более чем в 4 раза. Процессы закалки также играют немаловажную роль в формировании покрытия.

Выводы

Исследованы модельные слитки, полученные плавлением в защитной атмосфере железной проволоки с наполнителями WC и WC–Co. Показана возможность сохранения достаточного количе-



ства карбидных составляющих (исходных и вновь образованных) в исследуемой структуре. Достигнуты высокие показатели микротвердости для структур матрицы на основе $\alpha\text{-Fe}$ ($8,23 \pm 0,33$ и $9,24 \pm 0,36$ соответственно).

Способом ПДН получены качественные покрытия из порошковых проволок с наполнителем WC и WC-Co. В случае WC происходит разложение исходного карбида и одновременно обогащение легирующими элементами матрицы на основе железа, что приводит к росту микротвердости покрытия до 4,5 ГПа. Во втором покрытии, напыленном из проволоки с наполнителем WC-Co, благодаря плакированию карбидов кобальтом, удалось не только сохранить большее количество исходных карбидов, но и получить двойные карбиды $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$. Это обуславливает упрочнение железной матрицы и позволяет достигнуть микротвердости покрытия до 6,6 ГПа.

Проведенные исследования открывают перспективы получения качественных плазменно-дуговых покрытий из порошковых проволок с карбидным WC наполнителем более высокой твердости. Для этого необходимо предотвращать разрушение карбидов вольфрама при напылении покрытий за счет их плакирования. Технологический процесс включает следующее: снижение температуры источника тепла до минимально необходимой для плавления проволоки; уменьшение времени пребывания напыляемого материала в плазме; проведение процесса в защитной атмосфере.

1. Харламов Ю.А. Газотермическое напыление покрытий и экологичность производства, эксплуатации и ремонта

машин // Тяжелое машиностроение. — 2000. — № 2. — С. 10–13.

2. От дозвукового к сверхзвуковому напылению покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин (Обзор) / В.Н. Хромов, В.Г. Верцов, А.Я. Коровин и др. // Свароч. пр-во. — 2001. — № 2. — С. 39–47.
3. Порошковые проволоки серии ФМИ для электродугового напыления покрытий (Обзор) / В.И. Похмурский, М.М. Студент, В. М. Гвоздецкий, А. В. Похмурская // Автомат. сварка. — 2011. — № 9. — С. 52–57.
4. Моделирование процессов нагрева, плавления и формирования расплава на торце проволоки-анода при плазменно-дуговом напылении покрытий / М.Ю. Харламов, И.В. Кривцун, В.Н. Коржик и др. / Сб. тр. Пятой межд. конф. (25–28 мая, 2010 г., пос. Кацивели, Крым, Украина), 2010. — С. 222–232.
5. Порошковые проволоки систем $\text{FeCrB} + \text{Al}$ и $\text{FeCr} + \text{Al} + \text{C}$ для восстановительных электро-металлизационных покрытий / В.И. Похмурский, М.М. Студент, В.М. Довгунчик, И.И. Сидорак // Автомат. сварка. — 2002. — № 3. — С. 32–35.
6. Структура и свойства электродуговых покрытий на основе ферробора, полученных из порошковых проволок / А.Л. Борисова, И.В. Миц, Т.В. Кайда и др. // Там же. — 1991. — № 9. — С. 66–68.
7. Борисов Ю.С., Козьяков И.А., Коржик В.Н. Структура и свойства газотермических покрытий, полученных с использованием порошковых проволок системы Fe-Cr-B , Fe-Cr-B-C // Автомат. сварка. — 1996. — № 5. — С. 21–24.
8. <http://plazer.com.ua/plazer-30-pl-w.html>
9. Беккерт М.К., Клемм Х. Способы металлографического травления. Справочник. — М.: Металлургия, 1988. — 400 с.
10. Гудремон Э. Специальные стали. — М.: Металлургия, 1966. — 1274 с.
11. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1971. — 424 с.
12. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Туник А.Ю. Влияние характеристик исходного материала и условий напыления на структуру и свойства газотермических покрытий / Препринт ИЭС-94-1-Киев, 1994. — 32 с.

During search for the effective materials for producing plasma-arc coatings the steel wires with fillers of refractory compounds were developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute. The quality plasma coatings were produced in the equipment PLAZER-30. Studied were structure, hardness and phase transformations, occurring in wires with carbide fillers (WC and WC-Co) during heating in shielding medium, as well as in coatings, produced of these wires in the spraying process. During producing of coatings with WC filler (43 % coefficient of filling) the decomposition of the initial carbide, enrichment of iron matrix with alloying elements with next its hardening take place. Microhardness of coating is 4.5 GPa. In the coating, produced of wire with filler WC-Co (35 % coefficient of filling) the initial carbides are partially retained, and the double η -carbides $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ are also produced. These carbides, hardening the iron matrix, form defect-free coatings with microhardness 6.5 GPa. The investigations of wire with filler WC and WC-Co during heating in the shielding atmosphere showed the feasibility of retaining of a carbide component in a large amount. This opens up the prospects of selection of optimum conditions of spraying and compositions of the plasma-forming gas, which provide the quality plasma-arc coatings with a higher hardness. Ref. 12. Tables 6, Figures 15.

Key words: plasma-arc spraying; flux-cored wire; carbide filler; composition; structure; phase transformation, microhardness

Поступила 13.10.2015



ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОССТАНОВЛЕННОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕДНЫХ ПЛИТ ПРИ ПДРП

**В.Г. Кожемякин¹, В.А. Шаповалов¹, В.Р. Бурнашев¹,
Д.В. Ботвинко¹, Д.А. Бирюченко²**

¹Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²НТУУ «Киевский политехнический институт».

03056, г. Киев-56, пр-т Победы, 37. E-mail: birjuchenko@gmail.com

Настоящая работа посвящена изучению качества восстановленного медью и легированного модификаторами поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора машин непрерывного литья заготовок способом ПДРП. В данной работе изучали качество поверхности, структуру металла, химический состав, газонасыщенность, механические и физические свойства легированного и восстановленного слоя. Основными показателями качества плазменно-дуговой наплавки является глубина проплавления основного металла, ширина прохода с поперечными колебаниями одним плазмотроном, трещины, поры наплавленного слоя, несплавления, а также волнистость поверхности. Содержание легирующих элементов в меди до 1 мас. % позволило значительно повысить ее механические свойства. Все представленные физические и механические свойства легированного и восстановленного поверхностного слоя медной плиты указаны без термомеханической обработки. Твердость поверхностного слоя повышается в 1,25 раза, а предел прочности дает прирост на 8 %. Результаты газового анализа показали, что содержание кислорода практически не изменилось, а содержание водорода снизилось в 2 раза. Полученные данные по электропроводности легированного и восстановленного слоя сопоставимы с электропроводностью промышленных медных кристаллизаторов. Для сравнительной оценки износостойкости поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок разработана методика и создана экспериментальная установка, позволяющая моделировать основные процессы, происходящие на границе стенка кристаллизатора — металл. Отработана методика исследований износостойкости на данной установке. Результаты проведенных исследований показывают, что износостойкость меди повысилась в 1,2...1,5 раза. Библиогр. 12, табл. 5, ил. 3.

Ключевые слова: медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; восстановление; легирование; поверхностный слой; медные сплавы; качество наплавки; ПДРП

Повышение производительности машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) в современных условиях происходит за счет роста скорости разливки, увеличения размеров отливаемых слитков. Это приводит к повышению требований к механическим свойствам материалов рабочих стенок кристаллизаторов и сохранению этих свойств продолжительное время при повышенных температурах, т. е. к повышению жаропрочности.

Существенно повысить прочность чистой меди можно только путем наклепа при холодной пластической деформации. Однако вследствие низкой жаропрочности сохранить упрочнение в процессе длительной эксплуатации при температуре выше 100 °С и кратковременной — выше 150 °С невозможно. Поэтому в промышленности вместо меди используют медные сплавы с высокой температурой рекристаллизации. Для обеспечения высокой теплопроводности и повышенной температуры рекристаллизации степень легирования медных

сплавов должна быть крайне малой, в пределах сотых долей процента [1].

Одним из путей увеличения ресурса эксплуатации кристаллизаторов МНЛЗ является легирование поверхностного слоя медных плит, направленное на повышение их износостойкости. Этот процесс может осуществляться способом плазменно-дугового рафинирования поверхности (ПДРП) [2]. Данный способ был разработан в ИЭС им. Е.О. Патона и внедрен на некоторых заводах Украины и за рубежом. Технология ПДРП позволяет расплавлять плазменной дугой отдельные участки поверхностного слоя на необходимую глубину и полностью удалять дефекты поверхностного слоя плоских и цилиндрических слитков.

В данной работе были проведены серии экспериментов по легированию и восстановлению поверхностного слоя с использованием плазменно-дуговой технологии. В процессе легирования медных плит методом ПДРП на их поверхности

**Таблица 1. Технологические режимы ПДП поверхностного слоя моделей медных плит кристаллизаторов МНЛЗ**

Параметры	Величина
Ток плазменной дуги, А	250...500
Напряжение на плазмотронах, В	40...70
Скорость перемещения заготовки, мм/мин	10...25
Частота колебаний плазмотронов, 1/мин	0...10
Амплитуда колебаний плазмотронов, мм	0...60
Длина плазменных дуг, мм	20...50
Мощность дуги, кВт	17,5...28
Расход плазмообразующего газа (аргон, смесь аргона + 30 %...50 % гелия), л/мин	5...7
Количество плазмотронов, шт	1
Давление газа в рабочей камере поддержки, Па	(1,2...1,4)10 ⁵

наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления на заданную глубину. Используя технологию ПДРП возможно легировать металл и изменять содержание легирующих элементов на различных участках поверхностного слоя и изменять износостойкость в необходимых местах рабочей поверхности медной плиты кристаллизатора.

Эксперименты проводили на лабораторной установке ОБ-1957 на изготовленных медных моделях плит кристаллизаторов МНЛЗ размером 135×120×70 из меди марки М1. Технологические режимы, приведены в табл. 1. Легирование поверхностного слоя производилось сплавами, имеющими высокую температуру рекристаллизации и высокую тепло- и электропроводность: CuCr, CuCrZr, CuZr, CuHf, CuNi, CuNiB, CuAg, CuTi. Для восстановления поверхностного слоя применялась чистая электротехническая медь.

Для определения качества легированного и восстановленного слоев необходимо дать оценку их химическому составу, механическим и физи-

ческим свойствам. К основным показателям качества плазменно-дуговой наплавки можно отнести: глубину проплавления основного металла, ширину прохода с поперечными колебаниями, трещины, поры легированного слоя, несплавления, а также волнистость поверхности [3].

В предыдущих работах [4, 5] показано, что, изменяя технологические параметры процесса наплавки, такие как ток, скорость перемещения заготовки, частоту колебаний плазмотронов, амплитуду колебаний плазмотронов, расход и состав плазмообразующего газа, расстояние от среза сопла до изделия, можно управлять размерами жидкой металлической ванны, что позволяет легировать поверхностный слой на заданную глубину от 2 до 8 мм. Из упрочненных и восстановленных моделей плит кристаллизаторов медными сплавами были вырезаны продольные и поперечные темплеты. Глубина проплавления основного металла в обоих случаях составила до 6 мм (рис. 1).

При легировании поверхностного слоя использование колебательных движений плазмотрона позволяет увеличить термический КПД нагрева и, как следствие, повысить производительность процесса, снизить удельный расход электроэнергии. Так, для оплавления всей ширины плиты потребовались колебательные движения плазмотрона. Результаты исследований показали, что при амплитуде 60 мм и ширине медной плиты 120 мм легированный слой ровный, без каких-либо дефектов и несплавлений. При легировании плиты шириной более 120 мм (в частности 125...135 мм) на торце плиты остаются несплавления. Это объясняется уменьшением плотности потока энергии в пятне нагрева плазменной дуги. Вследствие этого необходимо повышать энергетические затраты путем увеличения тока плазменной дуги.

Макроструктура легированного и восстановленного слоев плотная, поры, раковины, трещины не обнаружены. В процессе ПДП поверхностного слоя медных плит растут оплавленные кристаллы, поэтому граница основного и легированного (восстановленного) металла не всегда четко выражена (рис. 2). От поверхности легированного и восстановленного слоя в глубину расположена зона столбчатых кристаллов. В поверхностном слое толщиной 3...6 мм направление осей кристаллов плавно изменяется на 90°, что связано с характером теплоотвода от жидкой ванны при ПДП поверхностного слоя.

Как известно, чем более гладкая поверхность, тем меньше затрат приходится на механическую обработку легированного слоя. Таким образом, возникает необходимость в исследовании формирования волнообразной поверхности.

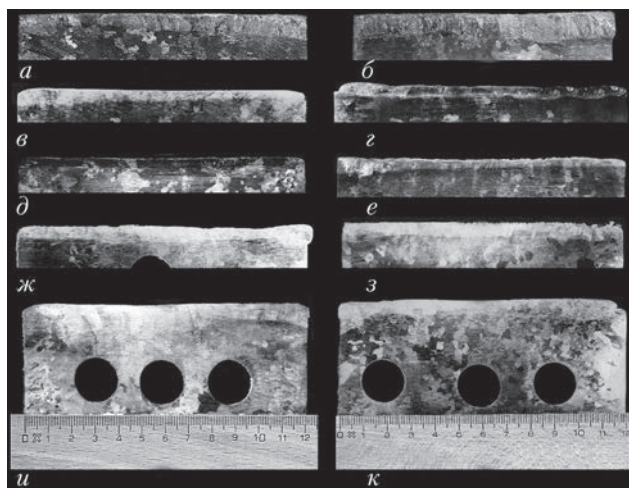


Рис. 1. Макрошлифы поперечного сечения медных плит легированных элементами: а — восстановленный продольный слой; б — восстановленный поперечный слой; в — никель-бор; г — серебро; д — титан; е — хром-цирконий; ж — цирконий; з — хром; и — гафний; к — никель

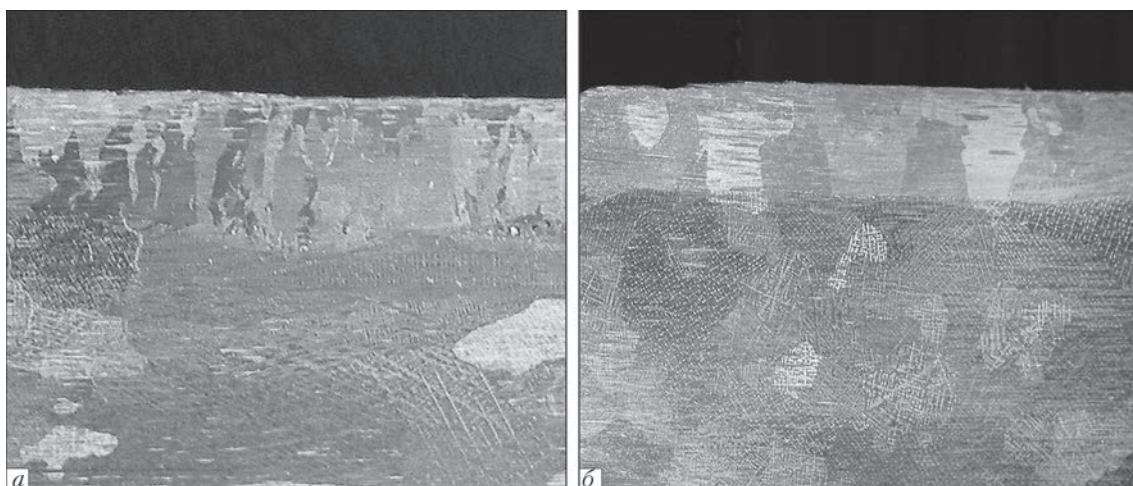


Рис. 2. Макроструктура ($\times 3$) восстановленного (а) и легированного (б) поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора

При плазменно-дуговой наплавке сочетание процессов колебания жидкого металла и кристаллизации приводит к формированию волнообразной поверхности. К причинам, вызывающим появление волнистости, можно отнести: неравномерность поступления металла в ванну, периодичность протекания процесса кристаллизации металла, колебания поверхности жидкого металла [2, 6].

При постоянной скорости перемещения заготовки V увеличение частоты колебаний плазммотрона ν приводит к измельчению структуры сформированной поверхности, а при малой частоте колебаний формируется достаточно гладкая поверхность. С увеличением частоты колебаний плазменной дуги и ростом скорости движения возрастает волнистость восстановленного поверхностного слоя (рис. 3, а). Увеличение мощности дуги, либо снижение скорости перемещения заготовки приводит к увеличению геометрических размеров ванны. Увеличение геометрических раз-

меров ванны приводит к снижению волнистости (рис. 3, б), однако при этом возможен слив жидкой металлической ванны.

Химический состав легированного поверхностного слоя может оказать весьма существенное влияние на конечные свойства медной плиты. При проведении экспериментов химический состав легированного поверхностного слоя определяли спектральным методом на предварительно механически обработанной поверхности образца с шероховатостью не более $Ra\ 2,5$ (ГОСТ 2789–73). Результаты химического анализа показали состав легированного металла (табл. 2). Степень усвоения легирующих элементов рассчитывали по формуле:

$$C_y = \frac{C_{\phi}}{C_p} 100\%,$$

где C_{ϕ} — фактический состав; C_p — расчетный.

Как видно из табл. 2, степень легирования не превышает 1 %. Такие сплавы можно назвать как



Рис. 3. Поверхность (а) восстановленного и (б) легированного слоев медной плиты. Технологические режимы: а — $V = 25$ мм/мин, $\nu = 15$ мин $^{-1}$, $I = 400$ А, $U = 40 \dots 50$ В, газ — аргон; б — $V = 10$ мм/мин, $\nu = 6$ мин $^{-1}$, $I = 400$ А, $U = 40 \dots 50$ В, газ — аргон



Таблица 2. Результаты химического анализа легированного поверхностного слоя

Расход легирующей добавки, %	Химический состав легирующего слоя в образцах, мас. %							Степень усвоения элементов в образцах, %						
	3	4	5		6	7	8	3	4	5		6	7	8
	Hf	Cr	Cr	Zr	Ti	Ni	Ag	Hf	Cr	Cr	Zr	Ti	Ni	Ag
0,5	<u>0,145</u> 0,077	<u>0,196</u> 0,030	<u>0,101</u> 0,065	<u>0,101</u> —	<u>0,193</u> 0,048	<u>0,272</u> 0,260	<u>0,089</u> 0,071	53,19	15,41	64,23	—	24,88	95,42	79,61
1,0	<u>0,290</u> 0,090	<u>0,389</u> 0,019	<u>0,202</u> 0,117	<u>0,202</u> —	<u>0,386</u> 0,063	<u>0,545</u> 0,450	<u>0,178</u> 0,450	31,09	4,88	57,82	—	16,35	82,54	39,81
1,5	<u>0,434</u> 0,110	<u>0,584</u> —	<u>0,303</u> 0,140	<u>0,303</u> —	<u>0,594</u> 0,071	<u>0,818</u> 0,578	<u>0,268</u> 0,092	25,33	0,00	46,22	—	12,26	4,65	34,39

Примечания. Над чертой приведен расчетный состав, под чертой — фактический. Образцы: 1 — основа (медь); 2 — восстановленный слой; 3–8 — образцы поверхностного слоя, легированного медными сплавами.

микролегированными (суммарное содержание добавок не превышает 0,1 %), так и низколегированными (от 0,1 до 3...5 %) медными сплавами. В обоих случаях данные сплавы отличаются высокой электро- и теплопроводностью, более высокой прочностью и твердостью по сравнению с чистой медью, а также высоким уровнем жаропрочности. Такие свойства определяются не только суммарным содержанием легирующих элементов в сплаве, но и в значительной степени зависят от физико-химического взаимодействия между ними, а также и от структурного состояния материала [1].

В данной работе выявлены следующие факторы, влияющие на усвоение легирующих элементов: угар легирующих элементов при выплавке лигатуры и в процессе легирования медной плиты; вероятность слива жидкой ванны с поверхностного слоя при легировании медной плиты; несплавление легирующих элементов; снятие легированного поверхностного слоя механической обработкой (недостаточная глубина легированного слоя).

Как известно, кислород является вредной примесью в меди, он присутствует в виде оксида Cu_2O . При весьма малых концентрациях кислорода в структуре меди присутствует хрупкая закись меди. Соединение Cu_2O оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость меди [7, 8]. Для исследования газонасыщенности поверхностного слоя производился анализ образцов, отобранных из легированного, восстановленного слоев и основного металла. Содержание кислорода в меди определяли методом газовой экстракции при восстановительной вакуумной плавке, основанной на взаимодействии растворенного и связанного в оксиды кислорода с углеродом. Результаты исследований показали, что содержание кислорода в сплавах CuZr , CuCrZr , CuNi , CuNiB практически не изменилось, а в сплавах CuHf , CuCr , CuTi , CuAg и наплавленном слое повысилось незначительно, что соответствует составу меди марки М1 (табл. 3).

Водород взаимодействует с находящейся в меди закисью меди по реакции $\text{CuO} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$. Выделяющиеся пары воды нерастворимы в меди и создают высокое давление, приводящее к несплошностям по границам зерен и пустотам в теле зерна. Эти несплошности затем развиваются в трещины, что особенно сильно проявляется при горячей обработке давлением. Это явление называют водородной болезнью. Она развивается не только вследствие взаимодействия водорода с закисью меди по границам зерен. Атомарный водород, диффундирующий с поверхности вглубь металла по границам зерен, может взаимодействовать с атомарным, сегрегированным на границах зерен, кислородом, образуя пары воды достаточно высокого давления [7, 8]. Результаты исследований по определению водорода показали, что его содержание снизилось практически вдвое (табл. 3). Массовую долю кислорода и водорода в меди определяли на газоанализаторах RO-316, RH-2 фирмы «LECO».

Выбранные элементы для легирования поверхностного слоя меди повышают ее прочность и твердость, образуя с медью ограниченные твердые растворы. Такая низкая степень легирования меди данными сплавами позволила значительно повысить ее механические свойства. Твердость определялась на темплетях из вырезанного поверхностного слоя по методу Роквелла на твердомере ТК-2М по шкале «В». Для сравнительной оценки твердости легированного и восстановленного слоя с промышленными медными плитами кристаллизаторов значения твердости переводили в единицы *НВ* по Бринеллю. Повышение твердости поверхностного слоя отмечалось во всех сплавах, однако наиболее высокие показания дали сплавы CuCrZr , CuHf . Восстановленный поверхностный слой имеет твердость близкую по значению к твердости медной основы кристаллизатора.



Таблица 3. Содержание кислорода и водорода в легированном и восстановленном слоях, мас. %

№ образца	Медь и медные сплавы	Кислород	Водород
1	Основа	0,0067	0,001
2	Восстановленный	0,008	0,0008
3	слой CuHf	0,0082	0,0007
4	CuCr	0,0108	0,0006
5	CuCrZr	0,0066	0,0005
6	CuTi	0,0106	0,0008
7	CuNi	0,0073	0,0006
8	CuAg	0,0102	0,0006
9	CuZr	0,0068	0,0004
10	CuNiB	0,0071	0,0005

Испытания на разрыв выполнялись на разрывной машине ZD 10. Образцы выбирались величиной не более толщины легированного и восстановленного слоев и изготавливались по ГОСТ 9454–78 (тип 4). Предел прочности на разрыв легированного слоя особого увеличения не показал, кроме сплава CuCrZr, который дал прирост прочности на 8 %.

Также проводили испытания образцов, изготовленных по ГОСТ 1497–73 (тип 3), на ударную вязкость на машине маятниковый копер типа «МК-30». Механические свойства легированного и восстановленного поверхностных слоев приведены в табл. 4.

Для сравнительной оценки износостойкости поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ разработана методика и создана экспериментальная установка, позволяющая моделировать основные процессы, происходящие на границе стенка кристаллизатора – металл. Методика проведения исследований по истиранию описана в литературе [9]. Результаты исследования износостойкости легированной и восстановленной поверхности приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, стойкость легированного слоя в значительной мере определяется материалом. Наибольшую износостойкость показали образцы, легированные CuCrZr, CuHf, CuNiB с коэффициентами износостойкости 1,5, 1,3, 1,3 соответственно.

Таблица 4. Механические свойства легированного и восстановленного поверхностных слоев

№ образца	Медь и медные сплавы	Предел текучести σ_t , МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Ударная вязкость a_k , Дж/см ²	Твердость, НВ
1	Основа	72	165	60,3	59
2	Восстановленный	70	158	59,5	59
3	слой CuHf	80	155	65,1	71
4	CuCr	77	166	70,3	60
5	CuCrZr	90	180	61,2	74
6	CuTi	80	170	61	66
7	CuNi	77	165	90,1	66
8	CuAg	75	165	73,8	70
9	CuZr	75	165	57,3	66
10	CuNiB	70	165	60,3	71

Теплопроводность легированного и восстановленного слоев экспериментально определить сложно. Проще и точнее ее можно определить путем пересчета значений электропроводности или удельного электрического сопротивления по номограмме Видемана-Франца в показатели теплопроводности [10]. Оценка электропроводности проводилась путем измерения электросопротивления образца, вырезанного из восстановленного и легированного слоя с помощью микроомметра Ф4104-М1 по стандартной методике [11].

Как видно из табл. 5, значения удельной электропроводности легированного слоя ниже, чем электропроводность меди основы кристаллизатора. Однако все полученные данные по электропроводности сопоставимы (в пределах 40...50 МСм/м) с электропроводностью промышленных медных кристаллизаторов (35...54 МСм/м) [12], кроме сплава CuTi, который показал наименьшее значение электропроводности — 27,1 МСм/м.

Все представленные свойства (химические, механические, физические) легированного и восстановленного поверхностного слоев были указаны без какой-либо обработки. Для повышения механических свойств таких сплавов более чем в 2 раза необходимо произвести термомеханиче-

Таблица 5. Значения удельной электропроводности и коэффициента относительной износостойкости легированных образцов при повышенной температуре

Свойства	Основа	Восстановленный слой	CuHf	CuCr	CuCrZr	CuTi	CuNi	CuAg	CuZr	CuNiB
Относительная износостойкость, ед.	1	0,8	1,3	1,2	1,5	1,2	1,2	1,2	–	1,3
Удельная электропроводность, МСм/м	51,92	51,55	47,78	44,31	50,18	27,1	40,11	43,1	45,71	48,31



скую обработку (ТМО). В литературе [1, 8] представлены данные по упрочнению приведенных сплавов и их свойства после ТМО. Например, серебряная бронза БрСр0,1 после холодной пластической деформации имеет предел прочности на разрыв $\sigma_b = 440$ МПа с твердостью *НВ* 110 и температурой рекристаллизации 300 °С. Медь с содержанием хрома 0,05 % в твердом растворе после пластической деформации имеет температуру рекристаллизации 400...500 °С. Медногафниевый сплав с содержанием 0,1 % гафния при закалке + старении имеет $\sigma_b = 240$ МПа и твердость *НВ* 70, а при закалке+деформации+старении — $\sigma_b = 440$ МПа, твердость *НВ* 140 и температуру рекристаллизации 570 °С.

Таким образом, применение ТМО позволит значительно повысить механические свойства легированного поверхностного слоя до соответствия требованиям, предъявляемым к медным стенкам кристаллизаторов МНЛЗ, что в свою очередь повысит износостойкость медных плит.

Выводы

Установлено, что легирование поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ повысило твердость поверхностного слоя в 1,25 раза (*НВ* 59...74), предел прочности на разрыв увеличился до 180 МПа, повышение износостойкости составило 1,2...1,5 раза (при электропроводности 40...50 МСм/м) в нетермообработанном состоянии.

Показано, что для широкополосной наплавки и легирования поверхностного слоя заготовок шириной более 120 мм необходимо применять двух- или трехплазмотронную схему.

Определено, что изменение технологических параметров ПДРП и легирования (ток, скорость перемещения заготовки, частота и амплитуда колебаний плазмотронов, расход и состав плазмообразующего газа, расстояние от среза сопла до изделия и состав лигатуры) позволяет управлять

качеством поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ.

1. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.
2. *Плазменно-дуговой переплав поверхностного слоя заготовок меди и никеля / Ю.В. Латаш, Г.Ф. Торхов, Ю.И. Костенко, В.П. Колычев //* Спец. электрометаллургия. — 1988. — Вып. 57. — С. 60–65.
3. *Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А.* Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. — М.: Машиностроение, 2008. — 406 с.
4. *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 //* Современ. электрометаллургия. — 2015. — № 1. — С. 21–25.
5. *Восстановление поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ с использованием плазменно-дуговой технологии / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, Д.В. Ботвинко //* Там же. — 2015. — № 3. — С. 25–29.
6. *Формирование поверхности при плазменно-дуговом рафинировании поверхностного слоя / Ю.В. Латаш, Г.Ф. Торхов, В.К. Кедрин и др. //* Спец. электрометаллургия. — 1983. — Вып. 51. — С. 71–73.
7. *Меркулова Г.А.* Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб. пособие. — Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. — 312 с.
8. *Николаев А.К., Костин С.А.* Медь и жаропрочные медные сплавы: энцикл. терминолог. слов.: фундаментальный справ. — М.: ДПК Пресс, 2012. — 715 с.
9. *Упрочнение поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ гафнием с применением плазменно-дуговой технологии / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев и др. //* Современная электрометаллургия. — 2015. — № 2. — С. 25–31.
10. *Калашников С. Г.* Электричество. — 6-е изд., стереот. — М.: Физматлит, 2004. — 624 с.
11. *Паспорт.* Микроомметр Ф4104-М1 Ба2.722.054. ПС. Электронный ресурс. Режим доступа http://www.energoaudit.ru/local/files/energoaudit/f4104_m1.pdf
12. *АТМ* — передовая технология изготовления кристаллизаторов. Электронный ресурс. Режим доступа http://www.kme-osnastka.com/uploads/all/file/amt_russisch.pdf

The present work is devoted to the study of quality of the surface layer, copper-restored and alloyed by modifiers, of copper plate of mould of the machine for continuous casting of billets using the PARS method. In this work the surface quality, metal structure, chemical composition, gas saturation, mechanical and physical properties of the alloyed and restored layer were studied. The main characteristics of the plasma-arc deposition quality is the depth of the base metal melting, width of pass with transverse oscillations by one plasmatron, cracks, pores of restored layers, lack of fusion, and also the surface rippling. Content of alloying elements in copper up to 1 mass % allowed increasing greatly its mechanical properties. All the given physical and mechanical properties of the alloyed and restored surface layer of the copper plate are indicated without heat treatment. Hardness of the surface layer is 1.25 times increased, and the tensile strength shows the increment by 8 %. The results of gas analysis showed that the oxygen content was not almost changed, and the content of hydrogen was 2 times reduced. The obtained data as to the electric conductivity of the alloyed and restored layer are commensurable with the electric conductivity of the industrial copper moulds. For the comparative evaluation of the wear resistance of the surface layers of copper plates of moulds of the machines for the continuous casting of billets the method was developed and experimental equipment was designed, allowing modeling the main processes occurring at the mould wall-metal interface. The procedure of investigations of wear resistance in this equipment was optimized. Results of carried out investigations show that the copper wear resistance was 1.2...1.5 times increased. Ref. 12. Tables 5, Figures 3.

Key words: copper plate; MCCB mould; restoration; surface layer; copper alloys; deposition quality; PARS

Поступила 11.11.2015



ПОЛУЧЕНИЕ ПРОГНОЗИРУЮЩИХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛИТЕЙНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

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

Проанализированы и обработаны экспериментальные данные термодинамических параметров широкого ряда отечественных и зарубежных литейных жаропрочных никелевых сплавов пяти поколений. Получены математические регрессионные модели для прогнозирующих расчетов термодинамических параметров, которые могут использоваться при разработке новых перспективных сплавов или модернизации существующих промышленных сплавов. Библиогр. 25, табл. 2, ил. 5.

Ключевые слова: литейные жаропрочные никелевые сплавы; система легирования; термодинамические параметры; математическая регрессионная модель

Совершенствование составов существующих промышленных литейных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) и разработка сплавов нового поколения нацелены на поиск перспективных композиций, обеспечивающих оптимальное сочетание необходимых свойств и достаточный уровень работоспособности сплавов при эксплуатации. Однако повышение свойств требует увеличения легированности современных жаропрочных систем и может достигать 40...50 мас. %. Это приводит к повышению термодинамической неустойчивости и развитию процессов, обуславливающих изменение структуры и свойств.

Основные характеристики сплавов каждого класса можно разделить на термофизические, механические, технологические и эксплуатационные [1–3]. Химический состав и, соответственно, структурные и фазовые особенности и термодинамические процессы, протекающие в системах сплавов, определяют данные свойства. Поэтому получение оптимальных композиций легирующих составляющих в ЖНС является необходимой задачей.

Современные сплавы представляют собой сложные образования по химическому, фазовому составу и структуре. Однако сформированная структура не является определяющим фактором, т.к. в процессе эксплуатации сплав, прежде всего,

должен противостоять внешним воздействиям. Следовательно, главным выступает структурная стабильность, которая существенным образом определяет жаропрочность, надежность и долговечность сплава, т.е. сохранение его свойств при эксплуатации в любых условиях (изменение напряжений, температуры, агрессивной среды) [4].

Стабильность фаз и структуры наиболее полно можно оценить исследуя совместно термодинамические и кинетические свойства, т.е. параметры, определяющие равновесие в системе и контролирующие скорость процессов, ведущих к структурным изменениям, в особенности процессов диффузии, деградации и т.д.

Цель данной работы — создание на основе анализа и обработки экспериментальных данных широкого номенклатурного ряда отечественных и зарубежных литейных ЖНС универсальных прогнозирующих математических регрессионных моделей, наиболее точно описывающих зависимость термодинамических параметров от химического состава. Выбор обусловлен тем, что сплавы от первого до пятого поколений охватывают широкую область систем легирования по основным элементам, мас. %: 2,5...22,5 Cr; 0...15 Co; 0...12 W; 0...6 Mo; 0...5 Ti; 2,5...6,5 Al; 0...3 Nb; 0...12 Ta; 0...2 Hf; 0...9 Re; 0...6 Ru; 0...1 V. Следует отметить, что среди них имеются сплавы в

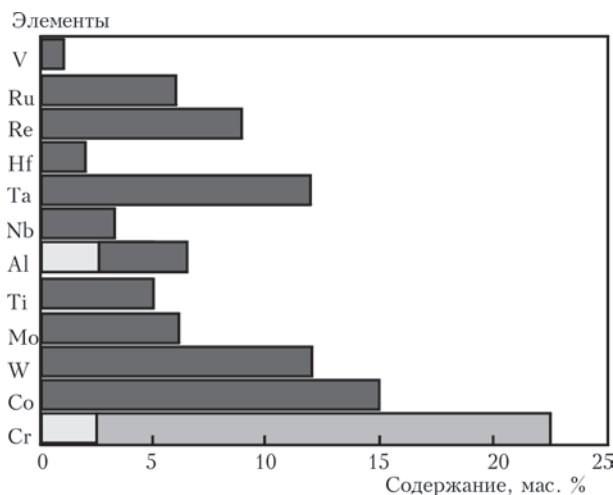


Рис. 1. Содержание основных легирующих элементов в исследуемых литейных ЖНС

составе которых отсутствуют какие-либо легирующие элементы.

Исследовали 32 литейных ЖНС, которые выбирали с позиций достоверного экспериментального определения их химического состава и термодинамических параметров от уровня, характера и степени легирования [4–12] (табл. 1). Диапазон содержания основных легирующих элементов, охватывающих системы легирования ЖНС 5-ти поколений, показан на рис. 1.

Анализ результатов. В данной работе представлены исследования по определению зависимостей термодинамических параметров от химического состава для широкого ряда литейных ЖНС. До настоящего времени для определения величины и зависимости термодинамических параметров от химического состава литейных ЖНС применяли экспериментальные методы [4–15]. Для прогнозирующих расчетов температурных параметров сплавов данного класса используются уравнения многофакторной регрессии, полученные методом множественного регрессионного анализа, и как показала практика, требующие дальнейшего совершенствования [1–3, 16, 17]. В последнее время для аналитических расчетов применяется метод CALPHAD [18–21], эффективность которого заключается в достаточно быстром дополнении недостающих экспериментальных данных и получении достоверных прогнозирующих расчетов таких параметров, как критическая температура и температурный интервал фазовых превращений. Данный метод основан на надежных физических принципах, которые имеют ряд значительных преимуществ по сравнению со статистическими методами. В данной работе реализован комплексный подход к обработке экспериментальных данных с применением синтеза расчетно-аналитических

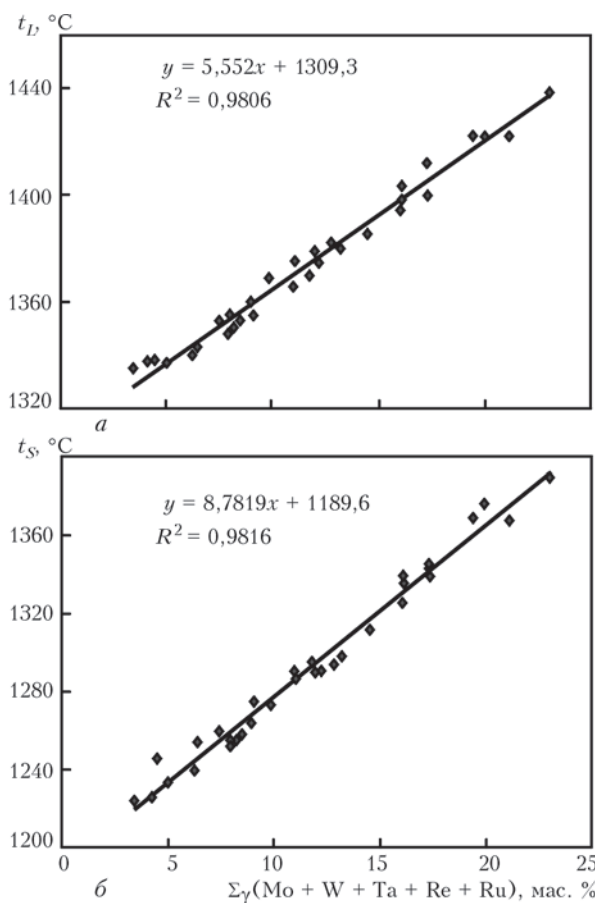


Рис. 2. Зависимость t_L (а) и t_S (б) литейных ЖНС от суммарного количества легирующих упрочнителей γ -твердого раствора

методов, что позволило получить более адекватные и универсальные прогнозирующие математические модели для широкого ряда литейных ЖНС. Химический состав 32-х исследованных литейных ЖНС представлен в табл. 1 [4–6, 8–15].

Как известно, интервал кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}} = t_L - t_S$ (t_L, t_S — температуры ликвидус и солидус соответственно) определяет склонность сплава к дендритной ликвации, а также склонность к образованию микропористости, оказывающей негативное влияние на механические свойства. Чем меньше интервал кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}}$, тем меньше ликвация, однороднее сплав по химическому составу и гомогеннее его структура, т.е. уменьшается различие химического состава осей закристаллизовавшихся дендритов и междендритных объемов. Значение t_S в определенной степени ограничивает максимально возможную рабочую температуру сплавов. Таким образом, чем выше значение t_S , тем выше работоспособность сплава при повышенной температуре.

Из рис. 2, а, б видно, что значения температур t_L и t_S в литейных ЖНС в первую очередь зависят от суммарного содержания γ -упрочнителей твердого раствора — элементов с обратной (отрица-



Таблица 1. Химический состав литейных ЖНС, мас. %

Марка сплава	C	Cr	Co	Al	Ti	Mo	W	Nb	Ta	Hf	V	Re	Ru	Zr	B
TMS-71	–	6,0	6,0	5,7	–	6,4	–	–	8,4	–	–	2,5	–	–	–
ЗМИ-3У	0,12	13,3	5,0	3,4	4,8	0,9	7,3	–	–	–	–	–	–	–	0,015
CMSX-10	–	2,0	3,0	5,7	0,2	0,4	5,0	0,1	8,0	0,03	–	6,0	–	–	–
ЖС32	0,15	5,0	9,0	6,0	–	1,0	8,3	1,5	4,0	–	–	4,0	–	–	0,015
ЖС6К	0,18	10,6	4,5	5,7	2,8	4,0	5,1	–	–	–	–	–	–	0,04	0,015
ЖС6У	0,16	8,8	9,8	5,6	2,4	1,8	10,3	1,0	–	–	–	–	–	0,04	0,025
ЖС26	0,15	4,9	9,0	5,9	1,0	1,1	11,7	1,6	–	–	1,0	–	–	–	0,015
ЗМИ-3У-М1*	0,05	11,5	5,0	3,6	4,5	0,8	7,0	–	4,0	–	–	–	–	–	0,008
ЧС70	0,09	15,8	10,7	2,8	4,6	2,0	5,5	0,2	–	–	–	–	–	0,05	0,02
ВЖМ-1	–	2,5	11,0	5,8	–	2,0	1,3	–	8,8	–	–	9,0	–	–	–
ВЖМ-4	0,008	2,5	6,0	6,0	–	4,0	4,0	–	4,5	–	–	6,5	4,0	–	0,004
ЖС3ЛС	0,09	16,0	5,0	2,7	2,7	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–	0,015	0,015
ЖС3ЛС-М*	0,10	14,5	4,5	3,0	3,0	2,0	6,5	–	2,5	0,3	–	–	–	0,015	0,015
ЖС32Э	0,07	5,0	5,5	6,0	–	0,6	6,7	0,8	8,0	–	–	2,0	–	0,025	0,010
ВЖЛ12Э	0,18	9,4	9,0	5,4	4,5	3,1	1,4	0,75	–	–	0,75	–	–	0,020	0,011
CMSX-4	–	6,5	9,0	5,6	1,0	0,6	6,0	–	6,5	0,10	–	3,0	–	–	–
IN-939	0,15	22,5	19,0	1,9	3,7	–	2,0	1,0	1,4	–	–	–	–	0,100	0,010
GTD-111	0,10	14,0	9,5	3,0	5,0	1,5	4,0	–	3,0	0,15	–	–	–	0,030	0,010
IN-738	0,10	16,0	8,5	3,4	3,4	1,75	2,6	0,9	1,75	–	–	–	–	0,050	0,010
U-500	0,07	18,0	19,0	3,0	3,0	4,2	–	–	–	–	–	–	–	0,05	0,007
U-700	0,06	15,5	17,0	4,7	3,5	5,0	–	–	–	–	–	–	–	0,02	0,030
Rene N5	0,05	7,0	7,5	6,2	–	1,5	5,0	–	6,6	0,15	–	3,0	–	–	0,004
Rene N6	0,05	4,2	12,5	5,75	–	1,4	6,0	–	7,2	0,15	–	5,4	–	–	0,004
CM186LC	0,07	6,0	9,0	5,7	0,7	0,5	8,0	–	3,0	1,4	–	3,0	–	0,005	0,015
CM247LC	0,07	8,1	9,2	5,6	0,7	0,5	9,5	–	3,2	1,4	–	–	–	0,015	0,015
Rene 80	0,17	14,0	9,5	3,0	5,0	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–	0,030	0,015
PWA 1422	0,14	9,0	10,0	5,0	2,0	–	12,0	1,0	–	1,5	–	–	–	0,050	0,015
PWA 1480	–	10,0	5,0	5,0	1,5	–	4,0	–	12,0	–	–	–	–	–	–
ЖСКК-1	0,10	14,0	9,0	4,0	4,0	2,0	4,0	1,0	0,5	–	–	–	–	–	0,015
ЖСКК-2	–	13,5	9,5	4,1	3,8	2,0	4,1	–	2,0	–	–	1,0	–	–	–
CMSX-11B	0,002	12,5	7,0	3,6	4,2	0,5	5,6	0,01	5,0	0,004	–	–	–	0,001	0,002
CMSX-11C	0,002	14,9	3,0	3,4	4,2	0,4	4,5	0,01	5,0	0,004	–	–	–	0,001	0,002

*Сплавы ЗМИ-3У-М1 и ЖС3ЛС-М разработаны в ЗНТУ и внедрены в промышленное производство на ЗМКБ «Ивченко-Прогресс» и АО «Мотор Сич».

тельной) ликвацией таких как Mo, W, Ta, Re, Ru (тантал — исключение). Чем больше суммарное содержание упрочнителей γ -твердого раствора, тем выше значения t_L и t_S сплава.

На основе проведенных исследований для t_L и t_S получены адекватные математические регрессионные модели для пяти поколений ЖНС, которые имеют вид аппроксимирующих прямых, описываемых уравнениями: $t_L = 5,552\Sigma\gamma + 1309,3$ с ко-

эффициентом детерминированности $R^2 = 0,9806$ (рис. 2, а); $t_S = 8,7819\Sigma\gamma + 1189,6$ с коэффициентом детерминированности $R^2 = 0,9816$ (рис. 2, б).

Микроструктура жаропрочных сплавов представляет собой систему матричного высоколегированного γ -твердого раствора, в которой регулярно распределена основная упрочняющая γ' -фаза (дисперсного вида), а также имеют место первичная укрупненная γ' -фаза, γ - γ' -эвтектики и различ-

Таблица 2. Химический состав структурных составляющих жаропрочного сплава IN 738 (рис. 4)

Spectrum	C	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W
Spectrum 1	3,62	2,29	3,92	17,02	8,38	58,82	1,08	2,70	1,11	1,06
Spectrum 2	3,86	4,40	9,03	3,13	5,28	70,69	1,25	0,38	1,58	0,40
Spectrum 3	19,09	-	22,42	0,68	0,27	1,86	30,46	2,15	20,84	2,22
Spectrum 4	3,38	1,67	2,31	22,52	10,06	54,46	0,59	3,41	0,69	0,91
Spectrum 5	16,01	-	18,91	10,41	0,52	3,04	22,89	4,06	21,96	2,18
Spectrum 6	17,15	-	23,64	0,81	0,44	2,81	28,69	1,20	24,47	0,78
Spectrum 7	17,78	-	22,13	2,06	0,96	4,7	26,11	0,74	24,82	0,70

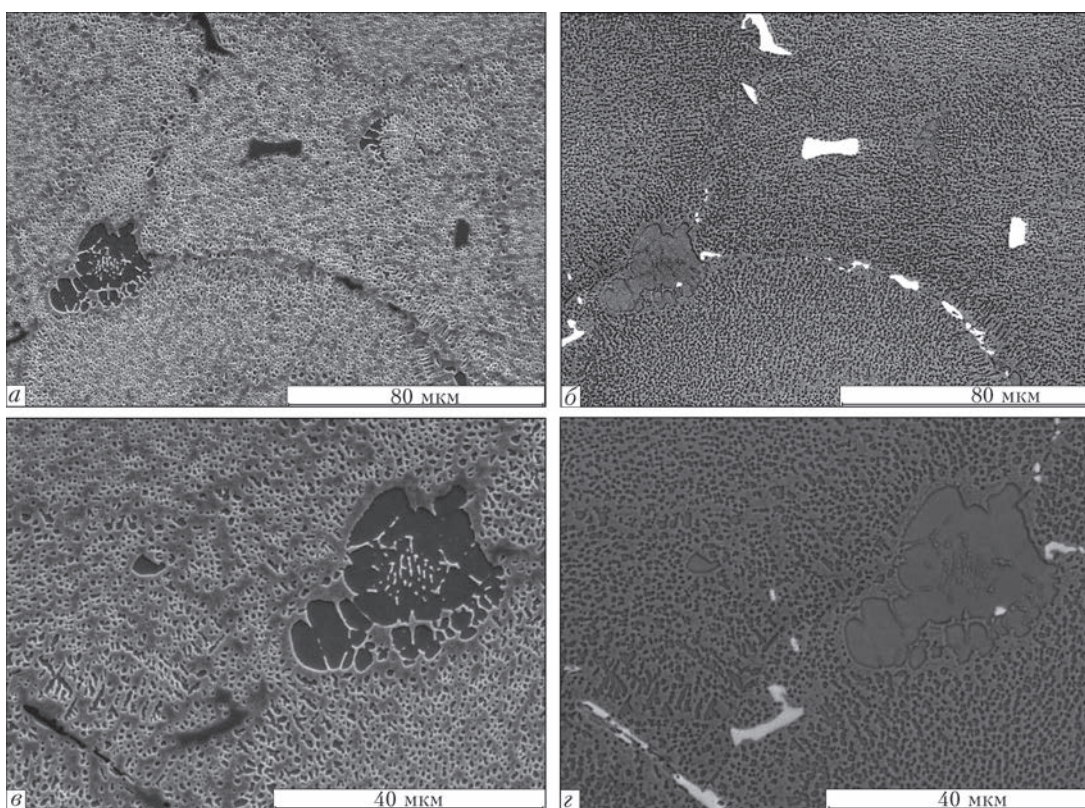


Рис. 3. Микроструктура никелевого жаропрочного сплава ($\times 500, 1000$): а, в — SEI; б, г — BEI

ные типы карбидных фаз (MeC , Me_6C , Me_{23}C_6), а также бориды. Пример типичной микроструктуры и химического состава основных фаз представлены на рис. 3, 4, табл. 2.

Уровень высокотемпературной работоспособности ЖНС определяется в первую очередь их структурной и фазовой стабильностью, которая в основном зависит от таких термодинамических параметров, как температура начала ($t_{\text{пр}}^{\gamma'}$) и полного растворения ($t_{\text{пр}}^{\gamma'}$) основной упрочняющей γ' -фазы, а также температура локального оплавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$). Для каждого сплава

данные значения индивидуальны и определяют уровень термодинамической структурной и фазовой стабильности и, соответственно, высокотемпературную жаропрочность и долговечность при рабочих температурах.

В настоящее время рабочие температуры газотурбинных двигателей достигли уровня значений близких к температурному интервалу растворения основной упрочняющей γ' -фазы.

Из рис. 5 видно, что значения температур $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ основной упрочняющей γ' -фазы, а также температура плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$) в литейных ЖНС в первую очередь зависят от суммарного содержания в сплавах γ' -образующих элементов, обладающих прямой (положительной) ликвацией, а именно Al, Ti, Nb, Ta, Hf [7]. Чем больше суммарное содержание γ' -образующих элементов, тем выше значения $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$, $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и $t_{\text{эвт}}$ сплава. Следует отметить, что $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ упрочняющей γ' -фазы у исследованных литейных ЖНС находится в достаточно узком температурном интервале (рис. 5, а).

Наиболее важной термодинамической характеристикой сплава, отвечающей за уровень высокотемпературной жаропрочности, является температура $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ упрочняющей γ' -фазы [4, 22]. Анализ приведенной математической модели (рис. 5, б) подтвердил влияние γ' -образующих элементов на темпера-

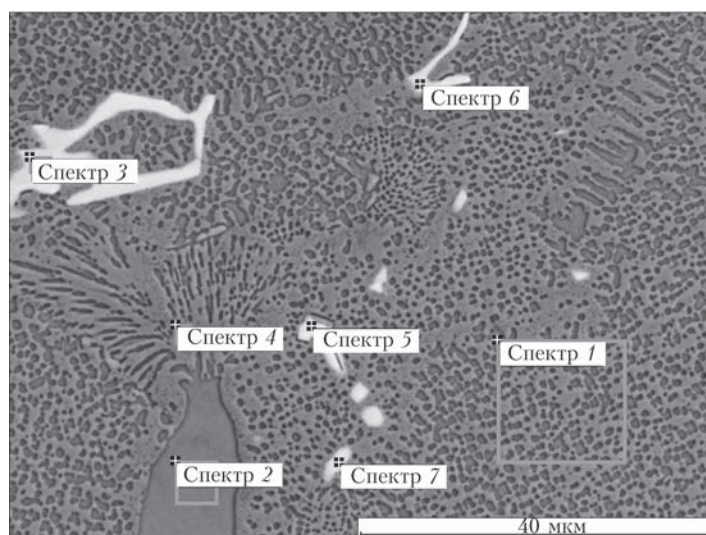


Рис. 4. Микроструктура жаропрочного сплава IN 738 и зоны проведения энергодисперсионного анализа



туру полного растворения γ' -фазы. С увеличением их количества температура прямо пропорционально возрастает. Менее активное, но положительное влияние на повышение $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ оказывают и γ -упрочнители твердого раствора (Mo, W, Re, Ru).

Предельной границей, определяющей эксплуатационные возможности сплава, наряду с $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$, является температура локального плавления структурных составляющих, а именно температура плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$) (рис. 5, в). В работах [4–6] показано, что при легировании гафнием $t_{\text{эвт}}$ может быть ниже $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ γ' -фазы, т.е. гафний не только положительно влияет на структуру и свойства сплавов, но и, как сильно ликвирующий элемент, оказывает отрицательное воздействие на их термическую стабильность [7, 8]. В этом случае величина температурного интервала для проведения эффективной термообработки $\Delta t_{\text{то}}$ будет иметь отрицательное значение, а проведение гомогенизации сплава может привести к оплавлению локальных микрообъемов и, соответственно, разупрочнению сплавов вследствие увеличения их структурной неоднородности и дефектности, что может приводить к снижению прочностных и усталостных характеристик.

Таким образом, температура плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$) также является важной характеристикой ЖНС, поскольку ограничивает верхний предел температурного интервала $\Delta t_{\text{то}}$ для проведения термической обработки (гомогенизации). Нижней предельной границей, определяющей ширину технологического температурного интервала для проведения термической обработки, является $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ основной упрочняющей γ' -фазы: $\Delta t_{\text{то}} = t_{\text{эвт}} - t_{\text{пр}}^{\gamma'}$.

В связи с этим при разработке перспективных или модернизации существующих промышленных сплавов следует учитывать данное условие и обеспечивать необходимую достаточную ширину температурного интервала $\Delta t_{\text{то}}$ для проведения эффективной гомогенизации $t_{\text{гом}} = t_{\text{пр}}^{\gamma'} + \Delta t_{\text{то}}/2$. Следует отметить, что если величина $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ γ' -фазы находится достаточно близко к величине $t_{\text{эвт}}$, то в этом случае часто применяют медленный ступенчатый нагрев с временными выдержками при выходе на температурный режим гомогенизации $t_{\text{гом}}$.

Эвтектические превращения — это сложные термодинамические процессы, которые могут протекать одновременно, накладываясь друг на друга в определенном температурном диапазоне. Поэтому часто для литейных жаропрочных никелевых сплавов эти температурные пороги определяются экспериментально методом дифференциального термического анализа (ДТА) посредством изуче-

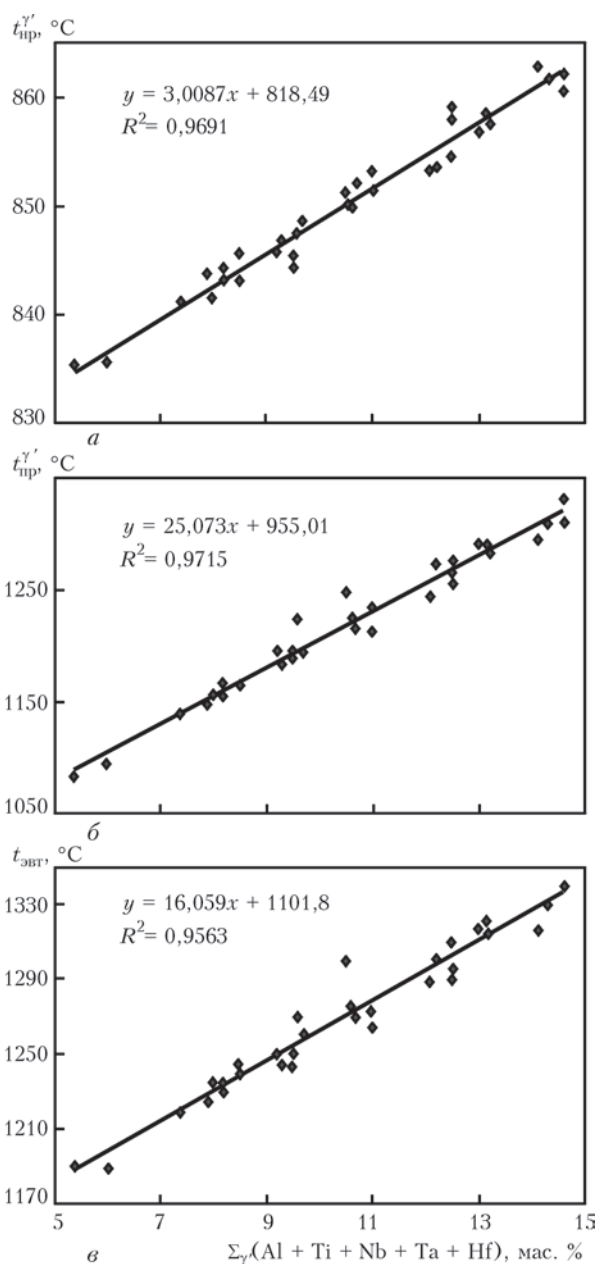


Рис. 5. Зависимость $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ (а), $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ (б) и $t_{\text{эвт}}$ (в) от суммарного содержания γ' -стабилизирующих элементов

ния ДТА-кривых, получаемых при нагреве (плавлении) и охлаждении (кристаллизации) [22–25].

Следует отметить, что элементы, упрочняющие γ -твердый раствор, обладают более низкой диффузионной подвижностью, тем самым значительно тормозя диффузионные процессы при высоких температурах, связанные как с растворением основной упрочняющей γ' -фазы, так и со скоростью коагуляции ее дисперсных выделений, что определенно влияет как на скорость деградации структуры, так и на жаропрочность.

В результате проведенных исследований для температур $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ основной упрочняющей ЖНС γ' -фазы, а также температуры плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$) получены адекватные аппроксимирующие математические регрессионные мо-



дели, адаптированные для пяти поколений литейных ЖНС, которые имеют вид: $t_{\text{пр}}^{\gamma'} = 3,0087\Sigma\gamma' + 818,49$ с коэффициентом детерминированности $R^2 = 0,9691$; $t_{\text{пр}}^{\gamma'} = 25,073\Sigma\gamma' + 955,01$ с $R^2 = 0,9715$; $t_{\text{эвт}} = 16,059\Sigma\gamma' + 1101,8$ с $R^2 = 0,9563$.

Было установлено, что полученные математические модели позволяют с высокой степенью достоверности проводить прогнозирующие расчеты термодинамических параметров как для новых перспективных составов, так и для модернизации существующих сплавов, а также прогнозировать другие важные температурные параметры сплавов: ширину интервала кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}} = t_L - t_S$, которая определяет склонность сплавов к дендритной ликвации; рабочую температуру $t_{\text{раб}}$ сплавов определенного класса, которая определяется в первую очередь структурной и фазовой стабильностью и зависит от значений $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и в большей степени $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ основной упрочняющей γ' -фазы; температурный интервал проведения гомогенизации, который зависит от температуры плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$), что и определяет ширину технологического интервала $\Delta t_{\text{го}} = t_{\text{эвт}} - t_{\text{пр}}^{\gamma'}$, а также оптимальную температуру гомогенизации для сплавов $t_{\text{го}} = t_{\text{пр}}^{\gamma'} + \Delta t_{\text{го}}/2$.

Для каждого сплава данные температурные параметры являются индивидуальными, которые в конечном итоге и определяют структурно-фазовую стабильность сплавов, а также характер высокотемпературного разупрочнения, и соответственно, жаропрочность при рабочих температурах, которые в настоящее время достигли значений, соответствующих температурному интервалу растворения основной упрочняющей γ' -фазы.

Учитывая высокие коэффициенты детерминированности и низкий уровень ошибки между расчетными и экспериментально установленными значениями температурных параметров можно сделать вывод о том, что полученные математические регрессионные зависимости являются адекватными и могут достаточно точно прогнозировать термодинамические параметры сплава в зависимости от его химического состава.

Выводы

1. В литейных ЖНС значения температур ликвидус t_L и солидус t_S в первую очередь определяются суммарным содержанием γ -упрочнителей твердого раствора $\Sigma\gamma$ с высокой температурой плавления. Чем больше величина $\Sigma\gamma$, тем выше значения температур t_L и t_S .

2. Для прогнозирования термодинамических параметров, а именно температур t_L и t_S полу-

чны универсальные математические регрессионные модели для широкого ряда литейных ЖНС, которые имеют вид аппроксимирующих прямых, описываемых уравнениями $t_L = 5,552\Sigma\gamma + 1309,3$ с коэффициентом детерминированности $R^2 = 0,9806$ и $t_S = 8,7819\Sigma\gamma + 1189,6$ с $R^2 = 0,9816$ соответственно.

3. В литейных ЖНС значения температур начала ($t_{\text{пр}}^{\gamma'}$) и полного растворения ($t_{\text{пр}}^{\gamma'}$) основной упрочняющей γ' -фазы, а также температуры плавления эвтектики γ - γ' ($t_{\text{эвт}}$), в первую очередь зависят от суммарного содержания в составе сплава γ' -образующих элементов $\Sigma\gamma'$. Чем больше величина $\Sigma\gamma'$, тем выше значения температур $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$, $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и $t_{\text{эвт}}$.

4. Для прогнозирования температурных параметров $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$, $t_{\text{пр}}^{\gamma'}$ и $t_{\text{эвт}}$ получены универсальные математические регрессионные модели, апробированные для широкого ряда литейных ЖНС, которые имеют вид аппроксимирующих прямых: $t_{\text{пр}}^{\gamma'} = 3,0087\Sigma\gamma' + 818,49$ с коэффициентом детерминированности $R^2 = 0,9691$; $t_{\text{пр}}^{\gamma'} = 25,073\Sigma\gamma' + 955,01$ с $R^2 = 0,9715$; $t_{\text{эвт}} = 16,059\Sigma\gamma' + 1101,8$ с $R^2 = 0,9563$.

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Ч. I // *Технология металлов*. — 2014. — № 5. — С. 3–9.
2. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Ч. II // *Там же*. — 2014. — № 6. — С. 3–10.
3. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Ч. III // *Там же*. — 2014. — № 7. — С. 3–11.
4. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. — М.: Машиностроение, 1987. — 116 с.
5. *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.
6. *Монокристаллы* никелевых жаропрочных сплавов / Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов и др. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
7. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. — М.: Машиностроение, 1998. — 464 с.
8. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). — М.: МИСИС, 2001. — 632 с.
9. 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.
10. Каблов Е.Н. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007 / Юбилейный науч.-техн. сб. — М.: ВИАМ, 2007. — 439 с.
11. *Жаропрочные* сплавы для газовых турбин / Д. Котсорадис, П. Феликс, Х. Фишмайстер и др. — М.: Металлургия, 1981. — 480 с.
12. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и про-



- мышленных энергоустановок. В 2-х кн. — М. : Металлургия, 1995. — 384 с.
13. Морозова Г.И. Закономерность формирования химического состава γ'/γ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // ДАН СССР. — 1991. — **320**, № 6. — С. 1413–1416.
 14. Морозова Г.И., Тимофеева О.Б., Петрушин Н.В. Особенности структуры и фазового состава высокоренивого никелевого жаропрочного сплава // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2009. — № 2. — С. 10–16.
 15. Erickson G.L. The Development of the CMSX-11B and CMSX-11C Alloys for Industrial Gas Turbine Application // Superalloys. — 1996. — P. 45–62.
 16. Жуков А.А., Смирнова О.А. Оценка температуры полного растворения γ' -фазы жаропрочных никелевых сплавов на основе анализа двойных диаграмм состояния // Заготовительные производства в машиностроении. — 2004. — № 11. — С. 44–47.
 17. Жуков А.А., Смирнова О.А. Оценка эксплуатационной пригодности жаропрочных сплавов для ГТД и ГТУ // Авиационно-космическая техника и технология. — 2005. — № 10. — С. 60–66.
 18. Saunders N., Fahrman M., Small C.J. The Application of Calphad Calculations to Ni-Based Superalloys // Superalloys 2000. — TMS. — 2000. — P. 803–811.
 19. Saunders N. Phase Diagram Calculations for Ni-based Superalloys // Superalloys. — TMS. — 1996. — P. 101–110.
 20. Small C.J., Saunders N. The application of Calphad techniques in the development of a New gas-turbine disk alloy // Mat. Research Soc. Bull. — April. — 1999. — P. 22.
 21. Saunders N. Phase-Diagram Calculations for Ni-based Superalloys // Superalloys 1996 — TMS. — 1996. — P. 101–110.
 22. Беликов С.Б., Гайдук С.В., Кононов В.В. О влиянии тантала на характеристические точки жаропрочных никелевых сплавов // Вестник двигателестроения. — 2004. — № 3. — С. 99–102.
 23. Гайдук С.В. Особенности влияния тантала на структуру и свойства никелевых сплавов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. — 2004. — № 1. — С. 16–19.
 24. 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.
 25. Fippen J.S., Sparks P.B. Using differential thermal analysis to determine phase change temperatures // Metal Progr. — 1979. — № 4. — P. 56–59.

Experimental data of thermodynamic parameters of a number of domestic and foreign cast heat-resistant alloys of five generations were analyzed and processed. Designed were the mathematical regression models for prediction of calculations of thermodynamic parameters, which can be used in the development of new challenging alloys or updating of existing industrial alloys. Ref. 25, Tables 2, Figures 5.

Key words: cast heat-resistant alloys; alloying system; thermodynamic parameters; mathematical regression model

Поступила 21.10.2015

Международная конференция
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ»
 13–15 июня 2016 г.
 Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины

Тематика конференции:

- ◆ электронно-лучевая сварка
- ◆ лазерная сварка
- ◆ гибридные процессы сварки
- ◆ сварка трением с перемешиванием
- ◆ контактно-стыковая сварка высокопрочных сталей
- ◆ сварка дугой, вращающейся в магнитном поле
- ◆ 3D аддитивные технологии, базирующиеся на сварочных процессах

Контрольные даты

- ◆ Подача заявок для участия и отправка доклада до 15.03.2016
- ◆ Рассылка программы конференции до 15.04.2016
- ◆ Оплата организационного взноса до 14.06.2016

Организационный комитет:
 Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины
 03680, г. Киев, ул. Боженко 11, тел./факс: +38(044) 200-82-77
 E-mail: journal@paton.kiev.ua, patonpublishinghouse@gmail.com
www.pwi-scientists.com/rus/modernweld2016
www.patonpublishinghouse.com



«...Основная и решающая часть научного знания — факты и их крупные и мелкие эмпирические обобщения. Научные теории и гипотезы не входят, несмотря на их значение в текущей работе, в основную и решающую часть научного знания. Основное значение гипотез и теории — кажущееся».

Академик В.И. Вернадский

УДК 669.187.28

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОСТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕГМАТИТА КАК ЗАМЕНИТЕЛЯ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА*

**В.Н. Корниевский¹, А.И. Панченко¹, И.Н. Логозинский¹, А.С. Сальников¹,
С.Л. Касьян¹, П.А. Шибeko¹, С.Л. Мазурук¹,
А.В. Яковицкий¹, М.И. Гасик², А.П. Горобец²**

¹ПАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь».
69008, г. Запорожье, шоссе Южное, 81. E-mail: info@dss.com.ua

²Национальная металлургическая академия Украины.
49600, г. Днепропетровск, пр-т Гагарина, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

Теоретически обоснована инновационная технология внепечной обработки стали с использованием в составе шлакообразующих смесей щелочного алюмосиликата пегматита. Обобщены и проанализированы результаты промышленного освоения на ПАО «Днепроспецсталь» технологии с заменой 50... 80 % плавикового шпата пегматитом. Показаны результаты оценки качества металла по неметаллическим включениям в соответствии со шкалами ГОСТ 1778–70 и ASTM E-45 (метод А), которые подтверждают эффективность разработанной технологии с частичной или полной заменой плавикового шпата пегматитом. Библиогр. 14, табл. 8, ил. 2.

Ключевые слова: электросталь; внепечная обработка; электропечь-ковш; твердые шлакообразующие материалы; известь; плавиковый шпат; пегматит; неметаллические включения; экономика; экология

Актуальность работы. Действующая на ПАТ «Днепроспецсталь» сквозная технологическая схема производства электростали широкого марочного сортамента включает базовые металлургические стадии: выплавку металла-полупродукта в ДСП-60 с выпуском его в сталеразливочный ковш с присадкой науглероживателя, комплексных раскислителей, смеси твердых шлакообразующих материалов ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат); практически полное скачивание сформировавшегося в ковше шлака; последующую обработку металла на УПК-60 с присадкой в ковш раскислителей, ТШМ-2 (известь + плавиковый шпат), легирующих при соблюдении разработан-

ных параметров рафинирования стали. Металл, прошедший обработку на установке печь–ковш (УПК), подвергается вакуумированию в ковше в камерном вакууматоре с последующей разливкой по изложницам с получением слитков развесом 4,6 и 6,0 т [1].

Особенностью и одним из основных недостатков действующей технологии производства электростали является применение при обработке металла-полупродукта в составе ТШМ-1 и ТШМ-2 импортного и дорогого плавикового шпата.

Известно, что плавиковый шпат (руда, концентраты) широко применяется в металлургическом производстве и других отраслях промышленно-

*Работа выполнена под научным руководством академика НАН Украины М.И. Гасика.



сти. Фторид кальция (CaF_2) является незаменимым компонентом сварочных флюсов, некоторых флюсов ЭШП, керамики, при производстве плавиковой кислоты и др. Потребность в плавиковом шпате системно повышается и соответственно увеличивается добыча плавикошпатовых руд в странах, располагающих крупными месторождениями этой руды.

В сталеплавильном производстве плавиковый шпат является практически обязательным компонентом в составе твердых шлакообразующих материалов, применяемых при внепечной обработке стали на установках электропечь–ковш.

Причем роль CaF_2 в составе формирующихся рафинирующих шлаковых расплавов связывают не только как понижающего при прочих равных условиях вязкость шлаков, но и не совсем обоснованно как повышающего степень десульфурации стали, особенно при внепечных способах ее обработки. Неоднозначное отношение исследователей к роли фторида кальция в составе шлаковых расплавов при раскислении стали и фторсодержащих компонентов, образующихся в условиях высокотемпературных процессов десульфурации. К числу дискуссионных относится также влияние CaF_2 на электрическую проводимость и выбор электрических режимов работы дуговых электросталеплавильных печей и установок электропечь–ковш для рафинирования.

Обобщение и анализ ретроспективных литературных данных по оценке влияния фтористого кальция на процессы раскисления, десульфурации стали широкого марочного сортамента, пылегазообразование, наряду с результатами теоретических и экспериментальных исследований, позволили бы разработать новые концептуальные подходы к электросталеплавильным процессам с заменой плавикового шпата при производстве стали минеральным сырьем — пегматитом (щелочным алюмосиликатом), запасы которого в недрах Украины оцениваются десятком миллионов тонн.

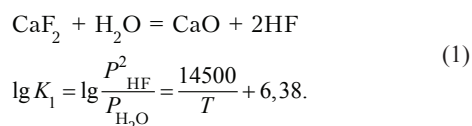
Термодинамическое исследование массообменных реакций в бесфторидкальциевых и фторидкальциевосодержащих высокоосновных шлаковых системах. Объектом компьютерного моделирования фазовых равновесий в системах шлаковый расплав–газовая фаза были приняты две модельные системы [1]: бесфторидкальциевая оксидная система А (55 % CaO –35 % Al_2O_3 –10 % SiO_2) и фторидкальциевая система Б (50 % CaO –20 % Al_2O_3 –10 % SiO_2 –20 % CaF_2).

Термодинамический расчет равновесия реакций в системах А и Б производили с использованием баз данных «Fast Sage» версия 5.2. Определение равновесного состава жидких и твердых фаз в тернарной системе Б рассчитывали с учетом всех возможных компонентов и растворов. Расчеты фазовых равновесий для шлаковых систем А и Б выполнены методом минимизации свободной энергии в температурном интервале 1300...1700 °С при давлении 1 атм. Установлено, что шлаковая система А кристаллизуется с образованием алюминатов кальция, а Б находится в равновесии с первичной фазой CaF_2 и до 1700 °С имеет двухфазную структуру.

В газовой фазе были учтены компоненты (элементы, оксиды, фториды и оксифториды), для которых парциальное давление превышало 10^{-25} атм. Из всего множества компонентов в равновесной газовой фазе системы А отобраны 10 химических соединений, а системы Б — двадцать. В бесфторидной системе А наиболее высокое парциальное давление установлено для компонента $\text{SiO}_{\text{газ}}$ ($3,52 \cdot 10^{-9}$ и $1,2 \cdot 10^{-7}$ при 1600 и 1800 °С соответственно).

Для системы Б парциальное давление газообразных компонентов оказалось на несколько порядков выше (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что парциальное давление газообразных компонентов CaF_2 , OAlF_2 , AlF_3 , AlF существенно выше SiF_4 как при 1600, так и 1800 °С. Следует отметить, что CaF_2 активно взаимодействует с влагой атмосферы по реакции [2]



Газообразный фторид SiF_4 взаимодействует с H_2O также с образованием HF .

Фтористый водород HF как и CaF_2 , SiF_4 и др. фториды являются весьма вредными соединениями, поэтому в зарубежной сталеплавильной практике активно ведутся лабораторные и опытно-промышленные поисковые работы по выплавке и

Таблица 1. Парциальное давление компонентов в газовой фазе шлаковой системы Б при 1600 и 1800 °С

Компоненты	Парциальное давление (P_i), атм.	
	1600 °С	1800 °С
CaF_2	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
OAlF_2	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$5,61 \cdot 10^{-3}$
AlF_3	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$5,65 \cdot 10^{-4}$
AlF	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
SiF_4	$5,01 \cdot 10^{-8}$	$9,38 \cdot 10^{-7}$
OSiF_2	$6,22 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
SiO	$3,52 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

**Таблица 2. Влияние содержания CaF_2 в шлаке на концентрацию кислорода (мас. %) растворенного в стали ШХ15**

Количество плавов	CaF_2	[O]
46	$\frac{0,5 \dots 2,0}{1,2}$	0,0023
27	$\frac{2,0 \dots 4,0}{3,0}$	0,0027
14	более 5	0,0031

Примечание. В числителе приведены минимальные и максимальные значения соответственно, в знаменателе — средние.

рафинированию стали без использования в шлаковых системах плавикового шпата или с ограниченным его содержанием.

Результаты термодинамического моделирования использованы при уточнении механизма изменения химического состава шлаковых фторидкальциевых оксидных шлаковых систем при выборе составов смесей твердых шлакообразующих материалов с заменой плавикового шпата другими не содержащими CaF_2 или с существенно ограниченным его количеством.

Влияние CaF_2 на активность закиси железа в шлаке и содержание кислорода в металле. На основании результатов теоретических разработок и данных статистической обработки опытно-промышленных плавов углеродистой хромистой электростали Н.М. Чуйко установил, что с увеличением содержания CaF_2 в шлаках от 0,5 до 5 % повышается концентрация кислорода в стали (табл. 2) [2, 3].

Выявленную взаимосвязь Н.М. Чуйко объяснил тем, что «... фторид кальция резко снижает растворимость окислов железа в шлаке». Установлена химическая зависимость коэффициента активности закиси железа в шлаке $f_{(\text{FeO})}$ от содержания CaF_2 :

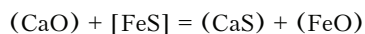
$$f_{\text{FeO}} = 1 + 5,18 \cdot 10^{-2} (\text{CaF}_2) + 6,32 \cdot 10^{-3} (\text{CaF}_2)^2.$$

Величина $\alpha_{(\text{FeO})}$ в шлаках с менее 2,5 % CaF_2 в 1,5...2,0 раза ниже, чем в шлаках с 5...10 % CaF_2 . По результатам анализа данных статистической обработки опытных плавов стали Н.М. Чуйко сделаны следующие выводы: «... не следует злоупотреблять плавиковым шпатом для разжижения шлака и особенно перед выпуском стали. Шлаки, содержащие CaF_2 , должны тщательно раскисляться, чтобы FeO в шлаке было менее 0,2 %».

Анализ влияния CaF_2 на процесс десульфурации стали. Следует отметить, что вопросы влияния CaF_2 на процессы десульфурации стали остаются дискуссионными. В ряде исследований содержатся выводы, что CaF_2 в печных и ковшовых шлаках, повышая их основность, увеличивает, при прочих равных температурных условиях и кинетических характеристиках шлаковых расплавов, степень десульфурации стали. Впервые в отечественной литературе по физикохимии электросталеплавильных процессов теоретически и экспериментально показано, что коэффициент десульфурации стали высокоосновными шлаками с повышенным содержанием CaF_2 не растет, а снижается. Этот вывод подтвержден данными статистической обработки опытных плавов стали, проведенных в печи ДСП-60 завода «Днепроспецсталь» [3].

Статистическая обработка выполнена для данных промышленных плавов двух групп стали с различным содержанием CaF_2 менее и более 4 % и $\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO})$ менее и более 65 %. Результаты статистического анализа приведены в табл. 3.

Снижение десульфурующей способности печных (ковшовых) шлаков с повышением содержания CaF_2 объясняется влиянием его на повышение активности FeO в соответствии с реакцией десульфурации



$$K_s = \frac{(\text{CaS}) \cdot (\text{FeO})}{(\text{CaO}) \cdot [\text{FeS}]}$$

Тогда

$$L_s = \frac{(S)}{[S]} = (K_s a_{(\text{CaO})}) / a(\text{FeO}).$$

Таблица 3. Влияние содержания CaF_2 и суммы оксидов шлака ($\text{CaO} + \text{MgO}$) (мас. %) на коэффициент десульфурации электростали L_s , [4]

Содержание CaF_2 в шлаке	Значение коэффициента $L_s = \frac{(S)}{[S]}$			
	$\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO}) < 65$	Количество плавов	$\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO}) > 65$	Количество плавов
< 4 %	96	17	67	19
> 4 %	81	6	53	8



Проведенные А.Ю. Павловым тщательные экспериментальные исследования в ИМет им. А.А. Байкова АН СССР позволили авторам заключить, что «... фторид кальция не является десульфуратором стали» [4].

В работе [5] показано, что серопоглотительная способность шлака АНФ-6 и шлаков близких к насыщению оксидом кальция ($\text{CaO} = 45 \dots 50 \%$) в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и содержащих до 10 % CaF_2 и 5 % MgO выше сульфидной емкости флюса оксидно-фторидкальциевых шлаков. Отмечено, что сульфидная емкость шлаков АНФ-29, АНФ-32, АНФ-34 несмотря на содержание в них 10...15 % SiO_2 выше, чем у широко распространенного шлака АНФ-6. Для этих четырех шлаков при 1600 °С величина C_s в среднем равна 1,10; 1,25; 1,30 и $0,7 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Функции CaF_2 заключаются в ускорении ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и снижении его вязкости. Поэтому применение плавикового шпата обеспечивает экономию во времени при обработке стали и обусловлено не столько термодинамическими факторами, а в основном термокинетикой процесса. Влияние содержания CaF_2 на температуру ликвидус системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1. Повышение количества CaF_2 в шлаке от 5 до 20 % снижает температуру ликвидус шлаков примерно от 1750 до 1550 °С.

Анализ зарубежных исследований в области выбора шлаковых систем для производства стали в кислородных конвертерах, дуговых электропечах и при внепечной обработке металла твердыми шлакообразующими материалами свидетельствует, что одним из перспективных направлений являются смеси, не содержащие плавиковый шпат или с ограниченным его количеством [7, 8].

В работах [3], [9] отмечается термодинамическая возможность, экологическая и экономическая целесообразность в составе смесей для десульфурации металла применения разжижающих натрийсодержащих материалов: карбоната Na_2CO_3 , силикатов натрия при рациональном отношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$; природных минералов — нефелина $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$, сильвина KCl и др.

Ниже приведены термодинамические данные о взаимодействии паров кальция и натрия с серой, растворенных в железе:



$$\Delta G_T^0 = -570200 + 171,0T,$$

$$\lg K_{\text{CaS}} = \lg \left[\frac{a_{\text{CaS}}}{P_{\text{Ca}} [\text{S}] f_{\text{S}}} \right] = \frac{29806}{T} - 8,92;$$



$$\Delta G_T^0 = -288670 + 78,30T,$$

$$\lg K_{\text{Na}_2\text{S}} = \lg \left[\frac{a_{\text{Na}_2\text{S}}}{P_{\text{Na}}^2 [\text{S}] f_{\text{S}}} \right] = \frac{15190}{T} - 41,2.$$

При средней температуре сталеплавильных процессов (1873 К) $\Delta G_{1873}^0(\text{CaS}) = -249060$ и $\Delta G_{1873}^0(\text{Na}_2\text{S}) = -141610$ Дж/моль. Таким образом, натрий, хотя и с меньшей термодинамической вероятностью, как и кальций, может характеризоваться как элемент, который при определенных термодинамических условиях может проявлять десульфурующую способность.

Проведение теоретических и научно обоснованных исследований составов смесей твердых шлакообразующих материалов для внепечной обработки стали, сводящих к минимально возможному проявлению отрицательных явлений и процессов присущих использованию плавикового шпата, является актуальной задачей. Основной идеей изложенного далее материала является промышленное освоение технологии внепечной обработки стали с использованием отечественного сырьевого ресурса. Разработана концепция применения в составе смеси шлакообразующих

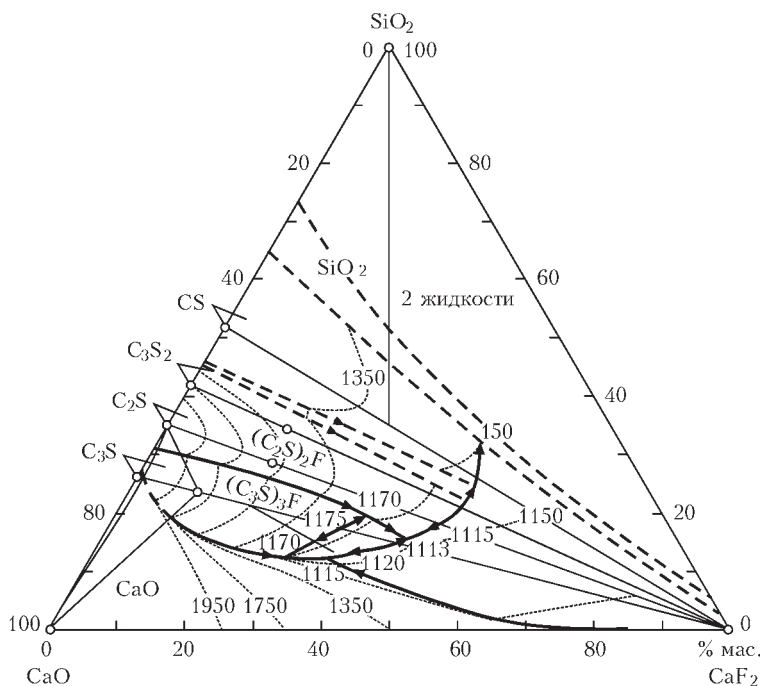


Рис. 1. Поверхность ликвидус тернарной системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ [6]

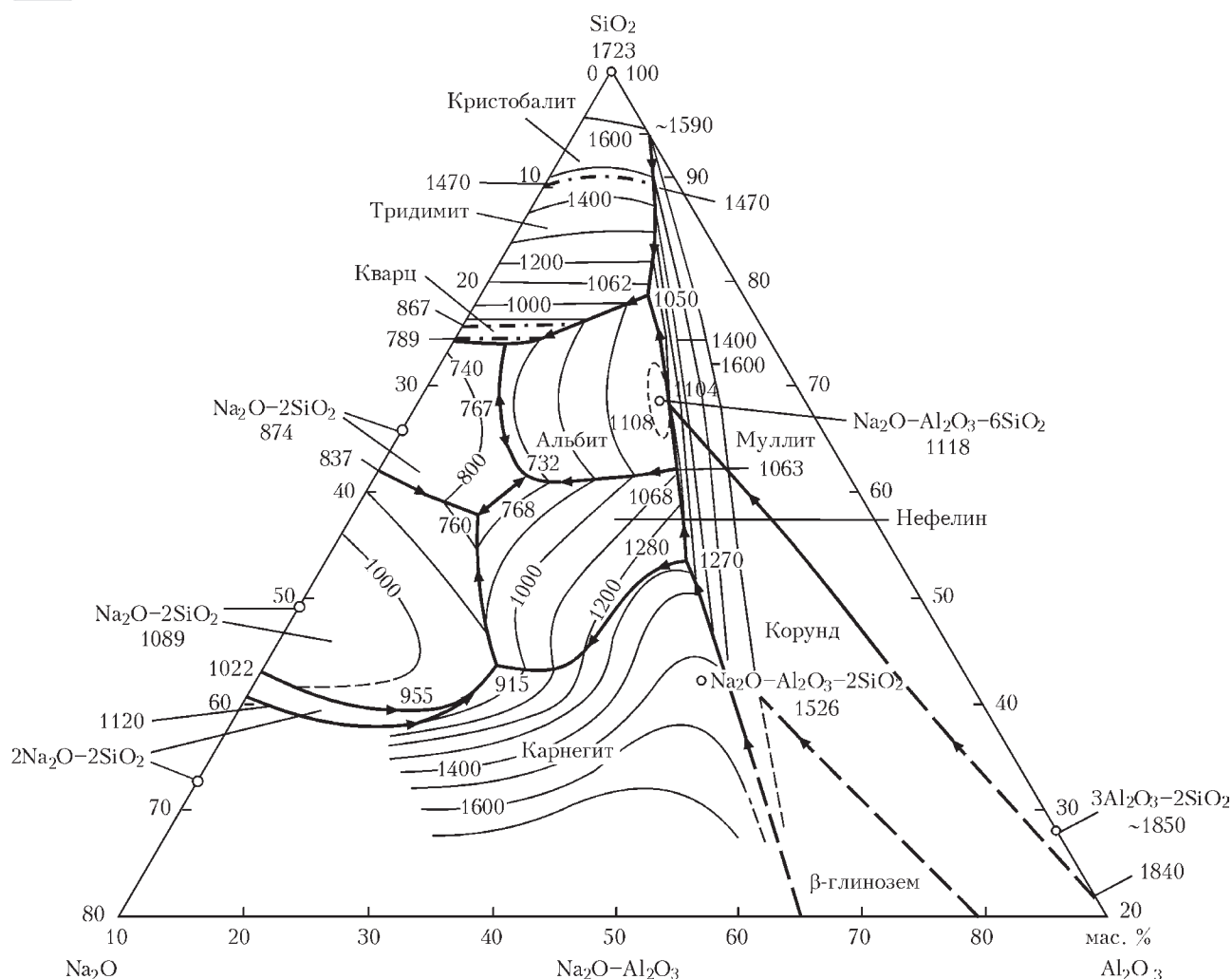


Рис. 2. Тройная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6]

материалов природного щелочного алюмосиликата — пегматита.

По определению А.Е. Ферсмана [10] «... пегматит не может рассматриваться как структуры или морфологическая разновидность гранитовой породы, — он является генетическим типом, образованным в ходе определенных этапов постоянного охлаждения гранитового расплава».

Выделяют определенные температурные интервалы кристаллизации магматического расплава. Застывание нормального гранита происходит при 800...1000 °C, а конечной гранитной эвтектики — 650...700 °C.

На рис. 2 представлена топология полей кристаллизации системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [11]. Обращает внимание положение изотерм пониженных температур слева от секущей диаграммы линии $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и существенное увеличение температур ликвидус от 1300 до 1600 °C справа от этой линии.

Замещение структур с преимущественным содержанием $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{4-}$ ионами натрия при-

водит к снижению температуры кристаллизации щелочных алюмосиликатов.

Промышленное освоение технологии. Промышленное освоение технологии внепечной обработки электростали на УПК проводили с использованием пегматита Елисеевского месторождения (Приазовье, Запорожская обл.) [10]. Пегматит фракции 20...90 мм, поставляемый на ПАО «Днепро-спецсталь», имеет следующий химический состав, мас. % (ТУ У 14.5-22141296-001-2002): SiO_2 — 75,9; свободный кварц — 34,71; Al_2O_3 — 13,7; CaO — 0,73; MgO — 0,8; Fe_2O_3 — 0,7; K_2O — 3,5; Na_2O — 4,4; ППП — 0,34.

Опытные плавки стали проводили по сквозной технологической схеме: выплавка металла-полупродукта в ДСП-60; первая стадия обработки металла на выпуске из печи в ковш с применением ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат) со скачиванием первичного ковшового шлака; вторая стадия обработки стали на установке УПК с использованием ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый



Т а б л и ц а 4. Динамика содержаний серы (мкм) и степень десульфурации металла (η_s , %) на стадиях действующей и опытной технологий внепечной обработки стали

Марка стали	Обработка металла ТШМ в ковше			Обработка стали ТШМ на УПК			Итоговая η_s , %
	[S] _{нач}	[S] _{кон}	η_s	[S] _{нач}	[S] _{кон}	η_s	
Действующая технология (известь + плавиковый шпат)							
	ТШМ-1			ТШМ-2			
42ХМ9	340	200	41,1	200	50	75,0	85,3
52ХНС	220	110	50,9	110	60	45,5	72,7
42ХМ	340	140	58,8	140	40	71,4	88,2
45УС1	540	160	70,4	160	100	62,5	81,5
Средние показатели	360	153	55,1	153	63	65,85	81,9
Опытная технология							
	ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат)			ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат)			
40Х	520	210	59,6	130	100	23,1	80,7
9Г2Ф	530	280	47,1	230	80	71,4	84,9
45Х2Н4М	330	100	69,6	100	70	30,0	78,8
50ХГФ	440	120	72,7	120	70	41,6	84,1
45У	350	120	65,7	120	60	50,0	82,8
	ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат)			ТШМ-2 (известь + пегматит)			
45У	560	200	64,3	200	90	55,0	83,9
30ХНЗМ	400	200	50,0	200	—	70,0	85,0
6ХГС-У2	430	120	72,1	120	70	41,6	83,7
14ХЕЗ	380	160	57,9	160	100	37,5	73,6

шпат); последующее вакуумирование стали; разливка ее по изложницам.

Разжижающие свойства пегматита в шлаковых системах обстоятельно исследованы при разработке промышленных технологий производства марганцевых ферросплавов [12, 13].

Опытные плавки конструкционных и инструментальных сталей различных марок проводили по разработанной технологической инструкции ТИ-143-НА-29-14. Пробы шлаков отбирали при выпуске металла-полупродукта из печи в ковше при обработке металла ТШМ-1 (известь + плавиковый шлак) и после окончания обработки стали на УПК ТШМ-2 по двум вариантам состава смесей: известь + пегматит + плавиковый шпат и известь + пегматит.

Данные об изменении содержания серы в пробах шлаков, отобранных при выпуске из печи ДСП-60 по ходу технологии внепечной обработки металла приведены в табл. 4.

Практически на всех опытных плавках стали различного марочного состава использовали смеси ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат), при обработке стали на УПК (4 плавки) применяли смесь ТШМ-2 (известь + пегматит). Как следует из данных табл. 4 итоговая степень десульфурации стали опытных плавков, в том числе при обработке только известью и пегматитом, практически не отличалась от показателя десульфурации стали действующей технологии.

Представляет теоретический и технологический интерес анализ динамики изменения химического состава шлаков на первой и второй стадиях внепечной обработки металла (табл. 5).

При анализе данных табл. 5 следует учитывать, что в ходе выпуска металла-полупродукта из печи ДСП-60 различное количество печного шлака от плавки к плавке попадает в ковш из-за отсутствия устройства, исключающего выход шлака с выпускаемым металлом. Вместе с этим при скачивании шлака, сформировавшегося в ковше при обработке стали смесью ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат + часть печного шлака), не всегда гарантируется полное его удаление, что также оказывает влияние (хотя и не определяющее) на химический состав шлака, сформированного из смеси ТШМ-2. Высокое содержание MgO (19,5 %) в шлаке 1 опытной плавки стали 5ХН2МФ, из-за частично поступившего при выпуске стали из печи печного шлака, оказало влияние на количество MgO, в начале обработки металла на УПК (17,1 %, шлак 2) и по окончании обработки стали (12,1 %, шлак 3).

Влияние CaF₂ и основности на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологий представлено в табл. 6.

Как следует из данных табл. 5 и 6 взаимосвязь между содержанием серы и фторидом кальция в шлаках как по действующей, так и опытной технологий внепечной обработки стали отсутствует. Основность шлаков при обработке стали на УПК по действующей технологии чрезвычайно



Таблица 5. Химический состав шлаков при обработке стали на УПК по действующей и опытной технологиям, мас. %

Марка стали	Шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaF ₂	S	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	Основность, % $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$
Действующая технология (конструкционные стали)											
42ХКМ	1	10,40	13,57	60,2	5,44	8,3	0,63	0,84	0,036	0,16	6,3
	2	9,80	9,93	61,2	3,96	12,6	0,43	1,61	0,007	0,11	6,6
	3	10,20	14,5	49,0	6,0	19,1	0,39	0,40	0,036	0,07	5,4
13ХНМ	1	8,80	12,0	58,5	5,70	12,9	0,98	0,65	0,032	0,14	7,3
	2	9,20	7,80	59,0	3,47	18,4	0,58	1,20	0,015	0,12	6,8
	3	10,80	9,20	57,7	5,32	15,6	0,58	0,76	0,009	0,005	5,8
Опытная технология (конструкционные стали)											
45ХН	1	23,3	19,4	40,7	7,5	6,58	0,77	0,82	0,04	0,11	2,1
	2	21,8	13,6	46,5	5,0	10,2	0,63	1,70	0,04	0,08	2,4
	3	19,8	19,1	46,2	7,9	5,4	0,38	0,59	0,05	0,12	2,7
18ХГТ	1	13,0	13,6	59,0	7,7	4,8	0,75	0,57	0,018	0,05	5,1
	2	17,3	12,5	58,0	5,6	4,4	0,42	0,71	0,006	0,16	3,7
	3	16,6	12,0	58,3	5,4	6,1	0,33	0,68	0,018	0,12	3,8
Опытная технология (инструментальные стали)											
5ХН2МФ	1	19,7	6,04	18,0	19,5	5,2	0,07	6,9	0,01	0,17	3,4
	2	20,9	9,7	35,7	17,1	5,7	0,12	4,7	0,11	0,24	2,5
	3	16,0	14,0	46,7	12,1	9,0	0,38	0,60	0,02	0,18	3,7
45Х2Н4М	1	9,1	18,0	57,3	6,3	8,0	0,64	0,40	0,03	0,13	7,0
	2	21,9	10,5	57,2	5,0	3,66	0,48	0,92	0,04	0,11	2,8
	3	18,7	18,5	45,2	8,6	7,32	0,36	1,0	0,01	0,11	2,9

Примечание. 1 — шлак на выпуске металла из печи; 2 — в начале обработки на УПК; 3 — после обработки металла на УПК.

высока (5,4...5,8) и существенно превышает основность шлаков опытных плавов (2,7...3,8 %). При этом содержание серы в шлаках находится в пределах 0,39...0,58 (действующая технология) и 0,33...0,38 % (опытная технология).

Обращают внимание и более высокие значения оксидов Na₂O и K₂O, характеризующиеся как активные дисульфураторы чугуна, ферроникеля и других сплавов. Из зарубежных литературных источников известно, что содержащие Na₂O материалы рассматривают как возможные компоненты для десульфурации стали внепечными методами с целью замены плавикового шпата. Механизм

влияния соединений щелочных металлов на процессы десульфурации стали подлежит доработке и экспериментальным исследованиям.

Оценка качества стали опытных плавов различного марочного сортамента. Оценивали металл опытных плавов по результатам контроля его химического состава и качественных характеристик заготовок и сортового проката.

На образцах металла опытных плавов в объеме сдаточного и исследовательского контроля выполнен анализ загрязненности неметаллическими включениями по нормам ГОСТ 1778–70 и стандартам ASTM-E45 (метод А).

Таблица 6. Влияние CaF₂ и основности B на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологий, мас. %

Технология	Действующая (ТШМ-2 (известь + CaF ₂))		Опытная (ТШМ-2 (известь + пегматит + CaF ₂))			
Марка стали	42ХКМ	13ХНМ	45ХН	18ХГТ	5ХН2МФ	45Х2НЧМ
Содержание CaF ₂	19,1	15,6	5,4	6,1	9,0	7,32
Содержание S	0,39	0,58	0,38	0,33	0,38	0,36
Основность шлака $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	5,4	5,8	2,7	3,8	3,7	2,9
(K ₂ O)·10 ³	36	9	50	18	20	10
(Na ₂ O)·10 ³	70	5	120	120	180	110



Контроль металла по указанному стандарту предусматривает определение качества металла по наиболее загрязненному полю зрения (метод А) с оценкой степени деформируемости включений введением параметра отношения d/l (мкм). При соотношении $d/l < 2$ включение относится к тонкому типу, при $d/l > 2$ классифицируется как толстое. Минимальная длина включений различных типов соотносится с величиной балльной оценки следующим образом (табл. 7).

Приведенные данные подтверждают жесткие требования к количеству и размерам глобулярных включений D , как наиболее отрицательно влияющих на физико-механические характеристики металла.

Результаты контроля стали, произведенной по действующей и опытной технологиям, обобщены в табл. 8.

Как следует из табл. 8 металл, полученный по опытной технологии обработки стали на УПК с использованием в составе смесей ТШМ-2 пегматита, характеризуется практически полным отсутствием силикатов (несмотря на более низкую основность шлаков), низкими баллами загрязненности сульфидами, оксидами, глобулями и по результатам сдаточного контроля полностью соответствует требованиям нормативно-технологической документации.

Таблица 7. Типы и длина включений по шкалам ASTM-E45 (метод А), мкм

Балл	А (сульфиды)	В (оксиды)	С (силикаты)	Д (глобули)
0,5	12,7	7,7	7,6	4
1,0	43,6	34,3	32,0	16
2,0	89,8	82,9	74,6	36

По результатам опытных плавов с заменой полностью или на 50...80 % импортируемого плавикового шпата отечественным минеральным сырьем (пегматитом) определена технико-экономическая эффективность разработанной технологии, обеспечивающей снижение себестоимости стали.

По итогам проведения серии опытных плавов с использованием пегматита в составе шлакообразующих смесей принято решение продолжить промышленное освоение разработанной технологии внепечной обработки стали.

Выводы

1. Обобщены и проанализированы данные об особенностях процесса внепечной обработки электростали смесями твердых шлакообразующих материалов на основе извести и плавикового шпата. Подтверждено, что CaF_2 в шлаках повышает активность закисы железа и кислорода в стали, требуя дополнительного расхода активных раскисли-

Таблица 8. Результаты исследовательского и сдаточного контроля неметаллических включений, идентифицированных по стандарту ASTM-E45 (метод А), в металле действующей и опытной технологий, балл

№ плавки	Марка стали	Профиль	А (сульфиды)		В (оксиды)		С (силикаты)		D (глобули)	
			тонкие	толстые	тонкие	толстые	тонкие	толстые	тонкие	толстые
Действующая технология										
B35958	42ХМ-У	250	2,5	2,0	1,5	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
	Требования ТП 534-09		не контроли- ровали		≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 1,5
B36054	52ХНС	170	1,7	1,4	1,5	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
	Требования ТП 534-09		≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
B35933	42ХМ	265	2,0	1,0	2,0	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
	Требования ТП 534-09)		≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
Опытная технология										
B47958	50	107	2,3	1,5	2,0	1,4	0,3	0,3	1,0	1,0
	50ХГФ	240/220/180	1,5	1,5	1,5	1,0	0	0	1,0	1,0
B36180	(легированная серой)	225/210/110	1,6	1,3	1,6	1,3	0	0	1,0	1,0
	45Х2Н4М		1,4	1,3	1,8	1,1	0	0	1,5	1,0
B36185	Требования ТУ ДСС 003–2013	160/110	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 1,5
	45 (легированная серой)		1,8	1,3	1,3	1,0	0	0	1,5	1,0
B36253	Требования ТП 329-11	260/240/100	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
B36266	45ХН	105	2,0	1,4	1,6	1,7	0	0	1,0	1,0
B36288	40Х	60	1,5	1,0	1,0	1,0	0	0	1,0	0,5



телей. Фторид кальция как в «чистом» виде, так и в составе шлаковых систем не проявляет десульфуризирующие свойства, т.е. не является десульфуратором стали.

2. Предпочтительность наличия CaF_2 в шлаковых системах при обработке стали обусловлена термокинетическими факторами: интенсификацией ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и ускорением массообменных процессов в системах металл–шлак за счет снижения вязкости высокоосновных шлаков. Предложено использовать в качестве разжижающего компонента взамен импортного плавикового шпата отечественный щелочной алюмосиликат — пегматит.

3. В рамках задач ресурсно-сырьевой концепции рафинирования стали разработана инновационная технология внепечной обработки стали различного марочного сортамента с использованием в составе ТШМ пегматита, содержащего до 10 % суммы оксидов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

4. В условиях ПАО «Днепропеталь» проведена промышленная серия плавов электростали конструкционного и инструментального сортамента с полной или частичной (60...80 %) заменой импортного плавикового шпата пегматитом в составе шлаков на УПК.

5. По результатам сдаточного и исследовательского контроля качества заготовок и сортопроката металл опытных плавов полностью отвечает нормам по содержанию неметаллических включений при исследовании по ГОСТ 1378–70, стандартам ASTM-E45. Технология внепечной обработки электростали на УПК с заменой импортного плавикового шпата пегматитом обеспечивает снижение себестоимости стали.

1. Анализ устойчивости оксидно-фторидных расплавов при рафинирующих обработках стали электрометаллургическими процессами / М.И. Гасик, М.М. Гасик, А.П. Горобец и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2011. — № 5. — С. 20–29.
2. Новая технология выплавки шарикоподшипниковой стали ШХ15 под белым шлаком / Н.М. Чуйко, В.Б. Рутковский, М.П. Конищев и др. // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 1978. — № 1. — С. 38–43.
3. Чуйко Н.М., Чуйко А.Н. Теория и технология электроплавки стали. — Киев-Донецк: Вища шк., 1983. — 248 с.
4. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. — М.: Наука, 1956. — 161 с.
5. Латаш Ю.В., Биктагиров Ф.К., Воронин А.Е. Сравнительная оценка сульфидной емкости оксидно-фторидных шлаков / Науч. сообщ. 10-й Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам металлургических процессов, 11–13 июня 1991 г. — М.: ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР. — 112 с.
6. *Slag Atlas*. M. Allibert. Verlag Stahleisen, 1995. — 616 с.
7. Shagbazian F. Viscosities of complex slags and the itait of the Same on Foaming in EF: Licentiate Thesis. — Stockholm, Swede, Royal Institute of Technology, 2001. — 81 p.
8. Hof Metal Desulfurization by $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Slag Saturated with MgO / М.К. Cho, J. Cheng, J.H. Park, D.J. Min // *ISTy Internationale*. — 2010. — 50, № 4. — P. 215–221.
9. Явойский В.И. Теория сталеплавильных процессов. — М.: Металлургиздат, 1973. — 742 с.
10. Ферсман А.Е. Пегматиты. — 3-е изд. Т. 1. Гранитные пегматиты. — М.-Л.: 1940. — 712 с.
11. Эйтель В. Физическая химия алюмосиликатов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 1055 с.
12. Гасик М.И., Кучер А.Г., Ткач Г.Д. Выплавка силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 с применением пегматита // *Сталь*. — 1977. — № 1. — С. 42–43.
13. Гасик М.И., Садовский Н.Г. Исследование влияния окислов щелочных металлов, магния и алюминия на равновесное распределение кремния между металлическим марганцем и отвальным шлаком // *Производство ферросплавов*. — 1976. — Вып. 3. — С. 37–40.

The innovation technology of a ladle treatment of steel with application of alkali aluminosilicate of pegmatite in the composition of slag-forming mixtures was theoretically grounded. Results of industrial implementation of technology at PJSC «Dnepropetsstal» with substitute of 50...80 % of fluorspar for pegmatite were generalized and analyzed. Results of evaluation of metal quality as to the non-metallic inclusions in accordance with scales of GOST 1778–79 and ASTM E-45 (method A) are shown, which confirm the efficiency of the developed technology with a partial or complete substitute of fluorspar for pegmatite. Ref. 14, Tables 8, Figures 2.

Key words: electric steel; ladle treatment; electric furnace-ladle; fluorspar; pegmatite; non-metallic inclusions' economy; ecology

Поступила 07.09.2015



АДГЕЗИЯ ТОЛСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ УГЛЕРОДА

Ю.А. Курапов, В.В. Борецкий

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

Изучена макрокартина формирования толстых углеродных покрытий, полученных с помощью отраженного парового потока углерода при испарении его через жидкую ванну вольфрама. Установлено, что толстые углеродные пленки, полученные электронно-лучевым испарением углерода, в диапазоне температур конденсации 100...500 °С формируются в виде плоского углеродного материала, склонного к расслоению. Зафиксировано, что вследствие структурных особенностей формирования графитовых плоскостей при данных температурах, материал углеродной пленки склонен к сворачиванию в трубки в диапазоне температур 200...300 °С. Показано, что только тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной поверхностью различных подложек (стекло, кремний, нержавеющая сталь) в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений в материале из-за склонности его к сворачиванию в трубки, превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...300 °С пленка отслаивается и, осыпаясь, скручивается в трубки. Отмечено, что при температурах 300...450 °С пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих пленку. Библиогр. 7, табл. 1, ил. 4.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение; углерод; толстые углеродные пленки; расслоение; сворачивание в трубки; адгезия; уровень внутренних напряжений

Открытие новых наноструктур углерода (фуллеренов и нанотрубок), обладающих широким спектром физико-химических свойств, положило начало исследованиям поверхностных структур углерода. Основными элементами таких структур является графитовый слой — поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах.

Углеродные наноструктуры образуются в широком диапазоне условий, поэтому при их синтезе применяют различные методы и подходы. Наиболее широко распространен метод получения углеродных нанотрубок с использованием термического распыления графитового электрода в плазме дугового разряда [1]. Наряду с газоразрядным нагревом для этой цели эффективны и другие методы концентрации энергии, например импульсное излучение лазера [2]. Подобные структуры образуются также при электролизе [3]. Еще один эффективный способ получения углеродных наноструктур основан на использовании процесса термического распада ацетилена при наличии катализаторов [4].

Наряду с постоянными поисками разнообразных областей и возможностей применения нанотрубок, продолжают изыскания новых, производительных методов получения подобных наноструктур и в этом отношении заслуживает внимания метод термического распыления графитового стержня электронным лучем [5]. В статьях [6, 7] представлены результаты исследований ряда закономерностей испарения и конденсации углерода в условиях прямого и отраженного паровых потоков при электронно-лучевом испарении его из ванны жидкого вольфрама, свидетельствующие о возможности создания мощных (0,5 кг/ч и более) паровых потоков углерода и конденсации его при заданных температурах на различных подложках.

Цель настоящей работы — изучение макрокартины формирования и адгезионных характеристик толстых углеродных покрытий, полученных электронно-лучевым испарением углерода.

Материалы и методика эксперимента. Макрокартину формирования толстых углеродных покрытий в диапазоне температур 100...500 °С изучали с помощью отраженного парового потока углерода при испарении его через жидкую

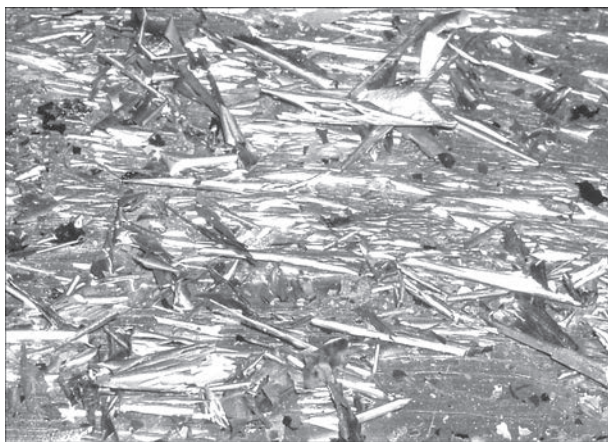


Рис. 1. Конденсат углерода, полученный на поддоне в диапазоне температур 100...250 °С (×2)

ванну вольфрама [7]. Отраженный паровой поток углерода направляли на поддон из листовой жести размером 500×500 мм. Температуру поверхности поддона на разном расстоянии от кристаллизатора определяли с помощью термопар, приваренных к поверхности поддона. Углеродные пленки конденсировали на тонкие покровные стекла (18×18 мм) и другие полированные материалы, расположенные вдоль градиентной подложки.

Результаты исследований. На рис. 1 представлен конденсат углерода, образовавшийся на поддоне при температурах 100...250 °С. Толстая углеродная пленка (5...15 мкм) в процессе формирования рвется на отдельные куски, которые сворачиваются в трубки длиной 10...30 и диаметром 1...3 мм.

С увеличением температуры поверхности поддона до 250...350 °С углеродная пленка рвется уже на более крупные куски (полосы), которые, в свою очередь, сворачиваются (смаываются) в трубки и многостенные рулоны длиной 20...50 и диаметром 5...10 мм (рис. 2).

В поперечном сечении углеродная пленка, полученная на тонком жестяном поддоне, слоится и



Рис. 2. Сворачивание углеродной пленки на поддоне в диапазоне температур 250...500 °С

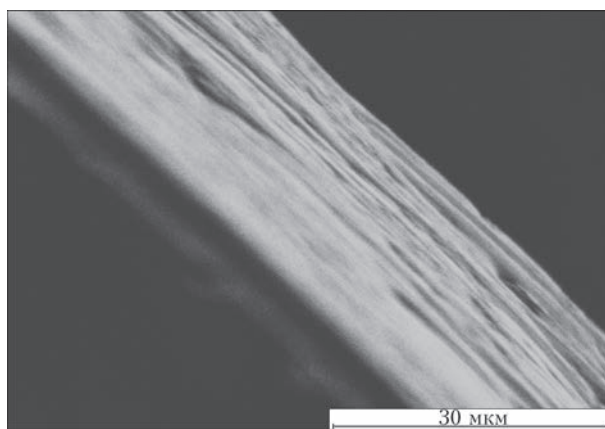


Рис. 3. Поперечное сечение углеродной пленки при температуре 300 °С

содержит несколько или множество микрослоев толщиной 0,5...5 мкм (рис. 3).

При напылении толстых углеродных пленок (5...15 мкм) на поддон уровень внутренних напряжений в материале превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Пленка в этом случае разрушается, сворачивается в трубки и осыпается с поверхности подложки, что затрудняет наблюдение за общей картиной формирования углеродной пленки. С целью изучения макрокартины формирования углеродного покрытия в зависимости от материала и температуры подложки провели серию экспериментов по осаждению пленок разных толщин на полированные подложки: покровное стекло, кремний, нержавеющая сталь, полиимидная пленка.

На рис. 4 приведены макроструктуры поверхности тонкой (0,5...1,0 мкм) углеродной пленки, осажденной на покровных стеклах при различных температурах подложки. При температурах 100...150 °С конденсируется черная, блестящая пленка (рис. 4, а), которая удерживается адгезионными силами на поверхности стекла. При добавлении внешней нагрузки (удар, падение стекла) углеродная пленка мгновенно срывается со стекла и скручивается в трубку (рис. 4, б). Склонность материала к скручиванию настолько велика, что в трубку сворачивается даже тонкая полиимидная пленка при напылении на нее углерода. С увеличением толщины пленка подрывается, вспучивается в центре подложки и удерживается только по периметру (рис. 4, в). Однако при освобождении краев она моментально рвется и скручивается.

При увеличении температуры подложки до 150...200 °С наблюдается самопроизвольный срыв углеродной пленки, когда она, начиная с отдельных ручейков, бегущих от одной стороны подложки к другой, срывается по всей поверхности с образованием макроструктуры «съежившейся»

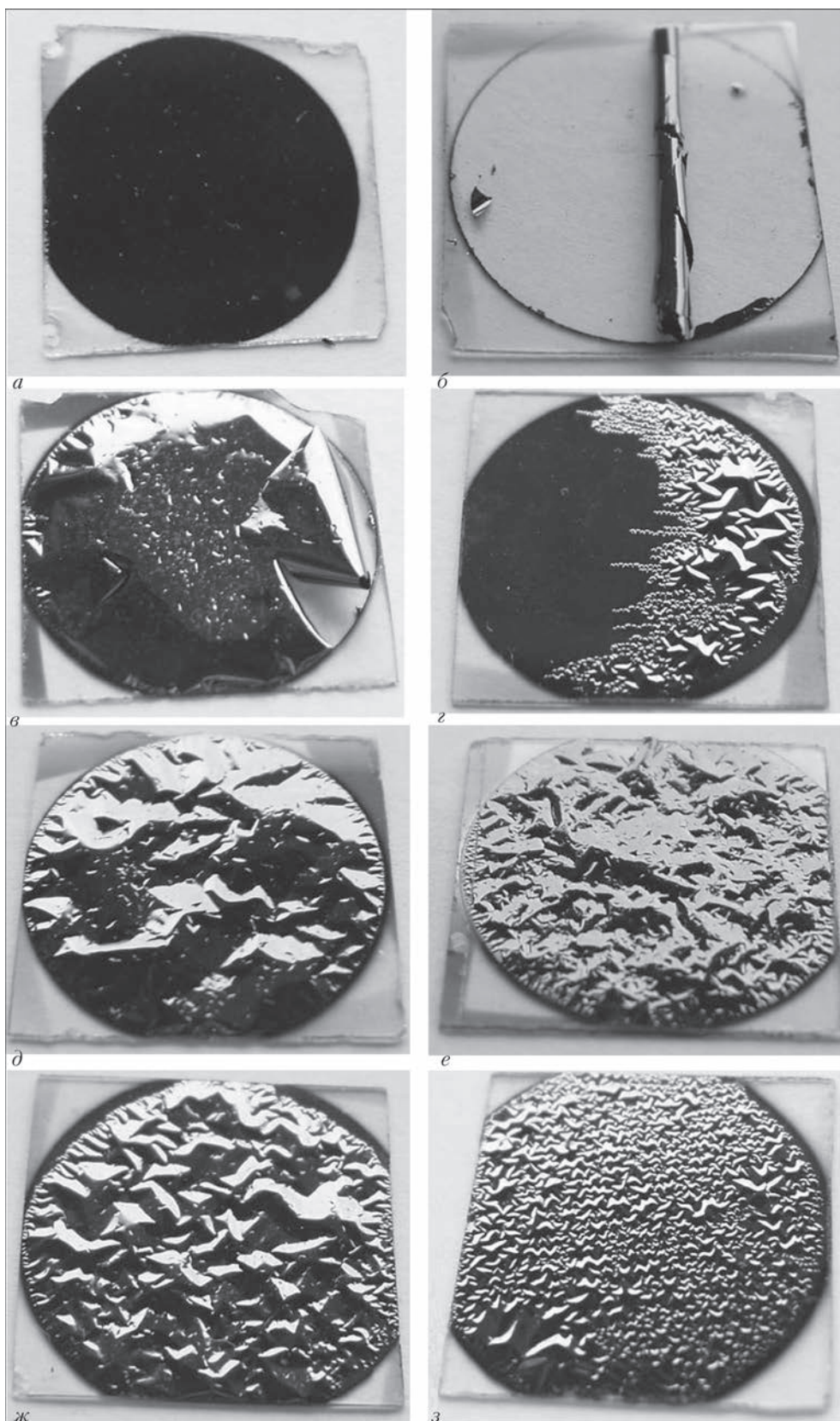


Рис. 4. Макрокартина формирования углеродной пленки на покровных стеклах при различных температурах подложки, °С: а–в — 100...150; г, д — 150...200; е, ж — 200...250; з — 250...300

ся» пленки (рис. 4, г). При данной температуре обычно формируется макроструктура поверхности «сжежившейся» пленки с крупным рисунком (рис. 4, д). С повышением температуры подложки

до 200...250 °С формируется пленка с некоторым средним рисунком «сжежившейся» поверхности (рис. 4, е, ж). И наконец, при температурах 250...300 °С, когда склонность материала к сво-



Результаты экспериментов по осаждению углеродных пленок разных толщин на полированные подложки в диапазоне температур 100...450 °С

№ эксперимента	Толщина пленки, мкм	Тип подложки	Температура подложки, °С						
			100...150	150...200	200...250	250...300	300...350	350...400	400...450
44	0,3...0,5	Стекло	+++	+++	+++	+++			
		Нержавеющая сталь	+++	+++	+++	+++			
45	0,3...0,5	Стекло	+++	+++	+++	+++			
		Кремний	+++	+++	+++	+++			
46	0,3...0,5	Стекло			+++	+++	+++	+++	+++
		Нержавеющая сталь			+++	+++	+++	+++	+++
78	0,3...0,5	Кремний	+++	+++	+++	+++			
77	0,5...0,8	Стекло	+++	+++	+++	+++	+++		
		Нержавеющая сталь	+++	+++	+++	+++	+++		
76	0,8...1,0	Стекло	+++	++	+				
		Нержавеющая сталь	+++	++	+				
49	1,0...1,5	Стекло		++	—	—	—		
		Нержавеющая сталь		++	—	—	+		
48	1,5...2,0	То же	+++	+++	+++	+			
		Полиимидная пленка	+++	+	—	—			
55	2,0...3,0	Стекло				—	—	++	+
41	3,0...3,5	То же	++	++	—	+	++	++	
		Нержавеющая сталь	++	++	—	—	++	—	
43	3,5...4,0	Молибден	++	++			+		
		Стекло	++	++		—	—		
		Кремний	++		—		+	+	
42	4,0...5,0	Стекло	++	+	—	—			
		Нержавеющая сталь	++	+	—	—			

Примечание: +++ — пленка имеет адгезию с поверхностью подложки; ++ — пленка вспучилась крупным рисунком и держится по краям; + — пленка вспучилась мелким рисунком и держится по всей поверхности; — — пленка отслоилась, осыпалась и скрутилась в трубки.

рачиванию снижается, формируется пленка с мелким рисунком «съежившейся» поверхности (рис. 4, з).

Анализ экспериментальных данных (таблица) свидетельствует о том, что тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной поверхностью различных подложек (стекло, кремний, нержавеющая сталь) в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины пленки (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...200 °С пленка вспучивается крупным или мелким рисунком, либо отслаивается в середине подложки и держится только по краям. В диапазоне 200...300 °С она уже не удерживается на поверхности подложки, отслаивается и, осыпаясь, скручивается в трубки. При температурах

300...450 °С пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих пленку. Полученные данные подтверждают, что максимальное скручивание материала углеродной пленки происходит при температуре 250 °С.

Таким образом, толстые пленки, полученные электронно-лучевым испарением углерода, в диапазоне температур конденсации 100...500 °С формируются в виде плоского углеродного материала, склонного к расслоению. Одновременно материал углеродной пленки, вследствие структурных особенностей формирования графитовых плоскостей при данных температурах, наиболее склонен к сворачиванию в трубки в диапазоне 200...300 °С. Только тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной по-



верхностью различных подложек в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины пленки (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений в материале пленки, ввиду склонности его к сворачиванию в трубки, превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...300 °C пленка отслаивается и, осыпаясь, скручивается. При температурах 300...450 °C пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих ее.

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2000. — 69, № 1. — С. 41–59.

2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Там же. — 1997. — 167, № 9. — С. 945–972.
3. Condensed-phase nanotubes / W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones et al. // Nature. — 2002. — 377. — P. 687.
4. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure/ M. Jose-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban // Appl. Phys. Lett. — 1993. — 62. — P. 657.
5. Чуйков Ю.Б., Мовчан Б.А., Гречанюк Н.И. Некоторые закономерности электронно-лучевого испарения углерода через расплавленную вольфрамовую ванну // Спец. электротехнология. — 1987. — Вып. 63. — С. 43–48.
6. Мовчан Б.О., Курапов Ю.А., Крушинская Л.А. Исследование некоторых закономерностей электронно-лучевого испарения и конденсации углерода // Пробл. спец. электротехнологии. — 2007. — № 1. — С. 8–10.
7. Курапов Ю.А., Мовчан Б.О. Электронно-лучевой метод испарения графита и получение конденсатов свободных от примесей вольфрама // Там же. — 2007. — № 3. — С. 17–19.

Studied was a macropattern of formation of thick carbon coatings, produced by means of the reflected vapor flow of carbon during its evaporation through a molten pool of tungsten. It was found that thick carbon films, produced by the beam evaporation of carbon in the range of condensation temperatures of 100...500 °C are formed in the form of flat carbon material, tended to delamination. It was observed that due to structural features of formation of graphite planes at the given temperatures, the material of the carbon film is tended to rolling into tubes in the range of temperatures of 200...500 °C. It was shown that only thin carbon films (0,3...0,8 μm) have an adhesion with a polished surface of different substrates (glass, silicon, stainless steel) in the investigated range of temperatures. With increase in thickness (0,8...5,0 μm) the level of inner stresses in the material exceeds the level of adhesion of film to the substrate surface due to its tendency to rolling into tubes. Therefore, at temperatures of 100...300 °C the film is separated and, peeled off, rolling into tubes. It was noted that at temperatures of 300...450 °C the film is again partially retained at the substrate surface that is proved by decrease in level of inner stresses, tearing off the film. Ref. 7, Table 1, Figures 4.

Key words: electron beam evaporation; carbon; thick carbon films; delamination; rolling into tubes; adhesion, level of inner stresses

Поступила 28.07.2015

Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин: Збірник наукових статей. — Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2015. — 816 с. (електронне видання <http://patonpublishinghouse.com/rus/compilations#wires2015>).

До збірника увійшли статті, які підготовлені за результатами цільової комплексної програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин», отриманими впродовж 2013–2015 рр., до реалізації якої було залучені інститути НАН України. Мета програми — розробка методологічних основ прогнозування залишкового ресурсу конструкцій, створення методів, технічних засобів і технологій для оцінки технічного стану та подовження термінів експлуатації техногенно та екологічно небезпечних об'єктів.

Для наукових співробітників, інженерів, студентів старших курсів, зайнятих розробкою та експлуатацією конструкцій, споруд та машин.

Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин





ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УДАЛЯЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ КОНДЕНСАЦИИ ДОБАВОК In и NaCl

Я.А. Стельмах, Л.А. Крушинская

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

Исследованы возможности модификации толстых конденсатов оксида алюминия, полученных электронно-лучевым осаждением в вакууме. Рассмотрен технологический прием формирования оксида алюминия в парах удаляемых с поверхности конденсации добавок. Показано, что температура подложки и тип неорганических добавок, вводимых в паровой поток оксида алюминия в процессе осаждения, оказывают активное влияние на структуру межфазной поверхности, форму и размеры структурных элементов, формирование макро- и микропористой структуры конденсатов. Представлены характерные микроструктуры. Установлены наиболее эффективные добавки, позволяющие варьировать размер, форму и ориентацию микро- и наноразмерных структурных составляющих конденсатов оксида алюминия. Библиогр. 6, ил. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; оксид алюминия; микроструктура; пористость; конденсация; реиспаряемые добавки

Перспективным направлением современного материаловедения является создание новых микропористых материалов и покрытий, необходимых для дальнейшего прогресса в производстве мембран, фильтров, катализаторов, биоимплантов, теплозащитных покрытий, сенсоров и электрохимических устройств. Сочетание высокой активности по отношению к загрязняющим веществам, простоты применения и низкой стоимости исходного компонента определяют актуальность исследований наноматериалов на основе оксидных керамик. Такие наноматериалы представляют спектр возможностей, как для осуществления экологического контроля, так и для обработки (очистка, дезинфекция, восстановление) воды, загрязненной токсичными ионами металлов, органическими и неорганическими веществами и микроорганизмами.

Метод электронно-лучевого осаждения (ЭЛО) в вакууме представляет широкие возможности для получения микропористых керамических и керамико-металлических материалов (толстых вакуумных конденсатов), способных выполнять функции сорбентов и фильтров [1]. Варьируя добавки и способы их внедрения возможно придавать пористым материалам дополнительные качества: бактерицидные (Ag) [2], каталитические (Pt) [3], магнитные (Co) [4]. Возможность формирования таких материалов при низкой температуре и на подложках произвольной формы позволяют за один технологический этап получать готовые функциональные элементы.

Эффективность применения пористого оксида алюминия, полученного электронно-лучевым испарением (ЭЛИ), в качестве сорбента для ионов металлов и неметаллов подтверждается исследованиями. При этом сорбционные свойства материала существенно зависят от его структуры [5].

Положительное влияние оказывают добавки различных веществ, вводимые в паровую фазу основного компонента путем совместного испарения из общего источника или одновременного испарения из расположенного рядом второго источника. Таким способом возможно формирование композитов с микропористой структурой как в интервале малых, так и особо высоких концентраций добавок, например при 90 % Co [4]. Проведенные исследования свидетельствуют о значительном влиянии добавок на структуру конденсатов оксида алюминия. Вместе с тем, применение добавок существенно изменяет элементный состав и свойства конечного материала, поэтому одной из задач данной работы является исследование принципиальных возможностей вариации структуры оксида алюминия с сохранением его химической чистоты. Этого можно добиться применяя удаляемые (реиспаряющиеся) с подложки в процессе формирования конденсата добавки.

Цель данной работы — определение наиболее эффективных удаляемых добавок, а также оценка характера их вклада в структурообразование толстых конденсатов оксида алюминия.

Методика проведения эксперимента. Пористые конденсаты Al_2O_3 для исследований получали по

двухтигельной схеме ЭЛИ в вакууме. При этом одним электронным пучком испаряли штапик Al_2O_3 , полученный холодным прессованием из порошка оксида алюминия чистотой 99,6 %, другим — материалы добавок. Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны две группы реиспаряемых добавок: хлориды щелочных металлов — KCl , NaCl , CaCl_2 ; металлы — Sn , In , Bi .

Обе группы добавок объединяет то, что температура их плавления существенно ниже температуры плавления оксида алюминия.

Хлориды щелочных металлов рассматривали как перспективные добавки, способные оказать влияние на формирование микропористой структуры в процессе конденсации. Высокие величины давления насыщенных паров солей позволяют проводить совместное осаждение с тугоплавкими материалами в широком интервале температур конденсации от 400...500 до более 1000 °С. Такие температурные режимы способствуют удалению (реиспарению) добавок с поверхности конденсации (рис. 1) и, как следствие, к заметному изменению морфологии микроструктуры формирующихся конденсатов.

Однако при ЭЛИ солей имеют место некоторые характерные особенности. Хлориды испаряются по сублимационному механизму при особо малых токах электронных пучков $I = 0,02...0,03$ А. В данных исследованиях применили специальный графитовый реактор, через который осуществлялось испарение солей.

Реактор представляет собой графитовую шайбу плотно подогнанную и закрепленную на верхней поверхности тигля. Система отверстий в реакторе не допускает попадания пучка электронов на поверхность испаряемого материала, обеспечивая выход парового потока к подложке. При этом направленность отверстий, а не геометрия жидкой ванны, определяет направление и угол раскрытия парового потока. Температуру реактора измеряли W-Re термопарой, что позволило подобрать необходимую мощность электронного пучка $P = 4,2...4,6$ кВт для прогрева реактора до рабочей температуры 1200 °С. Постоянная скорость подачи расходоуемого материала (хлорида) обеспечивает его равномерное испарение в условиях постоянной рабочей температуры реактора. Температурная инерционность позволяет поддерживать режим испарения через реактор постоянным, в том числе при колебаниях тока электронного луча вызываемых скачками напряжения электросети. Задавая скорость подачи штапика соли, можно

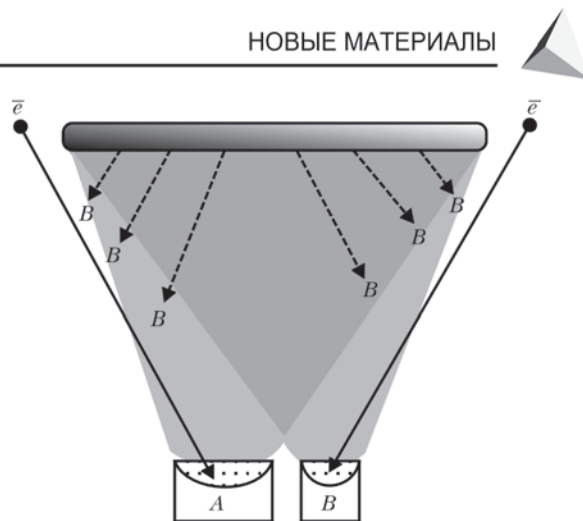


Рис. 1. Технологическая схема ЭЛИ и конденсации с введением в паровой поток основного компонента A и удаляемой добавки B

прецизионно и в широком интервале регулировать скорость испарения с последующей конденсацией пара испаряемой соли.

Широкие возможности по регулированию структуры конденсатов представляют технологические варианты осаждения паровой фазы оксида алюминия с добавками легкоплавких металлов. В таких случаях обеспечиваются условия для образования на поверхности конденсации вещества добавки в жидкофазном состоянии. Процессы взаимодействия жидкой добавки с поверхностью конденсации, в том числе смачивание, растекание и растворение, активно влияют на параметры структуры конденсатов, которые образуются. По мере дальнейшего повышения температуры поверхности конденсации начинается процесс реиспарения. Таким образом можно обеспечить условия, при которых формирование осаждаемого материала происходит в парах удаляемой добавки (рис. 1). Такой технологический прием позволяет регулировать размерность структурных элементов и пористость формирующихся конденсатов.

Скорость конденсации в экспериментах составила в среднем 1...3 мкм/мин, давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения — $(1...2) \cdot 10^{-2}$ Па, толщина полученных конденсатов — 20...60 мкм.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности конденсатов производили на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Camscan 4D в режиме вторичных электронов.

Элементный состав конденсатов контролировали в зависимости от задач исследования: рентгеновским флуоресцентным анализом (Philips X'unique II), а также энергодисперсионной системой рентгеноспектрального микроанализа — приставкой EDX, подключенной к растровому элек-

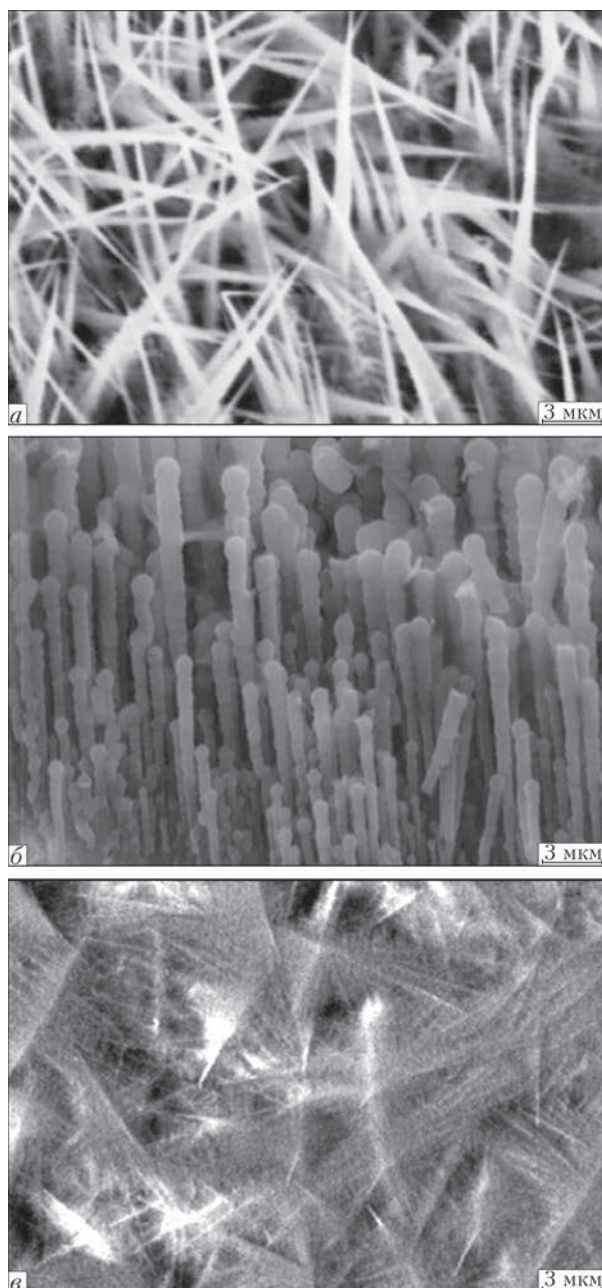


Рис. 2. Микроструктура поверхности конденсатов Al_2O_3 : исходного (а); сформированного в парах NaCl (б); сформированного в парах In (в); $T_k = 900^\circ\text{C}$

тронному микроскопу CamScan 4D. Полученные

результаты обрабатывали программой Inca-2000, погрешность измерения составила 0,3 %.

Исследования тонкой структуры конденсатов оксида алюминия осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Н-800 (Hitachi) при энергиях ускоренных электронов 150...200 кэВ. Для исследований использовали тонкие участки, полученные отслоением от массивного конденсата.

Результаты и их обсуждение. Неравновесные процессы конденсации паровой фазы на подложке создают условия для развития различных форм физической неоднородности и, в частности, микропористости. Количество, размеры, форма и пространственное распределение пор зависят от химического состава парового потока и условий конденсации. Рельеф поверхности конденсации и, как следствие, микропористость конденсатов можно изменять в определенных пределах технологическими параметрами осаждения: температурой подложки, скоростью осаждения и глубиной вакуума в рабочей камере.

Один из основных механизмов формирования микропористости способом ЭЛО базируется на эффекте «затенения». В процессе образования и последующего роста зародышей кристаллографических граней на поверхности конденсации формируется определенный микрорельеф. Грани и микровыступы, растущие с максимальной скоростью, экранируют соседние участки поверхности от парового потока, в результате образуются внутренние микропустоты. Эффект «затенения» усиливается, если угол встречи парового потока с поверхностью конденсации меньше 90° [6].

Выполненные с помощью СЭМ исследования структуры поверхности и сечения конденсатов оксида алюминия, полученных с применением указанных ранее удаляемых добавок, позволили определить наиболее эффективные из них — это NaCl ($T_{\text{пл}} = 801^\circ\text{C}$) из группы солей и In ($T_{\text{пл}} = 157^\circ\text{C}$) из числа легкоплавких металлов. На рис. 2 представ-

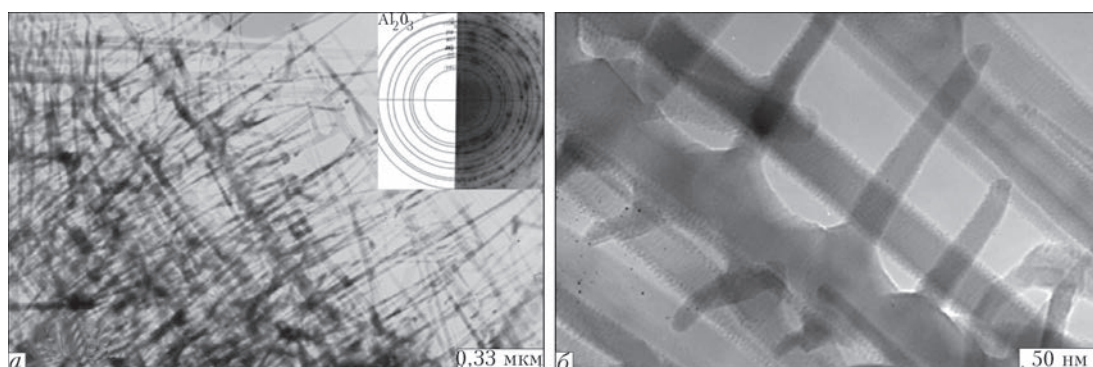


Рис. 3. Тонкая структура Al_2O_3 , сформированного в парах In при различном увеличении



лена характерная микроструктура поверхности исходного Al_2O_3 (рис. 2, а), а также сформированного в парах NaCl (рис. 2, б) и In (рис. 2, в) при температуре конденсации 900°C .

Оксид алюминия, сформированный в парах NaCl , имеет высокую пористость и представляет «щетку» со структурными элементами, расположенными перпендикулярно поверхности конденсации. Размеры структурных элементов в диаметре основания составляют до 1,5, в длине 10...30 мкм и соответствуют размеру структурных элементов конденсированного Al_2O_3 без добавок. Однако форма элементов изменяется с игольчатой (Al_2O_3) на столбчатую ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$). Повышая количество добавки NaCl , возможно изменять расстояние между столбчатыми структурными элементами в сторону его увеличения.

Оксид алюминия, сформированный в парах индия, обладает структурой с большей степенью дисперсности. Формируется «ворсистая» структура с размерами отдельных составляющих 30...70 нм.

Пары нейтрального легкоплавкого индия и NaCl вносят вклад в формирование структуры (в направлении уменьшения размера структурных составляющих) во всем исследованном интервале температур конденсации. Обнаружено, что исследуемые реиспаряемые добавки эффективно модифицируют морфологию конденсатов Al_2O_3 в интервале температуры подложки $700...1100^\circ\text{C}$, что соответствует температурной области формирования Al_2O_3 с максимальной пористостью.

Исследования элементного состава показали отсутствие удаляемых добавок (Na , Cl , In) в полученных конденсатах. Дополнительными электронно-микроскопическими исследованиями (ПЭМ) конденсатов, синтезированных в парах индия, установлено, что сформировавшаяся структура является γ -модификацией Al_2O_3 (рис. 3).

Таким образом, температура подложки и тип неорганических добавок, вводимых в паровой поток оксида алюминия в процессе осаждения,

оказывают активное влияние на структуру межфазной поверхности, форму и размеры элементов, формирование макро- и микропористой структуры конденсатов. Сформированный в парах индия Al_2O_3 обладает более дисперсной, дискретной структурой, а в парах соли он имеет более крупную размерность. Осаждение паровой фазы в парах удаляемых добавок расширяет возможности метода ЭЛИ по варьированию размера, формы и ориентации микро- и наноразмерных структурных составляющих конденсатов оксида алюминия.

Выводы

1. Предложен новый метод управления морфологией структурных составляющих конденсатов Al_2O_3 путем его осаждения в парах удаляемых добавок.
2. Выявлены наиболее эффективные добавки. Конденсация в парах индия уменьшает размер структурных элементов Al_2O_3 в 5 раз; конденсация в парах NaCl изменяет морфологию структурных элементов с неориентированной игольчатой на ориентированную столбчатую при сохранении их размера.

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме // Актуальные проблемы современного материаловедения. — Киев: Академперіодика, 2008. — С. 227–247.
2. *Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system $\text{Ag-O-H}_2\text{O}$* / R. Roy, M.R. Hoover, A.S. Bhalla et al. // *Material Research Innovations*. — 2007. — **11**, № 1. — P. 3–18.
3. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. — Weinheim: Wiley-VCH, 2008. — **1–8**. — 3865 p.
4. Стельмах Я.А., Крушинская Л.А., Оранская Е.И. Формирование нанокмпозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ методом электронно-лучевого испарения в вакууме // Современ. электрометаллургия. — 2014. — № 3. — С. 26–30.
5. Крушинская Л.А., Стельмах Я.А., Андрущишина И.Н. Адсорбционные свойства наноструктурного оксида алюминия, полученного физическим осаждением из паровой фазы // Вода и водоочистные технологии. — 2011. — № 3. — С. 7–11.
6. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 376 с.

The feasibilities of modifying of thick aluminum oxide condensates, produced by electron beam condensation in vacuum, were investigated. Technological procedure of formation of aluminium oxide in vapors of additions, removed from the condensation surface, was considered It is shown that the temperature of substrate and type of inorganic additions, introduced into a vapor flow of aluminium oxide in the process deposition, have an active effect on structure of interface, shape and sizes of structural elements, formation of macro- and microporous structure of condensates. Typical microstructures are presented. The most effective additions are found, which makes it possible to vary the size, shape and orientation of micro- and nanodimensional structural components of aluminium oxide condensates. Ref. 6, Figures 3.

Key words: electron beam deposition; aluminium oxide; microstructure; porosity; condensation; re-evaporable additions

Поступила 01.09.2015



IX МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ЧИСТАЯ СТАЛЬ»

8–10 сентября 2015 г. в г. Будапешт (Венгрия) состоялась IX Международная конференция «Чистая сталь». Организатором конференции выступило Венгерское горно-металлургическое общество при поддержке Европейской Комиссии, Исследовательского фонда угля и стали (RFCS), Европейской конфедерации производства чугуна и стали (EUROFER), Конфедерации европейских институтов стали (ESIC), Международного общества металлургических институтов (ISSI), Международной ассоциации стали (Worldsteel).

Сессию пленарных докладов открыл профессор П. Тарди, сделавший обзор насущных проблем получения и оценки чистых сталей. Будучи одним из организаторов конференции «Чистая сталь» в 1970 г. он отметил, что за 45-летнюю историю появилось много новых идей и направлений улучшения качества стали. Интересно и то, что «чистая» сталь, как ее понимали в 1970-х г.г. была бы не актуальна на современном рынке.

На конференции рассмотрен широкий спектр вопросов получения и оценки чистоты стали: формирование и модификация неметаллических включений, их поведение в процессе производства; повышение качества и контроль чистоты стали в промышленности, технологии производства сталей с низким содержанием C, O, S и N; выплавка и внепечная обработка стали, непрерывная разливка; вопросы моделирования.

В работе конференции приняли участие 170 специалистов из 35 стран мира, которые представили 54 доклада от ведущих промышленных компаний, таких как ArcelorMittal, POSCO, Tata Steel, Nucor, Krupp, Kobe Steel. Результаты своих исследований представили ученые из 16 университетов и институтов — TU Bergakademie Freiberg (Германия), Akita University (Япония), Montanuniversität Leoben (Австрия) и других. От ИЭС им. Е.О. Патона выступили с докладами: «Возможности повышения качества рельсовой стали методом ЭШП» (П. Кайда, Л. Медовар, А. Полишко, А. Стовпченко); «Использование кислых шлаков и огнеупоров: поиск компромиссов с чистотой стали» (Л. Медовар, А. Стовпченко, Я. Гусев, Л. Лисова).

Исчерпывающий анализ сделал Ж.-П. Бират (European Steel Technology Platform ESTEP, Бель-

гия) в докладе о современном состоянии производства «чистой» стали, новых технологиях, мировых тенденциях и направлениях для ее повышения. Главными процессами для получения «чистой» стали высокого качества названы ЭШП и ВДП, а повышение чистоты рядовой стали требует дальнейшего усовершенствования технологии внепечной обработки. Основными параметрами чистоты стали по-прежнему являются показатели по неметаллическим включениям, фазовому составу и структуре.

Ряд докладов вызвал интерес всех участников конференции.

Оригинальную методику исследования механизма формирования комплексных включений, состоящих из мелких частиц, представил проф. Р. Иное (Akita University, Japan). По его мнению удаление крупных включений является технологическим ключом для производства чистой стали в современном стелеплавильном процессе. Мелкие неметаллические включения преимущественно влияют на рост зерна и могут способствовать повышению механических свойств стали.

Новый технологический подход к контролю чистоты стали при ЭШП представил проф. Дж. Джан (Northeastern University, Shenyang, China). Известно, что дефосфорация практически отсутствует при классическом ЭШП из-за невысокого содержания CaO, низкого содержания FeO в шлаке и высоких температур. Однако добавление CaF_2 –BaO в шлак при содержании 15...30 % BaO повышает основность шлака и степень дефосфорации. Применение шлаков системы Ca– CaF_2 при выплавке нержавеющей сталей уменьшает содержание фосфора в процессе ЭШП на порядок в сравнении с исходным металлом. Сера удаляется достаточно эффективно (50...80 %), однако в защитной атмосфере аргона, степень десульфурации снижается. Поэтому необходимо использовать шлаки с высоким содержанием CaO. Уменьшение содержания FeO, MnO, SiO_2 в шлаке снижает содержание кислорода и оксидных включений в сталях.

Интересные результаты исследований по специфике использования неметаллических включений для формирования игольчатой ферритной струк-



туры представила Д. Лодер (Montanuniversitaet Leoben, Austria). Программа исследований включает термодинамическое моделирование с применением программы FactSage и лабораторные испытания, выплавку экспериментальных образцов и натурные исследования с применением лазерного конфокального микроскопа при высоких температурах до 1700 °С.

В результате определены основные параметры, влияющие на рост игольчатого феррита: химический состав стали, неметаллические включения, скорость охлаждения и размер аустенитного зерна.

При подведении итогов конференции Ж.-П. Бират отметил, что чистота стали по неметаллическим включениям, снижению содержания примесей Р и S, разноплановые вопросы качества по прежнему требуют внимания специалистов. Традиционно значительное внимание уделяется обработке стали кальцием. К новым методам могут быть отнесены: удаление включений пульсирующим электрическим током (ранний сигнал)

и разработка стали низкой плотности. Среди новых технологий была отмечена идея объединения ЭШП + МНЛЗ, а также перспективность электрошлаковой выплавки полых заготовок.

Доклад «Возможности повышения качества рельсовой стали методом ЭШП» (Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, г. Киев) Ж.-П. Бират оценил как один из десяти лучших на конференции.

Закрывая конференцию П. Тарди поблагодарил участников за проявленный интерес к мероприятию и пригласил на X Международную конференцию «Чистая сталь», которая состоится в г. Будапешт (Венгрия) в 2018 г.

Необходимо отметить хорошую организацию проведения конференции. Рабочая обстановка способствовала развитию тематических дискуссий и установлению научных контактов между металлургами и материалововедами.

(<http://www.cleansteel9.com>)

А.А. Полишко

XIV МЕЖДУНАРОДНЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ

С 24 по 27 ноября 2015 г. в Киеве на территории Международного выставочного центра прошел XIV Международный промышленный форум, который вошел в список ведущих мировых промышленных выставок, официально сертифицированных и признанных Всемирной ассоциацией выставочной индустрии. Он ежегодно подтверждает статус крупнейшего выставочного события Украины в машиностроении и металлообрабатывающей промышленности. Организатором форума является ООО «Международный выставочный центр».

Экспозиции промышленного форума заняли площадь 10000 квадратных метров. В специализированных выставках приняли участие 298 компаний, представив оборудование и технологии из 28 стран мира. Мероприятие посетили более 7560 человек. В рамках промышленного форума проведены специализированные выставки: «Металлообработка», «УкрСварка», «Безопасность производства», «УкрПромАвтоматизация», «Образцы, стандарты, эталоны, приборы» и др.

Участники специализированных выставок «УкрПромАвтоматизация» и «Образцы, стан-



«Желтый мир» роботов на стенде компании «Фанук Украина»



Директор ООО ПИИ «Бинцель Украина» Ю.А. Дидус на стенде компании



Система технического зрения для промышленных сварочных роботов, разработанная в ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ

дарты, эталоны, приборы» представили на своих стендах весь спектр оборудования и программного обеспечения, необходимых для производства в любой отрасли.

На специализированной выставке «Безопасность производства» как всегда была представлена продукция отечественных производителей: спецодежда, спецобувь и средства индивидуальной и коллективной защиты.

Государственная служба Украины по вопросам труда в рамках форума провела свою коллегию, что, бесспорно, подтверждает большое значение его в части повышения эффективности мероприятий, проводимых на государственном уровне для обеспечения безопасности труда на производствах.

Традиционно ядром форума являются выставки «Металлообработка» и «УкрСварка». На своих стендах новейшие образцы оборудования и инструмента продемонстрировали как отечественные, так и зарубежные производители. Промышленные компании Чешской Республики, Республики Словения и Турции были представлены коллективными экспозициями. ООО «Арамис» — отечественный производитель технологического оборудования для обработки материалов, продемонстрировал новейшую модель станка для лазерной резки серии AFL-3000, имеющую усиленную механику портального механизма, что дает возможность максимально реализовать потенциал мощных лазеров. Яркой страницей Промышленного форума была крупнейшая за все годы его существования экспозиция промышленных роботов. Погружение в свой «желтый мир» на одном из центральных стендов выставки про-



Стенд журналов, издаваемых ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ

водили специалисты компании «Фанук Украина». Посетители имели отличную возможность ознакомиться с инновационными решениями, представленными сразу на двух выставочных стендах ООО «Фрониус Украина». Основной его новинкой, торжественно презентованной, стала сварочная платформа TPS/iRobotics — инновационная система для решения различных сварочных задач, которая устанавливает новые стандарты взаимодействия между человеком и машиной. Роботы ТМ Panasonic на стенде ООО «КБ Роботикс Инженерия», ТМ MOTOMAN на стенде компании ООО «Триада Лтд Ко», ТМ KUKA на стенде компании ООО «Центросплав-Украина» пользовались несомненным интересом посетителей выставки.

Сварочные работы в реальном времени велись на стендах ООО «Фрониус Украина», ООО «Саммит», ООО «Центросплав-Украина», ЧП «Идель» и других. Самобытными и насыщенными представлены стенды ООО «Сварка», ООО ПИИ «Бинцель Украина ГмбХ» и Jackle Schweiss- und Schneidtechnik GmbH.

Постоянный поток посетителей был у стендов отечественных производителей: ООО «Завод автогенного оборудования «Донмет» (в этом году отметил свое 25-летие), ОДО «Зонт», НПП «Техмаш», ООО «Сумы-Электрод». Открытием выставки стала компания ООО «Витаполис» — новый отечественный производитель широкой номенклатуры сварочных проволок.

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины представил свои разработки в области роботизированной сварки. На стенде компании ООО «Фрониус Украина» демонстрировалась система технического зрения для промышленных сварочных роботов,



яка дозволяє компенсувати неточності збирання та підготовки стыка під сварку. В основу роботи покладено лазерний триангуляційний метод, суть якого заключається в формуванні світлового сліда на зварюваних поверхностях з наступною його фіксацією спеціалізованою відеокамерою. Завдяки системі технічного зору робот не тільки визначає просторове положення деталей і стыкового з'єднання перед сваркою, але й отримує додаткову технологічну інформацію, таку як ширина і глибина розділки, величина зазору, перевищення однієї кромки відносно іншої. Ця інформація дуже важлива, так як відкриває перед технологами можливість адаптивного автоматизованого управління процесом зварювання.

Як і на попередніх виставках «УкрСварка» на своїх стендах представляла журнали, видавані

ми ІЕС ім. Е. О. Патона НАН України: «Автоматична зварка», «Технічна діагностика і невідрушувальний контроль», «Сучасна електрометалургія» і «Зварщик». Великий інтерес у відвідувачів викликала тематика листопадового випуску журналу «Автоматична зварка», приуроченого видавцем спеціально до проведення Промислового форуму.

В ці дні пройшов ХІ конкурс зварників України «Золотий кубок Бенардоса-2015». Церемонія нагородження переможців конкурсу відбулася в урочистій обстановці у стендових учасників виставки «УкрСварка», яка є головною виставочною площиною для фахівців в області технології зварювання, різки, наплавки і родических технологій в Україні.

А.Т. Зельніченко

К.А. ЮЩЕНКО — 80

В грудні виповнилось 80 років відомому вченому в галузі технології зварювання та зварювального матеріалознавства, доктору технічних наук, академіку НАН України, професору, заслуженому діячу науки і техніки України, лауреату Державної премії СРСР, Премії РМ СРСР, Премії ім. Є.О. Патона, заступнику директора з наукової роботи Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Костянтину Андрійовичу Ющенку.

К.А. Ющенко працює в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України з 1958 р. Основний напрямок його наукової діяльності — нові металічні матеріали, процеси їх одержання та обробки поверхні, технологія зварювання. Наукова діяльність К.А. Ющенка пов'язана із створенням добре зварюваних сталей та сплавів, зокрема таких, що використовуються в агресивних середовищах, умовах випромінювання, при криогенних та високих температурах, розробкою теоретичних основ їх зварювання.

У 1962–1965 рр. ним було виконано цикл робіт по теорії зварювання сталей феритно-аустенітного класу. Було встановлено закономірності змінювання фізико-механічних та корозійних властивостей металу з багатокомпонентним фазовим складом. Вивчення мікропроцесів вибіркового електрохімічного розчинення фаз дозволило встановити взаємозв'язок між ступенем їх легування в активних середовищах. Це стало основою для розробки нових систем економного легування нікелем сталей та швів, створення зварювальних ма-

теріалів і процесів, які забезпечують їх широке використання в хімічному машинобудуванні. Виконані дослідження узагальнені К.А. Ющенком у кандидатській дисертації (1965 р.).

У 1965–2005 рр. К.А. Ющенко очолює в ІЄЗ дослідження по створенню нових конструкційних зварюваних сталей та сплавів для криогенної техніки, нових технологій по інженерії поверхні.

Однією з найважливіших проблем світового рівня є оптимізація складу сталі і шва, виходячи з вимог високої питомої міцності, стійкості проти крихнення за різних умов навантаження в інтервалі 4,2...293 К, в тому числі при дії сильних магнітних полів, радіаційного випромінювання, термоциклів. Проведені К.А. Ющенком дослідження, поряд з теоретичними роботами, дозволили створити гаму нових добре зварюваних сталей для криогенної техніки, а також зварювальних матеріалів і процесів. Це стало основою для розвитку нового наукового напрямку — зварювального криогенного матеріалознавства, яке одержало визнання і розвиток не тільки в країнах СНД, але й за кордоном.

К.А. Ющенко із співробітниками виконано великий цикл робіт по оцінці конструкційної





міцності зварних з'єднань при криогенних температурах. Теоретичні дослідження були реалізовані при створенні методів розрахунку і норм проектування конструкцій, прийнятих в Україні, Росії та інших країнах.

Понад 80 нових марок сталей, зварювальних дрітків, флюсів, технологій, створених під керівництвом і за участю К.А. Ющенко, використовуються у вітчизняному криогенному машинобудуванні. Їх використання реалізовано в новітніх великих національних проектах, таких, як «Буран» (стартовий комплекс), «Токамак-7», «Токамак-15» (силова надпровідна магнітна система), великі імітатори космосу, МГД-генератори, пристрої життєзабезпечення та бортові двигуни космічних систем, нове покоління газотурбінних двигунів. Нові сталі та матеріали, розроблені К.А. Ющенко, включені як кандидатні при створенні міжнародного термоядерного реактору «ІТЕР» і магнітної системи установки «Стеларатор». В останні роки розроблено і освоєно заводами Дніпроспецсталь, НКМЗ і Запоріжсталь промислову технологію виробництва товстолистового прокату великих поковок (масою до 20 т) стабільноаустенітної сталі для здійснення будівництва прототипу реактора з керованим термоядерним синтезом.

Наукові дослідження та технологічні розробки у галузі криогенного матеріалознавства узагальнено К.А. Ющенко у докторській дисертації (1982 р.).

Розвиваючи теоретичні роботи по матеріалам для зварювання високолегованих сталей, К.А. Ющенко у 1985 р. розробив нові положення та ідеї щодо процесів, які викликають утворення тріщин у швах при кристалізації та повторних нагріваннях. Теоретично обгрунтовано та експериментально підтверджено роль дислокаційних і сегрегаційних процесів у верхньому та нижньому інтервалах крихкості на утворення тріщин. Одержані дані реалізовано при створенні нових оригінальних систем легування швів та матеріалів електродних дрітків, які знайшли застосування при зварюванні спеціальних сплавів на основі нікеля.

В останні роки К.А. Ющенко із співробітниками на основі дослідження процесів скрихнення високохромистих сталей з ОЦК-структурою системи Fe-20Cr запропонував керувати сегрегаційними явищами при рекристалізації металу за рахунок контрольованого диспергування домішок в зерні. Ці роботи відкрили перспективний напрямок у розробці технологічних безнікелевих корозійностійких високохромистих феритних сталей, що дозволило запропонувати гаму добрезварюваних сталей масового призначення. Нові сталі

типу 04X19АФТ з нітрідно-ванадієвим дисперсійним мікролегуванням, освоєні металургійними виробництвами, знайшли широке застосування у промисловості.

Одним із значних наукових досягнень є створення К.А. Ющенко із співробітниками теорії зварювання високолегованих сталей із понадрівноважним вмістом азоту. Цикл робіт дозволив обгрунтувати принципи одержання якісних з'єднань металів нового класу із понадрівноважним легуванням газами. Дослідження з кінетики деазотації дозволили встановити умови існування квазірівноважних станів у приграничних зонах металу, що кристалізується, роль фазових змін металу в системі «рідина-газ». Вперше у світовій практиці розроблено матеріали та процеси, що дозволяють зварювати метал із понадрівноважним вмістом азоту до 1 %.

У 1990–1995 рр. К.А. Ющенко виконано цикл робіт по зварюванню кераміки та кераміки з металом. Досліджено процеси взаємодії оксидної, боридної та нітрідної кераміки з металізованою плазмою в умовах прикладення високоенергетичних імпульсних навантажень. Теоретично обгрунтовано можливість одержання якісних нерознімних з'єднань різних видів кераміки. Одержано унікальні характеристики міцності з'єднань кераміки на основі карбіду кремнію при температурах понад 1800 °С.

У 1986–2015 рр. К.А. Ющенко бере участь у роботах по створенню нових матеріалів та процесів щодо обробки поверхні та нанесення покриттів. Він провадить дослідження по створенню і використанню спеціальних порошкових дрітків для стійкого проти зносу та корозійностійкого наплавлення, нових видів дрітків та порошоків на основі тугоплавких матеріалів, розробці нових композицій сплавів з аморфною структурою. Нові матеріали та процеси знайшли використання у промисловості, багато з яких є оригінальними та запатентованими. До них відносяться нові технологічні процеси, такі як карбованадування, плазмо-детонаційна обробка, мікроплазмове наплавлення і напилення.

У 1980 р. за роботи по створенню спеціалізованих комплексів для металургійного виробництва К.А. Ющенко присуджено Премію Ради Міністрів СРСР. У 1983 р. — Премію ім. Є.О. Патона НАН України за роботи з криогенного матеріалознавства. У 1985 р. К.А. Ющенка удостоєно Державної премії СРСР за створення нових сталей та сплавів.

К.А. Ющенко — автор більш, як 900 друкованих робіт та винаходів, серед яких 5 монографій, 1



довідник. Багато років він очолює один із провідних відділів Інституту електрозварювання. Під керівництвом К.А. Ющенко підготовлено понад 40 кандидатських та 6 докторських дисертацій. К.А. Ющенко веде велику науково-організаційну діяльність. У 1989 р. його обрано віце-президентом Міжнародного інституту зварювання. З 1986 по 1992 рр. він — заступник голови Національного комітету СРСР по зварюванню. З 1993 р. — голова Національного комітету по зварюванню України. К.А. Ющенко — науковий керівник проблеми «Газотермічні та вакуумні покриття...», Комплексної програми науково-технічного прогресу країн РЕВ, з 1990 р. — керівник напрямку «Нерознімні з'єднання та покриття», програми «Нові речовини та матеріали». Очолює секцію по покриттям науково-технічної ради по одержанню та обробці нових матеріалів, член Відділення фізико-технічних проблем матеріалознавства НАН України (1983–2015 рр.), член Спеціалізованої ради по захисту дисертацій при Інституті електрозварювання, член редколегії журналу «Автоматическая

сварка». К.А. Ющенко є виконавчим директором київського відділення Американського міжнародного товариства по матеріалам (ASM International) та членом керівної ради Європейського відділення цього товариства по матеріалам, членом технічного комітету та головою спеціального комітету Міжнародного інституту зварювання по з'єднанням та покриттям перспективних матеріалів в авіаційній техніці. Керував виконанням робіт ряду міжнародних європейських проектів по матеріалам та технологіям у галузі покриттів (ІНТА С, БРАЙТ, ТА СІС).

К.А. Ющенка нагороджено Почесною Грамотою Верховної Ради УРСР, орденом Дружби народів, орденом князя Ярослава Мудрого V ступеня, медалями. У 2001 р. йому присуджено звання Заслужений діяч науки і техніки України.

З 2005 р. очолює роботи по створенню технологій і обладнання для зварювання і ремонту авіаційних двигунів спеціального призначення. Нові розробки і обладнання використовуються на авіаційних підприємствах України.

ДЕСЯТЬ МИРОВЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ СТАЛИ



Согласно последним статистическим данным, опубликованным Всемирной ассоциацией производителей стали, выход сырой стали в 66 странах мира в октябре 2015 г. составил 133,640 млн. т. Ежемесячный выход снизился на 3,1 % по сравнению с октябрём прошлого года. На долю этих стран приходится примерно 99 % от общего объёма производства стали в мире.

Крупнейшие мировые производители стали в октябре 2015 г., тыс. т:

1. Китай — 66124	2. Япония — 9003	3. Индия — 7500	4. США — 6739
5. Южная Корея — 5830	6. Россия — 5678	7. Германия — 3638	8. Бразилия — 2983
9. Турция — 2774	10. Украина — 2055		

Список десяти стран по совокупному производству стали в течение января-октября 2015 г., тыс. т:

1. Китай — 675104	2. Япония — 87815	3. Индия — 75075	4. США — 67243
5. Россия — 59307	6. Южная Корея — 57672	7. Германия — 36208	8. Бразилия — 28236
9. Турция — 26554	10. Украина — 19148		

<http://www.azovpromstal.com/news>



УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2015 г.

Автор(ы) и название статьи	№ журнала	Автор(ы) и название статьи	№ журнала
Евгений Оскарович Патон — выдающийся ученый в области сварки и мостостроения (к 145-летию со дня рождения)	1	Кожемякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Ботвинко Д.В. Влияние технологических параметров на размеры жидкой металлической ванны при плазменно-дуговой наплавке медных плит кристаллизаторов МНЛЗ	1
Журналу «Современная электрометаллургия» — 30 лет!	1	Кожемякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Ботвинко Д.В. Восстановление поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ с использованием плазменно-дуговой технологии	3
Интервью с заместителем директора ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины академиком С.И. Кучуком-Яценко	3	Кожемякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Ботвинко Д.В., Бирюченко Д.А. Исследование качества восстановленного и легированного поверхностных слоев медных плит при ПДРП	4
ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ		Кожемякин В.Г., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Жданов В.А., Ботвинко Д.В. Упрочнение поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ гафнием с применением плазменно-дуговой технологии	2
Гнатушенко А.В. Изучение поведения легирующих элементов при электрошлаковой плавке отходов бронзы КН 1-3	1	ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА	
Макаренко Н.А., Власов А.Ф., Волков Д.А., Куций А.М. Исследование и разработка составов экзотермических флюсов для электрошлаковых процессов	2	Калашник Д.А., Шаповалов В.А., Шейко И.В., Никитенко Ю.А., Якуша В.В. Анализ технологических особенностей получения быстрозакаленных сплавов (Обзор)	3
Медовар Л.Б., Стовпченко А. П., Федоровский Б.Б. Листовые печи и толстолистовая сталь ЭШП — опыт истории и требования современности	2	ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ	
Протоковиллов И.В., Назарчук А.Т., Петров Д.А., Порохонько В.Б. Использование разрядов конденсаторов для управления кристаллизацией металла при ЭШП	4	Белявин А.Ф., Куренкова В.В., Федотов Д.А. Термическая долговечность теплозащитного покрытия на монокристалльной лопатке после восстановления торца пера наплавкой TiG	1
Протоковиллов И.В., Порохонько В.Б. Физическое моделирование процесса плавления расходоуемого электрода при ЭШП в условиях внешнего электромагнитного воздействия	1	Гайдук С.В., Кононов В.В., Куренкова В.В. Получение прогнозирующих математических моделей для расчета термодинамических параметров литейных жаропрочных никелевых сплавов	4
Протоковиллов И.В., Порохонько В.Б., Гончаров И.А., Мищенко Д.Д. Исследование физических и технологических свойств солевых флюсов для ЭШП титана	3	Гайдук С.В., Кононов В.В., Куренкова В.В. Расчет фазового состава литейного жаропрочного коррозионно-стойкого никелевого сплава методом CALPHAD	3
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ		Григоренко Г.М., Костин В.А., Головкин В.В., Жуков В.В., Зубер Т.А. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей	2
Ахонин С.В., Березос В.А., Пикулин А.Н., Северин А.Ю., Ерохин А.Г. Электронно-лучевая плавка жаропрочных сплавов на основе никеля	4	Демченко В.Ф., Федоров О.П., Шуба И.В., Аснис Ю.А., Лисний А.Б. Математичне моделювання гідродинамічних та теплових процесів при вирошуванні кристалів із розплаву	2
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	3	Шаповалов В.А., Григоренко Г.М. Подавление ликвационных процессов в крупных слитках	1
Мельник В.И., Мельник И.В., Тутай Б.А., Ковальчук Д.В. О расширении технологических возможностей современных газоразрядных электронно-лучевых пушек	2	ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ	
Пикулин А.Н., Ахонин С.В., Березос В.А., Селин Р.В. Получение слитков сложнолегированного титанового сплава BT23 способом ЭЛП	2	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	3
Северин А.Ю., Березос В.А., Пикулин А.Н. Деформационная обработка сплава Ti–Ni с эффектом памяти формы, полученного способом электронно-лучевой плавки	1	Корниевский В.Н., Панченко А.И., Логозинский И.Н., Сальников А.С., Касьян С.Л., Шибко П.А., Мазурук С.Л., Яковичский А.В., Гасик М.И., Горобец А.П. Разработка технологии внепечной обработки электростали с применением пегматита как заменителя плавикового шпата	4
ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ			
Гниздыло А.Н. Перспективы и совершенствование плазменно-индукционной технологии выращивания монокристаллов тугоплавких металлов	3		
Григоренко Г.М., Адеева Л.И., Туник А.Ю., Коржик В.Н., Степанюк С.Н., Дорошенко Л.К., Чайка А.А., Лютик Н.П., Еремеева Л.Т. Особенности металлургических процессов при плазменно-дуговом напылении покрытий, полученных из стальной проволоки с порошковыми наполнителями WC и WC-Co	4		



Автор(ы) и название статьи	№ журнал	Автор(ы) и название статьи	№ журнал
Шаповалов В.А., Григоренко Г.М. Управление структурой металла в процессе кристаллизации	2	А.Г. Богаченко — 75	2
ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ		В. Н. Костякову — 80	1
Ботвинко Д.В., Шаповалов В.А., Бурнашев В.Р., Жиров Д.М., Кожемякин В.Г. Особенности переработки высоколегированных легковесных металлических отходов	1	IX Всеукраинский фестиваль науки	2
Григоренко Г.М., Адеева Л.И., Тунник А.Ю., Полещук М.А., Зеленин В.И., Зеленин Е.В. Восстановительный ремонт слябовых медных кристаллизаторов МНЛЗ. Структура и свойства металла в зоне соединения	1	Диссертации на соискание ученой степени	2
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ		Зельниченко А. Т. XIV Международный промышленный форум	4
Карпец М.В., Горбань В.Ф., Мысливченко А.Н., Марченко С.В. Крапивка Н.А. Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава VCrMnFeCoNi _x	1	Зельниченко А.Т., Липодаев В.Н. Международная конференция «Наплавка. — Наука. Производство. Перспективы»	3
Курапов Ю.А., Борецкий В.В. Адгезия толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода	4	Календарь конференций и выставок на 2015 г.	1
Литвин С.Е. Сорбционные свойства наноструктурных конденсатов NaCl–Fe	3	К.А. Ющенко — 80	4
Стельмах Я.А., Крушинская Л.А. Формирование структуры Al ₂ O ₃ с использованием удаляемых в процессе конденсации добавок In и NaCl	4	Наши поздравления!	1
ИНФОРМАЦИЯ		Памяти Саенко В.Я.	2
Ахонин С.В. XIII Международная конференция «Титан-2015 в СНГ»	2	Памяти Б. Б. Федоровского	1
		Пам'яті Чернеги Д.Ф.	2
		Полишко А. А. IX Международная конференция «Чистая сталь»	4
		Полишко А.А., Бернацкий А.В. VIII Международная конференция молодых ученых и специалистов «WRTYS-2015. Сварка и родственные технологии»	2
		Рябцев И.А. XX сессия Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук	3
		Торжественное собрание в ИЭС им. Е.О.Патона	1
		Указатель статей, опубликованных в 2015 г.	4
		Указатель авторов	4

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Ахонин С.В., №2(2), 3,4

Адеева Л.И., №1,4
Аснис Ю.А., №2

Белявин А.Ф., №1
Березос В.А., №1,2,3,4
Бернацкий А.В., №2
Бирюченко Д.А., №4
Борецкий В.В., №4
Ботвинко Д.В., №1(2), 2,3,4
Бурнашев В. Р., №1,2(2), 3,4

Власов А.Ф., №2
Волков Д.А., №2

Гайдук С.В., №4
Гасик М.И., №4
Гнатушенко А.В., №1
Гниздыло А.Н., №3
Головко В.В., №2
Гончаров И.А., №3
Горбань В.Ф., №1
Горобец А.П., №4
Григоренко Г. М., №1(2), 2(2),4

Демченко В.Ф., №2
Дорошенко Л.К., №4

Ерохин А.Г., №4
Еремеева Л.Т., №4
Ефимов Н.В., №3

Жданов В.А., №2
Жиров Д.М., №1
Жуков В.В., №2
Зеленин В.И., №1
Зеленин Е.В., №1
Зельниченко А. Т., №3,4
Зубер Т.А., №2

Калашник Д.А., №3
Карпец М.В., №1
Касьян С.Л., №4
Ковальчук Д.В., №2
Кожемякин В.Г., №1(2), 2,3,4
Кононов В.В., №3,4
Коржик В.Н., №4
Корниевский В.П., №4
Костин В.А., №2
Крапивка Н.А., №1
Крушинская Л.А., №4
Курапов Ю.А., №4

Куренкова В.В., №1,3,4
Куций А.М., №2

Лесной А.Б., №2
Липодаев В.Н., №3
Литвин С.Е., №3
Логозинский И.Н., №4
Люттик Н.П., №4

Мазурук С.Л., №4
Макаренко Н.А., №2
Марченко С.В., №1
Медовар Л.Б., №2
Мельник В.И., №2
Мельник И.В., №2
Мищенко Д.Д., №3
Мысливченко А.Н., №1

Никитенко Ю.А., №3
Панченко А.И., №4
Петров Д.А., №4
Пикулин А.Н., №1,2,4
Полещук М.А., №1
Полишко А.А., №2,4
Порохонько В. Б., №1,3,4
Протокилов И. В., №1,3,4

Рябцев А.Д., №3
Рябцев И.А., №3

Сальников А.С., №4
Северин А.Ю., №1,3,4
Селин Р.В., №2
Селютин А.А., №3
Синяков Р.В., №3
Стельмах Я.А., №4
Степанюк С.Н., №4
Стовпченко А.П., №2

Троянский А.А., №3
Тугай Б.А., №2
Тунник А.Ю., №1,4

Федоровский Б.Б., №2
Федоров О.П., №2
Федотов Д.А., №1

Чайка А.А., №4

Шаповалов В.А., №1(3),2(2),3(2),4
Шейко И.В., №3
Шибко П.А., №4
Шуба И.В., №2

Яковицкий А.В., №4
Якуша В.В., №3

**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 2016 г. в открытом доступе архивы статей журнала за 2008–2014 гг.

РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»**Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров**

- Первая страница обложки (190×90 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)

Контакты:

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

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

Подписано к печати 25.12.2015. 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.