

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
Б. Е. Патон

С. В. Ахонин, Г. М. Григоренко (зам. гл. ред.),
Д. М. Дяченко (отв. секр.), И. В. Кривцун,
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, Днепр, Украина),
О. М. Ивасишин (Ин-т металлофизики, Киев, Украина),
П. И. Лобода (НТУУ «КПИ», Киев, Украина),
А. В. Овчинников (ЗНТУ, Запорожье, Украина),
А. А. Троянский (ДонНТУ, Днепр, Украина)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Г. М. Григоренко
(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),
К. В. Григорович
(МИСиС, Москва, РФ),
М. Зиниград
(Ун-т Ариэля, Израиль),
А. А. Ильин
(МАТИ-РГТУ, Москва, РФ),
Г. Младенов
(Ин-т электроники, София, Болгария),
А. Митчелл
(Ун-т Британской Колумбии, Канада),
Б. Е. Патон
(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),
Г. Ф. Тавадзе
(Ин-т металлург. и материаловед.
им. Фердинанда Тавадзе, Тбилиси, Грузия),
Цоуха 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

Институт электросварки
им. Е. О. Патона НАН Украины
Украина, 03680, г. Киев-150,
ул. Казимира Малевича, 11
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
Электронная верстка
Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева

Свидетельство о государственной регистрации
КВ 6185 от 31.05.2002
ISSN 2415-8445

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

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

Цена договорная

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Волченков Е. А., Стовпченко А. П., Медовар Л. Б., Петренко В. Л., Лиу Цонли, Янг Чуанхао. Моделирование особенностей электрошлакового переплава на шестизлектродной бифилярной печи 3

Козин Р. В., Григоренко Г. М. Физико-химические свойства флюсов для электрошлаковых технологий 10

Тогобицкая Д. Н., Стовпченко А. П., Лисова Л. А., Полишко А. А., Степаненко Д. А. Прогнозирование физико-химических свойств шлаков ЭШП на основе модели межатомного взаимодействия 16

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ахонин С. В., Селин Р. В., Березос В. А., Пикулин А. Н., Северин А. Ю., Ерохин А. Г. Разработка нового высокопрочного титанового сплава 22

Савенко В. А., Харитонов Е. А. Электронно-лучевая выплавка бинарного сплава цирконий–гафний ядерной чистоты 28

Яковчук К. Ю., Микитчик А. В., Рудой Ю. Э., Ахтырский А. О. Диффузионный барьерный слой для высокотемпературных защитных покрытий 36

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Кожемякин В. Г., Шаповалов В. А., Бурнашев В. Р., Грищенко Т. И., Калашник Д. А. Выплавка медных лигатур с высокореакционными металлами в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки 45

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Малышев В. П., Макашева А. М., Бугаева Я. А., Зубрина Ю. С., Кажикенова А. Ш. Кластерно-ассоциатная модель температурной зависимости динамической вязкости оксида алюминия 51

ИНФОРМАЦИЯ

Зельниченко А. Т. VIII Международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» 54

Зельниченко А. Т. 58-я Международная сварочная конференция «Технологии XXI века» и международная сварочная выставка ExpoWELDING-2016 55

П. И. Лободе — 60 59

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

SOVREMENNAYA ELEKTROMETALLURGIYA (Electrometallurgy Today)

**№ 4 (125)
2016**

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.), I. V. Krivtsun,
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, Dnepr, Ukraine),
O. M. Ivasishin (Institute of Metal Physics, Kyiv, Ukraine),
P. I. Loboda (NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine),
A. V. Ovchinnikov (ZNTU, Zaporozhye, Ukraine),
A. A. Troyansky (DonNTU, Dnepr, Ukraine)

THE INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL

G. M. Grigorenko

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

K. V. Grigorovich

(MISIS, Moscow, Russia),

M. Zinigrad

(Ariel University, Israel),

A. A. Iljin

(MATI, Moscow, Russia),

G. Mladenov

(Institute of Electronics, Sofia, Bulgaria),

A. Mitchell

(University of British Columbia, Canada),

B. E. Paton

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

G. F. Tavadze

(Institute of Metallurgy and Materials Science
of Ferdinand Tavadze, Tbilisi, Georgia),

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, Kazimir Malevich 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

Electron galley

L. N. Gerasimenko, T. Yu. Snegiryova

State Registration Certificate

KV 6185 of 31.05.2002

ISSN 2415-8445

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

**Volchenkov E.A., Stovpchenko A.P., Medovar L.B., Petrenko V.L.,
Liu Zhongli, Yang Chuanhao.** Modeling of specifics of electrosag
remelting in six-electrode bifilar furnace 3

Kozin R.V., Grigorenko G.M. Physical-chemical properties of fluxes for
electrosag technologies 10

**Togobitskaya D.N., Stovpchenko A.P., Lisova L.A., Polishko A.A.,
Stepanenko D.A.** Prediction of physical-chemical properties of ESR
slags on the base of model of interatomic interaction 16

ELECTRON BEAM PROCESSES

**Akhonin S.V., Selin R.V., Berezos V.A., Pikulin A.N., Severin A.Yu.,
Erokhin A.G.** Development of new high-strength titanium alloy 22

Savenko V.A., Kharitonova E.A. Electron beam melting of zirconium-
hafnium binary alloy of nuclear purity 28

Yakovchuk K.Yu., Mikitchik A.V., Rudoy Yu.E., Akhtyrsky A.O.
Diffusion barrier layer for high-temperature protective coatings 36

PLASMA-ARC TECHNOLOGY

**Kozhemyakin V.G., Shapovalov V.A., Burnashev V.R.,
Grishchenko T.I., Kalashnik D.A.** Melting of copper master alloys with
highly-reactive metals under conditions of plasma-arc skull melting 45

GENERAL PROBLEMS OF METALLURGY

**Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bugaeva Ya.A., Zubrina Yu.S.,
Kazhikenova A.Sh.** Cluster-associate model of temperature dependence
of dynamic viscosity of aluminium oxide 51

INFORMATION

Zelnichenko A.T. VIII International Conference «Mathematical
modeling and information technologies in welding and related
processes» 54

Zelnichenko A.T. 58th International Welding Conference
«Technologies of the XXI century» and International Welding Show
ExpoWELDING-20016 55

P.I. Loboda is 60 59

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА НА ШЕСТИЭЛЕКТРОДНОЙ БИФИЛЯРНОЙ ПЕЧИ

Е. А. Волченков¹, А. П. Стовпченко^{1, 2}, Л. Б. Медовар¹,
В. Л. Петренко¹, Цонли Лиу³, Чуанхао Янг³

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

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

²Инжиниринговая компания «Элмет-Рол».

03150, г. Киев-150, а. я. 259. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

³Yantai Taihai Manoir Nuclear Equipment Co., Ltd. (THM)

264000, Hengyuan Road, 6, Laishan Zone, Yantai, China

Проведено компьютерное моделирование электрошлакового переплава (ЭШП) крупных кузнечных слитков на шестиэлектродной бифилярной печи. Исследованы особенности электромагнитных явлений и выделения тепла при использовании трехфазной схемы питания. Рассмотрены различные конфигурации расположения электродов, изучено влияние наличия и отсутствия сдвига фаз. Показано, что при трехфазной бифилярной схеме со сдвигом фаз на 120° происходит неравномерное выделение тепла в шлаковой ванне. Это явление наблюдается при идентичных электродах, что расходится с мнением о том, что именно различие между электродами является первопричиной неравномерного плавления при бифилярном подключении. Обсуждены преимущества и недостатки применения таких бифилярных печей ЭШП для выплавки крупных кузнечных слитков массой вплоть до 300 т. Библиогр. 13, табл. 4, ил. 6.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав (ЭШП); кузнечный слиток; бифилярная схема; трехфазное питание; неравномерное плавление

Электрошлаковый переплав (ЭШП) по-прежнему остается одним из основных способов производства высококачественных слитков из легированных сталей и специальных сплавов. В наибольшей мере преимущества ЭШП проявляются при выплавке крупных кузнечных слитков (масса которых сегодня составляет до 250 т) для поковок ответственного назначения [1–6]. Выделяют две основные схемы электрического питания печей ЭШП (рис. 1): монофилярную и бифилярную, каждая из которых имеет хорошо известные преимущества и недостатки [7].

Монофилярную и бифилярную схемы электрошлакового переплава применяют в промышленности как в однофазном [4–6, 9], так и в трехфазном [3, 10] вариантах.

Применение бифилярной схемы подключения предложено специалистами ИЭС им. Е. О. Патона [7] для уменьшения площади электрического контура и, соответственно, потерь в короткой сети печи ЭШП.

Теоретические и экспериментальные работы по изучению и применению трехфазной бифилярной схемы также проводились нашими предшественниками [7, 8, 11]. На Новокраматорском машиностроительном заводе была построена 200-тонная печь для выплавки крупных кузнечных слитков с

использованием такой схемы. При выплавке слитков большого диаметра на этой печи обнаружено неравномерное плавление электродов в бифилярных парах. Эту проблему не удалось полностью преодолеть из-за отсутствия отдельных приводов электродов, поэтому печь использовали для получения слитков меньшего размера.

Увеличение потребности в крупных кузнечных слитках ЭШП привело к постройке новых крупнотоннажных печей, число которых в мире продолжает расти. Это обуславливает интерес к обоснованию выбора монофилярной и/или бифилярной схемы, поскольку, несмотря на многолетний успешный опыт работы печей обоих типов, окончательный выбор в пользу той или иной схемы остается вопросом субъективных предпочтений. В Китае, который сегодня является безусловным лидером по общему производству электрошлакового металла, и, в частности, крупных кузнечных слитков ЭШП, преимущественно строят печи в трехфазном бифилярном исполнении. В то же время признанные производители крупных поковок в Японии, Германии, Южной Корее, Италии применяют однофазные монофилярные печи ЭШП (табл. 1).

Совместно с китайскими коллегами авторы рассматривали технологию плавки на 150-тонной трехфазной шестиэлектродной бифилярной печи

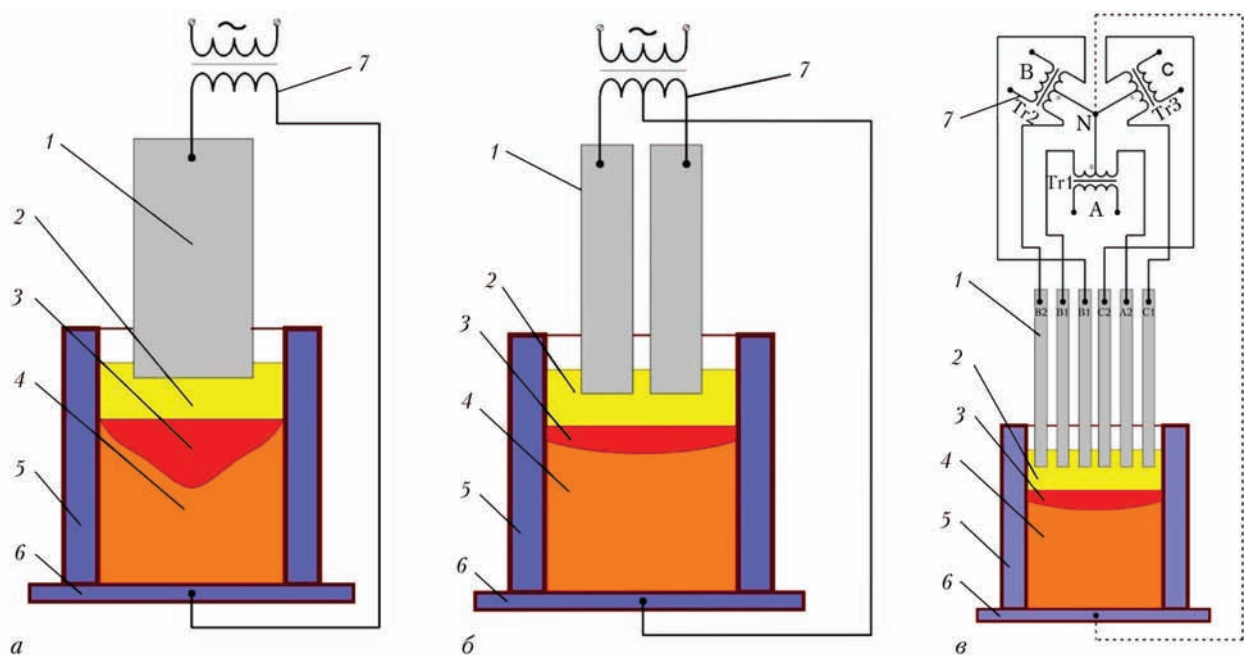


Рис. 1. Схемы ЭШП: однофазные монофилярная (а) и бифилярная (б); трехфазная бифилярная (в); 1 — расходуемый электрод; 2 — шлаковая ванна; 3 — жидкая металлическая ванна; 4 — слиток; 5 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 6 — водоохлаждаемый поддон; 7 — источник питания

ЭШП (рис. 1, в) компании THM (Китай). Эта печь построена для производства слитков из нержавеющей сталей для поковок атомного энергетического машиностроения.

При отработке технологии производства были случаи неравномерного плавления электродов в бифилярных парах, которое наблюдалось на подобных печах и ранее. В этой связи нами выполнено моделирование электромагнитных явлений и тепловыделения при ЭШП по трехфазной бифилярной схеме.

Постановка задачи. При моделировании приняты ряд допущений и упрощений [12], основным из которых было то, что все шесть электродов

идентичны по размерам и свойствам. Заглубление в шлак всех электродов одинаково и составило 50 мм. Электромагнитные свойства шлака по всему объему ванны одинаковы и соответствуют свойствам при температуре электрошлакового процесса (1750 °С).

Численные эксперименты провели с использованием параметров реальных плавов на трехфазной бифилярной печи THM.

Геометрия расчетной области показана на рис. 2. Размеры объектов моделирования (шлак, электроды, кристаллизатор) и их основные свойства приведены в табл. 2.

При моделировании рассматривали фактическую геометрию (рис. 3, а) плавильного пространства в

Таблица 1. Современные крупнотоннажные печи ЭШП					
Масса слитка, т	Завод (страна)	Схема подключения	Число электродов	k	
450	Shanghai Heavy Machinery (Китай)	Трехфазная бифилярная	6	<0,35	
200	Shanghai Heavy Machinery (Китай)	Трехфазная бифилярная	6	<0,35	
150	THM (Китай)	Трехфазная бифилярная	6	<0,35	
130	Zhejiang ESR Nuclear Material Co. (Китай)	Трехфазная монофилярная	3	0,3...0,5	
120	CFHI (Китай)	Трехфазная бифилярная	6	<0,35	
80	THM (Китай)	Трехфазная монофилярная	3	0,3...0,5	
250	Forgiatura A. Vienna (Италия)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
150	Japan Steel Works (Япония)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
150	Doosan Heavy Industries (Южная Корея)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
145	ASO Siderurgica (Италия)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
145	Saarschmiede (Германия)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
145	Japan Casting & Forging Corp. (Япония)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
125	FOMAS Group (Италия)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	
110	Japan Steel Works (Япония)	Однофазная монофилярная	1	0,5...0,7	

Примечание. Коэффициент заполнения k определяется как отношение площади поперечного сечения расходуемых электродов к площади поперечного сечения слитка.

Таблица 2. Исходные данные для моделирования			
Шлак	состав	70 % CaF_2 + 30 % Al_2O_3	
	высота	300	мм
	электропроводность	300	См/м
	относительная магнитная проницаемость	30	
Электроды	материал	сталь AISI 316LN	
	диаметр	420	мм
	длина	3000	мм
	заглубление в шлак	50	мм
	количество	6	шт
	электропроводность	$8,50 \cdot 10^5$	См/м
	относительная магнитная проницаемость	1,003	
Кристаллизатор	материал	медь М1	
	диаметр	2100	мм
	электропроводность	$5,99 \cdot 10^7$	См/м
	относительная магнитная проницаемость	0,999	

кристаллизаторе диаметром 2100 мм: шесть электродов расположили по окружности на расстоянии 150 мм от стенки кристаллизатора. Схема реализация в модели трехфазной бифилярной схемы с подключением средних точек трех однофазных трансформаторов к поддону печи приведена на рис. 3, б.

Изменяли взаимное расположение бифилярных электродов (табл. 3): электроды максимально сдвинуты (варианты 1–1 и 1–2), расположены равномерно (2–1 и 2–2) и максимально удалены друг от друга (3–1 и 3–2). Для каждого варианта изучили влияние наличия и отсутствия сдвига фаз. Варианты со сдвигом фаз на 120° описывают реальные условия.

Следует отметить, что отсутствие сдвига фаз (варианты 1–1, 2–1 и 3–1) означает синфазность

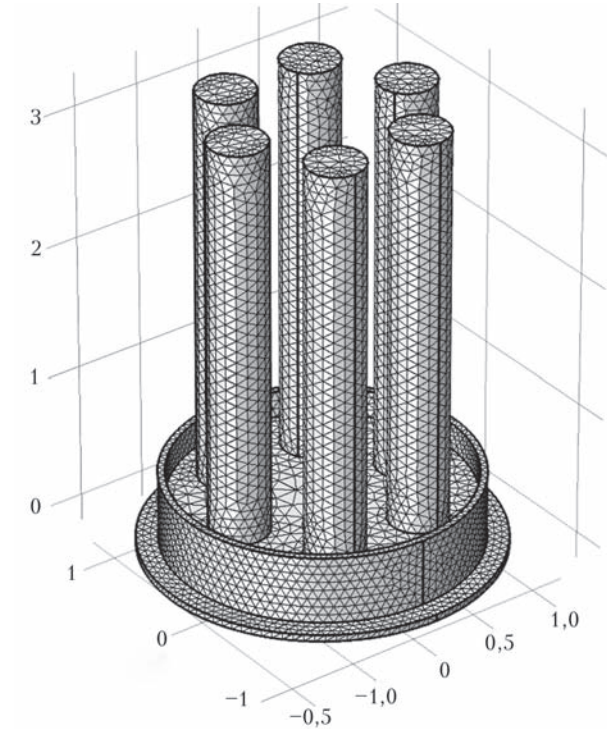


Рис. 2. Геометрия расчетной области

и параллельную работу всех трансформаторов. В этом случае имеет место уже не трехфазная бифилярная схема, а однофазная бифилярная с тремя парами электродов и чередованием полярности. Свойственное трехфазной схеме преимущество в энергоэффективности при использовании такой схемы подключения теряется.

Результаты моделирования. Для каждого варианта получено распределение магнитных полей и разности потенциалов, а также тепловыделения в шлаке.

Анализ данных, приведенных на рис. 4, а, позволяет сравнить интенсивность и характер распределения магнитных полей и электрических потенциалов в начальный момент времени в поперечном сечении шлаковой ванны на расстоянии 50 мм от зеркала

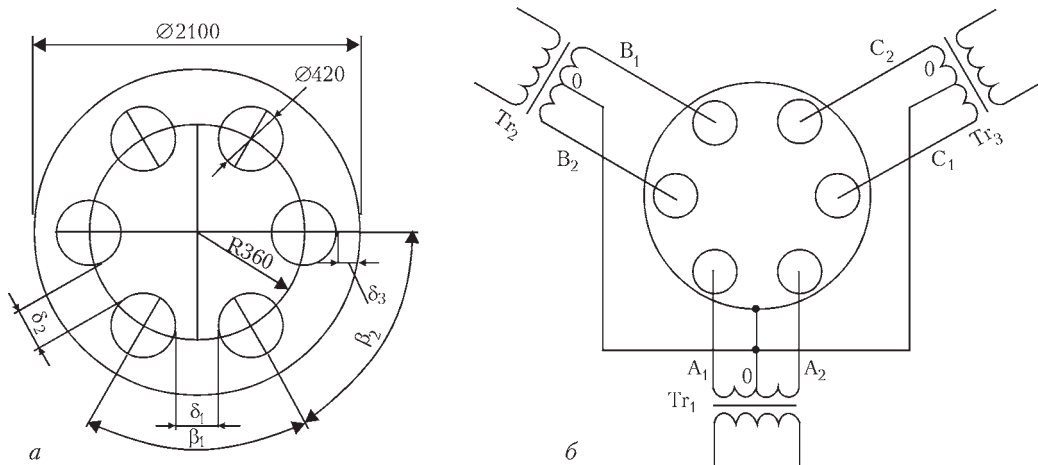


Рис. 3. Схема расположения (а) электродов в кристаллизаторе (обозначения в соответствии с табл. 3). Принципиальная схема электрического подключения (б): A_1, A_2 — электроды фазы А (подключены к трансформатору Tr_1); B_1, B_2 — электроды фазы В (трансформатор Tr_2); C_1, C_2 — электроды фазы С (трансформатор Tr_3)

Т а б л и ц а 3. Варианты расчетов						
Параметр	Варианты					
	1–1	1–2	2–1	2–2	3–1	3–2
Сдвиг фаз, φ (град)	0	120	0	120	0	120
Расстояние между бифилярными электродами, δ_1 (мм)	100		268			423
Расстояние между электродами соседних фаз, δ_2 (мм)	423		268		100	
Расстояние между электродами и стенкой кристаллизатора, δ_3 (мм)			150			
Угол между бифилярными электродами, β_1 (град)	44		60		76	
Угол между электродами соседних фаз, β_2 (град)	76		60		44	

ванны (в одном сечении с торцами электродов). Направления магнитных полей показаны векторами, величина которых пропорциональна их интенсивности. Отметим, что под магнитными полями подразумевается результирующее магнитное поле, которое представляет собой суперпозицию магнитных полей, вызванных током каждого электрода. Электрические потенциалы показаны цветной заливкой, их величина определяется цветной шкалой.

При сдвинутых электродах и без сдвига фаз (вариант 1–1) магнитные поля максимальной интенсивности наблюдаются в зазоре между бифилярными электродами, что закономерно для такого подключения. Поля располагаются по окружности вокруг электродов и направлены по часовой стрелке и против нее в зависимости от потенциалов. Направление полей последовательно изменяется на противоположное с частотой 50 Гц. При равноудаленном расположении электродов (вариант 2–1) магнитные поля наибольшей интенсивности также наблюдаются в зазорах между электродами, однако они расположены равномерно между всеми электродами. В центральной части шлаковой ванны интенсивных полей нет. При максимально удаленных электродах (вариант 3–1) общий характер распределения магнитных полей сохраняется, однако поля наибольшей интенсивности наблюдаются между сдвинутыми электродами соседних фаз.

При сдвиге фаз на 120° при всех вариантах расположения электродов магнитные поля наблюдаются практически по всему сечению ванны. Кольцевое распределение и противоположная направленность полей вокруг бифилярных электродов сохраняется. Однако возникают поля, которые образуют эллипсовидные контуры и попарно охватывают электроды соседних фаз. Из-за сдвига бифилярных пар на 120°

при чередовании полярности электроды соседних фаз также сдвинуты на 120°. Вследствие этого два электрода соседних фаз частично ведут себя как один расщепленный монофилярный электрод, вокруг которого и возникают кольцевые магнитные поля. Направление этих полей и потенциалы последовательно изменяются по синусоиде для трех фаз (рис. 4, б) с частотой 50 Гц. Картина поля потенциалов при этом теряет симметричность. Сдвинутое расположение (вариант 1–2) бифилярных электродов приводит к закономерному росту интенсивности полей в зазоре между ними. Напротив, сближение электродов соседних фаз (вариант 3–2) не приводит к повышению интенсивности магнитных полей между ними. При равноудаленном расположении (вариант 2–2) электродов наблюдается в целом равномерная картина полей по всему сечению шлаковой ванны.

Характер тепловыделения (рис. 5) при всех вариантах расположения электродов и сдвига фаз рассматривали в том же поперечном сечении шлаковой ванны на расстоянии 50 мм от зеркала шлака.

При равноудаленном расположении электродов и без сдвига фаз (вариант 2–1) наблюдается наиболее равномерное выделение тепла между всеми электродами. Такая картина закономерна для однофазной бифилярной схемы подключения с одинаковым расстоянием между электродами и чередованием полярности. Сближение бифилярных электродов (варианты 1–1 и 1–2) приводит к большему тепловыделению между ними, что объяснимо. Однако, при сдвиге фаз на 120° тепловыделение между электродами соседних фаз меньше, чем в отсутствие сдвига фаз. В случае увеличения расстояния между бифилярными электродами (варианты 3–1 и 3–2) наибольшее выделение тепла наблюдается между ближайшими электродами соседних фаз, что также объяснимо.

Для более полного представления о характере тепловыделения по высоте шлаковой ванны были изучены поперечные сечения на различных расстояниях от зеркала шлака (табл. 4): –50 мм (в одном сечении с торцами электродов), –150 мм (на половине высоты шлаковой ванны) и –250 мм (вблизи условной границы раздела с металлической ванной).

Полученные результаты показали интересное явление: при сдвиге фаз на 120° наблюдается неравномерное тепловыделение (табл. 4, выделено красными стрелками) под электродами бифилярных пар. Эта неравномерность характерна для всех изученных вариантов расположения электродов, сохраняется по высоте шлаковой ванны и может привести к неравномерному плавлению электродов. В вариантах без сдвига фаз неравномерного выделения тепла в бифилярных парах нет.

Следует подчеркнуть, что такое явление проявляется при абсолютно идентичных (по разме-

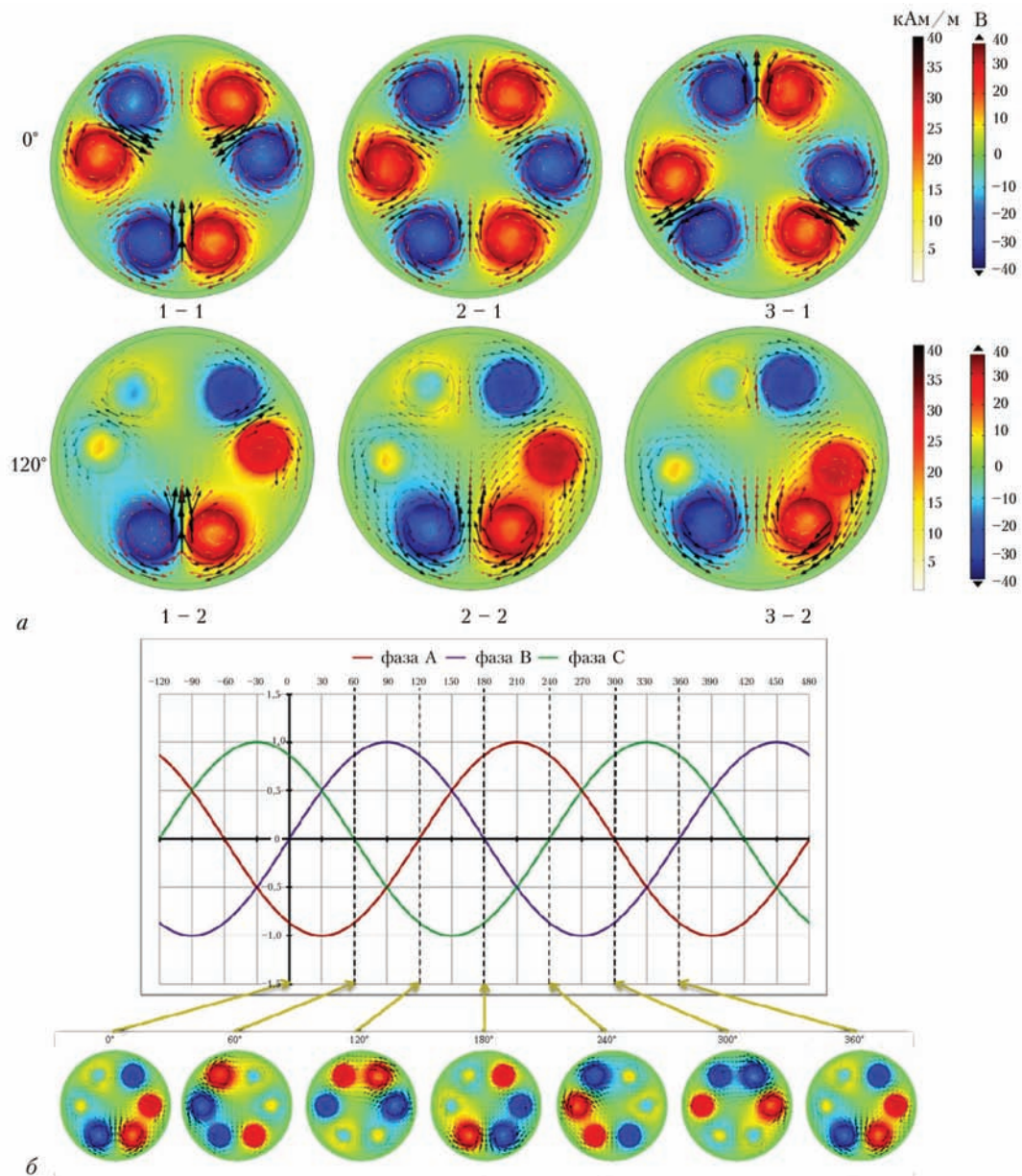


Рис. 4. Характер распределения потенциалов и магнитных полей (напряженностей магнитного поля) (а) для расчетных вариантов (табл. 3) и пример динамики изменения потенциалов для варианта 2–2 (б)

рам и свойствам) электродах. Это расходится с известным мнением о том, что именно различие между электродами является первопричиной неравномерности плавления при такой схеме подключения. Решить проблему только изменением взаимного расположения электродов не удастся: различное тепловыделение наблюдается и при максимально сдвинутых электродах, и при максимально отдаленных друг от друга.

Для предотвращения неравномерности плавления электродов при трехфазной бифилярной схеме следует предусматривать специальные меры в конструкции и системе управления печи для регулирования заглубления электродов.

Обсуждение результатов, преимуществ и недостатков исследованной схемы подключения.

Обнаруженный эффект неравномерности тепловыделения может привести к неравномерному плавлению электродов в бифилярной паре, что является одной из технологических проблем трехфазной бифилярной схемы.

Еще одним недостатком всех многоэлектродных схем ЭШП является низкий коэффициент заполнения. На рассматриваемой печи при выплавке слитков диаметром 2100 мм он составляет всего 0,24, а производительность плавки — 3000 кг/ч (в 1,5...2 раза выше производительности плавления аналогичного слитка на одноэлектродной печи с коэффициентом заполнения 0,5...0,7). Это только усугубляет проблему неравномерного плавления электродов. Уменьшение производительности плавления ведет к ухудшению качества поверхно-

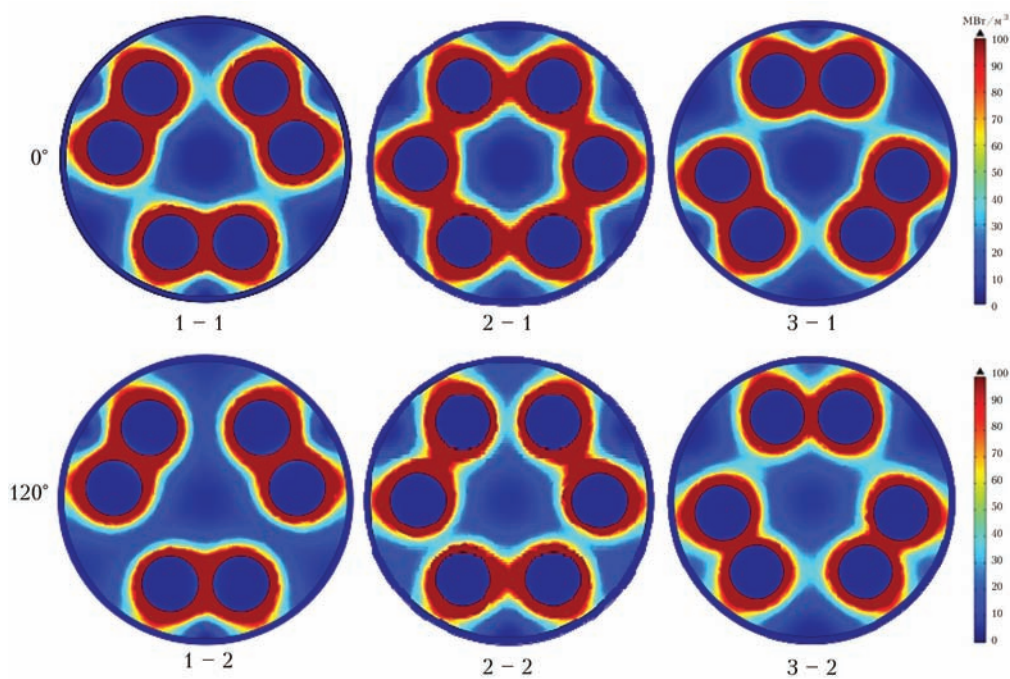
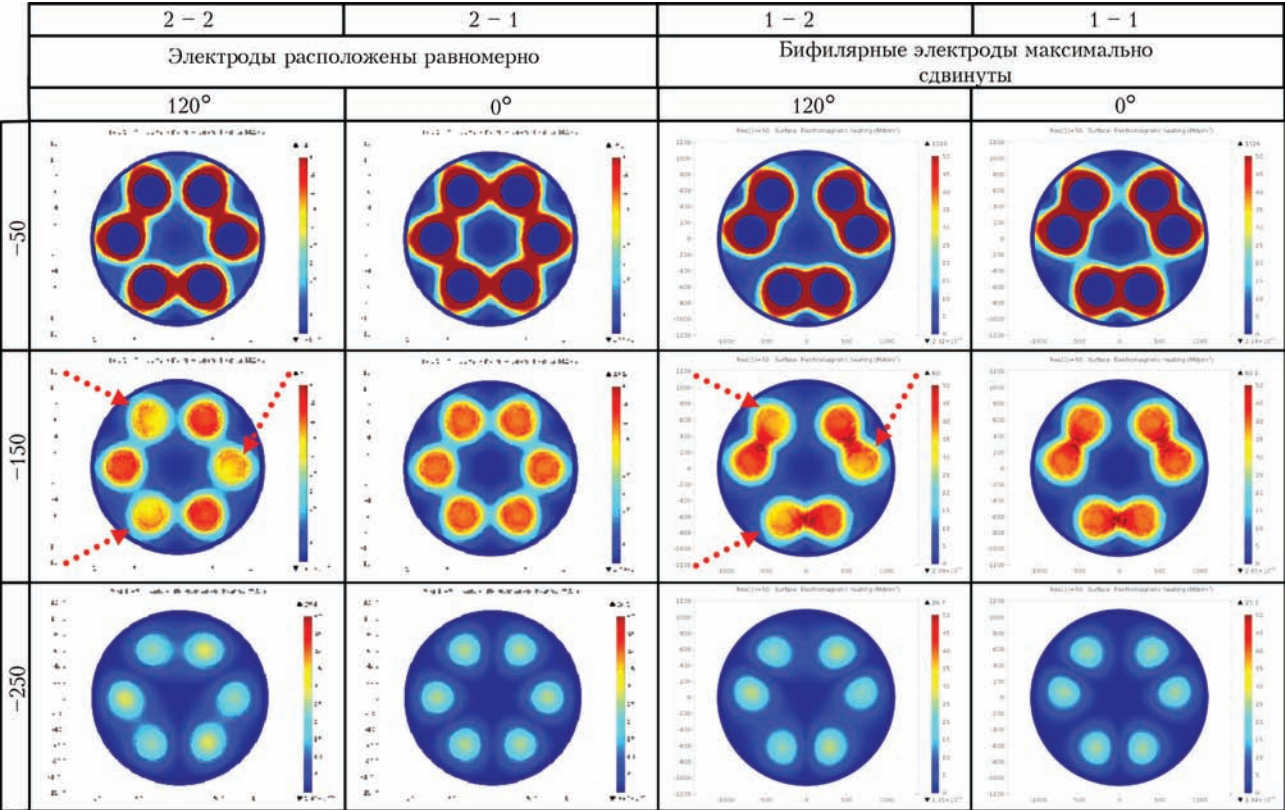


Рис. 5. Характер распределения джоулева тепла (обозначения согласно табл. 3)

сти слитка. Из-за повышенной производительности и, как следствие, образования глубокой металлической ванны, такие печи больше подходят для выплавки слитков из сплавов с узким температурным интервалом затвердевания (малой двухфазной зоной) и не склонных к сегрегации — например, низкоуглеродистых аустенитных сталей.

В то же время, многоэлектродные печи обладают и рядом неоспоримых преимуществ. Так, в условиях периферийного размещения нескольких электродов и при практически отсутствии тока, проходящего через слиток, жидкометаллическая ванна будет иметь более плоскую форму, чем при центральном расположении одного электрода.

Т а б л и ц а 4. Характер распределения джоулева тепла по высоте шлаковой ванны, МВт/м³



ЭШП крупных кузнечных слитков по монофилярной одноэлектродной схеме делает необходимым использование расходуемых электродов соответствующих размеров и массы. Например, при стандартном коэффициенте заполнения 0,5...0,7 для выплавки слитка диаметром 2100 мм нужен электрод диаметром 1450...1750 мм. Изготовление качественного электрода таких размеров является отдельной сложной технологической задачей.

Успешный опыт эксплуатации бифилярных печей при выплавке листовых и полых слитков подтверждает энергетическую эффективность этой схемы по сравнению с монофилярной за счет уменьшения площади электрического контура и снижения потерь в короткой сети. Применение трехфазной схемы также исключает необходимость использования дорогостоящих компенсирующих устройств, необходимых для снижения негативного влияния однофазной нагрузки на питающую сеть.

Выводы

Моделированием электромагнитных явлений и выделения тепла при трехфазной бифилярной схеме питания печи ЭШП показано неравномерное тепловыделение в бифилярных парах при сдвиге фаз на 120°.

Такое явление наблюдается при идентичных размерах и свойствах электродов, но это расходится с известным мнением о том, что именно различие между электродами является первопричиной неравномерности плавления при такой схеме подключения.

Трехфазная шестиэлектродная бифилярная схема ЭШП сочетает в себе простоту и энергетическую эффективность питания, однако требует применения специальных мер для обеспечения равномерного плавления электродов в бифилярных парах.

1. *Электрошлаковые технологии получения крупных кузнечных слитков* / Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко, А. П. Сто-

вченко [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2010. — № 3. — С. 5–10.

2. *Largest steam turbine rotor ever manufactured from a nickel base alloy* / A. Diwo, B. Donth, N. Blaes [et al.] // *Proceedings of the 18th International Forgemasters Meeting (IFM)*. — Pittsburg (USA), 12–15 September (2011). — P. 224–228.
3. *Zhongli L. The application of ESR technology for nuclear power equipments in China* / L. Xihai, Y. Chuanhao // *Proceedings of the 2nd Medovar Memorial Symposium (MMS100)*. — Kyiv (Ukraine), 7–10 June (2016). — P. 28–31.
4. *Internal quality of 2150 mm-diameter ingot manufactured using new 150-ton ESR furnace* / M. Tezuka, S. Yamamoto, F. Takahashi [et al.] // *Proceedings of the 19th International Forgemasters Meeting (IFM)*. — Tokyo (Japan), 29.09–03.10 (2014). — P. 90–94.
5. *Installation of 150-ton new ESR facility and production of 120-ton ESR ingot for 12Cr HIP rotor forgings* / I. Son, W. Lee, Kw. Sim [et al.] // *Ibid.* — Tokyo (Japan), 29.09–03.10 (2014). — P. 333–337.
6. *Operational experience of large sized ESR plants and attainable quality of ESR ingots with diameter of up to 2600 mm* / M. Kubin, A. Scheriau, M. Knabl [et al.] // *Proceedings of the International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting (LMPC)*. — Austin (Texas, USA), 22–25 September (2013). — P. 57–64.
7. *Электрошлаковые печи* / Медовар Б. И., Ступак Л. М., Бойко Г. А. [и др.]; под ред. Б. Е. Патона. — К.: Наукова думка, 1976. — 414 с.
8. *Выбор схемы питания семиэлектродной электрошлаковой печи* / Ю. М. Миронов, В. А. Тарасов, О. П. Бондаренко [и др.] // *Специальная электрометаллургия*. — 1975. — Вып. 28. — С. 25–31.
9. *Bettoni P. Large ESR forging ingots and their quality in production* / P. Bettoni, U. Biebricher, H. Franz [et al.] // *La Metallurgia Italiana*. — 2014. — № 10. — P. 13–21.
10. *Changzhou W. Structure modification and constant remelting speed control of a 120-t three-phase electroslag furnace* / W. Changzhou, S. Jinchun // *China Foundry*. — 2012. — V. 9, № 4. — P. 370–375.
11. *Патон Б. Е. Схема питания многоэлектродной печи ЭШП* / Б. Е. Патон, В. К. Лебедев, Б. И. Медовар [и др.] // *Специальная электрометаллургия*. — 1970. — Вып. 7. — С. 3–7.
12. *Simulation of electrical and thermal phenomena at electroslag remelting on a three-phase circuit* / L. Medovar, Ye. Volchenkov, V. Petrenko [et al.] // *Proceedings of the 6th International Conference on Modelling and Simulation of Metallurgical Processes in Steelmaking (SteelSim)*. — Bardolino (Lake Garda, Italy), 23–25 September (2015). — P. 9.

Computer modeling of electroslag remelting (ESR) of large forge ingots in six-electrode bifilar furnace was made. The peculiarities of electromagnetic phenomena and heat generation in use of three-phase supply circuit were investigated. Different configurations of arrangement of electrodes were considered and the effect of presence and absence of phase shift was studied. It was shown that at three-phase bifilar diagram with phase shift by 120° the non-uniform heat generation in the slag pool is occurred. This phenomenon is observed at identical electrodes, that contradicts the opinion that the difference between the electrode is the prime cause of non-uniform melting at the bifilar connection. Advantages and drawbacks of application of these bifilar furnaces of ESR for melting of large forge ingots of mass up to 300 t are discussed. Ref. 13, Tables 4, Figures 6.

Keywords: *electroslag remelting (ESR); forge ingot; bifilar diagram; three-phase power supply; non-uniform melting*

Поступила 24.10.2016

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮСОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Р. В. Козин, Г. М. Григоренко

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

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

Рассмотрены функции шлаков при выплавке стали и влияние их свойств на процессы в системе газ–шлак–металл. Показана роль вязкости и электропроводности при производстве слитков ЭШП. Приведена методика измерения вязкости на модернизированном вибрационном вискозиметре конструкции Штенгельмейера. Приведены результаты исследования вязкости ряда шлаков, используемых при электрошлаковом переплаве, и данные их основности. Описана методика измерения электропроводности шлаков и приведены данные электропроводности шлаков ЭШП. Представлены расчетные данные плотности шлаковых расплавов при температуре 1400 °С. Приведены литературные данные поверхностного натяжения фторсодержащих шлаков, химический состав которых близок к составу флюсов, применяемых в электрошлаковых технологиях. Библиогр. 13, табл. 2, ил. 6.

Ключевые слова: шлак; металл; основность; вязкость; электропроводность; плотность; поверхностное натяжение

Введение. Традиционно шлаками называют оксидные расплавы, образуемые в результате протекания обменных реакций при производстве металла. Состав этих шлаков определяется составом расплавляемого металла и шихтовых компонентов. В первичных металлургических агрегатах по выплавке стали в зависимости от условий плавки состав шлаковой фазы изменяют или корректируют путем удаления части шлака из плавильного пространства или (и) добавления других шихтовых шлакообразующих компонентов.

Шлаки наряду с металлами и газовой фазой являются равноправными участниками практически любого металлургического процесса. Их функции многообразны. Важнейшей функцией шлака является сорбция (поглощение) нежелательных примесей — серы, фосфора и некоторых других элементов. Сорбционная способность шлака зависит от его состава, температуры и окислительного потенциала системы металл–шлак. Удаление различных примесей требует разных условий. Так, удаление серы полнее протекает в раскисленной системе, фосфора — в окислительной.

Шлаки в металлургических процессах защищают металлическую ванну от тепловых потерь при контакте с атмосферой, а также металл от взаимодействия с ней и являются средой, которая ассимилирует неметаллические включения и газы, удаляемые из металла. В некоторых случаях шлаки становятся источником тепловой энергии, необходимой для нагрева и расплавления металла. Эти функции шлаков могут быть совмещены в металлургических процессах или их набор может быть расширен в зависимости от предъявляемых к шлаковым расплавам требованиям.

В металлургии одной из основных характеристик оксидных расплавов является их основность.

Ее мерой в общем случае служит отношение суммы концентраций основных оксидов к сумме кислотных (% CaO/ % SiO₂). В литературе встречается большое число других способов выражения основности, которые могут быть более удобными в тех или иных конкретных случаях.

Например, формула расчета основности, рекомендованная Международным институтом сварки (МИС) [1], имеет вид:

$$B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + 0,5(\text{MnO} + \text{FeO})}{\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)}, \quad (1)$$

где CaO, MgO и т.д. — массовая доля соответствующего химического соединения во флюсе, %.

Если $B > 1$, флюс относится к основному типу, при $B < 1$ — к кислому, при $B = 1$ флюс считается химически нейтральным.

Однако следует иметь в виду, что не существует универсальной шкалы основности и в общем случае следует пользоваться, по возможности, более простыми критериями. Вместе с тем понятие «основность» оказалось очень удобным и широко используется в практической металлургии в качестве простой обобщающей характеристики.

Высокоосновные шлаки обладают хорошей сорбционной способностью по отношению к примесям, жидкоподвижны, газопроницаемы, способствуют стабильности электрических дуг. Эти шлаки «короткие», т.е. имеют короткий температурный интервал перехода от жидкоподвижного в твердое состояние. Кислые шлаки («длинные») более вязкие, обладают хорошими изолирующими свойствами, большим интервалом перехода от жидкого к твердому состоянию. Данные об основности во многих случаях необходимы для прогнозирования процессов взаимодействия в тройной системе газ–шлак–металл.

Таблица 1. Химический состав флюсов, мас. %

Марка флюса	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	C	Fe ₂ O ₃	S	P	MnO	Основность
АНФ-28	41...49	≤5	26...32	≤6	20...24	0,10	0,5	—	0,03	—	1,42
АНФ-32	34...42	24...30	20...27	2...6	5...9	0,10	0,5	0,06	0,03	—	1,29
АН-75	56...59	9...12	6...8	6...8	18...21	0,10	0,5	0,05	0,02	5...7	0,64
АНФ-94	34...40	17...21	11...22	7...11	14...20	0,10	0,5	0,05	0,02	≤2	0,84
АНФ-1П	≥90	≤3	≤5	—	≤2,5	0,10	0,5	0,02	0,05	—	1,33
АНФ-6	Основа	23...31	≤8	—	≤2,5	0,10	0,5	0,02	0,05	—	0,57

Особую роль играет шлак при электрошлаковом переплаве (ЭШП) и электрошлаковой сварке (ЭШС), где помимо рафинирующих и защитных функций он является средой, в которой выделяется тепло, необходимое для осуществления процесса плавки металла. Кроме того шлак при ЭШП выполняет и ряд других функций технологического и металлургического характера.

Если при выплавке стали состав шлака формируется из исходных компонентов, вводимых в шихту, то при ЭШП и ЭШС обычно используются заранее приготовленные шлаки — «синтетические» или флюсы. В их состав входит требуемый набор компонентов, где кроме оксидов присутствуют фториды щелочноземельных металлов, в частности CaF₂, а в некоторых случаях и щелочных металлов. Наличие в таких флюсах в значительных количествах (от 10 до 70 мас. %) галогенидов обеспечивает высокую стабильность электрошлакового процесса и оказывает существенное влияние на технологические свойства шлакового расплава.

Одними из важнейших физических свойств шлаков ЭШП, от которых зависит качество получаемого металла, являются: вязкость, поверхностное натяжение, плотность, электропроводность.

Методы измерения вязкости (μ) жидкостей, в том числе металлургических расплавов, основан на регистрации в процессе измерений различных параметров, функционально связанных с вязкостью. В соответствии с принятой классификацией методы измерения вязкости принято подразделять на две основные группы: стационарные, к которым относятся методы капиллярного истечения, падающего шарика, вращающихся цилиндров и вибрационные; нестационарные — метод крутильных колебаний и параболоида вращения.

Целью данной работы является совершенствование устройства для измерения вязкости вибрационным методом и изучение зависимости вязкости фторидно-оксидных шлаков для электрошлаковых технологий (ЭШТ) от температуры. В табл. 1 приведен химический состав исследованных шлаков.

Устройство и принцип действия электромагнитного вибрационного вискозиметра конструкции Штенгельмейера. Работа электромагнитного вибрационного вискозиметра основана на зависимости амплитуды вынужденных колебаний

стержня от вязкости жидкости, в которой эти колебания производятся [2]. Схема вискозиметра представлена на рис. 1.

Нагляднее электромеханическая ячейка вискозиметра представлена на рис. 2.

Напряжение от сети переменного тока 220 В через стабилизатор напряжения 2 и звуковой генератор 5 подается на обмотку 20 вискозиметра. Напряжение на выходе звукового генератора измеряется вольтметром 6. При прохождении тока через обмотку вибратора в трансформаторе создается переменное магнитное поле. Взаимодействие этого поля с якорем 21 заставляет подвижную систему вискозиметра совершать вертикальные колебания.

Датчик вискозиметра состоит из постоянного магнита 12 с магнитопроводом, катушки 16, при-

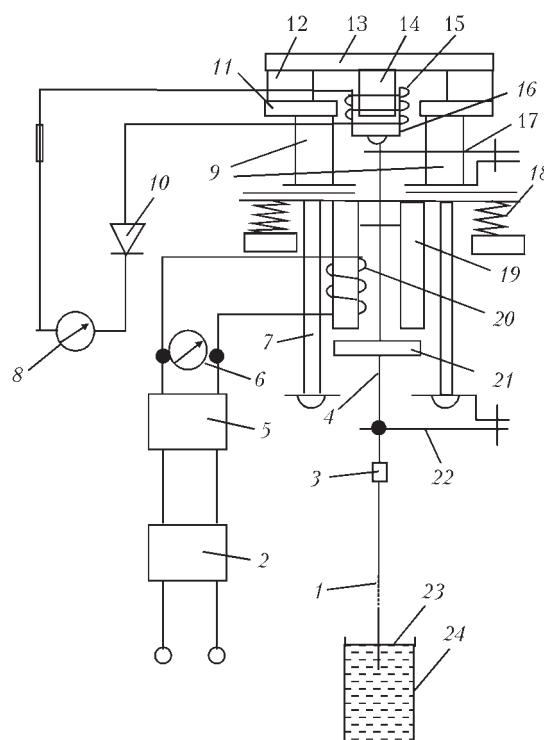


Рис. 1. Схема вискозиметра конструкции Штенгельмейера: 1 — индентор; 2 — стабилизатор напряжения; 3 — зажим; 4 — стержень; 5 — звуковой генератор; 6 — вольтметр; 7 — стойка вибратора; 8 — милливольтметр; 9 — стойки постоянного магнита; 10 — диод; 11, 13, 14 — магнитопроводы; 12 — постоянный магнит; 15 — обмотка; 16 — катушка подвижной системы; 17, 22 — пружины; 18 — амортизирующее устройство; 19 — трансформатор; 20 — обмотка вибратора; 21 — якорь; 23 — расплав; 24 — тигель

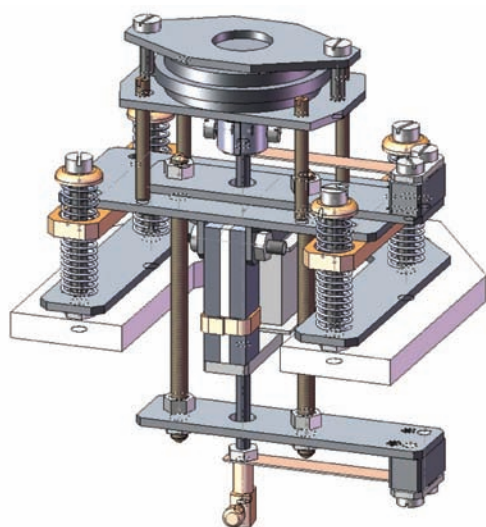


Рис. 2. Трехмерная модель электромеханической ячейки вискозиметра конструкции Штенгельмейера

соединенной через диод 10 к милливольтметру 8. Постоянный магнит закреплен на стойках 9.

Для измерения вязкости вискозиметр настраивается на резонанс. Для этого с помощью звукового генератора устанавливают частоту тока в обмотке вибратора, равной частоте собственных колебаний подвижной системы вискозиметра. При наступлении резонанса амплитуда колебаний подвижной системы становится максимальной, в обмотке датчика индуцируется электродвижущая сила (э. д. с.) и стрелка милливольтметра дает максимальное отклонение. Для повышения точности измерения схема возбуждения колебаний звуковым генератором усовершенствована.

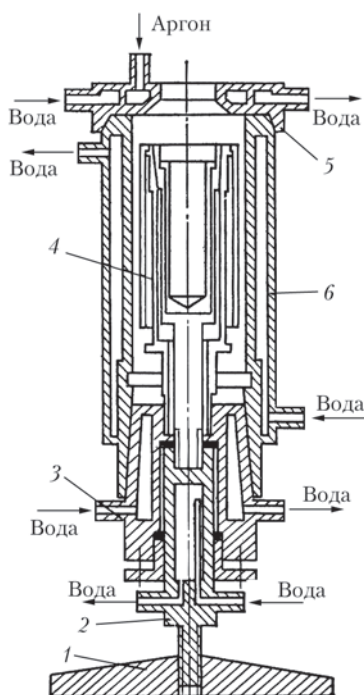


Рис. 3. Нагревательная печь: 1 — основание; 2 — внутренний токоподвод; 3 — наружный токоподвод; 4 — графитовый нагреватель; 5 — крышка; 6 — камера

Так как вибрационный вискозиметр работает на резонансной частоте, которая при измерениях вязкости не изменяется, показания датчика зависят только от амплитуды подвижной части вискозиметра. При опускании индентора в жидкость резонанс нарушается. Чем больше вязкость жидкости, тем меньше становятся амплитуда колебаний подвижной системы и показания милливольтметра.

Между корпусом вискозиметра и опорой расположены пружины амортизирующего устройства 18, которое устраняет передачу энергии колебаний от вискозиметра к опоре. Большое значение в устранении влияния передачи колебаний на опору имеет конструктивное устройство стойки для подъема и опускания вискозиметра при измерениях вязкости. Стойка должна иметь постоянную жесткость, т. к. в этом случае потеря в ней энергии в поднятом и опущенном состояниях вискозиметра будет постоянна и ее значения войдут в градуировку. Такому требованию удовлетворяет П-образная стойка с центральным расположением стержня, по которому передвигается винтовой ползун с вискозиметром.

Индентор изготавливается из молибденовой или вольфрамовой проволоки диаметром 1,2 мм (1,0...2,0) и длиной 300 мм. Амплитуда колебаний шпинделя 1...2 мм, глубина погружения его в жидкость 10...20 мм. Тигель для шлака изготавливают из молибдена или графита, при этом глубина тигля 35 мм, а внутренний диаметр 12 мм. В качестве нагревателя использовали предназначенную для газового анализа печь системы ЦНИИЧермет ПВП-2, модернизированную применительно к работе в инертной атмосфере рис. 3.

Графитовый нагреватель этой печи состоит из удлиненного тигля, двух электродов и экрана. Все детали печи охлаждаются водой, а крышка имеет дополнительную полость для подачи газа. Как показывает опыт, такая печь, питаемая от сварочного трансформатора СТШ-500, может надежно работать при температуре до 2000 °С [2].

Расплавление шлака ведется в среде аргона. При достижении заданной для исследования температуры в шлаковый расплав опускается индентор вискозиметра и обязательным условием является погружение его на глубину 10 мм. Затем происходит выключение печного трансформатора, как следствие температура шлакового расплава понижается. Контроль температуры ведется термопарой ВР 5/20 ГОСТ 3044-84, которая находится в алундовом чехле с оголенным спаем, и его необходимо проводить кратковременным погружением спая в расплав, чтобы предотвратить растворение (расплавление) термопары. Вторичный прибор (милливольтметр) отградуирован под термопару ВР 5/20.

На описанной установке проводили изучение зависимости вязкости шлаков, приведенных в табл. 1, от температуры.

Большая часть результатов изучения вязкости шлаков этим или подобным методом опубликована в работе [3] и сопоставима с результатами, полученными авторами данной статьи.

При ЭШП очень важной функцией шлака является образование гарнисажа, предупреждающего прямой контакт между жидким металлом и стенками кристаллизатора и изолирующего их как электрически, так и термически. От свойств гарнисажа в значительной степени зависит качество поверхности слитка. Поскольку эта поверхность формируется на внутренней поверхности шлакового гарнисажа, то ее качество определяется прежде всего профилем этой поверхности, стабильностью толщины в процессе переплава, а также способностью шлаковой оболочки сопротивляться разрушению под воздействием различных сил [4].

Если кристаллизатор и слиток не перемещаются один относительно другого, на шлаковый гарнисаж действуют незначительные растягивающие усилия, обусловленные продольной и поперечной усадкой слитка и шлаковой корки. Обычно они не вызывают разрушения шлаковой корки, благодаря чему слитки, выплавленные в стационарном кристаллизаторе, имеют, как правило, ровную и гладкую поверхность [4].

При переплаве в подвижном кристаллизаторе процесс формирования поверхности слитка значительно усложняется, так как гарнисаж подвергается значительным растягивающим усилиям. В этом случае для получения достаточно хорошей поверхности слитка между гарнисажом и жидким металлом всегда должна находиться прослойка жидкого шлака, которая обеспечивает подпитку возникающих разрывов гарнисажа и уменьшает опасность образования дефектов на поверхности слитков при их вытягивании из кристаллизатора. Для получения качественной поверхности слитка при переплаве в подвижном кристаллизаторе необходимо, чтобы температура плавления шлака была значительно ниже температуры плавления металла, шлак был «длинным» и пластичным в твердом состоянии [4].

Этим требованиям отвечают шлаки АНФ-28, АНФ-32, АНФ-94, характерные кривые вязкости которых представлены на рис. 4.

Одно из важных свойств жидкого шлака — его плотность (ρ). Например, флюс АНФ-1П при 1450 °С имеет плотность 2,52 г/см³. В окисно-солевых шлаках ввод оксидов повышает плотность, что объясняется повышением плотности упаковки частиц в расплаве. Так при добавлении СаО происходит замена анионов F^- ($r_{F^-} = 0,133$ нм) на O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 0,132$ нм), хотя их радиусы близки, но заряды различны, а это сказывается на энергии их связей с катионами Ca^{2+} . Еще в большей степени повышает плотность

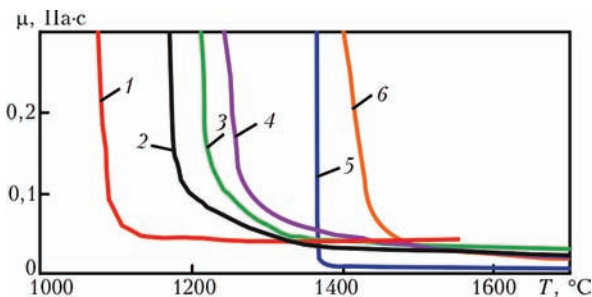


Рис. 4. Зависимость вязкости флюсов от температуры: 1 — АН-75; 2 — АНФ-28; 3 — АНФ-32; 4 — АНФ-94; 5 — АНФ-1П; 6 — АНФ-6

шлаковых расплавов ввод глинозема Al_2O_3 . Энергия связи катионов Al^{3+} с анионами O^{2-} больше, чем Ca^{2+} с F^- из-за различия эффективности ионных радиусов ($r_{Al^{3+}} = 0,057$ нм; $r_{Ca^{2+}} = 0,106$ нм) и зарядов. Плотность флюсов АНФ-6 при 1450 °С составляет 2,88 г/см³.

Рост плотности наблюдается и в одновременном вводе в расплав СаО и Al_2O_3 . Вероятно, это объясняется образованием комплексов $Al_xO_y^{z-}$. Наибольшую плотность имеют расплавы окисных шлаков, плотность которых растет с вводом СаО, Al_2O_3 и падает с вводом в расплав SiO_2 , приводящим к образованию анионных комплексов SiO_4^{4-} , ослабляющих межионные связи [3].

Зачастую плотность применяемых в процессах ЭШП шлаковых систем в диапазоне рабочих температур не превышает 3,0 г/см³, что при плавке стали существенно не влияет на разделение шлаковых и металлических фаз. С ростом температуры плотность шлаковых расплавов понижается. Более строго к определению плотности шлаков необходимо подходить при работе с цветными металлами [3].

Авторами работы [5] предложена формула расчета плотности шлаковых расплавов при температуре 1400 °С.

$$\frac{1}{\rho} = 0,416 \cdot SiO_2 + 0,303 \cdot CaO + 0,372 \cdot MgO + 0,328 \cdot Al_2O_3 + 0,389 \cdot CaF_2. \quad (2)$$

Результаты расчетов по формуле (2), а также данные по поверхностному натяжению синтетических флюсов, которые наиболее близки к применяемым в электрошлаковых технологиях [1, 6, 7], приведены в табл. 2.

По сравнению с окисными шлаки на основе CaF_2 имеют более низкие значения поверхностного натяжения и обладают повышенной адгезией к неметаллическим включениям.

Электропроводность (R) жидких флюсов подобно другим физическим свойствам (вязкости, поверхностному натяжению, плотности) относится к структурно-чувствительным характеристикам, по которым можно судить о строении, характере

Таблица 2. Значения плотности и поверхностного натяжения флюсов ЭШТ

Флюс	Элементы, мас. %				Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мдж/м ² при <i>t</i> , °С*	Источник
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂			
№ 1 (АНФ-28)	52,0	—	48,0	—	2,78	$\frac{440}{1500}$	[6]
№ 2 (АНФ-32)	40,0	30,0	30,0	—	3,34	$\frac{400}{1600}$	[1]
№ 3 (АН-75)	60,39	25,32	10,49	—	2,78	$\frac{347}{1500}$	[6]
№ 4 (АНФ-94)	29,0	30,0	6,0	21	3,27	$\frac{375}{1450}$	[7]
№ 5 (АНФ-1П)	100,0	—	—	—	2,61	$\frac{400}{1400}$	[6]
№ 6 (АНФ-6)	75,4	24,6	—	—	2,71	$\frac{450}{1500}$	[6]

*В числителе приведены значения поверхностного натяжения, в знаменателе — температуры.

связей между частицами и структурных изменениях в расплавах при различных температурах [2, 8]. Наряду с этим электропроводность расплавленных флюсов играет существенную роль в процессах ЭШТ [9, 10] и зависит от их состава. Обычно при 1600 °С ее показатели составляют 1...8 Ом⁻¹·см⁻¹. Более электропроводны основные шлаки. Особенно сильно увеличивают электропроводность шлака добавки окислов щелочных металлов и галогенидов (плавикового шпата). Электропроводность, как и вязкость увеличивается при повышении температуры. Поэтому представляет большой научный и прикладной интерес информация о электропроводности флюсов, применяемых в процессах специальной электрометаллургии.

Как следует из техники металлургического эксперимента для определения электропроводности расплавленных флюсов используют исключительно контактные методы [11]. В этом случае главное внимание следует уделять выбору и конструкции датчика (электролитической ячейки), включающего тигель и электрод (электроды). Наиболее широко применяются два типа датчиков: тигель с двумя параллельными электродами; тигель с элект-

родом, расположенным в центре (вторым электродом при этом служит сам тигель).

Основным условием при выборе материала электролитической ячейки является его устойчивость по отношению к коррозионно-агрессивному воздействию шлаковых расплавов, электропроводность которых необходимо определять. При контакте электродов с расплавом не должны возникать побочные электрические явления (термо-э. д. с., э. д. с. и др.). Если их нельзя исключить, то в процессе исследований необходимо вносить поправки в полученные результаты и учитывать размер побочных явлений при калибровке и настройке ячейки. В качестве материала для изготовления тиглей и электродов могут служить железо, молибден, платина, графит и др.

Определяя электропроводность расплавленных флюсов, необходимо измерять сопротивление расплава, заключенного между электродами или электродом и стенкой тигля. Применяют два способа измерения — способ моста переменного тока и вольтметр-амперметр. Первый из них более широко распространен в лабораторных исследованиях, второй — в заводской практике. Удельную электропроводность вычисляют из измеренного сопротивления, определив по водному раствору или расплаву

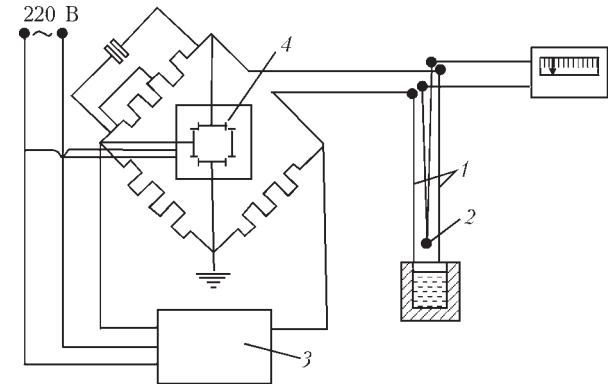


Рис. 5. Схема установки для измерения электропроводности расплавленного флюса: 1 — электроды; 2 — термопара ВР5/20; 3 — звуковой генератор; 4 — осциллограф

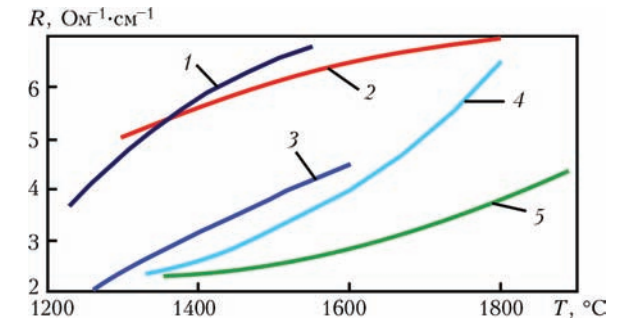


Рис. 6. Изменение электропроводности флюса в зависимости от изменения температуры: 1 — АН-75; 2 — АНФ-1П; 3 — АНФ-94; 4 — АНФ-32; 5 — АНФ-6

электролита (чаще всего KCl) с известной электропроводностью — «сопротивление ячейки» [12].

В Институте электросварки им. Е. О. Патона создана установка, позволяющая определять электропроводность жидких флюсов в инертной атмосфере [13]. Она укомплектована микровинтовым подъемником, графитовой нагревательной печью сопротивления ПВП-2, сварочным трансформатором ТСШ-500, электро- и теплоизмерительной аппаратурой, системой газо- и водоснабжения, а также электролитической ячейкой и измерительными приборами.

Принципиальная схема моста переменного тока приведена на рис. 5. Электролитическая ячейка состоит из двух электродов 1 диаметром 1,5 мм, изолированных друг от друга алундовыми трубками, между которыми в защитном алундовом чехле расположен спай вольфрам-рениевой термопары 2. Подводящие провода термопары заключены в алундовые трубки. В схему компенсационного моста входят три магазина сопротивления (R_1 , R_2 и R_3) типа P517 М с пределами измерения сопротивления от 0,01 до 10 000 Ом и магазин емкости типа P513. В качестве нуля-инструмента используется осциллограф 4 типа С1-1, на экране которого в процессе измерений фиксируются все энергетические импульсы. Источником переменного тока является генератор ГЗ-33 звуковой и ультразвуковой частот 3 с диапазоном от 18 до 200 000 Гц. Электропитание схемы осуществляется стабилизированным напряжением 220 В.

На рис. 6 приведены результаты измерения электропроводности некоторых флюсов, применяемых для ЭШТ по данным работы [19].

Выводы

Отработана методика измерения вязкости шлаковых расплавов на модернизированном вибрационном вискозиметре конструкции Штенгельмейера. Подтверждено, что температурная зависимость вязкости используемых в ЭШТ шлаков АНФ-28, АНФ-32, АНФ-94 имеет более пологий характер по сравнению со шлаками АНФ-1П и АНФ-6 и поэтому они более пригодны для ЭШП в подвижном кристаллизаторе.

Приведены расчетные значения основности и плотности ряда шлаков ЭШП, а также данные их поверхностного натяжения и температурной зависимости электропроводности.

1. Подгаецкий В. В. Сварочные шлаки / В. В. Подгаецкий, В. Г. Кузьменко. — К.: Наукова думка, 1988. — 252 с.
2. Установка для исследования вязкости шлаковых расплавов / А. А. Ждановский, В. И. Лакомский, Г. М. Григоренко [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. — К.: Наукова думка, 1976. — Вып. 4. — С. 102–106.
3. Медовар Б. И. Металлургия электрошлакового процесса / Б. И. Медовар, А. К. Цыгуленко, В. Л. Шевцов. — К.: Наукова думка, 1986. — 248 с.
4. О механизме формирования поверхности слитка при ЭШП с относительным перемещением кристаллизатора / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Л. Артамонов [и др.] // Рафинирующие переплавы. — К.: Наукова думка, 1975. — С. 49–54.
5. Степанов В. В. Плотность расплавленных флюсов для электрошлакового переплава и подогрева / В. В. Степанов, Б. Е. Лопачев // Автоматическая сварка. — 1967. — № 2. — С. 39–41.
6. Якобошвили С. Б. Поверхностное и межфазное натяжение бинарных сплавов на основе CaF_2 / С. Б. Якобошвили, И. И. Фрумин // Автоматическая сварка. — 1962. — № 10. — С. 41–45.
7. Якобошвили С. Б. Исследование межфазного натяжения на границе шлак–металл и поверхностного натяжения сварочных шлаков / С. Б. Якобошвили, И. И. Фрумин // Автоматическая сварка. — 1961. — № 10. — С. 15–19.
8. Жмойдин Г. И. Взаимосвязь транспортных свойств со структурой ассоциированных расплавов / Г. И. Жмойдин // Свойства и структура шлаковых расплавов. — М.: Наука, 1970. — С. 38–66.
9. Латаш Ю. В. Электрошлаковый переплав / Ю. В. Латаш, Б. И. Медовар. — М.: Металлургия, 1970. — 239 с.
10. Новый способ производства крупных кузнечных слитков высокого качества / Ю. В. Латаш, А. Е. Воронин, В. А. Николаев [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. — 1975. — Вып. 2. — С. 31–42.
11. Арсентьев П. П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников. — М.: Металлургия, 1968. — 552 с.
12. Ерохин А. А. Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов / А. А. Ерохин. — М.: Наука, 1975. — 166 с.
13. Установка для измерения электропроводности расплавленных флюсов / А. А. Ждановский, Ю. В. Латаш, О. А. Горчинский [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. — К.: Наукова думка, 1978. — Вып. 8. — С. 113–115 с.

Functions of slags in melting steels and effect of their properties on the processes in gas-slag-metal system are considered. The role of viscosity and electric conductivity in producing ESR ingots is shown. Method of measuring the viscosity in the modernized vibration viscosimeter of Stengelmeier design is given. The results of investigation of viscosity of some slags used in electroslag remelting and data of their basicity are given. The method of measuring the electric conductivity of slag is described and data of electric conductivity of ESR slags are given. The calculated data of density of slag melts at temperature 1400 °C are presented. The literature data of surface tension of fluorine-containing slags, chemical composition of which is closed to the composition of fluxes used in electroslag technologies are given. Ref. 13, Tables 2, Figures 6.

Keywords: slag; metal; basicity; viscosity; electric conductivity; density; surface tension

Поступила 22.09.2016

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ЭШП НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ*

Д. Н. Тогобицкая¹, А. П. Стовпченко², Л. А. Лисова²,
А. А. Полишко², Д. А. Степаненко¹

¹Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины.
49000, г. Днепр, пл. Академика Стародубова, 1. E-mail: office@isi.gov.ua

²Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Сделан прогноз свойств шлаков ЭШП с использованием модели упорядоченной структуры оксидных расплавов. Модель представлена системой уравнений, позволяющих прогнозировать свойства шлаков. Выполнен расчет параметров структурного и зарядового состояния Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_k$ исследуемых шлаков и статистический анализ влияния этих параметров на величины вязкости и электропроводности. На основе регрессионного анализа исследуемых данных получены модели, которые описывают вязкость и электропроводность шлаков с использованием наиболее значимых параметров. Для десяти составов оксидно-фторидных шлаков уточнены модели вязкости и электропроводности, что позволило провести вычислительный эксперимент по влиянию компонентного состава шлака на его свойства. Исследовано влияние добавок FeO и Al_2O_3 в количестве от 2 до 12 % на вязкость и электропроводность шлаковой системы 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 . Показано, что добавка FeO разжижает шлак, повышая электропроводность. Увеличение содержания Al_2O_3 приводит к незначительному повышению вязкости и несущественно снижает электропроводность. Библиогр. 6, табл. 3, ил. 4.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование; шлак; электрошлаковый переплав; вязкость, электропроводность

Введение. Изучение и совершенствование шлаков для электрошлакового переплава (ЭШП) по-прежнему остается одним из ключевых направлений в области специальной электрометаллургии. Это связано с постоянным усложнением химического состава сталей и сплавов, подвергаемых ЭШП, и необходимостью повышения его эффективности. Для управления электрошлаковым процессом необходимо знать физико-химические характеристики шлаков [1, 2].

К наиболее важным свойствам шлаков ЭШП относятся вязкость и электросопротивление, величины которых зависят как от соотношения компонентов, так и от температуры процесса. При большем электросопротивлении шлака увеличивается тепловыделение в шлаковой ванне, что способствует большей энергоэффективности процесса. Однако это сопровождается повышением температуры шлака и металла, что ведет к увеличению глубины жидкометаллической ванны и ухудшению структуры слитка. Вязкость шлаков также должна быть в оптимальном диапазоне,

чтобы обеспечить формирование тонкой сплошной корочки гарнисажа, под которой слиток будет иметь гладкую поверхность без гофр и заливов.

Традиционный анализ диаграмм состояния шлаковых систем способствует уменьшению объема прямых экспериментов, но для многокомпонентных составов диаграммы зачастую фрагментарны или отсутствуют. Поэтому для решения задач оптимизации компонентного состава и создания новых шлаков для ЭШП целесообразно использование современных методов физико-химического моделирования.

Основы моделирования оксидных расплавов. В настоящей работе сделана попытка прогнозирования свойств шлаков ЭШП с использованием модели упорядоченной структуры оксидных расплавов, учитывающей межатомные взаимодействия на основе системы неполяризованных ионных радиусов [3].

Модель представлена системой уравнений, позволяющих прогнозировать свойства шлаков по

*По материалам доклада, представленного на VIII Международной конференции «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», г. Одесса, 19–23 сентября 2016 г.

ряду среднестатистических параметров, характеризующих оксидную систему как единое целое:

Δe — среднестатистическое число электронов, локализуемых на орбиталях в направлении связи катион (К)—анион (А). Выполняет функции химического эквивалента системы:

$$\Delta e = \sum_{i=1}^n D_{ai} \sum_{j=1}^m D_{kj} \Delta e_{K-A}, \tag{1}$$

где D_{ai}, D_{kj} — атомные доли А и К в соответствующих подрешетках;

ρ — показатель стехиометрии оксидной системы, равный отношению числа катионов (К) к числу анионов (А):

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^m M_{K_i}}{\sum_{i=1}^m M_{A_i}}, \tag{2}$$

где M_{K_i}, M_{A_i} — мольные доли К и А в их подрешетках; m — количество оксидов в системе;

d — среднестатистическое междоузельное расстояние К—А;

$\text{tg}\alpha_K$ — среднестатистический параметр, характеризующий индивидуальность катионной подрешетки:

$$\text{tg}\alpha_K = \sum_{i=1}^n M_{K_i} \text{tg}\alpha_{K_i}. \tag{3}$$

Шлаковый расплав трактуется как химически единая система, где влияние состава на структуру и свойства проявляется соотношением характеристик межатомных связей в непрерывном анионном каркасе. Введение комплекса модельных параметров Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_K$ позволяет обобщить опытные данные в виде моделей и оценить влияние состава на свойства шлака. Наличие моделей для прогно-

Таблица 1. Химический состав и экспериментально полученные свойства шлаков ЭШП при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$									
Шлаки	Химический состав шлаков, мас. %							Свойства*	
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	FeO	Вязкость, Па·с	Электропроводность, 1/ Ом·м
АНФ-39	32,0	33,0	29,5	2,0	3,0	0,2	—	0,0393	257
1	30,0	18,0	33,8	18,2	—	—	—	0,0655	112
2	30,0	18,0	36,0	16,0	—	—	—	0,04585	100
3	30,0	18,0	38,0	14,0	—	—	—	0,04978	115
4	30,0	18,0	40,0	12,0	—	—	—	0,03406	220
5	30,0	18,0	38,0	12,0	—	—	2,0	0,03144	162
6	30,0	18,0	37,0	11,0	—	—	4,0	0,03013	196
7	30,0	18,0	36,0	10,0	—	—	6,0	0,02882	144
8	30,0	20,0	38,0	12,0	—	—	—	0,03668	145
9	30,0	22,0	37,0	11,0	—	—	—	0,04192	127
10	30,0	24,0	36,0	10,0	—	—	—	0,04454	149
11	56,0	22,0	—	—	—	22,0	—	0,01048	450
12	50,0	20,0	—	—	10,0	20,0	—	0,00917	484
13	44,0	18,0	—	—	20,0	18,0	—	0,01048	380
14	61,0	22,0	—	—	—	17,0	—	0,00786	280
15	51,0	22,0	—	—	—	27,0	—	0,01703	205
16	61,0	17,0	—	—	—	22,0	—	0,01048	300
17	51,0	27,0	—	—	—	22,0	—	0,00917	270
18	56,0	17,0	—	—	—	27,0	—	0,01048	343
19	56,0	27,0	—	—	—	17,0	—	0,00786	328
22	58,0	25,0	—	—	17,0	—	—	0,01572	580
24	52,2	22,5	—	—	15,3	10,0	—	0,016	263
27	55,1	23,75	16,15	—	—	5,0	—	0,015	498
28	52,1	22,5	15,30	—	—	10,0	—	0,020	325
29	58,0	27,5	8,50	—	8,50	—	—	0,046	366
30	55,1	23,75	8,076	—	8,075	5,0	—	0,033	332
31	52,2	22,5	7,65	—	7,65	10,0	—	0,014	272
37	32,0	32,0	32,0	—	3,0	—	—	0,04847	193
38	32,0	31,5	32,0	1,5	3,0	—	—	0,04061	206
39	31,0	31,0	32,0	3,0	3,0	—	—	0,04323	208
40	32,0	31,0	31,0	—	6,0	—	—	0,07336	117
42	31,0	31,0	31,0	—	3,0	3,0	—	0,06419	135
43	30,0	29,0	29,0	—	3,0	9,0	—	0,06288	156

*Измерения проводили в ИЭС им. Е.О. Патона с участием И. А. Гончарова и Д. Д. Мищенко.

за дает возможность оптимизировать состав шлака для получения требуемых свойств путем наложения соответствующих процедур [4, 5].

Модели для прогнозирования вязкости и электропроводности шлаков ЭШП. Литературные и собственные экспериментальные исследования свойств шлаков ЭШП введены в базу данных «Шлак» банка данных «Металлургия» (табл. 1) для опробования возможностей описанной методики прогнозирования их свойств [6].

Следует отметить, что шлаки ЭШП представляют собой многокомпонентные системы, которые в отличие от большинства металлургических шлаков содержат много фторида кальция, высокая электропроводность которого обеспечивает протекание электрошлакового процесса. Помимо фтористого кальция в состав шлаков ЭШП чаще всего входят оксиды алюминия и кальция, которые являются прочными оксидами с высокой температурой плавления. Для увеличения интервала кристаллизации шлака, снижения его температу-

ры плавления в его состав дополнительно вводят оксиды кремния, магния, а для шлаков специального назначения — титана.

Большое число компонентов в составе шлаков усложняет определение влияния каждого из них на технологически важные свойства. Поэтому выполнен расчет параметров структурного и зарядового состояния Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_{\text{к}}$ исследуемых шлаков, величины которых представлены в табл. 2.

Проведен статистический анализ влияния параметров межатомного взаимодействия на величины вязкости и электропроводности шлаков ЭШП.

Наиболее значима связь величины вязкости шлака с показателем стехиометрии — ρ и параметром зарядового состояния — Δe (рис. 1). Коэффициенты детерминации (R^2) полученных зависимостей составили 0,499 и 0,753 для влияния параметров межатомного взаимодействия Δe и ρ соответственно.

На основе выполненного регрессионного анализа исследуемых данных получена модель, ко-

Т а б л и ц а 2. Параметры структурного и зарядового состояния исследуемых шлаков				
Шлак	Δe	$\text{tg}\alpha$	ρ	d
АНФ-39	0,1718	0,1536	0,6877	2,2362
1	-0,8616	0,1410	0,6555	2,5224
2	0,6754	0,1424	0,6656	2,4764
3	-0,4927	0,1436	0,6750	2,4296
4	-0,2934	0,1448	0,6846	2,3768
5	-0,5965	0,1437	0,6836	2,4846
6	-0,7776	0,1432	0,6875	2,5592
7	-0,9419	0,1427	0,6915	2,6286
8	-0,3208	0,1449	0,6796	2,3781
9	-0,2421	0,1457	0,6794	2,3507
10	-0,1588	0,1464	0,6792	2,3218
11	-2,3895	0,1398	0,5409	3,4724
12	-2,6122	0,1488	0,5848	3,5576
13	-2,7717	0,1566	0,6292	3,6122
14	-2,0167	0,1427	0,5409	3,3320
15	-2,6984	0,1368	0,5410	3,5788
16	-2,3640	0,1391	0,5319	3,5133
17	-2,4122	0,1404	0,5499	3,4320
18	-2,6756	0,1361	0,5319	3,6205
19	-2,0424	0,1432	0,5498	3,2931
22	-1,4569	0,1639	0,6261	3,0334
24	-2,2146	0,1578	0,6141	3,380
27	-0,3275	0,1498	0,6032	2,5723
28	-1,2039	0,1470	0,5978	2,9411
29	-0,3635	0,1581	0,6124	2,564
30	-1,2933	0,1556	0,6119	2,9685
31	-1,7960	0,1526	0,6061	3,1937
37	0,6028	0,1549	0,6993	2,1047
38	0,3492	0,1539	0,6954	2,1834
39	0,1259	0,1530	0,6937	2,2495
40	-0,0145	0,1567	0,7067	2,3244
42	-0,3315	0,1533	0,6934	2,8580
43	-1,2937	0,1503	0,6797	2,2023

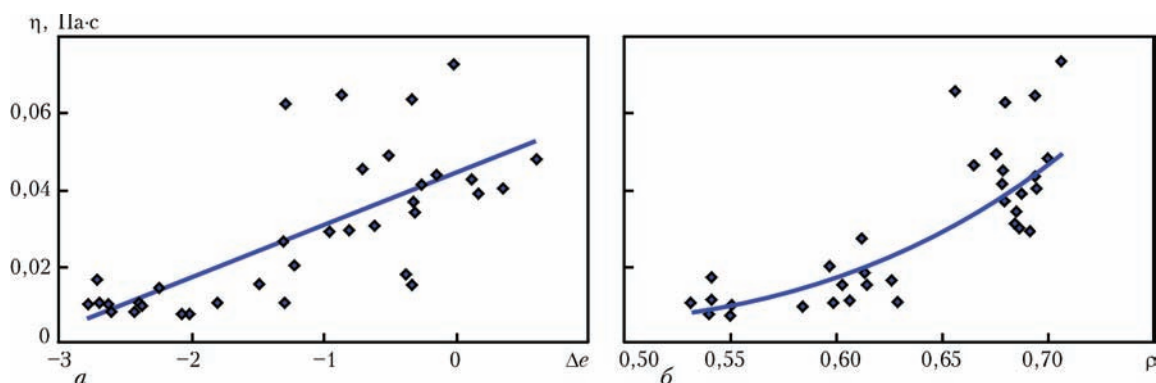


Рис. 1. Зависимость вязкости (η) шлаков ЭШП от параметров межатомного взаимодействия $\Delta\epsilon$, ρ при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и R^2 равном 0,499 (а); 0,753 (б)

торая описывает вязкость исследуемых шлаков с использованием значимых параметров:

$$\lg \eta = -3,614 + 0,098\Delta\epsilon + 3,266\rho, (R^2 = 0,86). \quad (4)$$

Графическая интерпретация точности модели представлена на рис. 2.

Высокая степень совпадения расчетных и экспериментальных данных дает основание для применения полученной модели при прогнозировании вязкости шлаков похожих систем.

Аналогичным образом выполнили корреляционно-регрессионный анализ связи электропроводности с химическим составом исследуемых шлаков, «свернутым» через параметры межатомного взаимодействия. Влияние наиболее значимых параметров на электропроводность шлаков представлено на рис. 3.

Для прогнозирования электропроводности исследуемых составов шлаков с учетом нелинейности взаимосвязи ($\chi - \Delta\epsilon$) получена модель:

$$\lg \chi = 4,319 - 2,974\rho + 0,092\Delta\epsilon + 0,018\Delta\epsilon^2, (R^2 = 0,81). \quad (5)$$

Следует отметить, что для фторсодержащих кремнеземистых шлаков (шлаки 1–10) отклонение экспериментальных данных электропроводности от рассчитанных величин довольно существенно. Причиной этого может быть как недостаток данных экспериментальных измерений для статистического анализа, так и наличие в силикатсодержащих шлаках кремнийкислородной полимерной сетки, влияющей на зарядовое состояние атомов.

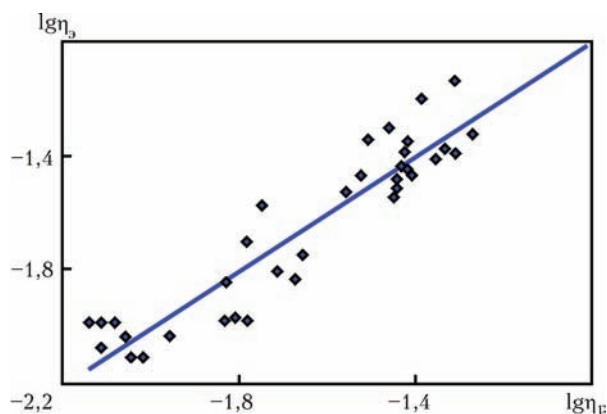


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и расчетных значений вязкости исследуемых шлаковых расплавов при $R^2 = 0,868$

Для вязкости и электропроводности шлаков 1–10 при температуре $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ получены более точные модели с привлечением параметра $\text{tg}\alpha$:

$$\eta = 0,627909 + 0,847693 \cdot \text{tg}\alpha - 1,04545\rho, (R^2 = 0,88), \quad (6)$$

$$\chi = -1489,31 + 266,6032 \cdot \text{tg}\alpha + 2356,361\rho, (R^2 = 0,70). \quad (7)$$

Эти модели описывают свойства шлаков с существенно более высокой точностью, достаточной для проведения численного эксперимента влияния химического состава шлака на исследуемые свойства.

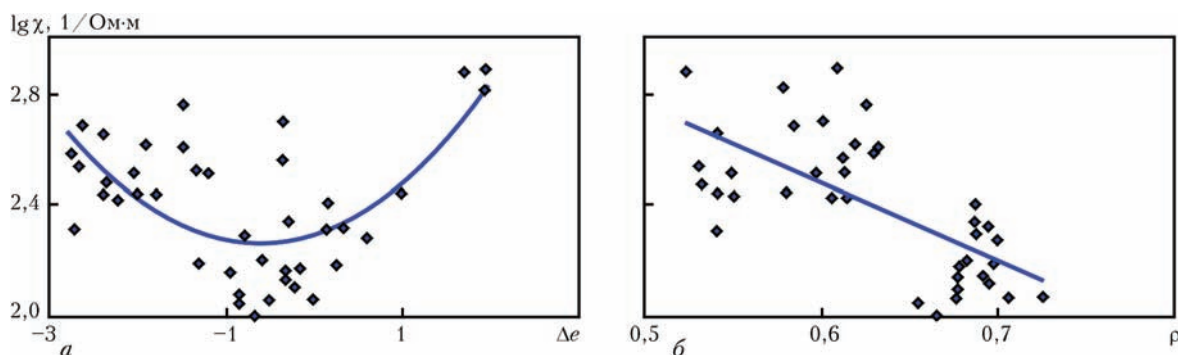


Рис. 3. Связь электропроводности (χ) исследуемых шлаков и параметров межатомного взаимодействия $\Delta\epsilon$, ρ при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и R^2 равном 0,455 (а); 0,463 (б)

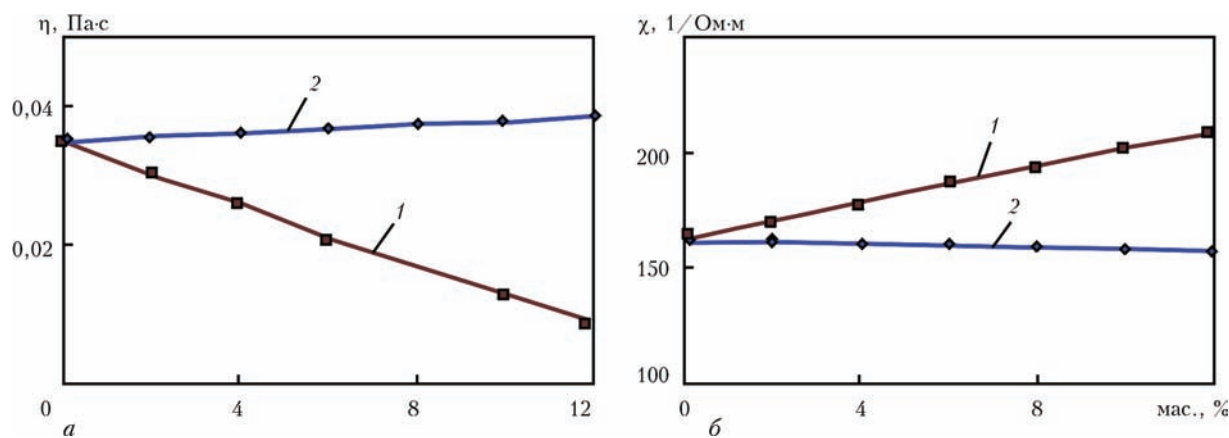


Рис. 4. Влияние добавок FeO (1) и Al₂O₃ (2) на вязкость (а) и электропроводность (б) шлаков системы 30 % CaF₂–40 % CaO–18 % Al₂O₃–12 % SiO₂

Таблица 3. Параметры межатомного взаимодействия и прогнозируемые величины свойств шлака 30 % CaF ₂ –40 % CaO–12 % SiO ₂ –18 % Al ₂ O ₃ с добавками FeO и Al ₂ O ₃							
№ п/п	Добавки, мас. %		Параметры меж-атомного взаимодействия		Прогнозируемые величины свойств		
	Al ₂ O ₃	FeO	tgα	ρ	η ₁₄₀₀ , Па·с	χ ₁₄₀₀ , 1/Ом·м	
1	0	0	0,1448	0,6846	0,0349	162,46	
2	0	0	0,1448	0,6846	0,0349	162,46	
3	2	0	0,1451	0,6842	0,0356	161,60	
4	4	0	0,1453	0,6838	0,0362	160,71	
5	6	0	0,1456	0,6834	0,0368	159,84	
6	8	0	0,1458	0,6830	0,0374	158,96	
7	10	0	0,1460	0,6827	0,0379	158,30	
8	12	0	0,1462	0,6823	0,0385	157,41	
9	0	2	0,1439	0,6882	0,0304	170,70	
10	0	4	0,1430	0,6917	0,0259	178,71	
11	0	6	0,1421	0,6952	0,0215	186,72	
12	0	8	0,1412	0,6985	0,0173	194,25	
13	0	10	0,1404	0,7018	0,0132	201,82	
14	0	12	0,1396	0,7050	0,0092	209,14	

Проведение эксперимента. Электрошлаковый переплав — длительный процесс, в ходе которого состав шлака изменяется. Так, из окалины, присутствующей на поверхности электрода, в шлак попадают оксиды железа, что делает необходимым раскисление шлака, которое обычно производят присадками алюминия. С учетом этого с использованием моделей (6, 7) выполнен расчет влияния на вязкость и электропроводность шлаковой системы состава 30 % CaF₂–40 % CaO–12 % SiO₂–18 % Al₂O₃ добавок FeO и Al₂O₃ в количестве от 2 до 12 %. Рассчитанные значения параметров межатомного взаимодействия и прогнозируемые с помощью моделей значения вязкости и электропроводности таких шлаков представлены в табл. 3.

Геометрическая интерпретация полученных результатов численного эксперимента представлена на рис. 4.

Показано, что добавка FeO в базовую шлаковую систему оказывает разжижающее действие на шлак, повышая при этом электропроводность.

Повышение содержания Al₂O₃ несколько увеличивает вязкость шлака, однако незначительно. Влияние оксида алюминия на электропроводность носит обратный характер, но тоже несущественный.

Полученный прогноз изменения свойств шлака с различным содержанием оксидов алюминия и железа в целом укладывается в общепринятые представления и подтверждается многолетней практикой.

В развитие настоящей работы для повышения точности прогноза свойств шлаков по физико-химической модели база данных «Шлак» дополнена результатами, полученными разными авторами для различных шлаков ЭШП. Кроме того, запланирована серия экспериментов по выплавке шлаков и измерения их вязкости и электропроводности при различных температурах.

Выводы

- 1. Экспериментальные данные по вязкости и электропроводности шлаков ЭШП различных оксидно-фторидных систем включены в базу данных «Шлак» банка данных «Металлургия».
- 2. С позиции концепции направленной химической связи на уровне межатомного взаимодействия построены модели для прогнозирования вязкости и электропроводности шлаков ЭШП. Адекватность полученной модели вязкости подтверждена результатами других авторов, содержащихся в банке данных.
- 3. Численным экспериментом показано влияние добавок FeO и Al₂O₃ на вязкость и электропроводность шлака системы 30 % CaF₂–40 % CaO–18 % Al₂O₃–12 % SiO₂, характер которого соответствует известной практике электрошлаковых процессов.

4. Модель для прогноза электропроводности шлаков требует уточнения путем проверки и увеличения количества экспериментальных данных по шлакам ЭШП в базе данных. После уточнения прогнозные модели могут стать перспективным инструментом оптимизации составов шлаков ЭШП с целью обеспечения заданных технологических свойств.

1. *Металлургия электрошлакового процесса* / Б. И. Медовар, А. К. Цыгуленко, В. Л. Шевцов [и др.]. — К.: Наукова думка, 1986. — 248 с.
2. *Современные требования к процессу и шлакам электрошлакового переплава* / Л. Б. Медовар, А. П. Стовпченко,

- Л. А. Лисова [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2012. — № 07. — С. 297–301.
3. *Приходько Э. В.* Металлохимия многокомпонентных систем / Э. В. Приходько. — М.: Metallurgia, 1995. — 320 с.
4. *К вопросу выбора оптимального состава шлака — десульфуратора трубных марок стали* / Д. Н. Тогобицкая, В. П. Пиптюк, В. А. Кондрашкин [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. — 2014. — Вып. 28. — С. 170–178.
5. *Тогобицкая Д. Н.* Экспериментальная и теоретическая оценка серопоглощительной способности шлаков производства электростали / Д. Н. Тогобицкая // Там же. — 2016. — Вып. 31. — С. 150–159.
6. *Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем* / Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотко [и др.]. — Днепропетровск: Пороги, 2013. — 344 с.

Prediction of properties of ESR slags using the model of ordered structure of oxide melts was made. Model is presented by a system of equations allowing predicting the slag properties. Calculation of parameters of structural and charged state Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_k$ of slags being investigated and statistic analysis of effect of these parameters on values of viscosity and electric conductivity was made. On the basis of regressive analysis of investigated data the models are obtained which describe the viscosity and electric conductivity of slags by using the most important parameters. For 10 compositions of oxide-fluoride slags the models of viscosity and electric conductivity were précised, that allowed carrying out the computational experiment on effect of component of composition of slag on its properties. The effect of additions of FeO and Al_2O_3 in the amount from 2 up to 12 % on viscosity and electric conductivity of slag system 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 was investigated. It was shown that addition of FeO liquefies the slag, increasing the electric conductivity. Increase in content of Al_2O_3 leads to negligible increase of viscosity and slight reduction in electric conductivity. Ref. 6. Tables 3. Figures 4.

Keywords: physical-chemical modeling; slag; electroslag remelting, viscosity, electric conductivity

Поступила 09.11.2016

IX Международная специализированная выставка

КИЕВСКАЯ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ЯРМАРКА

Организатор:
Международный выставочный центр



☎ +38 044 201-11-56, 201-11-58
e-mail: is@iec-expo.com.ua
maria@iec-expo.com.ua
www.iec-expo.com.ua, www.мвц.укр
www.tech-expo.com.ua

28–30

марта

2017 г.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
 Украина, Киев, Броварской пр-т, 15
 (М) "Левобережная"

РАЗРАБОТКА НОВОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА

С. В. Ахонин¹, Р. В. Селин¹, В. А. Березос¹,
А. Н. Пикулин¹, А. Ю. Северин¹, А. Г. Ерохин²

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

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

²ГП «НПЦ «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины».

03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: titan.paton@gmail.com

В настоящее время во всем мире наблюдается устойчивая тенденция увеличения доли высокопрочных титановых материалов, сварные соединения которых обеспечивают высокий комплекс механических и эксплуатационных свойств. При этом отсутствуют титановые сплавы с прочностью ≥ 1200 МПа, удовлетворительной пластичностью и хорошей свариваемостью в отожженном состоянии. Создание нового высокопрочного ($\alpha + \beta$)-титанового сплава с такими характеристиками значительно расширит номенклатуру деталей ответственного назначения для военной, авиационной, космической и других отраслей промышленности. Наиболее перспективным направлением повышения конструкционной прочности при разработке высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов является комплексное легирование. В ходе работы, базируясь на результатах расчетов и проведенных экспериментов по определению механических характеристик, разработан новый высокопрочный сложнолегированный ($\alpha + \beta$)-титановый сплав Т120 на основе восьмикомпонентной системы легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr с пределом прочности не менее 1200 МПа. Новый высокопрочный сложнолегированный ($\alpha + \beta$)-титановый сплав Т120 защищен патентом Украины. Библиогр. 14, табл. 4, ил. 1.

Ключевые слова: титановый сплав; легирующие элементы; предел прочности; структура; электронно-лучевая плавка; химический состав; механические свойства

Дальнейшее развитие авиакосмической техники и транспортного машиностроения в значительной мере связано с повышением эксплуатационных характеристик используемых конструкционных материалов. Это в полной мере относится и к сплавам на основе титана, что обуславливает необходимость проведения исследовательских работ по созданию новых титановых сплавов с улучшенным комплексом механических свойств, в частности, повышенной прочностью и хорошей свариваемостью.

В последние годы в ведущих материаловедческих центрах США, Китая, России и Японии создана целая серия новых титановых сплавов с повышенными эксплуатационными свойствами. Так, например, в США создан высокопрочный титановый сплав Ti-575 (Ti–5Al–7V), в России (ВИАМ) — новый конструкционный сплав ВТ43 (Ti–Al–Mo–V–Cr–Fe–Nb–Zr–Cu) и жаропрочный сплав ВТ41 (Ti–Al–Sn–Zr–Mo–Si), а специалистами ВСМПО разработан и начато производство нового российского β -сплава 55531 (Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr) с уровнем прочности 1100 МПа. Эксплуатационные свойства этих сплавов превышают характеристики своих аналогов на 10...30 %. В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработан

отечественный сплав на основе титана – новый высокопрочный конструкционный сплав Т110 системы легирования Ti–Al–Mo–Nb–Fe–Zr, который в отожженном состоянии имеет прочность ≥ 1100 МПа при высоких показателях пластичности $\delta \geq 18$, $\psi \geq 50$ %; $KCV \geq 40$ Дж/см² и хорошую свариваемость.

Титан может находиться в двух аллотропических модификациях: низкотемпературной (α -), имеющей гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ), и высокотемпературной (β -) с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК). Для получения необходимых механических и физико-химических свойств титан традиционно легируют алюминием, молибденом, ванадием, марганцем, хромом, оловом, железом, цирконием, ниобием, кремнием и другими элементами. При этом легирующие элементы также как и примесные, изменяют температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения и, соответственно, повышают стабильность α - или β -фазы. К элементам, стабилизирующим α -фазу титана, относятся: алюминий, в меньшей степени олово и цирконий, а также примеси — азот, кислород и углерод; α -стабилизаторы упрочняют титан, образуя твердый раствор с α -модификацией титана (рис. 1, а). В свою оче-

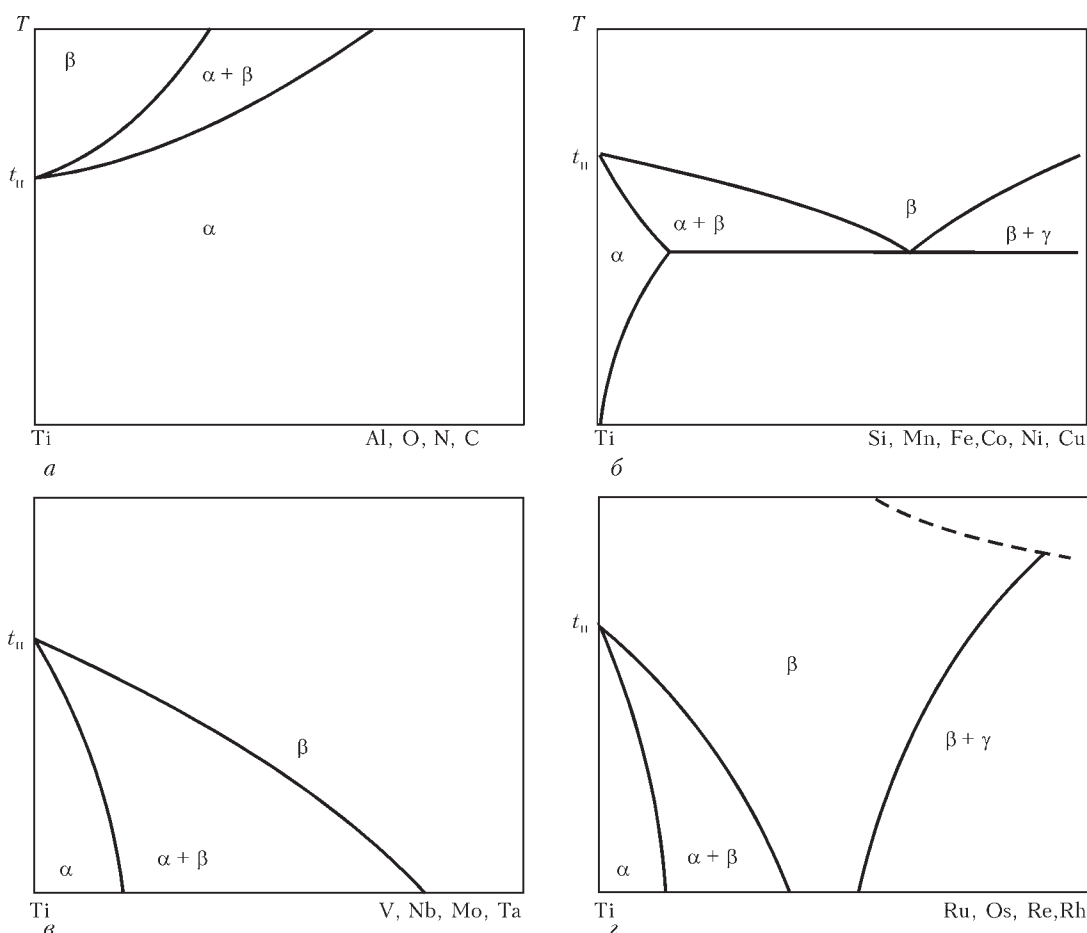


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на температуру полиморфного превращения титана [2]

редь β -стабилизаторы — элементы, понижающие температуру $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. К ним относятся молибден, хром, ванадий, ниобий, железо, медь и другие металлы (из примесей — водород). По структуре титановые сплавы условно делятся на три группы: сплавы с α -, $(\alpha + \beta)$ - и β -структурой и при этом в структуре каждой группы могут присутствовать интерметаллидные фазы.

Следует иметь в виду, что упрочнение титана путем легирования приводит к снижению его пластичности [1], а увеличение количества компонентов сплава затрудняет перераспределение легирующих элементов между фазами [2], что повышает вероятность перехода к бездиффузионному механизму фазового превращения и увеличивает дисперсность фазовых составляющих [3].

К высокопрочным сложнолегированным промышленным сплавам титана относятся сплавы с пределом прочности ≥ 1000 МПа. Большинство из них представляют собой двухфазные $(\alpha + \beta)$ -сплавы. Они состоят из α - и β -твердых растворов и содержат, кроме алюминия, некоторое количество β -стабилизаторов, которые можно разбить на три подгруппы. В сплавах титана с элементами первой подгруппы при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад

β -фазы ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma$) (рис. 1, б). К числу таких элементов относятся кремний, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь и их называют эвтектоидообразующими β -стабилизаторами. В сплавах титана с элементами второй подгруппы при достаточно высокой их концентрации β -раствор сохраняется до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада при закалке (рис. 1, в). К числу этих элементов принадлежат ванадий, молибден, ниобий, тантал, вольфрам. Поскольку они образуют непрерывные растворы с β -титаном, их называют β -изоморфными элементами. В сплавах третьей подгруппы равновесная β -фаза также стабилизируется при комнатной температуре, но непрерывных β -твердых растворов не образуется (рис. 1, г), так как не соблюдается принцип изоморфности взаимодействующих элементов. В эту подгруппу входят рений, рутений, родий, осмий, иридий. Их можно назвать квазиизоморфными β -стабилизаторами.

Основное преимущество $(\alpha + \beta)$ -сплавов заключается в том, что высокий уровень их служебных и эксплуатационных характеристик достигается за счет совместного влияния как легирования, так и термической обработки. Их упрочнение с помощью термической обработки заключается в фиксации

закалкой метастабильных фаз и последующего их распада при искусственном старении с выделением дисперсных α - и β -фаз. Эффективность упрочнения сплава зависит от типа, количества и состава метастабильных фаз и дисперсности образовавшихся после старения частиц α - и β -фаз.

В настоящее время во всем мире наблюдается устойчивая тенденция увеличения доли высокопрочных титановых материалов, сварные соединения которых обладают комплексом высоких механических и эксплуатационных свойств. При этом отсутствуют титановые сплавы с прочностью ≥ 1200 МПа в отожженном состоянии, удовлетворительной пластичностью и хорошей свариваемостью. Создание нового высокопрочного ($\alpha + \beta$)-титанового сплава с пределом прочности > 1200 МПа, удовлетворительными показателями пластичности и хорошей свариваемостью позволит значительно расширить номенклатуру деталей ответственного назначения в военной, авиационной, космической и других отраслях промышленности.

Наиболее перспективным направлением повышения конструкционной прочности при разработке высокопрочных сложнолегированных титановых сплавов является комплексное легирование, которое взято за основу при разработке новых сплавов [4]. При комплексном легировании упрочняют α - и β -твердые растворы таким образом, чтобы разница в их характеристиках прочности была минимальна. Это способствует снижению неравномерности деформации и более полной реализации прочности α - и β -фаз, а также уменьшению действий острых пластинчатых структурных элементов как концентраторов напряжения [5, 6].

Следует отметить, что коэффициент распределения в титане изоморфного β -стабилизирующего элемента — молибдена больше единицы, ванадия близок к единице, тогда как коэффициент распределения эвтектоидообразующих легирующих элементов — хрома и железа меньше единицы. Учитывая распределение легирующих элементов, а также условия предотвращения эвтектоидного распада, рекомендуется осуществлять легирование при соотношении количества изоморфных и эвтектоидообразующих легирующих элементов, выраженных в величинах, эквивалентных содержанию молибдена. По возрастающему влиянию на улучшение механических свойств сплавов и их сварных соединений β -стабилизирующие элементы можно расположить в следующей последовательности: Cr, Fe, Cr + Fe, Mn, V + Fe, Mo, Mo + Fe, Mo + V, Mo + Cr, Mo + V + Cr + Fe [7].

Для расчета прочности нового сплава использовали формулу [8]:

$$\sigma_B = 235 + 60[Al]_{\text{экв.}} + 50[Mo]_{\text{экв.}}, \quad (2)$$

где $[Al]_{\text{экв.}} = \% Al + \% Sn/2 + \% Zr/3 + 3,8$ — эквивалентная концентрация α -стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по отношению к алюминию; $[Mo]_{\text{экв.}} = \% Mo + \% V/1,7 + \% Cr/0,8 + \% Fe/0,7 + \% Nb/3,3$ — эквивалентная концентрация β -стабилизаторов по отношению к молибдену.

Данная формула дает значение близкое к реальной прочности большинства α - и ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов в отожженном состоянии.

Выбор системы легирующих элементов проводили с учетом следующих факторов.

Алюминий является основным легирующим элементом в титановых сплавах, который значительно упрочняет α -твердый раствор и также эффективно упрочняет β -твердый раствор. Легирование этим элементом придает титановым сплавам повышенное сопротивление ползучести. При этом добавка до 3 % алюминия практически не изменяет микроструктуру металла, а дальнейшее увеличение содержания его в сплаве приводит к образованию крупноигльчатой структуры и, соответственно, снижению пластичности. Показатели поперечного сужения и удлинения сплавов, содержащих до 7 % алюминия, остаются на довольно высоком уровне. Превышение этого содержания приводит к потере сплавом термической стабильности, а также негативно влияет на пластические свойства в результате образования интерметаллидных фаз. Алюминий также повышает модули упругости титана и вместе с нейтральными упрочнителями замедляет образование ω -фазы при закалке и старении, которая ухудшает пластические свойства.

Цирконий выполняет функцию микролегирующего элемента. Не изменяет механические свойства фазовых составляющих, но меняет их морфологию, особенно улучшается состояние металла, который подвергается влиянию термического цикла сварки. Свойства основного металла и сварных соединений, содержащих цирконий, близкие по значениям друг с другом. Как и алюминий, цирконий замедляет образование ω -фазы при закалке и старении. Кроме этого цирконий, как нейтральный упрочнитель, уменьшает негативное влияние газовых примесей (кислорода), а также способствует образованию более мелкозернистой структуры. Цирконий имеет коэффициент распределения между α - и β -фазами равный 0,81. Целесообразно вводить цирконий в сплав в количестве, не превышающем 3,0 мас. %.

Ванадий — упрочнитель, относящийся к β -стабилизирующим элементам, имеет узкий интервал кристаллизации и коэффициент распределения

Таблица 1. Химический состав высокопрочного титанового сплава системы легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr, мас. %

Ti	Al	Nb	Zr	Fe	Mo	V	Cr	σ_b , МПа
Основа	5	4	2,5	1	3	2	1	1278,5

Таблица 2. Химический состав опытных сплавов, мас. %

Номер слитка	Ti	Al	Nb	Zr	Fe	Mo	V	Cr	[Mo] _{экв.}	[Al] _{экв. прочп.}	[Mo] _{экв. изом. / [Mo]_{экв. эвтек.}}	σ_b , МПа
1	Основа	4,1	3,2	2,0	0,5	2,0	1,0	0,5	5,7	8,4	1,2	1024
2	«	4,5	4,5	2,3	1,2	2,5	2,5	0,7	10	8,8	1,22	1263
3	«	5,0	4,0	2,6	1,0	3,5	2,0	1	10,3	9,4	1,34	1314
4	«	5,5	3,5	3,0	0,7	3,5	1,8	1,2	7,6	9,8	1,46	1203

равный 0,95. Ванадий один из немногих легирующих элементов, который повышает не только прочность, но и пластичность титана. При содержании в сплаве до 2,5 мас. % ванадий растворим в α -титане и увеличивает пластичность сварного соединения, а сверх 2,5 мас. % понижает пластичность сплава и его сварных соединений. Кроме этого, ванадий усложняет образование интерметаллидных фаз.

Ниобий является слабым β -стабилизирующим упрочнителем, имеет узкий интервал кристаллизации, коэффициент распределения — 1,18, атомный радиус практически одинаковый с титаном. При содержании его в сплаве до 4 мас. % растворимый в α -титане, а растворимость железа в α -титане повышает до 1 %. Легирование ниобием приводит к повышению ударной вязкости основного металла и сварных соединений как в отожженном, так и в упрочненном состояниях.

Молибден — сильный изоморфный β -стабилизирующий упрочнитель. Повышает стабильность сплавов, содержащих хром и железо. При содержании 3 мас. % молибдена не образуются соединения титана с хромом (до 1,8 % Cr) и железом (до 1,2 % Fe) даже при очень длинной выдержке при температуре эвтектоидного распада. Свыше 3 мас. % молибдена значительно увеличивается неоднородность распределения и приводит к образованию прослоек по границам зерен. Коэффициент распределения молибдена между α - и β -фазами составляет 1,67.

Железо — самый сильный β -стабилизирующий упрочнитель с коэффициентом распределения между α - и β -фазами равном 0,35. Относится к наиболее дешевым легирующим элементам в титане, поэтому его введение в сплав экономически оправдано. Пластические свойства сплава при содержании железа до 2,5 мас. % остаются высокими. При введении более 2,5 мас. % железа возмож-

но образование интерметаллидных соединений, а также ω -фазы, что приводит к снижению пластичности. Кроме этого, ухудшается технологическая пластичность при горячей обработке давлением.

Хром — сильный эвтектоидообразующий β -стабилизирующий упрочнитель. Имеет коэффициент распределения между α - и β -фазами 0,58. Как и железо повышает прочность титанового сплава как в отожженном состоянии, так и после термического упрочнения. Основной недостаток эвтектоидообразующих легирующих элементов — эвтектоидный распад β -фазы при повышенных температурах, сопровождающийся выделением интерметаллидных соединений (в сплавах с хромом — это $TiCr_2$) или ω -фазы, которые приводят к потере пластичности. Содержание хрома в сплаве должно находиться до 1,2 мас. %, при котором эвтектоидное превращение происходит медленно и его влияние на физико-механические свойства незначительно [9–11].

С учетом коэффициентов распределения (для расчетов взяты 70 % от коэффициентов распределения двухфазных систем Ti–X), чтобы иметь однородное упрочнение как самого сплава, так и сварных швов и учитывая расчетную прочность σ_b не менее 1200 МПа, выбрана система легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr и определено содержание легирующих элементов экспериментально-го сплава (табл. 1).

Таблица 3. Механические свойства опытных сплавов после отжига

Номер слитка	σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ , %	ψ , %	KCV, Дж/см ²
1	1010	910	15	18	21
2	1220	1170	8	13	15
3	1190	1140	10	16	16
4	1160	1110	12	23	18

Таблица 4. Химический состав титанового сплава марки Т120, мас. %								
Легирование	Al	Mo	V	Nb	Cr	Fe	Zr	Ti
min	4,5	2,5	1,5	3,5	1,0	0,7	2,3	Основа
max	5,5	3,0	2,5	4,5	1,5	1,2	3,0	

Для экспериментальной проверки заявленных характеристик титанового сплава в электронно-лучевой установке с промежуточной емкостью выплавлены 4 слитка диаметром 80 мм, химический состав которых приведен в табл. 2.

Из слитков прокатаны пластины толщиной 8 мм, которые подвергли стандартному промышленному отжигу. Механические свойства этих пластин приведены в табл. 3.

При одном и том же уровне эквивалента по молибдену прочностные свойства сплавов выше при большем $[Al]_{\text{экв.}}$ [12], а пластичность и технологичность несколько ниже, но остаются на удовлетворительном уровне при $[Al]_{\text{экв. прочн.}} < 10\%$ [13]. Исходя из проведенных расчетов для выбранной системы легирования с целью получения оптимального соотношения прочности и пластичности необходимо соблюдать следующие условия: $[Mo]_{\text{экв.}}$ находится в пределах 7,5...11,8 мас. %; $[Al]_{\text{экв.}}$ — 8,9...9,8 мас. %; $[Mo]_{\text{экв. изом. } \beta\text{-стаб.}}/[Mo]_{\text{экв. эвтект. } \beta\text{-стаб.}}$ — 1,2...2,1 мас. %, где $[Mo]_{\text{экв. изом. } \beta\text{-стаб.}}$ и $[Mo]_{\text{экв. эвтект. } \beta\text{-стаб.}}$ — эквивалентные концентрации изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов по отношению к молибдену соответственно.

При неисполнении приведенных условий по $[Mo]_{\text{экв.}}$, $[Al]_{\text{экв.}}$, а также соотношения изоморфных β -стабилизаторов к эвтектоидообразующим, приведенных в эквивалентных единицах, сплавам присуща высокая пластичность при низкой прочности или высокая прочность при низкой пластичности, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 2, 3).

Анализ влияния каждого легирующего элемента на прочностные и пластические характеристики сплава позволил определить минимальное и максимальное содержание каждого легирующего элемента, обеспечивающее предел прочности не менее 1200 МПа в условиях приемлемого уровня пластических характеристик ($\delta \geq 12\%$). При этом ликвация элементов не ухудшает характеристику прочности сплава, что положительно влияет на сварные соединения.

Таким образом, базируясь на результатах расчетов и проведенных экспериментов по определению механических характеристик, разработан новый высокопрочный сложнолегированный ($\alpha + \beta$)-титановый сплав Т120 на основе восьмикомпонентной системы легирования Ti–Al–

Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr с пределом прочности не менее 1200 МПа (табл. 4).

На новый высокопрочный сложнолегированный ($\alpha + \beta$)-титановый сплав Т120 получен патент Украины [14].

Выводы

1. На основе метода комплексного легирования разработан новый высокопрочный сложнолегированный ($\alpha + \beta$)-титановый сплав Т120 на основе восьмикомпонентной системы легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr с пределом прочности не менее 1200 МПа, на который выдан патент Украины.
2. Комплекс проведенных исследований показал, что при одном и том же уровне эквивалента по молибдену прочностные свойства сплавов выше при большем эквиваленте по алюминию, а пластичность и технологичность несколько ниже, но остаются на удовлетворительном уровне при $[Al]_{\text{экв. прочн.}} < 10\%$.
3. Установлено, что ликвация элементов в новом высокопрочном титановом сплаве Т120 не ухудшает характеристику прочности сплава, что положительно влияет на его свариваемость.

1. Froes F. H. The Beta Titanium Alloys / F. H. Froes, H. B. Bomberger // J. Metals. — 1985. — July. — P. 28–32.

2. Титановые сплавы в сварных конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике / Б. А. Колачев, Ю. С. Елисеев, А. Г. Братухин [и др.]. — М.: Издательство МАИ, 2001. — 416 с.

3. TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications / B. Liu, Y. B. Liu, X. Yang, Y. Liu // Mater. Sci. Eng. Pow. Metall. — 2008. — 14(2). — P. 67–73.

4. Хорев А. И. Влияние комплексного легирования на механические свойства сварных соединений и основного металла ($\alpha + \beta$)- и β -титановых сплавов / А. И. Хорев // Технология машиностроения. — 2007. — № 2. — С. 29–34.

5. Хорев А. И. Разработка титанового сплава методом комплексного легирования / А. И. Хорев // Физико-химическая механика материалов. — 2006. — 42, № 5. — С. 45–50.

6. Хорев А. И. Создание теории комплексного легирования и разработка титанового сплава BT23 универсального применения / А. И. Хорев // Вестник машиностроения. — 2006. — № 9. — С. 40–46.

7. Leyens C. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / C. Leyens, M. Peters. — Wiley-VCH, Germany, 2003. — 513 p.

8. Хорев А. И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития / А. И. Хорев // Технология машиностроения. — 2014. — № 11. — С. 5–10.

9. Хорев А. И. Создание теории термической обработки и текстурного упрочнения перспективных титановых сплавов / А. И. Хорев // Материаловедение. — 2009. — № 4. — С. 28–36.
10. Хорев А. И. Основные научные и практические направления повышения стабильности механических свойств ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов высокой и сверхвысокой прочности / А. И. Хорев // Труды Межд. конф. «Ti-2010 в СНГ», Екатеринбург, 2010. — С. 227–235.
11. Антипов В. В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / В. В. Антипов // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 157–167.
12. Патент 40087 Україна, UA C22 C14/00. Високоміцний титановий сплав / В. М. Замков, В. П. Топольський, М. П. Тригуб [и др.]; власник Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України. — Опуб. 16.073.2001. Бюл. № 6.
13. Сплавы титана с железом / Б. А. Колачев, В. А. Володин, И. А. Воробьев [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. — 1996. — № 6. — С. 38–44.
14. Патент 111002 Україна, МПК C22C 14/00 C22B 34/12. Високоміцний титановий сплав / С. В. Ахонін, В. О. Березос, В. Ю. Білоус [та ін.]; власник Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України. — № 201406878, заявл. 19.06.2014, опубл. 10.03.2016. Бюл. № 5.

At present in the whole world the stable tendency in increase of a share of high-strength titanium materials, the welded joints of which provide the high complex of mechanical and service properties, is observed. Here the titanium alloys with the strength ≥ 1200 MPa, having a good ductility and weldability in as-annealed state are absent. The development of the new high-strength ($\alpha + \beta$) titanium alloy with these characteristics will wide greatly the assortment of critical parts for military, aviation, space and other branches of industry. The complex alloying is the most promising direction in improvement of structural strength in the development of high-strength complexly-alloyed titanium alloys. In the course of work a new high-strength complexly-alloyed ($\alpha + \beta$) titanium alloy T120 on the base of 8-component system of alloying Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr with a tensile strength of not less than 1200 MPa was developed, basing on the results of calculations and carried out experiments on determination of mechanical characteristics. The new high-strength complexly-alloyed ($\alpha + \beta$) titanium alloy T120 is protected by the patent of Ukraine. Ref. 14, Tables 4, Figure 1.

Keywords: titanium alloy, alloying elements, tensile strength, structure, electron beam melting, chemical composition, mechanical properties

Поступила 11.10.2016

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є. О. ПАТОНА НАНУ
МІЖНАРОДНА АСОЦІАЦІЯ «ЗВАРЮВАННЯ»



Міжнародна конференція
ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ – СЬОГОДЕННЯ І МАЙБУТНЄ

Присвячується 100-річчю
Національної академії наук України

5 – 6 грудня, 2018 р.
Україна, м. Київ

Голова:
академік НАН України Л. Лобанов

НАУКОВІ НАПРЯМКИ КОНФЕРЕНЦІЇ

- Технології, матеріали і обладнання для зварювання і споріднених процесів
- Неруйнівний контроль і технічна діагностика
- Міцність зварних конструкцій, теоретичні та експериментальні дослідження напружено-деформуючих станів та їх регулювання
- Інженерія поверхні
- Вдосконалення зварних конструкцій, автоматизація їх розрахунку і проектування, оцінка і подовження ресурсу
- Зварювання в медицині – технології, обладнання; наноматеріали і нанотехнології
- Нові конструкційні матеріали
- Проблеми екології зварювального виробництва
- Спеціальна електрометалургія
- Стандартизація, сертифікація продукції зварювального виробництва, підготовка і атестація спеціалістів

Відправлення тез доповідей для участі в роботі конференції – до 01.11.2017 р.

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України,
 вул. Казимира Малевича (Боженка), 11, м. Київ, 03680
 тел.: (38044) 200-60-16; 200-47-57; факс: (38044) 528-04-86
 E-mail: office@paton.kiev.ua
 www.paton.kiev.ua | www.patonpublishinghouse.com

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ВЫПЛАВКА БИНАРНОГО СПЛАВА ЦИРКОНИЙ–ГАФНИЙ ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

В. А. Савенко¹, Е. А. Харитонов²

¹ГНПП «Цирконий».

51900, г. Камянское, пр. Аношкина, 179, Украина.

²Днепродзержинский государственный технический университет.

51900, г. Камянское, ул. Днепростроевская, 2. E-mail: eah@ukr.net

Предложена и описана металлотермическая и электронно-лучевая технологии получения конструкционного сплава цирконий–гафний с широким спектром физических свойств, пригодного для нейтронной защиты и термохимических катодов. Изложены результаты опытно-промышленных плавок совместного кальцийтермического восстановления фторидов циркония и гафния в присутствии железа в индукционной вакуумной печи типа ИСВ-1.0-ПХ-И1 и электронно-лучевого переплава слитков тройного сплава на установках УЭ-177РД, УЭ-178. Двойной сплав цирконий–24 % гафния по химсоставу соответствует требованиям на материалы ядерной чистоты, пригодным для деформации их в изделия различного назначения (лист, прутки, проволока, труба). Библиогр. 20, табл. 3, ил. 6.

Ключевые слова: цирконий; гафний; сплав; кальций; металлотермия; фториды; шихта; вакуумно-дуговой переплав; ядерная чистота; вакуумная печь; нейтронная защита

Введение. Производство чистого гафния в мире ограничено, т. к. его применение чаще всего связано с атомной энергетикой.

Основным сырьем для получения гафния является минерал — циркон, из которого извлекается цирконий ядерной чистоты для производства твэлов, применяемых в ядерных реакторах.

Гафний также является стратегическим металлом, т. к. применяется в узлах атомных подводных лодок ведущих стран НАТО и Китая. Основные мощности по производству гафния сосредоточены в США, которые не допускают неконтролируемого потребления, накапливая гафний в резерве.

Цирконий и гафний с точки зрения химии и физики — это аналоги, а с позиции атомной техники антиподы.

Поперечное сечение захвата нейтронов цирконием составляет 0,18, а гафнием — 106,0 барн, при этом гафний поглощает резонансно быстрые нейтроны с энергией выше тепловой. Наличие 2 % Hf в Zr (природное соотношение) повышает это сечение в 20 раз, что неприемлемо для ядерного топлива. Технологии получения гафния и изготовление из него изделий описаны в работах [1–3].

Коэффициенты разделения циркония и гафния при переработке циркона должны быть не менее 200. Применение получаемого при этом гафния в основном приходится на регулирующие стержни реакторов, т. к. сечение захвата нейтронов и физические свойства позволяют обеспечить безопасность и экологию АЭС в течение 30 лет, что

значительно больше, чем в случае применения известных поглощающих материалов на основе сплавов индий–кадмий–серебро, карбида бора, титаната диспрозия и других материалов. Консервативность подходов к использованию реакторных материалов не позволяет уже сегодня увеличить его производство. Мощности по производству циркония для мировой атомной энергетики оцениваются до 6 тыс. т в год, но они загружены лишь на 50 %, что предполагает возможность получения гафния в количестве до 60 т в год при наличии стабильного рынка сбыта его изделий [4].

К сожалению такое количество гафния ядерная техника потребить не может. Вместе с тем, цена на пластичный гафний ядерной чистоты постоянно растет и достигла 600 дол. США/кг [5, 6]. Учитывая, что цена на цирконий ядерной чистоты относительно стабильна, вопрос цены на гафний определяется только объемами его потребления. Применение гафния в других областях техники также ограничено, что делает актуальной практическую задачу расширения областей его применения с учетом уникальных физических свойств. Технология производства изделий из гафния, в т. ч. листа, проволоки, трубы, является более сложной, чем из циркония, поэтому цена на изделия из гафния более высокая. Использование гафния, основанное на его ядерных свойствах, возможно в разнообразных материалах для обеспечения нейтронной защиты, которые могут применяться и в военной технике для защиты личного состава от воздействия нейтронных боеприпасов, для хране-

ния отработанного облученного ядерного топлива в контейнерах, где плотность нейтронного потока на их поверхности должна быть равна нулю. Применение гафния как поглощающего материала возможно в виде листа, но его удельный вес делает изделия тяжелыми и дорогими. Легирование меди, палладия, тантала, вольфрама и других тугоплавких металлов не требует большого количества гафния и проблемы рынка его сбыта не решает. Сплавы гафния с другими металлами (никелем, железом, алюминием) применяются только в качестве лигатур для легирования тугоплавких сплавов, т. к. они хрупкие и не подлежат деформации. Естественным напарником гафния для производства пластичных конструкционных металлов с высокими эксплуатационными свойствами при высоких температурах является его аналог — высокочистый цирконий.

Известны сплавы с 4,5 и 20 % гафния. Сплав Zr–20 % Hf по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру, но при этом он дешевле последнего. Эти сплавы дешевле и чистого гафния. Получение сплавов цирконий–гафний снимает контроль за их применением в области производства поглощающих материалов. Обычным способом получения тугоплавких сплавов является многократный вакуумно-дуговой переплав (ВДП) смеси металлов, который реализуется в вакуумно-дуговых печах, что обеспечивает равномерное распределение металлов в сплаве и необходимую микроструктуру. Осложняет этот процесс большая разница в удельном весе циркония и гафния (6,5 и 13,1 г/см³ соответственно).

Для ВДП необходимо производство особо чистых и более дорогих индивидуальных металлов, в результате чего получают слитки весом от 300 до 5000 кг, которые требуют весьма затратных, энергоемких процессов переплава и деформации. Развитие электронно-лучевой технологии и электронно-лучевого оборудования в Украине позволило впервые организовать альтернативное мировым технологиям кальцийтермическое производство гафния ядерной чистоты через процессы получения двойного или тройного сплава в слитках весом от 30 до 80 кг с последующим рафинированием в электронно-лучевой установке (ЭЛУ), чтобы более удобно и экономично деформировать их из слитков, как правило, небольшой геометрии (диаметром от 90 до 160 мм). Известно потребление гафния в виде термохимических катодов [7], диаметр которых может изменяться от 1,8 до 2,8 мм, и прутков для пэллов (8,2 м) [8, 9].

Кальцийтермический процесс совместного восстановления высокочистых фторидов цир-

кония и гафния, как альтернативный процессам Кролля и электролиза из расплавленных солей, стал возможен только после разработки сублимационной технологии и оборудования для тонкой очистки их фторидов от газовых и других летучих примесей, электронно-лучевой технологии очистки тугоплавких металлов от более летучих примесей переходных и других металлов, разработки эффективного коррозионно-стойкого технологического оборудования, вакуумно-индукционных печей для получения многокомпонентных сплавов и ЭЛУ для их рафинирования.

Целью данного эксперимента является получение тугоплавкого сплава Zr–25 % Hf ядерной чистоты в виде слитка диаметром 160 мм.

Методика промышленного эксперимента. Исходное сырье, сублимированные в вакууме порошки фторидов Zr и Hf с удельной поверхностью 170 см²/г, полученные по экстракционно-фторидной технологии, и порошок карбонильного железа шихтуют в заданном соотношении. Стружку кальция с избытком 5...10 мас. % от стехиометрии, которая образуется из слитка весом 30 кг в атмосфере аргона, расфасовывают по порциям. Для восстановительной плавки используют индукционную вакуумную печь типа ИСВ-1.0-ПХ-И1 с медным водоохлаждаемым секционным тиглем диаметром 500 мм.

Шихту фторидов Zr и Hf с порошком железа и стружку кальция размещают в тигле послойно: порция кальция (2...2,5), порция тетрафторида гафния (ТФГ) и тетрафторида циркония (ТФЦ) (3...4 кг). Отношение высоты шихты к ее диаметру выдерживают в пределах 1,0...2,4, при этом максимальная высота шихты не должна превышать 80 % высоты тигля. В верхней части шихты устанавливают две термопары в циркониевых чехлах: первую в центре над шихтой, вторую на уровне 150 мм ниже поверхности шихты и 30 мм от стенки тигля.

Печь герметизируют, вакуумируют насосами АВЗ-125 до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст., НВБМ-5 до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Все элементы печи охлаждают водой, что обеспечивает их надежную эксплуатацию. Натекание в печи составляет не более 500 л·мкм/с. Плавильную камеру заполняют аргоном. Нагрев шихты производится преобразователем ОПЧ-500 при мощности 50...150 кВт. При достижении температуры 100 °С в верхнем слое шихты реакцию восстановления инициируют путем резкого увеличения мощности. После прохождения реакции избыточное давление аргона поддерживают на уровне 0,05 атм. Продукты реакции

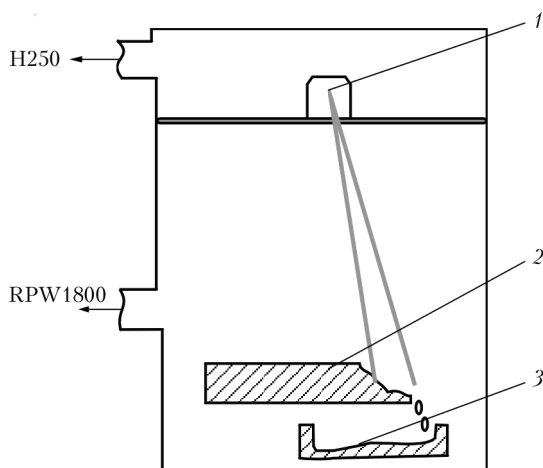


Рис. 1. Схема электронно-лучевой установки УЭ-177РЛ: 1 — электронная пушка; 2 — черновой слиток; 3 — кристаллизатор

охлаждают до 40 °С и затем с помощью механизма выдавливания разгружают, взвешивают и анализируют.

Слиток подвергают тройному электронно-лучевому рафинирующему переплаву в печи УЭ-178 с использованием промежуточной емкости. Для возможности вертикальной загрузки в печь УЭ-178 черновой слиток диаметром 500 и высотой 75 мм разрезают на три части в электронно-лучевой установке УЭ-177РЛ (рис. 1). Установка имеет одну электронную пушку мощностью 60 кВт с квадрупольной линзой для получения электронного луча в виде прямоугольника длиной 50...70 и шириной 3...5 мм. Схемы разрезки чернового слитка и сборки электрода приведены на рис. 2.

В печи УЭ-178 установлены 6 электронных пушек суммарной мощностью 320 кВт (рис. 3) [10]. Четыре пушки (1, 2, 3, 4) используют для нагрева заготовки, подвешенной на механизме вертикальной подачи и нагрева металла в промежуточной емкости. Пушка 5 служит для нагрева металла в районе сливного носка промежуточной емкости, а 6 — в кристаллизаторе.

Результаты и обсуждение. В ходе плавки определены оптимальные технологические параметры по компонентам исходной шихты. Материальный

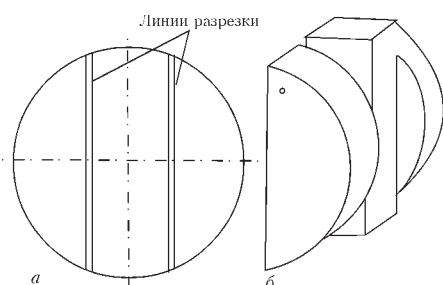
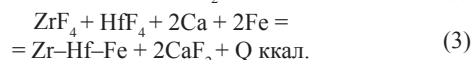


Рис. 2. Схема разрезки чернового слитка (а) и сборки электрода (б)

баланс восстановительных плавов фторидов циркония и гафния кальцием с получением тройного сплава приведен в табл. 1, а характеристика исходных материалов — в табл. 2. Исходные материалы анализировали на содержание кислорода и углерода, а в ТФЦ до и после сублимации определяли удельную поверхность, значения которой косвенно указывают на количество сорбированных газов на поверхности порошка.

Процесс получения тройного сплава описывается уравнениями:



Выбор легирующего элемента (железа) сделан после анализа диаграмм состояния Zr-Fe и Hf-Fe (рис. 4).

Ввод железа позволяет снизить температуру плавления тройного сплава до 1700 °С и создать условия для перегрева продуктов реакции на 400...500 °С, что обеспечивает необходимое время для полного разделения шлака и металлической фазы, имеющих удельный вес 2,7 и 8,3 г/см³ соответственно и, как следствие, получить максимально высокий выход основных компонентов в слиток.

Скорость горения шихты в ходе металлотермической реакции составляет до 10 см/с, что обеспечивает безопасность процесса и полноту его протекания и позволяет получить выход металлов в сплав на уровне 95...99 %. Избыток кальция в процессе восстановления составляет 5...10 % от стехиометрии, про этом содержание кислорода в слитке тройного сплава находится на уровне 0,12...0,14 %, азота — менее 0,005 %.

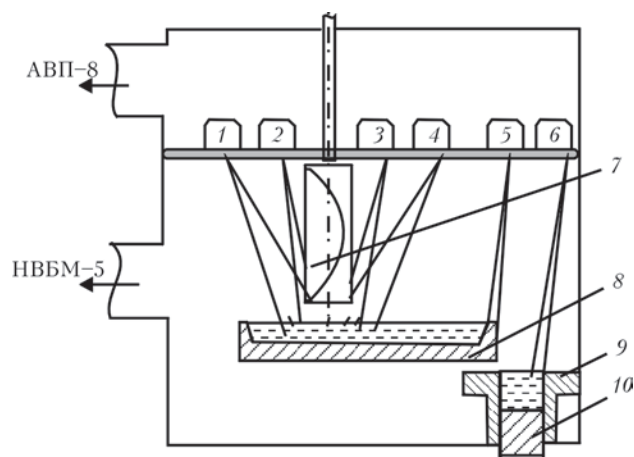


Рис. 3. Схема электронно-лучевой печи УЭ-178: 1-6 — электронные пушки; 7 — заготовка; 8 — промежуточная емкость; 9 — кристаллизатор; 10 — поддон

Таблица 1. Материальный баланс восстановительных плавков											
Плавка	Исходные компоненты плавков									Продукты плавки	
	Кальций		Фторид циркония		Фторид гафния		Легирующий элемент (Fe)		Расчетная масса сплава, кг	Масса слитка, кг	Выход в слиток, %
	масса, кг	избыток, %	масса, кг	Zr, кг	масса, кг	Hf, кг	масса, кг	мас. %			
1	88,3	5	150	81,75	38,84	27,25	5,73	5	114,73	109	95
2	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	70,9	97,7
3	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	72	99,1
4	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	70,4	96,97
5	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	69,9	96,3

Вес загружаемой шихты в плавке 1 составил 283 кг, вес слитка тройного сплава — 109,0 кг при содержании железа 5 %, выход шлака — 174 кг, выход металлов в сплав — 95 %.

Наибольший выход металлов в сплав 99,1 % получен в плавке 3 при весе слитка 72 кг и содержании железа 10 %, что объяснимо снижением температуры его плавления, оптимальной величиной перегрева системы и увеличением времени для процесса разделения шлака и сплава (рис. 5).

В условиях процесса восстановления в индукционной печи не достигается стабильный прогрев шихты до максимально возможной оптимальной температуры 450...500 °С, в результате чего реакция начинается фактически при более низких температурах в шихте, когда локальный разогрев металлической стружки кальция достигает температуры плавления 842 °С. Появление жидкой фазы (расплавленной капли кальция) возможно в любой точке реактора, что приводит к перемешиванию газовых и жидких фаз в условиях минимального времени их нахождения в расплавленном состоянии, так как охлаждение стенок реактора водой происходит быстро и непрерывно, чтобы сохранить целостность и герметичность реактора.

Для контролируемого хода реакции, которая в целях безопасности должна гореть и развиваться сверху вниз, необходимо изменить метод ее зажигания путем устройства электрического запала в верхней части шихты, не допуская неконтролируемого начала реакции.

На выход металлов в слиток влияет избыток кальция, содержание легирующего элемента (железа) в шихте, удельная теплота реакции, величина перегрева продуктов реакции выше температуры плавления. Чем выше содержание железа в шихте, тем ниже температура плавления тройного сплава и больше величина перегрева продуктов реакции, что способствует увеличению выхода металлов в слиток.

Оптимальный режим процесса совместного восстановления фторидов циркония и гафния кальцием в присутствии карбонильного железа, высокая чи-

стота исходных солей, железа и восстановителя обеспечили максимальные технологические показатели и технические требования по химическому составу слитков тройного и двойного сплавов. Производительность установки с двумя холодными тиглями диаметром 500 мм позволяет получать до 300 кг тройного сплава и 350 кг шлака в сутки.

При электронно-лучевом переплаве (ЭЛП) тройного сплава получен слиток двойного сплава диаметром 160 мм и весом от 50 до 70 кг. Химический состав слитка приведен в табл. 3.

Тройной сплав цирконий–гафний–железо подвергали электронно-лучевому рафинированию, которое позволяет перегревать расплав, поддерживать над ним невысокое давление, которое определяется техническими возможностями вакуумной системы, выдерживать металл в жидком состоянии длительное время, изменять и контролировать скорость плавки и кристаллизации. Все это дает возможность наиболее полно и быстро проводить очистку от примесей [11].

ЭЛП рафинирует тугоплавкий сплав цирконий–гафний от легколетучих примесей. Концентрация их в металле зависит от кинетики процесса. Пары летучих примесей и химических соединений, образующихся над жидким металлом, откачивают в вакуумной системе и конденсируют на холодных экранах и охлаждаемых деталях печи.

Гафний и цирконий очищаются от кальция, свинца, железа, марганца, алюминия, меди, олова, хро-

Таблица 2. Характеристика исходных материалов				
Материал	Площадь удельной поверхности, см²/г	Содержание, мас. %		
		кислород	углерод	вода
ТФЦ (сублимированный)	5000	0,13	—	<0,01
Кальций (стружка по ТУ 002,10–79)	40	0,15	0,01	—
Железо карбонильное (порошок ОСЧ.6-2)	9000	0,40	0,018	—
ТФГ (сублимированный)	170	<0,02	<0,001	—
Карбонильное железо	10000	0,60	0,020	—

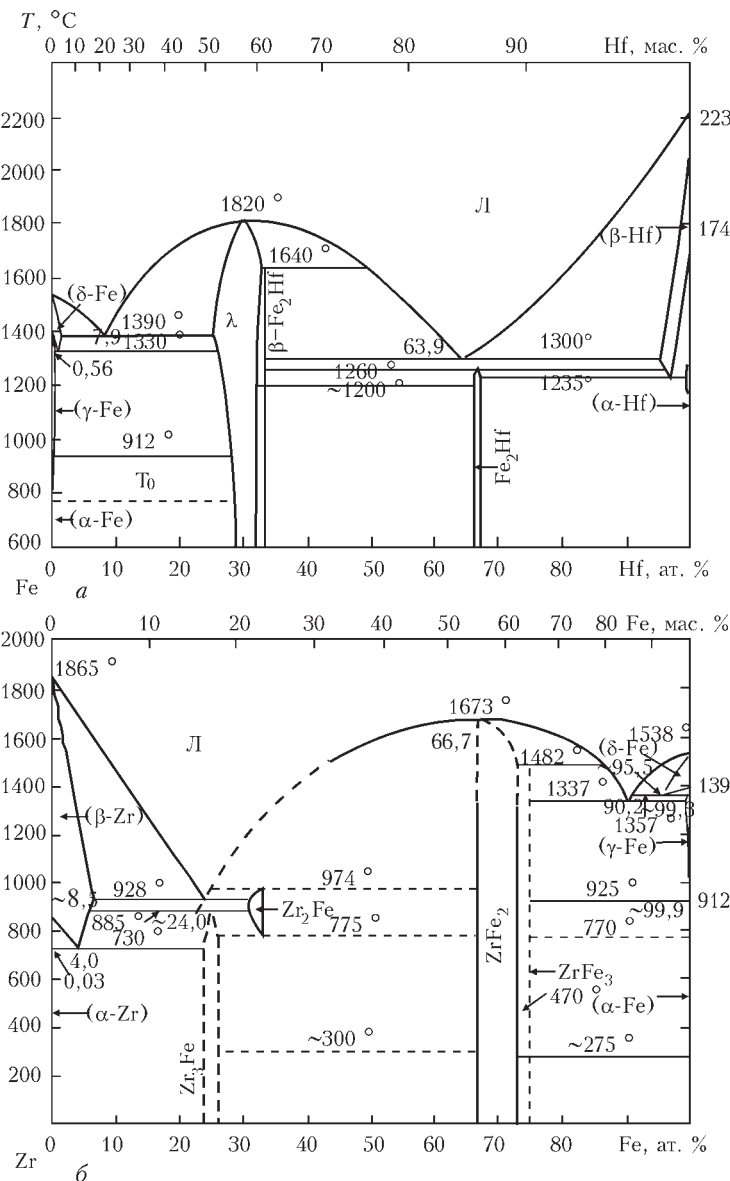


Рис. 4. Диаграммы состояния сплавов Hf-Fe (а) и Zr-Fe (б) ма, кадмия, никеля. В результате образования летучих соединений СО или моноокисей TiO, ZrO и HfO снижается содержание кислорода и углерода в сплаве. Этот процесс известен как рафинирование за счет «дистилляционного» раскисления [12].

Качество сплава по содержанию примесей и их распределение по геометрии слитка показывает,

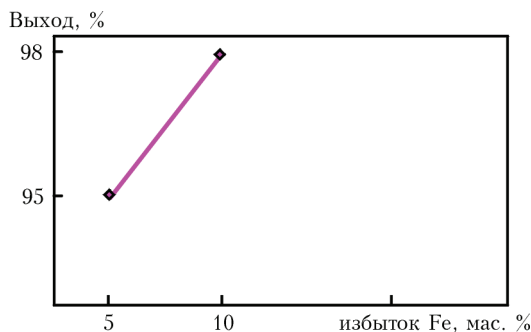


Рис. 5. График зависимости выхода металлов в слиток от содержания железа

что кислород, как основной легирующий элемент, равномерно распределен по его высоте, а железо содержится на уровне 0,08 мас. %. ЭЛП тройного сплава позволил снизить его концентрацию в сплаве более, чем в 100 раз. Объективным недостатком процесса рафинирования в ЭЛУ является испарение Zr и Hf совместно с железом в конденсат, который необходимо перерабатывать для извлечения металлов с целью улучшения экономических показателей производства. Выход конденсата при ЭЛП может составлять 25...30 % от веса слитка и чем больше содержание легирующего компонента, тем выше этот показатель. Это существенно снижает выход продукции.

Проведенные ранее работы по рафинированию кальцийтермического циркония показали, что при увеличении удельной мощности плавки не только ускоряется процесс рафинирования от металлических примесей, но происходит и рафинирование от кислорода за счет его удаления в виде монооксида ZrO.

Зная примесный состав сплава цирконий-гафний до ЭЛП, можно оценить параметры рафинирующей плавки (температуру, время и т. д.).

Оценим время и количество испарившейся примеси из кристаллизатора диаметром 90 мм при температурах расплава, К: 2505, 2600, 2700 и 2800. Глубина ванны металла составляет 1 см, а внутри этого объема идет постоянное перемешивание и отсутствует градиент концентрации примесей.

Начальная концентрация алюминия, меди, никеля, титана, кремния и хрома находится в интервале 0,001...0,01, а железа — 3,0 мас. %. Конечная концентрация большинства примесей металлов должна быть менее 0,005 мас. %.

Расчет испарения примесей в процессе ЭЛП вели по каждой примеси отдельно. Это допущение облегчает математические расчеты.

Уменьшение концентрации примесей за счет испарения в процессе ЭЛП рассматривалось многими авторами [13–15].

Допустим, что N_A и N_B — число атомов А и В, находящихся в момент t в образце. В результате испарения в течение какого-то времени N_A и N_B изменяются:

$$dN_A = - \frac{P_A S dt}{\sqrt{2M_A kT\pi}}, \tag{4}$$

Т а б л и ц а 3. Химический состав слитка (плавка 1) сплава Zr–25 % Hf, мас. %

Место отбора пробы	Ca	Fe	Cr	Si	W	M ₀	O ₂	N ₂	Hf
1 бок	0,009	0,07	0,0005	0,019			–	–	23,5
2 бок	0,004	0,09	0,0004	0,020			–	–	23,5
3 бок	0,015	0,09	0,0004	0,023			–	–	24
4 бок	0,004	0,08	0,0004	0,014			–	–	24
Низ (торец)	0,014	0,08	0,0004	0,016	<0,001	<0,001	–	0,0028	22,8
Верх (торец)	0,022	0,06	0,0004	0,014			–	0,0045	22,8
Верх	–	–	–	–			0,13	–	–
Середина	–	–	–	–			0,12	–	–
Низ (сколы на O ₂)	–	–	–	–			0,14	–	–

$$dN_B = -\frac{P_B S dt}{\sqrt{2M_B k T \pi}}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; M_A и M_B — молекулярная масса атомов А и В; S — поверхность испарения; P_A и P_B — парциальные давления компонентов А и В.

Для разбавленных растворов, к которым применимы законы Рауля (растворитель А) и Генри (растворенная примесь В), P_A и P_B будут равны:

$$P_A = C_A P_A^0, \quad (6)$$

$$P_B = \gamma C_B P_B^0, \quad (7)$$

где P_A^0 и P_B^0 — упругости пара А и В при данной температуре; γ — коэффициент активности; C_A и C_B — молярные доли компонентов А и В, которые описываются уравнениями:

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \approx 1, \quad (8)$$

$$C_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N_A} \text{ при } N_A \gg N_B. \quad (9)$$

Проведя преобразование получаем отношение

$$\lg \frac{C_B}{C_B^0} = \left[\frac{\gamma P_B^0}{P_A^0} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} - 1 \right] \lg \frac{N_A}{N_A^0}, \quad (10)$$

где C_B^0 и C_B — концентрация компонента В до и после испарения; N_A^0 и N_A — число атомов компонента А до и после испарения; M_A и M_B — молекулярная масса компонентов А и В.

Выражение в квадратных скобках характеризует эффективность очистки металла А от примеси В за счет испарения в процессе электронно-лучевой плавки. Иногда его называют «коэффициентом очистки» и описывают уравнением

$$\alpha = \frac{\gamma P_B^0}{P_A^0} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \quad (11)$$

Если отношение числа атомов (N_A/N_A^0) заменить отношением масс (W_A/W_A^0), то получим уравнение

$$\lg \frac{C_B}{C_B^0} = (\alpha - 1) \lg \frac{W_A}{W_A^0}. \quad (12)$$

Это соотношение непосредственно связывает степень очистки с потерей массы основного элемента при данной температуре. Температура, поверхность кристаллизатора и время плавки будут влиять на изменение концентрации примеси в процессе электронно-лучевой плавки.

Зависимость изменения концентрации примеси в жидком металле от времени при данной температуре описывается следующим соотношением:

$$\frac{C_0}{C_i} = t^{\frac{S}{V\tau}}, \quad (13)$$

где C_i и C_0 — конечное и исходное содержание примеси в металле; S — поверхность жидкого металла, с которой идет испарение примесей; V — объем жидкого металла; τ — время испарения; k — константа массообмена, характеризующая процесс испарения примесей.

С помощью соотношений 12 и 13 можно рассчитать конечную концентрацию примеси и определить время, за которое концентрация примеси уменьшится до заданного значения. Диаметр кристаллизатора и объем металла для данной установки — величины постоянные, а величины T и I характеризуют мощность электронного луча и скорость плавки.

Результаты расчетов приведены в виде графиков, характеризующих период времени, в течение которого концентрация примеси в гафнии при определенной мощности (температуре) уменьшается до величины $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Такие расчеты проведены для примесей железа, алюминия, меди, никеля, кремния и хрома (рис. 6) [16, 17].

Полученные результаты использованы при электронно-лучевой плавке гафния. Концентрации примесей в гафнии после плавки совпали с расчетными с точностью до 20 %, что для таких динамических процессов является хорошим результатом.

Наибольшие трудности при рафинировании представляет очистка от примесей внедрения, особенно от кислорода и азота. Удаление кислорода из большинства металлов происходит путем образования молекулы оксида основного металла или углерода, которая затем и испаряется в газовую фазу. Возможны еще и другие пути удаления кислоро-

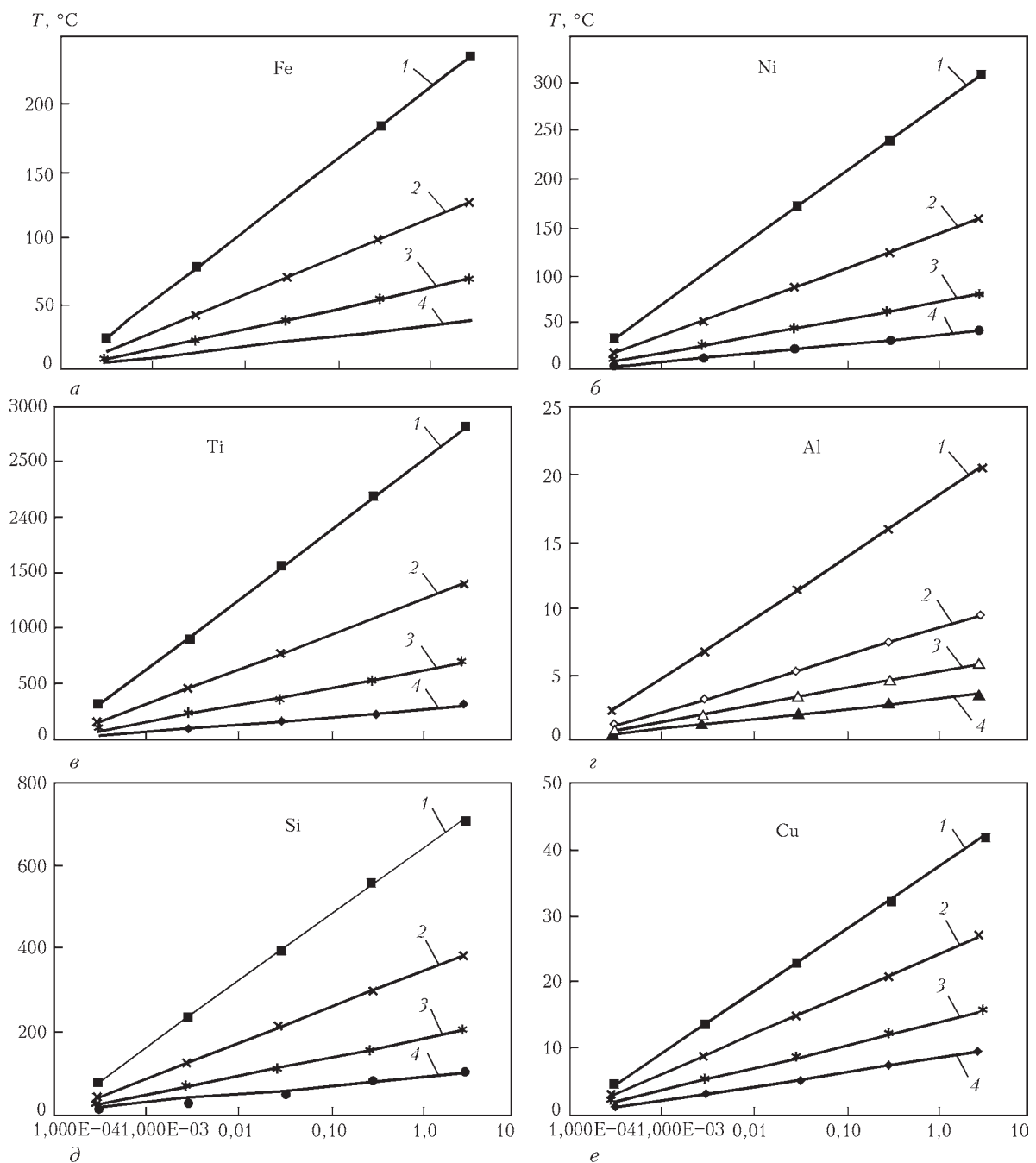


Рис. 6. Уменьшение концентрации примеси (а — Fe; б — Ni; в — Ni; г — Al; д — Si; е — Cu) в гафнии от времени выдержки в расплавленном состоянии при температурах, К: 1 — 2500; 2 — 2600; 3 — 2700; 4 — 2800

да из металлов — конечное и исходное осадочное раскисление, а также введение в основной металл третьего компонента, образующего соединение с кислородом, имеющее более высокую упругость пара, чем у оксидов основного металла [18, 19].

Из данных, приведенных в работе [20] видно, что гафний образует прочные соединения с азотом и кислородом, поэтому снижение содержания этих примесей в нем по основным механизмам удаления двухатомных газов во время электронно-лучевой плавки в вакууме практически невозможно. В основном, это касается удаления азота из гафния. Снизить содержание азота в гафнии можно лишь на предварительной стадии восстановления. Для

этого в случае кальцийтермического восстановления гафния из тетрафторидов предложено предварительно дегазировать шихту и реторту.

Выводы

1. Металлотермический и электронно-лучевой процессы получения и рафинирования тройных сплавов циркония и гафния в совокупности позволяют получать тугоплавкие высокочистые материалы с заданными физическими свойствами (сечению захвата нейтронов и работой выхода электрона). Эти процессы являются реальной конкурентной альтернативой магнийтермическому,

электролитическому и вакуумно-дуговому способу получения металлов и сплавов.

2. Результаты проведенных опытно-промышленных экспериментов по получению тройного сплава подтвердили теоретические основы кальцийтермической технологии, разработанной отдельно для каждого металла и позволили обеспечить конкурентную себестоимость на уровне 100 дол. США/кг сплава.

3. Выбор железа в качестве легирующего элемента позволил получить оптимальный состав тройного сплава Zr–Hf–Fe с достаточно низкой температурой плавления.

4. Подтверждена высокая техническая надежность нового технологического оборудования, вакуумно-индукционных печей с холодным тиглем и электронно-лучевых установок УЭ-177РЛ и УЭ-178, обеспечивающих эффективность технологических процессов при температурах 2200...3000 °С в производстве циркония и гафния.

5. Процесс металлотермического легирования циркония гафнием позволил упростить технологию гидрометаллургической переработки циркона, исключить в процессе экстракции сложную операцию разделения циркония и гафния и тем самым снизить себестоимость химического передела.

1. *Металлургия циркония и гафния*. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.
2. *Томас Д. Е.* Металлургия гафния / Д. Е. Томас. — М.: Металлургия, 1967. — 308 с.
3. *Каганович С. Я.* Цирконий и гафний / С. Я. Каганович. — М.: Издательство АН СССР, 1962. — 182 с.
4. *Шека И. А.* Химия гафния [монография] / И. А. Шека, Ф. Карлышева. — К.: Наукова думка, 1973. — 456 с.
5. *Гафний* [маркетинговый обзор]. — Черкассы: ГП «Черкасский НИИТЕХИМ», 2010. — 224 с.
6. *Цирконий* [маркетинговый обзор]. — Черкассы: ГП «Черкасский НИИТЕХИМ», 2010. — 247 с.
7. *Термохимические катоды* / М. Ф. Жуков, А. В. Пустогаров, Г.-Н. Б. Дандарон [и др.]. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1985. — 129 с.
8. *Рисованный В. Д.* Гафний в ядерной технике / В. Д. Рисованный, Е. П. Клочков, В. Б. Пономаренко. — Дмитровград, 1993. — 143 с.

9. *Современное состояние и тенденции развития технологии производства и применения гафниевой продукции*. — М.: ТЦННЭИЦМ, 1987. — Вып. 1. — 33 с.
10. *Гречанюк Н. И.* Электронно-лучевое рафинирование в производстве платины и ее сплавов / Н. И. Гречанюк, А. В. Чураков, В. А. Савенко // Современная электрометаллургия. — 2008. — № 1. — С. 15–18.
11. *Бочаров О. В.* Электронно-лучевая плавка и обработка давлением гафния / О. В. Бочаров, В. О. Зверев. — М.: ЦНИИатоминформ, 1983. — 42 с.
12. *Мухачев А. П.* Гафний ядерной чистоты: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. — Х.: ННЦ ФХТИ, 2001. — 170 с.
13. *Пазухин В. А.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме / В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. — М.: Металлургия, 1969. — 204 с.
14. *Куликов И. С.* Раскисление металлов / И. С. Куликов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
15. *Шиняев А. Я.* Оценка термодинамических активностей примесей по кривым ликвидуса в двойных системах с цирконием / А. Я. Шиняев, В. В. Сумин, Ш. И. Пуйзулаев // Строеение, свойства и применение металлоидов [сб. статей]. — М.: Наука, 1974. — С. 91–93.
16. *Изучение процесса рафинирования кальцийтермического гафния электронно-лучевой плавкой* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники: труды конференции [«Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»], г. Алушта (14–19 июля 1999 г.). — Х.: ННЦ ХФТИ, 1999. — С. 36–37.
17. *Изучение процессов очистки циркония и гафния и исследование их свойств* / В. М. Ажажа, Вьюгов П. Н., К. В. Ковтун [и др.] // Вопросы атомной науки и техники: серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 1998. — 3(69). — С. 78–79.
18. *Очистка кальцийтермического циркония и гафния от кислорода* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // Там же. — 1997. — 1(65). — С. 144–150.
19. *Изучение процесса рафинирования кальцийтермического гафния при введении добавок* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники: труды конференции [«Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»], г. Алушта (14–19 июля 1999 г.). — Х.: ННЦ ХФТИ, 1999. — С. 38–40.
20. *Органы регулирования и СВП ядерных реакторов ВВЭР-1000 и пути их совершенствования* / В. Б. Пономаренко, А. О. Пославский, В. М. Чернышов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники: серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 1994. — 2(62). — С. 95–113.

Metal thermal and electron beam technology of producing zirconium-hafnium structural alloy with a wide spectrum of physical properties, suitable for neutron protection and thermochemical cathodes, was suggested and described. The results of experimental-industrial melting of combined calcium-thermal recovery of fluorides of zirconium and hafnium in the presence of iron in induction vacuum furnace of ISV-1.0-PKh-I1 and electron beam remelting of ingots of ternary alloy in units UE-177RL, UE-178 were described. Binary alloy of zirconium–24 % hafnium corresponds by chemical composition to the requirements for the materials of nuclear purity, suitable for their deforming into the products of different purpose (sheet, rod, wire, pipe). Ref. 20, Tables 3, Figures 6.

Keywords: zirconium, hafnium, alloy, calcium, metallurgy, fluorides, charge, vacuum arc remelting, nuclear purity, vacuum furnace, neutron protection

Поступила 27.10.2016

ДИФФУЗИОННЫЙ БАРЬЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ*

К. Ю. Яковчук, А. В. Микитчик, Ю. Э. Рудой, А. О. Ахтырский

Государственное предприятие «Международный центр электронно-лучевых технологий
Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины».

03680, г. Киев-150, ул. Горького (Антоновича), 68. E-mail: mykytchyk@paton-icebt.kiev.ua

Исследовано влияние диффузионных барьерных слоев, полученных путем электронно-лучевого осаждения антрацена и хрома, на химический состав, микроструктуру, микротвердость и адгезию конденсационных покрытий NiAl толщиной 40 мкм, нанесенных на образцы из жаропрочных сплавов ЭП-99 и CMSX-4. Отмечено, что на поверхности жаропрочного сплава в процессе термической обработки при 1080 °С в течение 2 ч формируется диффузионный барьерный слой толщиной около 5 мкм из карбидов преимущественно на основе вольфрама при нанесении слоя углерода и из карбидов на основе хрома при нанесении слоя хрома и углерода. В процессе последующей высокотемпературной выдержки в течение 10 ч при 1080 °С карбиды вольфрама сферической формы в зоне диффузионного барьерного слоя укрупняются до 1,5 мкм, а карбиды хрома выделяются в виде цепочки пластин длиной до 6 мкм. Показано позитивное влияние диффузионно барьерного слоя на замедление диффузии алюминия в жаропрочный сплав и тугоплавких элементов (W, Ta, Re) из жаропрочного сплава в покрытие. Установлено, что нанесение диффузионного барьерного слоя не ухудшает адгезию покрытий NiAl как в состоянии после осаждения, так и после термической обработки. Отмечено, что термоциклическая долговечность термобарьерного покрытия NiAl/ZrO₂-8 % Y₂O₃ повышается на 25 % при использовании диффузионно барьерного слоя из углерода. Библиогр. 10, табл. 3, ил. 10.

Ключевые слова: диффузионный барьерный слой; электронно-лучевое испарение; высокотемпературные жаростойкие покрытия NiAl; жаропрочные сплавы ЭП-99 и CMSX-4; диффузионная зона; карбидные прослойки

Ключевой характеристикой высокотемпературных защитных покрытий является их термическая стабильность, т. е. способность покрытия сохранять неизменным свой химический состав и физико-механические свойства длительное время при повышенной температуре.

Совершенствование существующих и разработка новых вариантов защитных покрытий (жаростойких, коррозионностойких, термобарьерных) для газотурбостроения обусловлены постоянно растущими требованиями к повышению уровня температуры эксплуатации, сроку службы и, соответственно, термической стабильности таких покрытий. Одним из перспективных направлений, позволяющим обеспечить выполнение этих требований, является разработка и использование диффузионных барьерных слоев (ДБС), обеспечивающих замедление взаимодиффузии между материалом покрытия и защищаемым сплавом-подложкой [1, 2]. Создание термически стабильной системы сплав-защитное покрытие может повысить эксплуатационную долговечность за счет ограничения взаимодиффузии химических элементов, стабилизации структуры и фазового

состава. В случае жаростойких алюминидных покрытий, которые наносятся на детали, изготовленные из никелевых жаропрочных сталей, основной задачей является торможение диффузии алюминия из покрытия и подавление диффузии химических элементов жаропрочного сплава (в первую очередь таких как Ta, W, Ti, Mo, Re, которые снижают жаростойкость, коррозионную стойкость и могут образовывать охрупчивающие фазы) в покрытие [1–3].

Для использования в качестве ДБС предпочтительнее имеют материалы, обеспечивающие: замедление диффузии алюминия и других элементов между покрытием и жаропрочным сплавом; сохранение относительной стабильности при высокой температуре в течение продолжительного времени; хорошую термо-механическую совместимость с жаропрочным сплавом и покрытием; относительно невысокую стоимость как самих материалов, так и технологии их нанесения в виде барьерного слоя.

Наибольшее распространение в качестве ДБС, используемого между высокотемпературным жаростойким покрытием и защищаемым жаропроч-

*Авторы статьи выражают благодарность за оказанную помощь в ходе проведения исследований В. В. Трохимченко, С. М. Романенко.

Таблица 1. Химический состав исследованных жаропрочных сплавов, мас. %

Тип сплава	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Al	Ti	Hf	Fe
ЭП99 (XH50MBKTIOP)	Основа	17,5...19,5	5...8	3,5...5,0	5,5...7,0	—	—	≤1,5	2,5...3,0	1,0...1,5	—	≤3
CMSX-4	»	6,5	9	0,6	6	6,5	3	—	5,6	1,0	0,1	—

ным сплавом, получили слои (прослойки или зоны) из карбидов на основе Cr, Ti, Nb, а также слои, содержащие тугоплавкие металлы (W, Re, Ta) [3–6]. Для нанесения подобных барьерных слоев в настоящее время используют физические и химические методы осаждения покрытий и при этом операция нанесения жаростойкого покрытия на барьерный слой является отдельным технологическим процессом, что увеличивает время и стоимость процесса нанесения покрытия [1–6].

Более предпочтительным вариантом является совмещение процесса нанесения барьерных слоев (зон) и многослойного жаростойкого покрытия в одном технологическом цикле [7]. Многотигельные испарители современных электронно-лучевых установок позволяют испарять и осаждать различные комбинации органических и неорганических материалов в одном технологическом цикле, при этом обеспечивается возможность синтеза на поверхности подложки барьерного слоя заданного состава и структуры [8, 9]. В работе [9] показана возможность получения ДБС путем испарения органического соединения антрацена C₁₄H₁₀ (температура плавления 218 °С). Этот углеводород полностью разлагается при нагреве и испарении, осаждаясь на поверхность подложки в виде тонкого слоя углерода, который после осаждения жаростойкого слоя и последующей термической обработки взаимодействует с карбидообразующими элементами жаропрочного сплава, образуя диффузионный барьерный слой (зону) из карбидов типа Me_xC_y.

В настоящей работе исследовали структуру и свойства жаростойких покрытий NiAl и NiAl/ZrO₂–8 % Y₂O₃, ДБС на основе карбидов, полученные на поверхности жаропрочного сплава (подложки) путем испарения антрацена и хрома/антрацена в одном технологическом цикле нанесения покрытия способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме (ЕВ-PVD).

Объекты и техника эксперимента. В качестве объекта исследований использовали образцы (подложки) жаропрочных никелевых сплавов в виде пластин размером 120×10×1,5 мм и шайб диаметром 12,7 и толщиной 4 мм (табл. 1).

Нанесение жаростойких покрытий на основе NiAl с различными вариантами ДБС на основе карбидов производили на электронно-лучевой установке типа УЭ-202 из многотигельного карусельного испарителя, в котором располагали испаряемые материалы и осуществляли их последовательное

испарение (табл. 2) [8]. Кассету с образцами, вращающуюся со скоростью 25 об/мин, располагали над тиглем карусельного испарителя. Образцы нагревали электронным лучом до заданной температуры, которую контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, установленной внутри образца-свидетеля, с погрешностью ±10 °С. При нанесении покрытий по одностадийному процессу в вариантах 2 и 3 испаряли прессованные таблетки антрацена массой 20 г. Время их испарения составило 6...7 мин, температура образцов в процессе испарения антрацена — 770...800 °С. Жаростойкое покрытие NiAl осаждали путем испарения предварительно сплавленной таблетки Ni–48 % Al (здесь и далее по тексту приведены мас. %) массой 120 г из водоохлаждаемой медной лунки, температура образцов в процессе испарения составляла 870...900 °С, время испарения — 18 мин. При нанесении покрытия по варианту 3 на предварительно нагретую подложку осаждали слой хрома путем испарения навески Cr марки ЭРХ-1 массой 6 г в течение 3...5 мин при температуре подложки 770...800 °С. На часть образцов поверх жаростойкого слоя NiAl наносили внешний керамический слой ZrO₂–8 % Y₂O₃ толщиной 130...140 мкм по традиционной технологии [9].

Нанесение покрытий на сплав CMSX-4 проводили по многостадийной технологии: ДБС осаждали на группу образцов в отдельном технологическом процессе, после чего к этой группе добавляли группу исходных образцов (без ДБС) и на них одновременно наносили покрытие NiAl. Таким образом, на всех образцах сплава CMSX-4 (с ДБС и без) покрытие NiAl наносили в одном эксперименте одинаковой толщины и состава.

Описание исследованных вариантов покрытий представлено в табл. 2.

Таблица 2. Варианты исследованных покрытий

Вариант	Подложка	Слой		
		диффузионный барьерный	жаростойкий	внешний керамический
1	ЭП99	—	NiAl	—
2	ЭП99	C ₁₄ H ₁₀	NiAl	—
3	ЭП99	Cr+C ₁₄ H ₁₀	NiAl	—
4	CMSX-4	—	NiAl	ZrO ₂ –8 % Y ₂ O ₃
5	CMSX-4	C ₁₄ H ₁₀	NiAl	ZrO ₂ –8 % Y ₂ O ₃

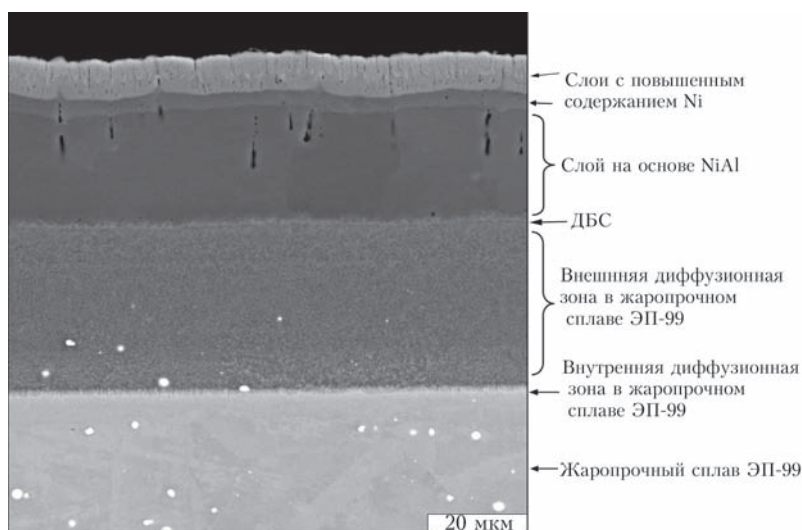


Рис. 1. Микроструктура покрытия NiAl на жаропрочном сплаве ЭП-99 после осаждения

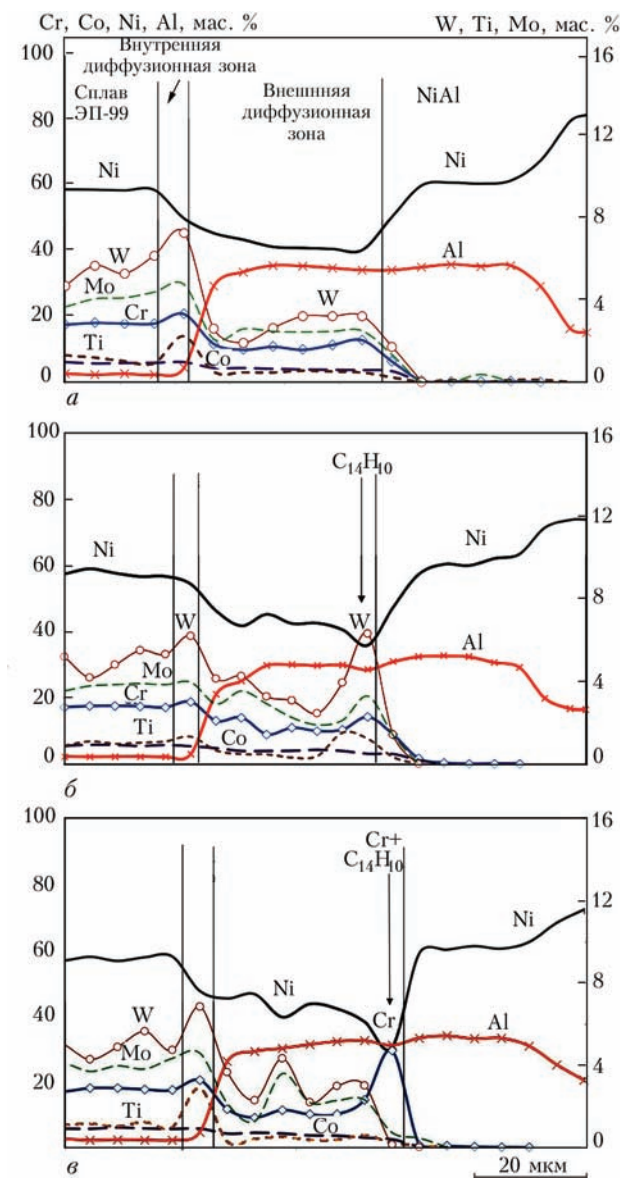


Рис. 2. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после осаждения: а — без ДБС; б — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; в — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

Порезку образцов для металлографических исследований осуществляли абразивным кругом толщиной 1 мм с водяным охлаждением, подготовку шлифов — по стандартной методике. Металлографические исследования проводили на образцах в состоянии после осаждения, а также после вакуумной термической обработки (ВТО) в вакуумной электропечи сопротивления типа СНВ-2.4.2/16 при температуре 1080 °С и давлении остаточных газов $(1,33 \dots 2,66) \cdot 10^{-2}$ Па в течение 2, 10 и 300 ч.

Толщину и микротвердость отдельных слоев покрытия в поперечном сечении шлифа определяли с помощью оптического микроскопа Polyvar-Met и приставки Micro-Duomat 4000E с фиксированными скоростью нагружения и временем выдержки при нагрузке 20 г.

Структуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega 3 в режиме фазового контраста. Элементный состав определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Link Pentafet к РЭМ CamScan4D и программным обеспечением INCA Energy 200. Погрешность измерений составила $\pm 0,3$ % (кроме углерода, содержание которого определяли микроанализатором с завышением концентрации). Использовали данные по содержанию химических элементов, полученные как в локальных точках, так и на участках площадью 10 μm^2 .

Фазовый состав определяли с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭВ) на приборе Н-800 (Hitachi) при энергии ускоренных электронов 200 кэВ. Подготовка фольг осуществляли по стандартной методике, конечным этапом которой было ионное утонение.

Адгезию покрытий оценивали путем изгиба плоских образцов-пластин (в состоянии после осаждения покрытия и после вакуумного отжига при 1080 °С в течение 2 ч) на оправке радиусом 3 мм с углом загиба 90°. В результате адгезия покрытия — удовлетворительная, на наружном радиусе образца нет отслоений, сколов, вспучиваний. Наличие ряда или сетки микротрещин, параллельных линии изгиба — в пределах допустимого.

Исследования термциклической долговечности внешнего керамического слоя покрытий NiAl/ $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ проводили путем печных циклических испытаний образцов-шайб (испытывали по 3 образца каждого варианта покрытия) на воздухе по режиму: нагрев в течение 7 мин до 1150 °С, выдержка при этой температуре — 45 мин, охлажде-

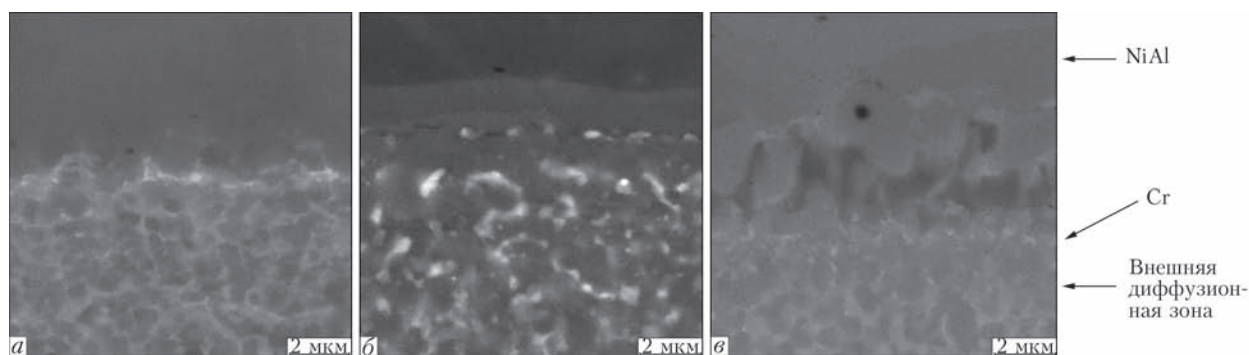


Рис. 3. Микроструктура ДБС различных вариантов покрытий на сплаве ЭП-99 на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны после осаждения: *а* — без ДБС; *б* — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; *в* — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

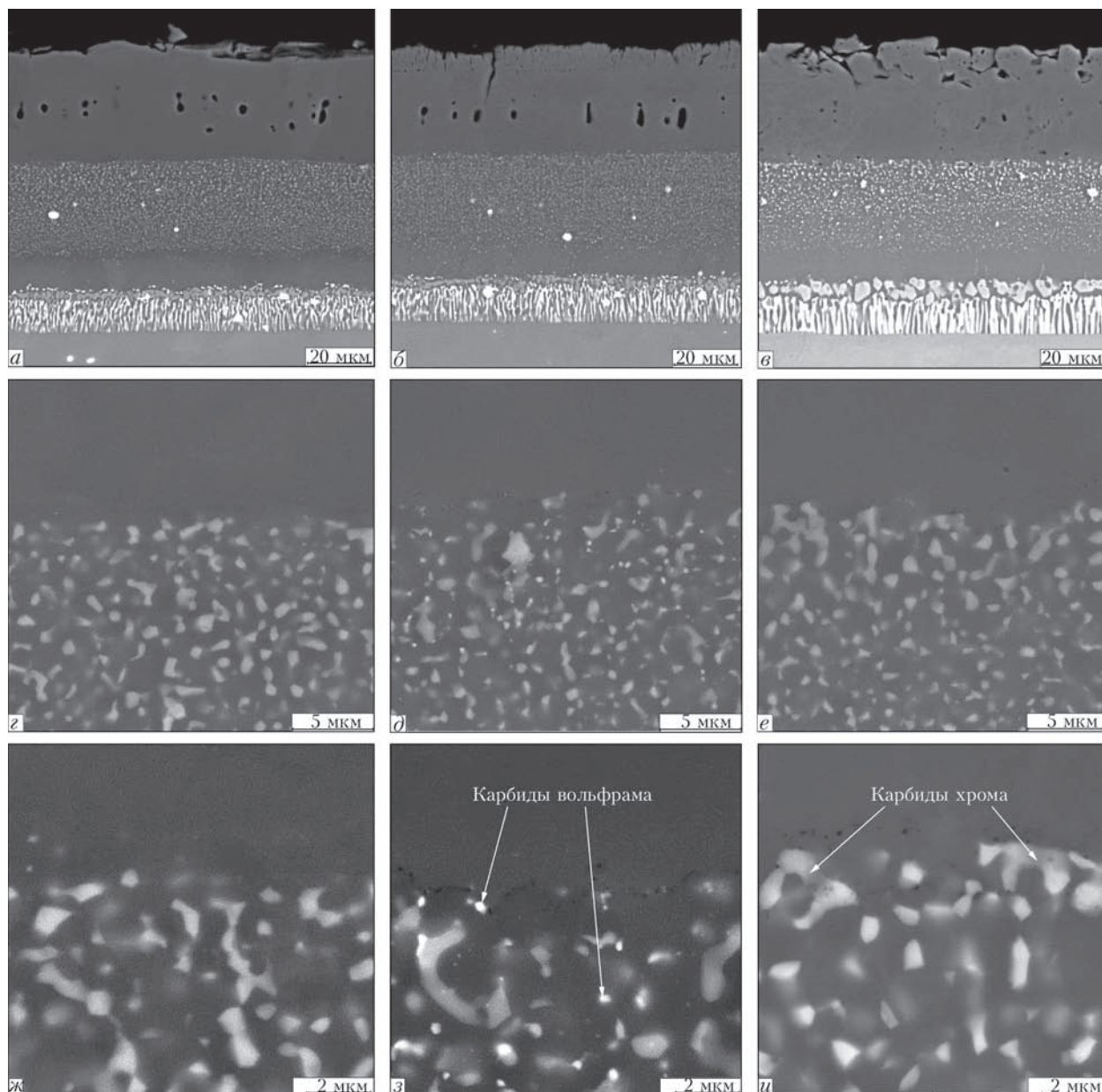


Рис. 4. Микроструктура различных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 (*а–в*) и ДБС на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны (*г–и*) после ВТО при 1080 °С в течение 2 ч: *а, г, ж* — без ДБС; *б, д, з* — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; *в, е, и* — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

ние до 50...60 °С в течение 8 мин. Испытания прекращали при отслоении внешнего керамического слоя с 30 % поверхности образца.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2, *а* представлены соответственно микроструктура покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 (вариант 1) и распределение

основных химических элементов по толщине покрытия в состоянии после осаждения. Следует отметить, что все варианты покрытия (включая варианты с ДБС) имели идентичную микроструктуру. Характерной особенностью является наличие нескольких четко различимых слоев (зон) в покрытии, появление которых обусловлено фракционированием парового потока при испарении таблетки NiAl за счет различия в упругости пара алюминия и никеля в вакууме. Это приводит к тому, что в начале испарения таблетки NiAl паровой поток обогащен алюминием, который конденсируется на поверхности нагретой подложки и диффузионно насыщает поверхность жаропрочного сплава ЭП99, формируя внутреннюю (с образованием в ней карбидов различного типа на основе W, Mo, Cr, Ti) и внешнюю (алюминид, содер-

жащий около 30 % Al) диффузионные зоны толщиной около 5 и 40 мкм соответственно. Поверх внешней диффузионной зоны расположен однородный по структуре и составу слой Ni–28...9 % Al толщиной около 26 мкм, выше которого располагаются два слоя общей толщиной 14 мкм, в которых содержание никеля градиентно увеличивается до 75...80 %. Повышение никеля в поверхностных слоях покрытия обусловлено тем, что в завершающей фазе нанесения покрытия в остатке испаряющейся таблетки NiAl содержание алюминия снижается, а никеля — увеличивается. Формирование двух четко различимых поверхностных слоев в покрытии вероятно связано с преобладанием в них Ni_3Al и Ni.

Формирующаяся микроструктура покрытия во многом аналогична микроструктуре алюминидных покрытий, полученных диффузионным насыщением [10], содержащих фазу β -NiAl и многочисленные выделения различных карбидных и интерметаллидных фаз во внутренней и внешней диффузионных зонах.

На рис. 3 приведены микроструктура ДБС различных вариантов покрытий на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны в состоянии после осаждения. В результате испарения антрацена и осаждения слоя углерода перед началом испарения алюминид никеля формируется зона, содержащая цепочку вытянутых пор. В примыкающей к ДБС внешней диффузионной зоне наблюдается появление фаз с повышенным содержанием вольфрама до 28 % (рис. 3, б). При осаждении хрома и антрацена микроструктура этой зоны состоит из двух слоев, один из которых имеет повышенное содержание хрома (рис. 3, в). При этом структура внешнего диффузионного слоя и уровень содержания вольфрама в нем аналогичны структуре покрытия без ДБС.

Микрорентгеноспектральные исследования показали, что содержание углерода на границе раздела NiAl/внешняя диффузионная зона в вариантах покрытий, полученных с испарением антрацена, находилось на уровне 28...30 %, а в образце без ДБС — на уровне 1 % (фон). Содержание хрома, который выделялся в виде тонкого слоя толщиной 0,5 мкм, в ДБС $Cr + C_{14}H_{10}$ достигало 30 %.

В результате ВТО при 1080 °С в течение 2 ч микроструктура покрытия NiAl становится более однородной за счет диффузионных процессов, которые выравнивают распределение никеля (68 %) и алюминия (27 %) во внешнем слое покрытия толщиной около 40 мкм (рис. 4). Происходит также увеличение толщины внутренней и внешней диффузионных зон до 13 и 37 мкм соответственно. В варианте покрытия с ДБС из хрома и антрацена отмечено укрупнение карбидных фаз, выделяющихся во внутренней диффузионной зоне и увели-

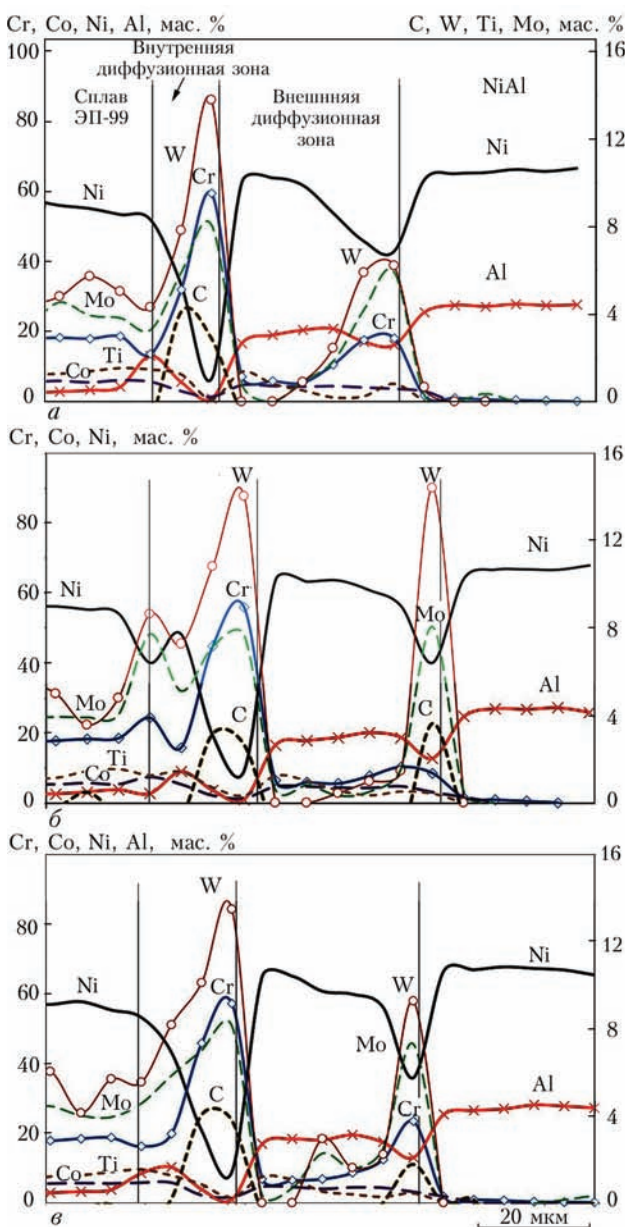


Рис. 5. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после ВТО при 1080 °С в течение 2 ч : а — без ДБС; б — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; в — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

чение толщины этой зоны до 20 мкм. Изменения в распределении основных химических элементов по толщине исследованных покрытий на сплаве ЭП-99 после вакуумного отжига в течение 2 ч представлены на рис. 5.

Следует отметить, что в варианте покрытия с ДБС из антрацена во внешней диффузионной зоне происходит выделение мелких карбидных фаз на основе вольфрама размером 0,2...0,3 мкм (яркие светлые точки на рис. 4, з). В случае ДБС из хрома и антрацена эти выделения отсутствуют, наблюдается лишь увеличение количества и размера (до 2 мкм) карбидных фаз на основе хрома в зоне, примыкающей к ДБС (рис. 4, и).

Микроструктура покрытий на образцах после отжига в вакууме в течение 10 ч приведена на рис. 6.

Увеличение времени высокотемпературной выдержки до 10 ч во всех вариантах покрытий приводит: к увеличению толщины внутренней диффузионной зоны и укрупнению содержащихся карбидных и интерметаллидных фаз (рис. 6); снижению содержания алюминия в слое NiAl до 20 % за счет его диффузии в жаропрочный сплав (рис. 7). Более заметными становятся различия микроструктуры на границе раздела внешней диффузионной зоны и слоя NiAl (в зоне ДБС). В покрытии без ДБС наблюдаются равномерно распределенные выделения карбидов вольфрама и хрома сферической формы диаметром до 1,5 мкм (рис. 6, а). В покрытии с ДБС из антрацена формируются крупные карбиды вольфрама как вытянутые вдоль ДБС параллельно подложке цепочки пластинчатых карбидов длиной до 6 мкм, так и в виде

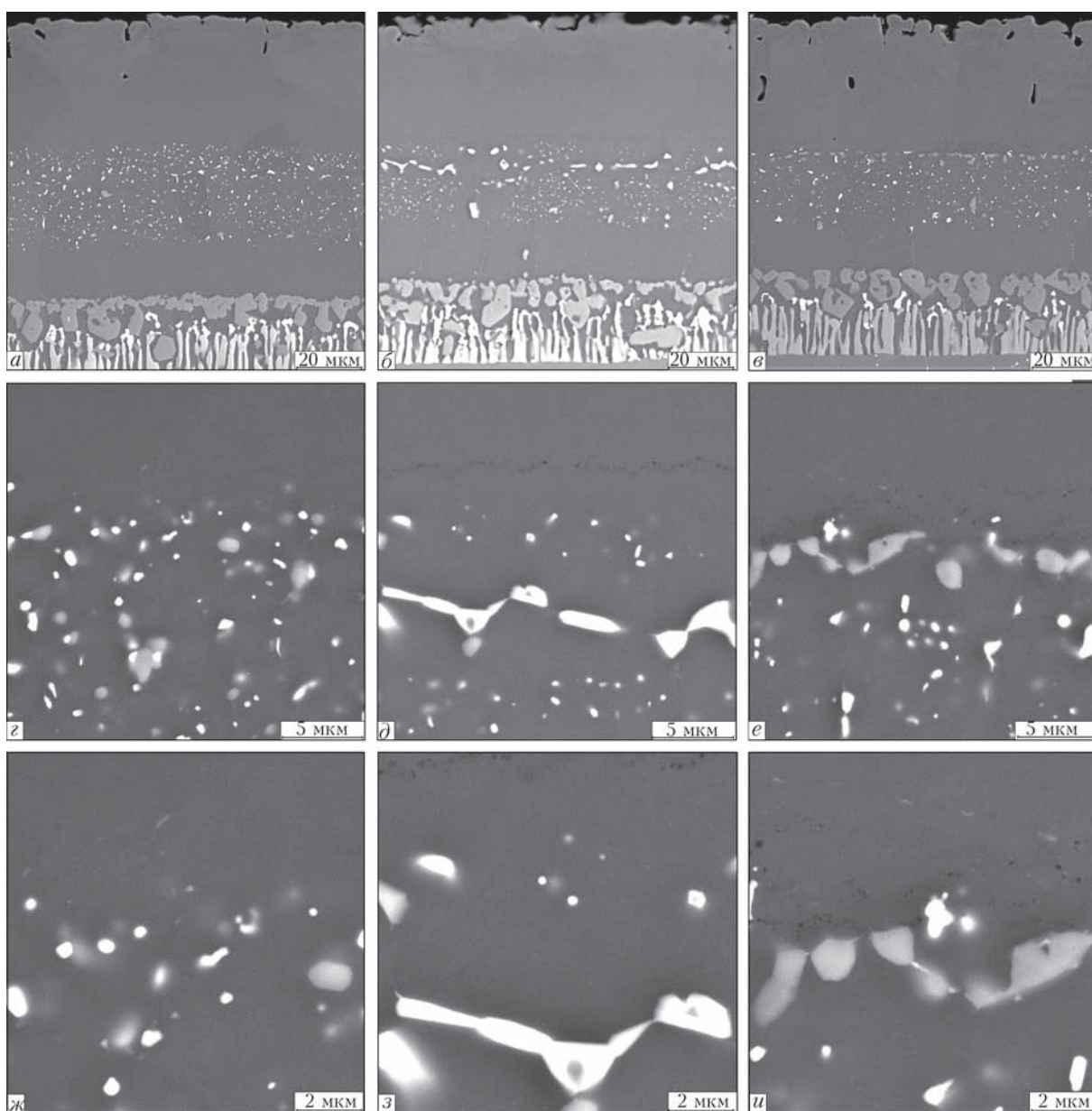


Рис. 6. Микроструктура различных вариантов покрытий NiAl на сплаве ЭП-99 (а–в) и ДБС на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны (г–и) после ВТО при 1080 °С в течение 10 ч: а, г, ж — без ДБС; б, д, з — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; в, е, и — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

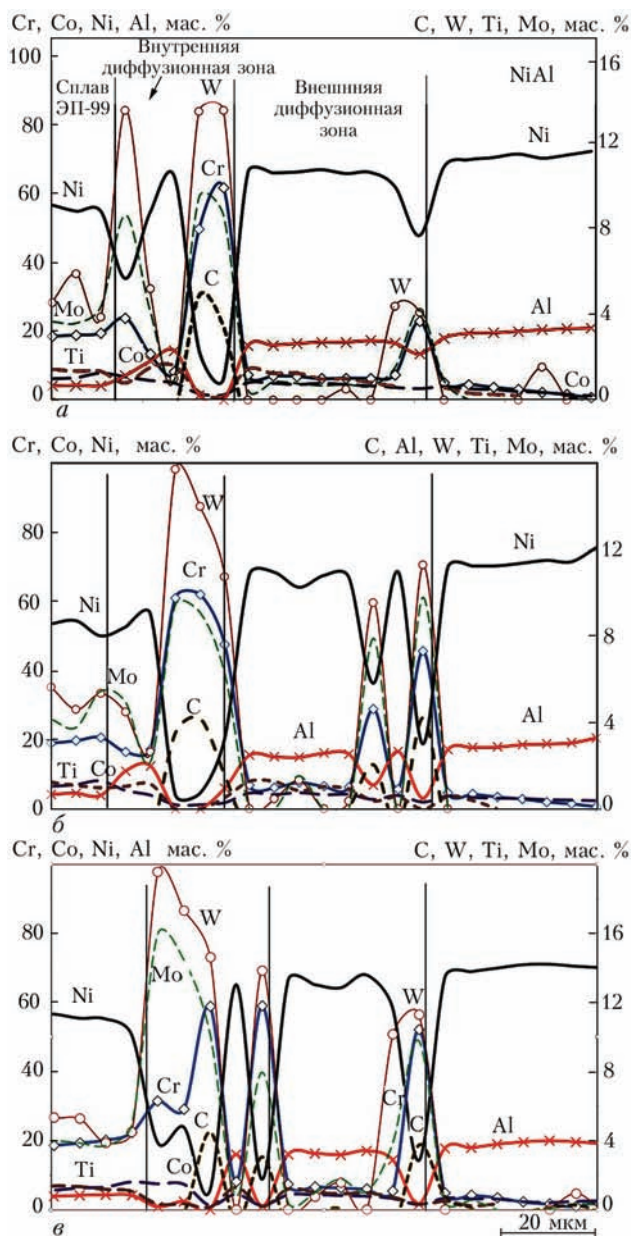


Рис. 7. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после ВТО при 1080 °С в течение 10 ч: а — без ДБС; б — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; в — с ДБС из $Cr+C_{14}H_{10}$

сферических частиц под ДБС размером 2...5 мкм (рис. 6, б). В покрытии с ДБС из хрома и антра-

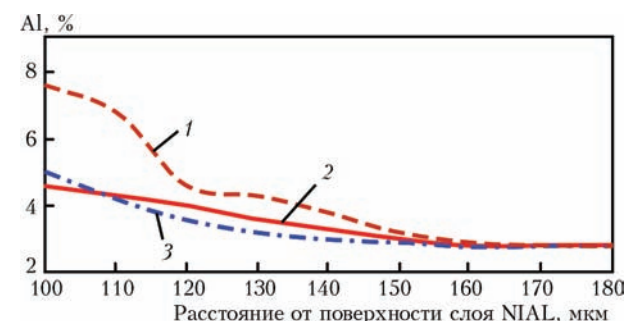


Рис. 8. Изменение содержания алюминия в жаропрочном сплаве ЭП-99 после вакуумного отжига при 1080 °С в течение 10 ч: 1 — без ДБС; 2 — с ДБС из $C_{14}H_{10}$; 3 — с ДБС из $Cr + C_{14}H_{10}$

цена образуется характерная цепь пластинок длиной до 2...4 мкм из карбидов $Cr_{23}C_6$, частицы карбида вольфрама сферической формы имеют размер не более 2...3 мкм и при этом их количество аналогично количеству этих карбидов в покрытии без ДБС.

Полученные результаты свидетельствуют, что в случае нанесения ДБС из слоя углерода (при испарении антрацена) на сплаве ЭП-99 в процессе высокотемпературной выдержки происходит образование и рост преимущественно крупных карбидов на основе вольфрама, которые имеют вытянутую пластинчатую форму в зоне ДБС и сферическую во внешней диффузионной зоне.

В случае осаждения ДБС из хрома и углерода происходит образование и рост, в основном, карбидов $Cr_{23}C_6$, которые имеют пластинчатую форму и располагаются вдоль ДБС. Формирование и рост карбидов вольфрама происходит также, как и в покрытии без ДБС.

В табл. 3 приведены результаты измерения микротвердости различных участков исследованных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99, которые демонстрируют снижение микротвердости как слоя NiAl, так и диффузионных зон покрытия. Происходит это за счет снижения содержания алюминия в результате его диффузии из покрытия в жаропрочный сплав, а также за счет укрупнения карбидных и интерметаллидных фаз в диффузионных зонах.

На рис. 8 приведены результаты измерения содержания алюминия в сплаве ЭП-99 на различном расстоянии от поверхности слоя NiAl исследованных вариантов покрытий после их отжига при 1080 °С в течение 10 ч.

Полученные результаты показывают, что в случае покрытий с ДБС содержание алюминия на 0,5...1,0 % меньше, чем в покрытии без ДБС. Также установлено, что содержание алюминия в слое NiAl после 10 ч отжига в образцах с ДБС на 2 и 2,5 % выше в варианте 2 и 3 соответственно, чем в образце без ДБС. Полученные результаты сви-

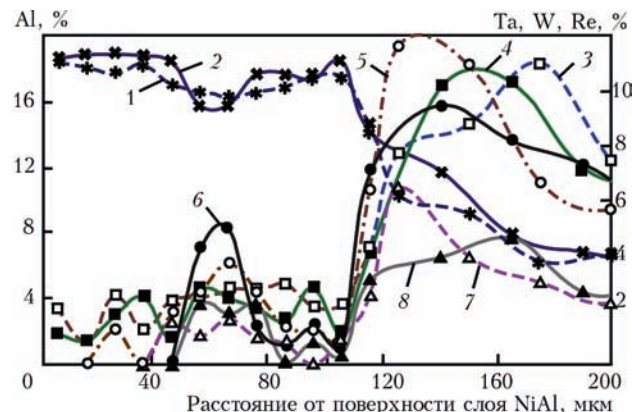


Рис. 9. Распределение основных химических элементов в покрытии NiAl на жаропрочном сплаве CMSX-4 после отжига на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч на образце без ДБС: 1 (Al); 3 (Ta); 5 (W); 7 (Re) и с ДБС: 2 (Al); 4 (Ta); 6 (W); 8 (Re)

Таблица 3. Микротвердость (H_{μ} , ГПа) исследованных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99

Вариант покрытия	ЭП-99	Диффузионная зона		Зона ДБС	Слой	
		внутренняя	внешняя		NiAl	поверхностный NiAl
Вариант 1:						
после осаждения	4,12	5,78	8,4	—	6,35	3,75
после ТО (1080 °С, 2 ч)	4,05	10,9	4,91	—	4,98	—
после ТО (1080 °С, 10 ч)	3,95	12,04	4,58	—	4,23	—
Вариант 2:						
после осаждения	3,91	6,47	7,6	7,24	5,82	3,24
после ТО (1080 °С, 2 ч)	3,92	10	4,85	4,80	4,52	—
после ТО (1080 °С, 10 ч)	4,24	11,14	4,59	4,94	4,45	—
Вариант 3:						
после осаждения	4,25	6,37	9,8	9,31	7,22	3,14
после ТО (1080 °С, 2 ч)	4,35	11,3	6,44	6,12	4,39	—
после ТО (1080 °С, 10 ч)	3,59	12,4	4,91	5,02	4,47	—

детельствуют о замедлении диффузии алюминия из слоя NiAl в подложку благодаря присутствию ДБС.

Для подтверждения достоверности полученных результатов были также исследованы варианты покрытий 4 и 5 на сплаве CMSX-4, на которых слой алюминид никеля нанесли в одном эксперименте после изотермической выдержки на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч.

Результаты исследования распределения основных химических элементов по сечению образцов с ДБС и без ДБС представлены на рис. 9.

Установлено, что содержание алюминия в слое NiAl на образце с ДБС на 1,0...1,2 % выше, чем в образце без ДБС. Благодаря присутствию ДБС проникновение тугоплавких элементов из жаропрочного сплава в слой NiAl тормозилось. Содержание Ta и Re в слое NiAl на 1,7...2,0 % ниже, чем в образце без ДБС. Ванадий в слое NiAl отсутствовал, а в слое NiAl без ДБС его содержание достигало уровня 2,0 %. Результаты микроструктурных исследований показали, что в случае нанесения ДБС средний размер зерен алюминид никеля

во внешней диффузионной зоне снижается с 25...30 мкм (в образце без ДБС) до 8...10 мкм. При этом количество выделившихся карбидов на основе вольфрама размером 1...2 мкм увеличивается примерно в 2 раза (рис. 10).

По результатам исследования термоциклической долговечности покрытий NiAl/ZrO₂-8 % Y₂O₃ на образцах жаропрочного сплава CMSX-4 установлено, что применение ДБС из антрацена обеспечивает повышение среднего уровня термоциклической долговечности на 25 % по сравнению с образцами без ДБС. Во всех образцах отслоение внешнего керамического слоя вместе со слоем оксида алюминия, так называемого TGO (thermally grown oxide), который растет в процессе окисления поверхности алюминид никеля, происходит по границе раздела NiAl/TGO при достижении слоя TGO толщины 7...8 мкм.

Наиболее вероятной причиной увеличения термоциклической долговечности покрытий с ДБС является, в первую очередь, замедление диффузии тугоплавких элементов к TGO и более высокий

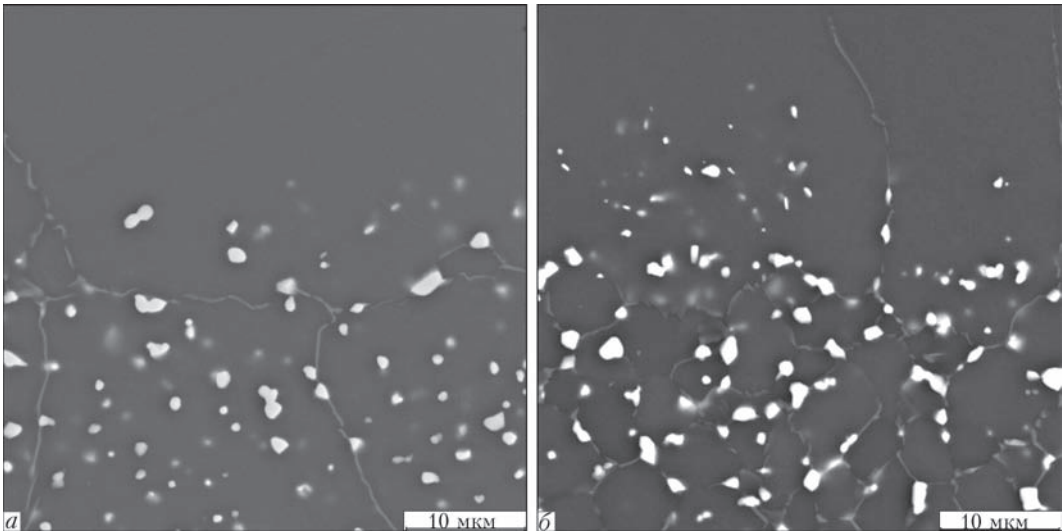


Рис. 10. Микроструктура границы раздела слоя NiAl и внешней диффузионной на жаропрочном сплаве CMSX-4 после отжига на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч: а — без ДБС; б — с ДБС из C₁₄H₁₀

уровень содержания алюминия в слое NiAl (снижение напряжений в покрытии за счет меньшей разницы в ТКЛР покрытия и жаропрочного сплава).

Проведенные адгезионные испытания исследованных покрытий на образцах из сплава ЭП-99 как в исходном состоянии, так и после вакуумной термообработки продемонстрировали высокий уровень адгезии для всех вариантов покрытий.

Выводы

1. Подтверждена целесообразность и эффективность использования углеродсодержащих органических соединений типа антрацена для создания ДБС путем их электронно-лучевого испарения и осаждения на поверхность жаропрочных сплавов при нанесении высокотемпературных покрытий NiAl за один технологический цикл.

2. Установлено, что замедление взаимодиффузии основных химических элементов в системе жаропрочный сплав–покрытие NiAl происходит за счет формирования прослойки толщиной около 5 мкм с увеличенным количеством преимущественно карбидов вольфрама (в случае осаждения слоя углерода) и пластинчатоподобных карбидов хрома Cr_{23}C_6 (в случае последовательного осаждения слоев хрома и углерода).

3. Установлено, что нанесение ДБС из углерода на образцы из жаропрочного сплава CMSX-4 позволяет: сохранить содержание алюминия в слое NiAl толщиной 40 мкм на уровне 18,6...19,0 % после 300 ч отжига на воздухе при 1080 °C, в то время как содержание алюминия в слое NiAl на образце без ДБС на 1,0...1,2 % ниже. При этом уровни содержания W, Ta, Re в слое NiAl в покрытии с диффузионным барьерным слоем снижаются на 1,5...2,0 %; замедлить скорость роста зерен алюминида никеля во внешней диффузионной зоне в процессе высокотемпературной выдержки в 2,5...3 раза; повысить долговечность конденса-

ционных термобарьерных покрытий NiAl/ZrO₂–8 % Y₂O₃ на 25 %.

Нанесение ДБС не приводит к ухудшению адгезии покрытий.

1. *High-temperature diffusion barriers for protective coatings* / J. A. Haynes, Y. Zhang, K. M. Cooley [et al.] // *Surface and coatings technology*. — 2004. — **188–189**. — P. 153–157.
2. *Improvement of the oxidation resistance of the single-crystal Ni-based TMS-82 + superalloy by Ni–Al coatings with/without diffusion barrier* / Y. Wu, X. W. Li, G. M. Song [et al.] // *Oxidation of metals*. — 2010. — **74**, № 5. — P. 287–303.
3. *Разработка состава коррозионностойкого защитного покрытия и способа его нанесения на отливки из жаропрочных никелевых сплавов* / В. В. Кононов, О. В. Гнатенко, С. В. Гайдук, В. В. Наумик // *Вестник двигателестроения*. — 2013. — № 1. — С. 133–138.
4. *Ачимов А. А.* Исследование жаростойкого диффузионного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей из жаропрочного никелевого сплава / А. А. Ачимов, И. М. Толмачев, С. Ю. Удовиченко // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математические науки. Информатика*. — 2014. — № 7. — С. 105–111.
5. *Formation of a rhenium-base diffusion-barrier coating system on Ni-base single crystal superalloy and its stability at 1423 K* / D. Simoyama, K. Zaini, T. Nishimoto [et al.] // *Oxidation of metals*. — 2007. — **68**, № 5. — P. 313–329.
6. *Development of a NiW in-situ diffusion barrier of a forth generation nickel-base superalloy* / E. Cavaletti, S. Mercier, D. Boivin [et al.] // *Material Science Forum*. — 2008. — **595–598**. — P. 23–32.
7. *Movchan B. A.* Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD / В. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук // *Surface&Coatings Technology*. — 2004. — **188–189**. — P. 85–92.
8. *Мовчан Б. А.* Электронно-лучевые установки для испарения и осаждения неорганических материалов и покрытий / Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук. // *Современная электрометаллургия*. — 2004. — № 2. — С. 10–15.
9. *Яковчук К. Ю.* Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных градиентных покрытий / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой // *Современная электрометаллургия*. — 2003. — № 2. — С. 10–16.
10. *Коломыцев П. Т.* Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов / П. Т. Коломыцев. — М.: Металлургия, 1991. — 237 с.

The effect of diffusion barrier layers, produced by electron beam deposition of anthracene and chromium, on chemical composition, microstructure, microhardness and adhesion of condensation coatings NiAl of 40 µm thickness, deposited on samples of high-temperature alloys EP-99 and CMSX-4 was investigated. It was noted that on the surface of high-temperature alloy during heat treatment at 1800 °C for 2 h a diffusion barrier layer of thickness of about 5 µm of carbides mainly on the base of tungsten at deposition of carbon layer and of carbides on the base of chromium at deposition of layer of chromium and carbon is formed. In the process of the next high-temperature holding during 10 h at 1080 °C the tungsten carbides of a spherical shape in the zone of diffusion barrier layer are enlarged up to 1.5 µm, and chromium carbides are precipitated in the form of chain of plates of up to 6 µm length. The positive effect of diffusion barrier layer on delay of diffusion of aluminium into high-temperature alloy and refractory elements (W, Ta, Re) of high-temperature alloy into coating is shown. It was found that the deposition of diffusion barrier layer does not deteriorate the adhesion of coatings NiAl both in as-deposited state, and also after heat treatment. It was noted that thermal cyclic life of the thermal barrier coating NiAl/ZrO₂–8 % Y₂O₃ is increased by 25 % at using the diffusion barrier layer of carbon. Ref.10, Tables 3, Figures 10.

Keywords: diffusion barrier layer; electron beam evaporation, high-temperature heat resistant coatings NiAl; high-temperature alloys EP-99 and CMSX-4; diffusion zone; carbide interlayers

Поступила 26.07.2016

ВЫПЛАВКА МЕДНЫХ ЛИГАТУР С ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫМИ МЕТАЛЛАМИ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ГАРНИСАЖНОЙ ПЛАВКИ

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

Т. И. Грищенко, Д. А. Калашник

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

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

В настоящее время процесс непрерывной разливки стали на машинах непрерывного литья заготовок за счет технико-экономических показателей позиционируется как наиболее рациональный способ получения заготовок для дальнейшего передела. Основным узлом машин непрерывного литья заготовок является медный кристаллизатор, который в процессе непрерывной разливки изнашивается под тепловым и механическим воздействием образовавшейся твердой корочки закристаллизовавшегося металла. Предложена схема легирования поверхностного слоя плит кристаллизаторов, которая позволит в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора вводить различные добавки с заданной концентрацией, что обеспечит различную износостойкость по плоскости кристаллизатора. Рассмотрен способ получения медных лигатур с высокореакционными металлами (Cr, Zr, Hf и др.) в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. Приведены результаты физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов (Zr, Hf, Ti, Cr, Ag, Ni, B) с медью в условиях плазменно-дугового переплава. Даны технологические режимы выплавки медных лигатур на плазменно-дуговых установках ОБ-1957 и УПП-3. Определен химический состав и степень усвоения каждого элемента в медной лигатуре. Показано распределение легирующих элементов в меди по глубине ванны лигатуры. Библиогр. 7, табл. 2, ил. 6.

Ключевые слова: медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; лигатура; легирование; поверхностный слой; медные сплавы; плазменно-дуговой переплав

При непрерывной разливке стали формирование слитков происходит в кристаллизаторах машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), изготовленных из медных панелей (плит), которые эксплуатируются в напряженных температурных условиях и подвергаются механическому износу. Износ рабочей поверхности плит кристаллизатора наблюдается приблизительно от середины его длины и увеличивается по направлению движения металла к нижней части в результате трения закристаллизовавшегося металла о стенки. Это приводит к изменению исходной геометрии сечения кристаллизатора, что негативно сказывается на качестве литых заготовок. После 50–60-ти плавов изношенные кристаллизаторы отправляют на ремонт, который заключается в механической обработке поверхности (острожке). Пройдя 4...8 ремонтных циклов, медные панели утилизируются. Таким образом, составляющие медные элементы кристаллизатора довольно быстро выходят из строя, что приводит к значительным материальным потерям [1].

Эффективным методом повышения износостойкости является упрочнение металла, достигаемое в процессе холодной деформации. Однако при раз-

ливке металла температура рабочей поверхности плиты кристаллизатора достигает 300...400 °С, что приводит к рекристаллизации и разупрочнению меди. Поэтому для повышения температуры рекристаллизации и стойкости плит используют медные сплавы BrX1Цр, МН2,5КoКрХ и др. Во многих случаях износ медной стенки кристаллизатора может быть снижен с помощью нанесения защитных покрытий газотермическим напылением или электрохимическим способом на поверхность кристаллизатора. Главным недостатком данных покрытий является их незначительная толщина (до 1 мм). Получение покрытий большей толщины сопряжено с опасностью снижения прочности сцепления покрытия с медной основой [1].

В этой связи наибольший интерес представляют методы, с помощью которых достигается восстановление и упрочнение поверхностных слоев медных плит кристаллизаторов. К ним можно отнести способы восстановления и упрочнения поверхности с применением концентрированных источников энергии (электронный и лазерный луч, плазменная дуга). Способ плазменно-дугового рафинирования поверхностного слоя (ПДРП),

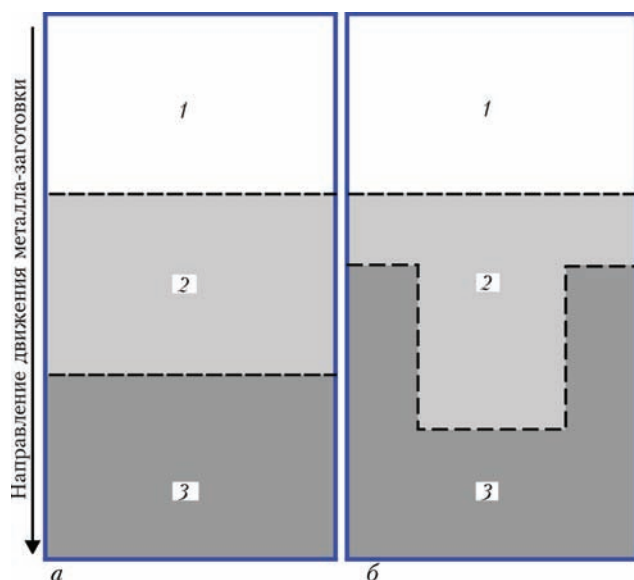


Рис. 1. Схемы легирования (а, б) при ПДП поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов в зонах с различным содержанием легирующих элементов, мас. %: 1 — 0,1...0,5; 2 — 0,5...1,0; 3 — 1,0...2,0

по нашему мнению, может оказаться наиболее приемлемым для решения данной проблемы [1].

Совмещение ПДРП с легированием поверхностного слоя позволит не только удалять поверхностные дефекты с медных панелей кристаллизаторов, но и повышать их износостойкость при незначительном снижении теплопроводности [1, 2]. Однако многолетний опыт, накопленный в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАНУ не может быть применен непосредственно для решения данной проблемы. Необходимы дополнительные исследования по изучению процесса восстановления изношенного поверхностного слоя и его легирования различными добавками с изменяющейся концентрацией элементов по поверхности плиты в условиях плазменно-дугового переплава (ПДП) поверхностного слоя с последующей термической обработкой для упрочнения полученного легированного слоя.

Для повышения стойкости поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ разработана схема введения легирующих элементов с изменяющейся концентрацией по площади при ПДП поверхностного слоя. Схему легирования разрабатывали исходя из условий работы кристаллизатора МНЛЗ, где максимальная тепловая нагрузка находится в зоне мениска (100...150 мм от верхней части кристаллизатора), а максимальное истирающее воздействие происходит в углах и в нижней части плиты кристаллизатора [1, 3–5]. Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора предполагается повышать содержание легирующих элементов в тех местах, где

наблюдается повышенный износ. При этом были выделены три основные зоны. В первой зоне плиты необходим максимальный теплоотвод от жидкого металла. Медь в данной зоне должна быть с высокой теплопроводностью, а значит содержать минимальное количество примесей. Вторая зона находится там, где возникают первые признаки износа, примерно на 70...150 мм ниже линии мениска. Причиной износа является затвердевание металла и образование твердой корочки. В третьей зоне (край и нижняя часть медной плиты кристаллизатора) происходит максимальное истирающее воздействие. При движении металла через кристаллизатор в зоне взаимодействия поверхностей жидкий металл оказывает ферростатическое давление на затвердевшую корочку (оболочку). Затвердевшая корочка, в свою очередь, оказывает давление на плиту кристаллизатора, что приводит к ее абразивному износу. Причиной износа краев плиты является быстрое затвердевание металла и образование твердой корочки в углах вследствие двумерного теплового потока. Износ нижней части связан с усадкой широкой стороны заготовки в направлении, перпендикулярном поверхности узкой стенки плиты. По опытным данным зона износа плиты достигает 400...650 мм от низа кристаллизатора [3–5]. Таким образом, в нижней части и у краев плиты следует вводить лигатуру с повышенным содержанием легирующих элементов (рис. 1). На рис. 1, а представлена схема, которая предполагает постепенное увеличение концентрации легирующих элементов в нижней части плиты, а на рис. 1, б — повышенное содержание в нижней части и у краев ее поверхности.

Для надежного воспроизведения заданного состава сплава по данным схемам в поверхностном слое при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ, к которой предъявляются строгие требования по физическим и механическим свойствам, таким как теплопроводность и износостойкость, необходимо применение лигатур [6].

Медные лигатуры определенного химического состава выплавляли в плазменно-дуговых печах ОБ-1957, УПП-3 с последующей механической обработкой различных участков плиты. Лигатуры получали путем добавления в медь легирующих элементов (Zr, Hf, Ti, Cr, Ag, Ni, В) при ПДП, повышающих прочность при повышенной температуре [7].

Изготовление опытных лигатур производили с целью проведения физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов с медью. Эксперименты проводили на плазменно-дуговой установке ОБ-1957. Переплав осуществляли одним плазмотроном ПД-110 в экспериментальном



Рис. 2. Внешний вид рабочего пространства в плазменно-дуговой печи УПП-3 (а) и графитового тигля (б)

медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Данный кристаллизатор имеет 10 полусферических лунок диаметром 30 и глубиной 12 мм, к которым снизу подведены термодары для измерения температуры в расплавленном металле. Перемещение выплавляемых медных образцов в горизонтальной плоскости осуществляли приводом для передвижения тележки. Первый этап эксперимента — это переплав электротехнической чистой меди. Загрузку выполняли по 35 г. Время плавки одной ячейки — 30 с. Масса каждого образца в среднем уменьшилась на 1 г, что объясняется угаром меди. С целью повышения твердости (износостойкости) переплавленной электротехнической чистой меди для легирования использовали следующие элементы: Zr, Hf, Ti, Cr, Ag, Ni, В [6, 7].

В результате проведенных экспериментов получены лигатуры различных сплавов на основе меди: Cu + Ni, Cu + Ni + В, Cu + Hf, Cu + Zr, Cu + Ti, Cu + Ag, Cu + Cr, Cu + Cr + Zr.

Для легирования медной плиты кристаллизатора промышленного образца использовали медные лигатуры с добавлением гафния и соединения хром + цирконий. Лигатуру медь–гафний плавил в плазменно-дуговой печи УПП-3 с графитовым тиглем в среде защитного газа — аргона (рис. 2).

В тигель закладывали электротехническую медь в виде шихты. Гафний вводили в виде лигатуры ГФН-10. Жидкий металл доводили до температуры 1250...1300 °С и выдерживали в течение 15 мин. Переплав осуществляли 2-мя и 4-мя плазмотронами ПДМ-7. Перемешивание расплава происходило с помощью плазмотронов размещенных радиально. За счет действия газодинамического давления плазменной дуги расплав постепенно

перемешивался. Диаметр полученной лигатуры 90 мм, толщина — 17 мм, масса — 800...900 г.

Лигатуру медь–хром–цирконий получали таким же способом. Медную шихту закладывали в тигель совместно с хромом и цирконием. Время плавки составило 12...15 мин.

Технологические режимы плазменно-дуговой выплавки лигатур на основе меди в печах ОБ 1957 и УППЗ следующие*:

ток плазменной дуги, А	300	300
напряжение на плазмотронах, В	40...45	45...50
скорость перемещения кристаллизатора, мм/мин	10	—
длина плазменной дуги, мм	40	50...60
мощность дуги, кВт	15...16	15...16
расход плазмообразующего газа (контролировали по ротаметру РС-3), л/мин	5	5
давление газа в рабочей камере, Па	1,2...1,4·10 ⁵	1,2...1,4·10 ⁵
количество плазмотронов, шт.	1	2...4

*Величины всех параметров представлены для одного плазмотрона.

После выплавки лигатуру прокатывали в лист толщиной не более 3...5 мм. Ширина листа лигатуры равнялась ширине плиты кристаллизатора и составила 130 мм, а длина — 50...70 мм после механической обработки.

Химический анализ полученных лигатур позволил определить их состав (табл. 1). Лигатуры имели различное содержание элементов для обеспечения предложенной схемы легирования.

Усвоение легирующих элементов в меди в зависимости от различного расхода (g) показано на примере хрома, циркония и гафния (рис. 3). Экспериментально определена степень усвоения легирующих элементов в меди при ПДП (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав медных лигатур			
Лигатуры	Содержание легирующих элементов, мас. %		
	1*	2	3
Медь–гафний	0,34 % Hf	0,48 % Hf	1,04 % Hf
Медь–хром–цирконий	1,4 % Cr;	2,09 % Cr;	3,97 % Cr;
	0,31 % Zr	0,5 % Zr	1,32 % Zr

*1, 2, 3 — номер лигатуры.

Степень усвоения легирующих элементов рассчитывали по формуле:

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

где C_{ϕ} — фактический состав; C_p — расчетный.
Анализ химического состава показал, что распределение гафния в меди неоднородное по толщине (b) слитка лигатуры. При добавке гафния 2,55 мас. % в медь на поверхности лигатуры его содержание наиболее высокое и составляет 1,07, в середине — 0,75 и в нижней части — 0,93 мас. % (рис. 4).

На рис. 5, a приведена медная лигатура с добавлением гафния в количестве 0,5; 5, b — 2,55 мас. %. Ее поверхность покрыта нерастворившимися частицами гафния.

Исследование структуры лигатуры на основе меди Cu–Hf показали присутствие в матрице фаз, в состав которых гафний входит примерно от 30

Таблица 2. Степень усвоения легирующих элементов в меди при ПДП, %				
Лигатуры	Легирующие элементы	Номер лигатуры		
		1	2	3
Медь–гафний	Hf	80	57	41
Медь–хром–цирконий	Cr	99	96	92
	Zr	94	93	92

до 80 мас. %. Общее содержание гафния в лигатуре составляет 1,04 мас. % (рис. 6, a). Введение данной лигатуры в расплавленный при ПДРП поверхностный слой медной плиты кристаллизатора позволяет легировать его гафнием.

При исследовании структуры лигатуры Cu + Cr + Zr обнаружены фазы, в которых содержание таких элементов как Cr и Zr превышали растворимость их в меди (рис. 6, b). Эти фазы содержат Cr \approx 88 и Zr \approx 70 мас. %. Введение данных лигатур в расплавленный слой медной плиты кристаллизатора позволяет легировать его хромом и цирконием для получения заданного состава.

В ходе теоретических и экспериментальных исследований при ПДП сформулированы требования к изготовлению лигатур. Необходимо, чтобы основа лигатуры соответствовала основе сплавов, выплавляемых с ее применением (применяемая лигатура должна быть на медной основе). В про-

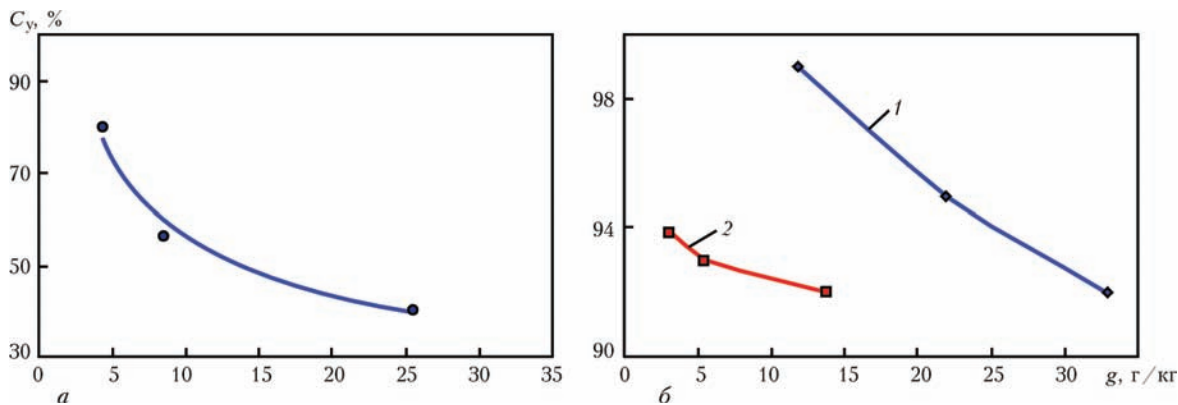


Рис. 3. Степень усвоения гафния (a), хрома (1) и циркония (2) (b) в меди

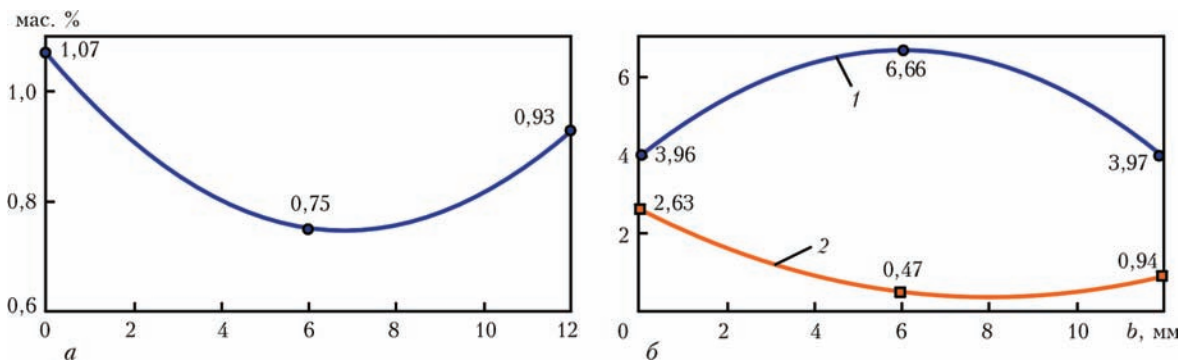


Рис. 4. Распределение гафния (a), хрома (1) и циркония (2) (b) в медной лигатуре по толщине образца

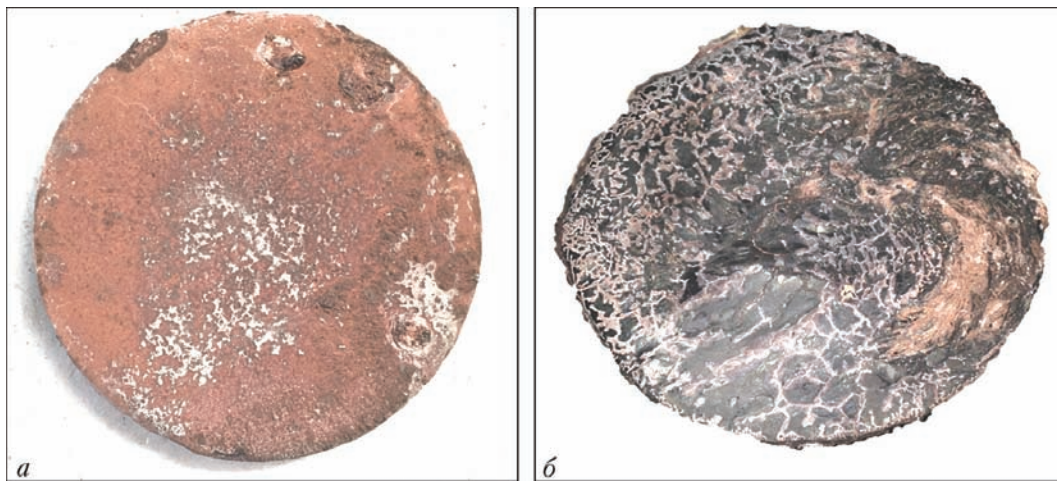


Рис. 5. Внешний вид выплавленных лигатур медь–гафний: *a* — гафния 0,5; *б* — 2,55 мас. %

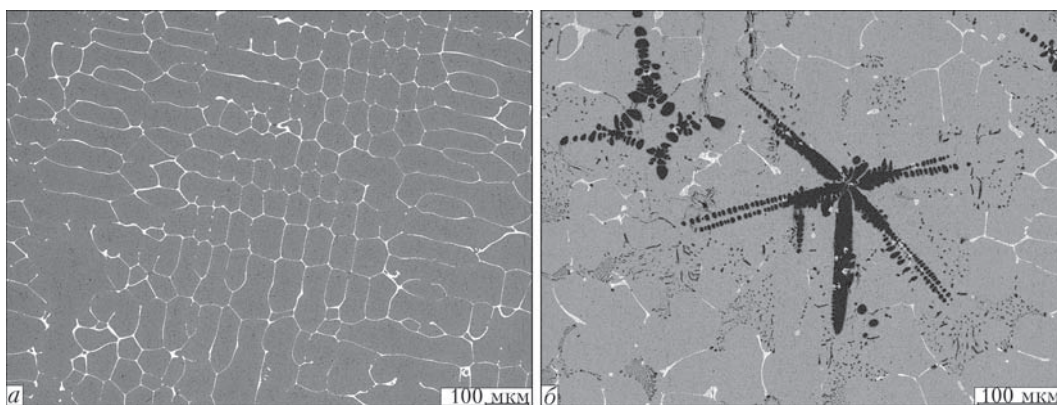


Рис. 6. Микроструктура медной лигатуры (*a*) Cu + Hf и (*б*) Cu + Cr + Zr

тивном случае вероятно осложнение процесса растворения легирующих элементов в расплаве вследствие образования труднорастворимых или даже практически нерастворимых в меди химических соединений. Состав и распределение легирующих компонентов в лигатуре должны обеспечить надежное получение сплава заданного состава. Состав и размеры слитков лигатуры должны позволять без затруднений проводить операцию ее измельчения на куски, удобные для дальнейшей зашихтовки (прокатки, резки). При добавлении в медь легирующих элементов размер кусочков шихты должен составлять 2...5 мм в поперечнике. Температура перегрева расплава меди перед вводом выбранных легирующих элементов (хрома) оказывает существенное влияние на их растворение, поэтому температуру расплава необходимо доводить до 1400 °C [6].

Выводы

1. Предложена схема легирования, позволяющая в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора вводить различные добавки с заданной концентрацией для повышения износостойкости.

2. Определена степень усвоения элементов (Cr, Zr, Hf) в меди в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. Показано, что при расходе гафния в количестве 4 г/кг степень усвоения равна 80 %, хрома (12 г/кг) — 99 % и циркония (3 г/кг) — 94 %. Установлено, что с повышением расхода легирующего элемента степень усвоения уменьшается. Эти данные позволят в дальнейшем получить поверхностный слой с заданным содержанием легирующих элементов при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ.

3. Выявлено неоднородное распределение легирующих элементов в медной лигатуре. При добавке гафния 2,55 мас. % в медь на поверхности лигатуры его содержание наиболее высокое и составляет 1,07, в середине — 0,75, в нижней части — 0,93 мас. %. Полученные данные следует учитывать при легировании поверхностного слоя медной плиты.

4. Исследуя структуру лигатур Cu–Hf и Cu–Cr–Zr, обнаружены фазы, в которых содержание данных элементов превышало растворимость их в меди. При введении данных лигатур в расплавленный слой меди поверхностного слоя плиты кристаллизатора можно получить пересыщенный элемен-

тами Cr, Zr, Hf медный раствор. При дальнейшей кристаллизации полученного расплава происходит выделение дисперсных частиц, способствующих упрочнению переплавленного поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ.

1. *Причины разрушения и способы упрочнения медных плит кристаллизаторов МНЛЗ* / В. Г. Кожемакин, В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашев [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2014. — № 4. — С. 37–45.
2. *Упрочнение поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ гафнием с применением плазменно-дуговой технологии* / В. Г. Кожемакин, В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашев [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2015. — № 2 — С. 25–31.
3. *Смирнов А. Н.* Исследование особенностей износа гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ /

- А. Н. Смирнов, В. Е. Ухин, А. Л. Подкорытов // Наук. пр. Дон. нац. техн. ун-ту. Сер. Metallurgy. — 2010. — Вип. 12. — С. 157–164.
4. *Радиальный* слябовый кристаллизатор с щелевыми каналами и никелевым покрытием стенок / А. А. Макрушин, А. В. Куклев, Ю. М. Айзин [и др.] // Metallurg. — 2005. — № 2. — С. 39–41.
 5. *Расчет* формы поверхности узкой стороны сляба в зоне кристаллизатора / А. А. Макрушин, А. В. Куклев, Ю. М. Айзин [и др.] // Сталь. — 2004. — № 4. — С. 27–30.
 6. *Николаев А. К.* Медь и жаропрочные медные сплавы: [энцикл. терминолог. словарь: фундаментальный справ.] / А. К. Николаев, С. А. Костин. — М.: ДПК Пресс, 2012. — 715 с.
 7. *Осинцев О. Е.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.

At present the process of continuous casting of steel in the machines of continuous casting of billets due to technical economical characteristics is positioned as the most rational method of producing billets for next processing. The main unit of the machines for continuous casting of billets is a copper mould, which during the process of continuous casting is worn out under thermal and mechanical effect of the formed hard crust of the solidified metal. The scheme of alloying of surface layer of plates of mould was offered, which will allow introducing different additives with the preset concentration in the lower part and near the edges of the working surface, which will provide a different wear resistance along the plane of the mould. The method of producing copper master alloys with highly-reactive metals (Cr, Zr, Hf, etc.) under conditions of plasma arc skull melting was considered. The results of physical chemical investigations on interaction of alloying elements (Zr, Hf, Ti, Cr, Ar, Ni, B) with copper under conditions of plasma arc remelting are given. The technological conditions of melting out of copper master alloys in plasma arc units OB-1957 and UPP-3 are given. Chemical composition and degree of assimilation of each element in the copper master alloy was determined. The distribution of alloying elements in copper in the depth of master alloy pool was shown. Ref. 7, Tables 2, Figures 6.

Keywords: copper plate, mould of MSSB, master alloy, alloying, surface layer, copper alloys, plasma arc remelting

Поступила 01.11.2016

ММК им. ИЛЬИЧА МОДЕРНИЗИРУЕТ ПРОИЗВОДСТВО



Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича начал реализацию масштабного проекта по техническому перевооружению.

В частности, на комбинате начато строительство машины непрерывного литья заготовки (МНЛЗ). Общие инвестиции в проект составят более 150 миллионов долларов. Новое оборудование позволит увеличить производительность, снизить себестоимость, повысить качество металлопродукции и улучшить экологическую ситуацию в Мариуполе.

5 сентября в г. Линц (Австрия) руководство комбината заключило контракт на строительство МНЛЗ с ведущим мировым производителем оборудования для черной и цветной металлургии — Primetals Technologies Austria GmbH.

Строительство современного энергоэффективного агрегата даст возможность увеличить производство полуфабрикатов на 30 % (до 4 млн т слябов в год). Новая технология предполагает сокращение расхода чугуна, извести и ферросплавов, что приведет к снижению себестоимости слябов. Ввод объекта в эксплуатацию намечен на 2018 г.

Метинвест — международная вертикально интегрированная горно-металлургическая группа компаний, управляющая каждым звеном в производственной цепи: от добычи железорудного сырья и угля до производства полуфабрикатов и готовой металлопродукции. В структуру входят добывающие и металлургические предприятия, находящиеся в Украине, Европе и США, а также сеть продаж с охватом всех ключевых мировых рынков.

<http://www.korrespondent.net/business>

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. П. Малышев, А. М. Макашева, Я. А. Бугаева,
Ю. С. Зубрина, А. Ш. Кажикенова

Химико-металлургический институт.

Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. Ермакова, 63. E-mail: eia_hmi@mail.ru

Для оксида алюминия выведена температурная зависимость динамической вязкости на основе разработанной кластерно-ассоциатной модели вязкого течения жидкости. На примере этого вещества показана возможность получения корректного уравнения для случаев, когда расчетный минимум вязкости оказывается при температуре меньше критической. Новая модель вязкости не содержит каких-либо ограничений по составу расплавов, открывая перспективу ее применения для любых веществ. Библиогр. 14, табл. 1, ил. 1.

Ключевые слова: расплав; динамическая вязкость; оксид алюминия; кластер; ассоциат; концепция хаотизированных частиц; температура

Введение. Оксид алюминия является одним из основных компонентов шлаковых расплавов, огнеупоров, высокотемпературных конструкционных материалов (керамик) и высокоабразивного технического продукта (электрокорунда) [1, 2]. Авторами монографии [3] разработаны новые зависимости вязкости от температуры в полном диапазоне жидкого состояния для простых веществ, основанные на концепции хаотизированных частиц. Согласно этой концепции, в соответствии с фундаментальным распределением Больцмана, вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил ван-дер-ваальсового притяжения между кластерами, что в принципе не противоречит существующим понятиям о вязком течении. По современным представлениям в жидкости всегда в той или иной мере присутствуют по крайней мере четыре разновидности виртуальных (обратимых, постоянно превращающихся) частиц: свободные; первичные квазикристаллические образования (кластеры); вторичные, состоящие из кластеров (ассоциаты ассоциатов); третичные, образованные из ассоциатов (суперассоциаты). В этом же порядке убывает их устойчивость, относительная доля и энергия, приходящиеся на частицу. Все это является следствием подчинения каждого вида частиц распределению (энергетическому спектру) Больцмана по влиянию кинетической энергии хаотического (теплового) движения частиц в зависимости от температуры. В качестве барьера, отделяющего ассоциированные частицы от свободных, принят тепловой барьер плавления. Все эти подбарьерные частицы названы

кристаллоподвижными, имея в виду их квазикристаллическую виртуальную природу [3]. Образование первичных кластеров из свободных частиц является вероятностным событием и пропорционально произведению вероятностей элементарных событий обнаружения свободной частицы в данном их множестве, что равно вероятности элементарного события в степени, равной числу свободных частиц в кластере. Точно также вероятность образования ассоциата из кластеров равна вероятности образования кластера в степени, равной числу кластеров в ассоциате. Это же относится к любым более сложным квазикристаллическим образованиям.

Таким образом, физическая модель жидкости имеет иерархическую вероятностную природу и она в первом приближении отображена предложенной математической моделью вязкости [4, 5]:

$$\eta = \eta_1 (T_1 / T)^{a = a_2 (T_2 / T)^b}, \quad (1)$$

где η_1 — реперная точка динамической вязкости при соответствующей температуре T_1 (К); a — степень ассоциации кластеров; b — мера понижения степени ассоциации кластеров (она же степень ассоциации ассоциатов). Для идентификации показателей a и b необходимо иметь вторую и третью реперные точки — η_2 , T_2 и η_3 , T_3 :

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2 / \eta_1)}{\ln(T_1 / T_2)}, \quad (2)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3 / \eta_1)}{\ln(T_1 / T_3)}, \quad (3)$$

b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}.

Реперные точки целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце экспериментального массива η_i, T_i для обеспечения условий: $T_1 < T_2 < T_3$ и $\eta_1 > \eta_2 > \eta_3$. В этом случае можно, не обрабатывая весь экспериментальный массив, ограничиться расчетом a_2, a_3 и b с дальнейшим введением необходимых величин в модель (1) и вычислением η для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции. Однако для охвата моделью (1) всей области существования вещества в жидком состоянии вплоть до критической точки $T_{кр}$ необходимо обеспечить условие $\eta_T \geq \eta_{T_{кр}}$, поскольку за этой точкой вещество переходит в неразличимое состояние между жидкостью и газом и его вязкость с дальнейшим повышением температуры увеличивается.

Согласно кластерно-ассоциатной модели вязкости показатель b в уравнении (4) принимается в качестве постоянной величины как находящийся в уточняющем гиперболическом фрагменте модели (1). В целом же она оказывается более сложной и связывается с физическим смыслом постоянно убывающей зависимости вязкости от температуры с соблюдением условия $T_{\eta_{min}} \geq T_{кр}$, где $T_{\eta_{min}}$ — температура, при которой по модели (1) аналитически достигается минимальное значение вязкости η_{min}

T_{\eta_{min}} = T_1 e^{1/b}

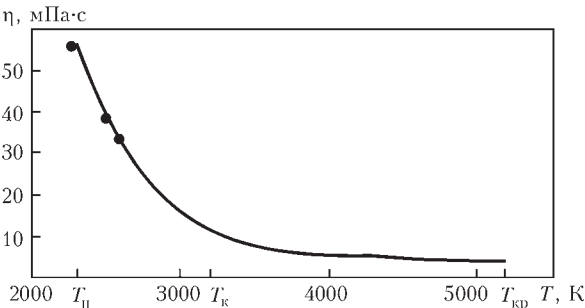
и $T_{кр}$ — критическая температура [3]. При нарушении этого условия проводится корректировка показателя b по условию $T_{\eta_{min}} \geq T_{кр}$

b = -1 / \ln(T_1/T_{кр}) = 1 / \ln(T_{кр}/T_1).

Критическая температура в источниках [4–8] не найдена и вычислена из уравнения, приведенного в книге [3]:

T_{кр} \approx 1,603 T_b.

В качестве примера отображения динамической вязкости кластерно-ассоциатной моделью



Зависимость динамической вязкости жидкого оксида алюминия от температуры: точки — справочные данные [6]; линия — рассчитанные (8)

не только для простых, но и сложных веществ во всем диапазоне жидкого состояния приведем анализ данных по оксиду алюминия, являющегося компонентом многих шлаковых систем.

Исходные данные. Оксид алюминия представлен следующими сведениями в работах [6, 7]: температура плавления — $T_{п} = 2323$ К, температура кипения в разных источниках имеет различные значения, но в большинстве случаев составляет $T_{к} = 3250$ К [6, 7].

Справочный массив данных η_i, T_i состоит всего из трех точек: $T_1 = 2325$ К, $\eta_1 = 58,4$ мПа·с; $T_2 = 2425$ К, $\eta_2 = 38,8$ мПа·с; $T_3 = 2525$ К, $\eta_3 = 29,5$ мПа·с. Оценка критической температуры по уравнению (7) дает значение $T_{кр} = 5210$ К.

Результаты исследований и их обсуждение. Достаточно использовать две реперные точки при $T_1 = 2325$ и $T_2 = 2525$ К, тогда $b = 1/\ln(5210/2325) = 1,23945$ и более корректное в физическом смысле расчетное уравнение примет вид:

\eta = 58,4(2325/T)^{8,276(2525/T)^{1,23945}}.

Результаты расчета по уравнению (8) вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации приведены в таблице и на рисунке в сопоставлении со справочными данными по вязкости [6].

Коэффициент нелинейной множественной корреляции в сопоставлении со справочными высокими: $R = 0,9994$ при $t_R = 77 > 2$ [11, 12]. При этом степень детерминации [13, 14] равная $D = R^2 = 0,987$ свидетельствует о функциональном характере зависимости (8), а вместе с ней и базовой кла-

Справочные и рассчитанные данные по динамической вязкости жидкого оксида алюминия в полном диапазоне жидкого состояния						
T, К	η [6], мПа·с	η (8), мПа·с	a	T, К	η [8], мПа·с	a
T _п = 2323	—	58,86	9,18	3400	6,63	5,72
2325	58,4	58,40	9,17	3600	5,68	5,33
2425	38,8	40,48	8,70	3800	5,04	4,99
2525	29,5	29,50	8,28	4000	4,61	4,68
2600	—	23,93	7,98	4200	4,32	4,40
2700	—	18,70	7,62	4400	4,12	4,16
2800	—	15,09	7,28	4600	3,98	3,94
2900	—	12,51	6,97	4800	3,90	3,73
3000	—	10,63	6,68	5000	3,86	3,55
T _к = 3250	—	7,69	6,05	T _{кр} = 5210	3,84	3,37

стерно-ассоциатной модели вязкости (1). Это позволяет рекомендовать зависимость (8) для полного описания жидкого состояния оксида алюминия, как это характерно для кластерно-ассоциатной модели температурной зависимости вязкости [3].

Относительно изменения степени ассоциации кластеров a при повышении температуры можно отметить, что она закономерно понижается, варьируя от 9,18 до 3,84 при критической температуре. Это указывает на преимущественную компоновку кластеров в ассоциате в виде неправильных октаэдров и тетраэдров (ввиду виртуальности их существования) характерных и наиболее устойчивых простейших структур для неорганических молекул, их кластеров и ассоциатов. Подобная информативность показателя a может оказаться к тому же и проверяемой при рентгеноструктурном анализе расплавов, в чем состоит преимущество кластерно-ассоциатной модели вязкости в сравнении с чисто аппроксимирующими температурными зависимостями этой важнейшей структурочувствительной характеристики вещества.

В свою очередь показатель b , несколько превышающий единицу, указывает на закономерно меньшую ассоциированность собственно ассоциатов.

Выводы

Ассоциатно-кластерная модель температурной зависимости динамической вязкости позволяет рассчитывать эту зависимость в полном диапазоне жидкого состояния вещества, обеспечивая понижение вязкости до минимального значения при достижении критической температуры.

Для этого необходимо знание не менее двух значений вязкости при различных температурах и оценка величины критической температуры.

При достаточном массиве экспериментальных данных возможна полная идентификация ассоциатно-кластерной модели с определением критической температуры вещества в качестве температуры расчетного минимума вязкости.

Построение подобной зависимости показано на примере обработки крайне ограниченных данных по вязкости оксида алюминия — одного из основных компонентов шлаковых расплавов в металлургии.

1. Елютин В. П. Высокотемпературные материалы / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов. — М.: Металлургия, 1972. — 264 с.
2. Лякишев Н. П. Металлургия ферросплавов. Часть 3. Металлургия железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура, электрокорунда и флюсов. Ферросплавные печи и самообжигающиеся электроды: [Учебное пособие] / Н. П. Лякишев, М. И. Гасик, В. Я. Дашевский. — М.: МИСиС, 2009. — 100 с.
3. Малышев В. П. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации / В. П. Малышев, Н. С. Бектурганов, А. М. Турдукожаева. — М.: Научный мир, 2012. — 288 с.
4. Течение расплавов — разрушение ассоциатов кластеров / В. П. Малышев, М. Ж. Толымбеков, А. М. Турдукожаева [и др.]. // Расплавы. — 2010. — № 6. — С. 43–49.
5. Малышев В. П. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров / В. П. Малышев, А. М. Турдукожаева // Расплавы. — 2011. — № 6. — С. 72–79.
6. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. — Т. 2. — М.: Химия, 1973. — 688 с.
8. Свойства неорганических соединений: [справочник] / А. Н. Ефимов, И. П. Белорукова, И. В. Василькова и др. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
9. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М.: Химия, 1981. — 636 с.
10. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский // Минск: Современная школа, 2005. — 608 с.
11. Налимов В. В. Теория эксперимента / В. В. Налимов. — М.: Наука, 1977. — 207 с.
12. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов / Л. П. Рузинов. — М.: Химия, 1972. — 486 с.
13. Малышев В. П. Плавкость и пластичность металлов / В. П. Малышев, Б. Т. Абдрахманов, А. М. Нурмагамбетова. — М.: Научный мир, 2004. — 148 с.
14. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем — искусство и наука / Р. Шеннон. — М.: Мир, 1978. — 418 с.

The temperature dependence of dynamic viscosity for the aluminium oxide was obtained on the base of the developed cluster-associate model of viscous flowing of fluid. On the example of this substance the possibility of producing the correct equation for cases, when the calculated minimum of viscosity is obtained at the temperature being less than the critical one, is shown. The new model of viscosity does not contain any limitations as to the composition of melts, opening up the prospects of its application for any substances. Ref. 14. Table 1, Figure 1.

Keywords: melt, dynamic viscosity, aluminium oxide, cluster, associate, conception of chaotic particles, temperature

Поступила 26.08.2016



VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СВАРКЕ И РОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ»

19–23 сентября 2016 г. в Одессе на базе отеля «Курортный» состоялась VIII Международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» (MMITWRP-2016).

Организаторами конференции выступили Национальная академия наук Украины, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины и Международная Ассоциация «Сварка».

Инициатором проведения конференций по математическому моделированию в сварке был академик В. И. Махненко (1931–2013 гг.) и, начиная с 2002 г., эта конференция стала традиционной, привлекающей каждые два года специалистов, работающих в области математического моделирования физических процессов в сварке и родственных технологиях из разных стран мира.

В работе конференции, которая проходила в виде сессий пленарных и стендовых докладов, приняли участие 45 ученых и специалистов из Украины, Израиля и Китая, а также заочно — специалисты из Грузии, Германии, Сербии, Эстонии и Чехии. Открыл конференцию академик НАН Украины *И. В. Кривцун*, который в своем выступлении обозначил проблемы, возможности и задачи математического моделирования в области сварки и родственных процессов.

В докладе *А. С. Миленина* «Научное наследие академика НАН Украины В. И. Махненко» отмечалось, что под руководством В. И. Махненко было подготовлено 2 доктора и более 25 кандидатов технических наук, многие из которых сейчас являются ведущими специалистами в своих областях как в Украине, так и за рубежом, и это позволяет утверждать, что научная школа академика В. И. Махненко состоялась, а результаты, которые он получил, сейчас являются фундаментом дальнейшего успешного развития сварочной науки.

Интересный доклад представил проф. *М. И. Зиниград* из университета г. Ариэль (Израиль), в котором приведены результаты математического моделирования высокотемпературных металлургических процессов.

Теоретическому анализу физических процессов, протекающих при дуговой и гибридной свар-

ке, посвящен ряд докладов *И. В. Кривцуна* с коллегами из Украины, Германии и Китая.

Были заслушаны также четыре доклада по применению сварочных технологий в медицине.

С полным перечнем докладов можно ознакомиться на сайте конференции www.pwiscientists.com/rus/mmi2016.

Во время конференции проведено два круглых стола: «Роль силовых факторов в формировании сварочной дуги и ее проплавляющей способности» (модераторы — академик НАН Украины *И. В. Кривцун* и проф. *В. Ф. Демченко*) и «Коммерциализация академической науки (на примере университета г. Ариэля, Израиль)», проф. *М. И. Зиниград*, ун-т г. Ариэля, Израиль. Эту же лекцию проф. М. И. Зиниград прочитал 23 сентября в Одесском национальном университете им. И. И. Мечникова для руководителей научных подразделений университета и НИИ физики.

Организационный комитет конференции выражает благодарность руководителям научных отделов ИЭС им. Е. О. Патона акад. *И. В. Кривцуна*, акад. *Г. М. Григоренко*, проф. *Л. Б. Медовару* и проф. *О. В. Махненко* за привлечение к участию в конференции молодых специалистов.

Организационный комитет выражает благодарность и признательность компании «Технологии высоких энергий» (г. Киев, Украина) за благотворительную помощь, оказанную для проведения VIII Международной конференции «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах».

Сборник трудов конференции, а также сборники предыдущих семи международных конференций MMITWRP можно заказать в редакции журнала «Автоматическая сварка» или получить в электронном виде в открытом доступе на сайте <http://patonpublishinghouse.com/rus/proceedings/mmw>.

IX Международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» будет проведена в сентябре 2018 г.

А. Т. Зельниченко

58-я МЕЖДУНАРОДНАЯ СВАРОЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА» И МЕЖДУНАРОДНАЯ СВАРОЧНАЯ ВЫСТАВКА EXPOWELDING-2016

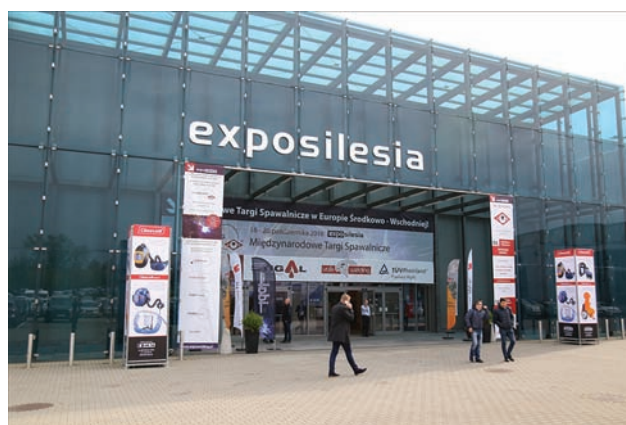
18–20 октября 2016 г. в г. Сосновице (Польша) проведена 58-я Международная сварочная конференция «Технологии XXI века». Конференция организована Институтом сварки Польши и проходила в выставочном комплексе «ExpoSilesia» в рамках международной специализированной выставки ExpoWELDING-2016.

Выставка ExpoWELDING-2016 является одним из самых крупных событий сварочной индустрии Центральной и Восточной Европы. В работе выставки приняли участие более 174 компаний из Польши, Чехии, Германии, Турции, Нидерландов, Словакии, Украины, Канады, Финляндии, Тайваня и Швеции. На стендах были представлены основные крупные сварочные компании мира. Выставку посетили около 5000 специалистов из Польши и других стран. Выставка ExpoWELDING-2016 фактически являлась ярмаркой роботизации и автоматизации сварочных процессов применительно к различным отраслям промышленности. Впервые в выставке приняли участие пять украинских компаний (объединенный стенд), среди которых ИЭС им. Е. О. Патона, ООО «ТМ.ВЕЛТЕК» (г. Киев), ООО «Вита Полис» (г. Боярка, Киевская область), ООО «Сумы Электрод» (г. Сумы), а также завод автоматического оборудования «Донмет» (г. Краматорск).

Все украинские компании известны не только в Украине, но и за ее пределами. Сегодня ООО «ТМ.ВЕЛТЕК» — крупнейший производитель порошковых проволок для наплавки с широкой линейкой материалов; ООО «Вита Полис» — молодая, но амбициозная компания, специализирующаяся на производстве проволок для сварки углеродистых, низколегированных, высокопрочных, нержавеющей и жаростойких сталей, сплавов на никелевой основе; ООО «Сумы Электрод» — ведущий производитель высококачественных сварочных электродов специального назначения.

Объединенный стенд организован Международной Ассоциацией «Сварка» по инициативе ИЭС им. Е. О. Патона и пользовался популярностью для проведения переговоров между польскими и украинскими специалистами. На стенде была проведена презентация технологии сварки дугой, вращающейся в магнитном поле, которая вызвала заинтересованность у представителей польской промышленности.

Во время работы выставки состоялся очередной XVIII Совет Международной Ассоциации «Сварка», в работе которого приняли участие уч-



редители МАС: ИЭС им. Е. О. Патона, Польский институт сварки, «КЗУ групп инженеринг» (Болгария), Институт сварки «ЮГ» (Македония). Совет утвердил основные направления деятельности МАС на перспективу и принял решение о проведении очередного XIX Совета МАС в сентябре 2017 г. в Германии.

По завершению работы выставки состоялась церемония награждения участников почетными дипломами. Среди награжденных — Международная Ассоциация «Сварка» за вклад в международное сотрудничество.

Сварочная конференция «Технологии XXI века». В работе конференции приняли участие более 350 ученых и специалистов из Польши, Германии, Нидерландов, Словакии, Украины, Финляндии. В рамках конференции проведена сессия «Роль сварки в конструкциях атомных электростанций в аспекте польской промышленности», на которой было представлено пять докладов. К началу конференции подготовлен специальный выпуск журнала «Biuletyn Instytutu Spawalnictwa» № 5, 2016 с пленарными докладами.

Ниже приведены некоторые рефераты представленных на конференции докладов.

Маркус Г. Б. «МИС: развитие наилучшего глобального практического опыта при оценке усталостной прочности сварных конструкций». В докладе рассматривается деятельность Международного института сварки (МИС), который функционирует в качестве мировой сети по обмену информацией в области технологий соединения с целью улучшения глобального качества жизни. Одна из рабочих групп, которой является Комиссия XIII, концентрируется на новых результатах научных исследований и применении инновационных

технологий с целью предотвращения усталостных разрушений сварных конструкций. В настоящее время осуществляется разработка нескольких новых рекомендаций по повышению усталостной прочности сварных конструкций. Одна из них касается применения механической высокочастотной обработки в качестве метода повышения усталостной прочности сварных конструкций.

Майсс Е. «DIN 2304: требования по качеству при склеивании». Используемые в настоящее время клеи — это продукты высокого качества. Соответствующее их использование ведет к получению безотходного производства. Если ошибки все-таки возникают, то в более чем 90 % случаев это связано с ошибками в процессе склеивания, а не с используемым клеем, поэтому стандарт DIN 2304 оговаривает требования по качеству с целью надлежащего использования клеев. Стандарт DIN 2304 описывает также современное состояние технических знаний в области организации профессионального внедрения процессов склеивания на предприятии. В связи с этим качество процесса склеивания будет соответствовать качеству процесса склеивания на производстве. С этой точки зрения DIN 2304 касается всех клеевых соединений, главным заданием которых является работа в условиях нагружения независимо от механических и пластических свойств, а также механизма твердения используемого клея. В связи с тем, что OEM Working Group «Automotive» приняла решение по внедрению стандарта на своих производствах, DIN 2304 может в краткие сроки превратиться в общемировой стандарт как для изготовителей автомобилей, так и других поставщиков.

Кейтель С., Вольски У., Мюкенхайм У., Зондерхаусен Х., Мюглиц И. «Роботизированное сварочное MIG оборудование для больших стальных конструкций». Размеры сварных изделий, геометрия и качественные стандарты в области ветроэнергетики требуют автоматизации. Применение традиционных промышленных роботов часто является невозможным в связи с уровнем безопасности, затратами, доступными рабочими местами и необходимым временем по подготовке программ. С другой стороны, типичные задания по обработке, такие как резка, дуговая сварка и ультразвуковой контроль, являются настолько сложными, что не могут быть механизированы с помощью простой оснастки. Небольшое, дешевое, модульное оборудование на рельсовых путях, известное как гусеничное, заполняет пробел между простыми механизированными устройствами с одной стороны и промышленными роботами с другой. Они характеризуются простотой обслуживания и удобством при эксплуатации даже в сложных полевых условиях, а также возможностью программирования и управления с помощью датчиков перемеще-

ния, как в случае использования промышленных роботов. В статье оговорены возможности и ограничения представленной концепции на нескольких примерах по ее использованию.

Фидлер М., Плоцнер А., Руцингер Б., Шерлайтнер В. «Влияние различных модификаций сварочных процессов на свойства соединений из высокопрочной стали». Время охлаждения в температурном интервале 800...500 °С является важным показателем, определяющим свойства сварных соединений высокопрочных сталей. В процессе сварки время охлаждения $t_{8/5}$ может управляться путем изменения количества вводимого в металл тепла, а также изменением толщины свариваемого металла. Современные методы дуговой сварки благодаря ограничению вводимого в металл тепла обеспечивают одновременно сохранение коэффициента плавления и улучшают стабильность уровня прочности с помощью оптимизированных установок источника питания. В статье проведено сравнение влияния на свойства шва традиционных процессов сварки, таких как дуговая сварка в защитных газах короткой дугой, со струйным переносом и импульсная, а также нововведенных процессов: PMC (Pulse Multi Control) и других. Особое внимание обращено на свойства наплавленного металла и металла сварных соединений. Представлены разработанные на этом основании практические выводы и рекомендации, целью которых является оптимизация свойств сварных соединений.

Гурка Я., Стано С. «Лазерная сварка тавровых соединений из термомеханически прокатанной стали толщиной 10 мм». Представлены исследования, касающиеся технологии лазерной сварки без присадки тавровых соединений из термомеханически прокатанной стали повышенной прочности S700MC толщиной 10 мм. Образцы сваривали с одной и двух сторон. Проведенный контроль качества позволил классифицировать соединения на уровне качества В по стандарту PNEN ISO 13919-1. В случае односторонней сварки при использовании луча мощностью на уровне 11 кВт получено проплавление глубиной 8 мм без существенной деформации вертикальной стенки. Полученные двухсторонние сварные соединения характеризовались требуемой геометрической формой, а размеры обнаруженных в швах пор не превышали критических размеров для уровня качества В (высокие требования). Структура шва — бейнитно-ферритная, а твердость повышается (примерно HV1 — 60) по отношению к твердости основного металла (HV1 — 280). В области ЗТВ наблюдается небольшое уменьшение твердости по сравнению с основным металлом.

Ван дер Мее В. «Сварка двухфазных коррозионно-стойких сталей». Представлены двухфазные



Стенд Института сварки Польши

стали, применяемые в современных отраслях промышленности. Детально оговорены все типы этих сталей (duplex, super duplex, lean duplex и hyper duplex), их свойства с учетом коррозионной стойкости, а также основные области применения. Рассмотрены вопросы, связанные с технологией сварки, охватывающие подготовку основного металла, способы и техники сварки, требования по количеству введенного тепла, а также термообработкой до и после сварки. Обращено внимание на растущую долю двухфазных сталей, используемых при изготовлении сварных конструкций, а также представлены перспективы дальнейшего развития.

Бернасowski П., Петранова А. «Аварии конструкций из аустенитных сталей: анализ примеров». Представлены примеры аварий конструкций, выполненных из аустенитных сталей. Первый пример касается центробежно-литой трубы диаметром 52,6×5,8 мм, выполненной из стали марки 25–35 CrNi, которая работала при повышенной температуре в восстановительной среде ($a_c \gg 1$). Представлены результаты исследований конструкционных элементов, таких как деталь водомера и трубопровод охлаждающей воды из аустенитной стали. В обоих случаях в течение достаточно короткого времени эксплуатации обнаружены течи. На основании проведенных исследований уста-



Стенд компании «Фрониус»

новлено, что причиной аварий была микробиологическая коррозия, вызванная бактерией, восстанавливающей серу (SRB), а не технология сварки.

Обрух О., Юттнер С., Баллимитер Г., Кун М., Дродер К. «Сварка давлением гибридных элементов из армированного стеклопластика (FRP) и стали с использованием металлических вставок специальной конструкции». Представлена технология сварки образующих гибридную конструкцию композитов с металлическими элементами с помощью вспомогательных соединительных элементов. Оптимизация проникновения этих элементов в материал композитов проводилась с использованием итерационного процесса, полагая, что уровень разрушения этого материала будет самым низким. В статье кроме того представлены принципиальные требования по сварке давлением вспомогательных элементов с точки зрения перспективы этого процесса. Представлены и проанализированы разные концепции соединения этих элементов. Обращено внимание на применение низкого уровня вводимой в материал энергии с целью минимализации теплового разрушения композитов и вытекающие из этого требования по новому подходу к точечной сварке. Описаны также механические свойства соединений и режимы сварки давлением.



Объединенный стенд украинских компаний



Во время проведения Совета МАС



Участники конференции — «пафоновцы» разных лет, слева направо: Л. Н. Орлов (ООО «ТМ.Велтек», г. Киев), М. Белоус (КЗУ групп инженеринг, г. София), С. Г. Григоренко (ИЭС, г. Киев)

Адамиец Я. «Свойства сваренных лазером оребренных труб из сплава никеля». Представлены результаты оценки свойств оребренных труб из сплава Inconel 625, касающиеся их термического КПД, высокотемпературной и электрохимической коррозионной стойкости. Установлено, что применение ребер для увеличения поверхности теплообмена почти втрое повышает термическое КПД оребренных труб при сохранении повышенной коррозионной стойкости в атмосфере продуктов горения и стойкости на воздействие электрохимической коррозии.

Григоренко С. Г., Ахонин С. В., Белоус В. Ю., Селин Р. В. «Влияние термической обработки на структуру и свойства сварных соединений, полученных электронно-лучевой сваркой высоколегированного титанового сплава». В работе рассмотрены особенности формирования соединения высоколегированного высокопрочного ($\alpha + \beta$)-титанового сплава при электронно-лучевой сварке в вакууме. Исследования проводили на образцах сплава системы легирования Ti–Al–Mo–V–Nb–Cr–Fe–Zr, полученного методом электронно-лучевого переплава.

Изучено влияние термического цикла сварки и последующей термической обработки на структурно-фазовые превращения в металле шва и зоне термического влияния сварных соединений. В металле шва и ЗТВ соединений формируется струк-



Церемония награждения; слева направо: директор МАС А. Т. Зельниченко, директор Института сварки Польши А. Пиетрас, проф. Я. Пилярчик

тура с преобладанием метастабильной (β -фазы), что способствует снижению показателей пластичности и ударной вязкости.

Для улучшения структуры и механических свойств сварных соединений, выполненных ЭЛС, необходимо проведение последующей термической обработки. Наилучший комплекс механических характеристик исследуемых сварных соединений был получен после проведения печной термообработки (отжиг при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1-го часа, охлаждение в печи), которая способствует получению практически однородной структуры и распаду метастабильных фаз в шве и ЗТВ.

Голякевич А. А., Орлов Л. Н. «Опыт применения электродуговой наплавки порошковой проволокой на предприятиях Украины». Описан опыт повышения ресурса деталей оборудования, применяемого в различных отраслях промышленности путем нанесения упрочняющих слоев на изделия электродуговой наплавкой порошковыми проволоками. Стойкость к износу восстановленного оборудования, например, в условиях прокатки стали и ее правки достигается формированием в наплавленном металле мартенситной матрицы, упрочненной дисперсными карбидами.

Белоус М., Ловов Н. «Некоторые технологические аспекты сварки емкостей для хранения аммиака». Оговорены факторы, связанные с коррозионным растрескиванием под напряжением в процессе эксплуатации емкостей для хранения аммиака. Представлены особенности технологии сварки, целью которых является обеспечение максимальной долговечности этих емкостей, методы уменьшения сварочных напряжений и неразрушающие методы контроля остаточных напряжений после операций их снятия.

А. Т. Зельниченко

П. И. ЛОБОДЕ — 60



23 октября 2016 г. исполнилось 60 лет известному специалисту в области материаловедения, технологии металлов и порошковой металлургии, декану инженерно-физического факультета, заведующему кафедрой высокотемпературных материа-

лов и порошковой металлургии Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского» (НТУУ «КПИ»), члену-корреспонденту НАН Украины, доктору технических наук, профессору Петру Ивановичу Лободе.

В 1980 г. П. И. Лобода окончил НТУУ «КПИ» по специальности композиционные материалы и порошковая металлургия. С тех пор и по настоящее время вся его научная, педагогическая и организационно-методическая деятельность связана с университетом.

Становление П. И. Лободы как исследователя, педагога и профессора высшей школы происходило под влиянием научных трудов выдающихся ученых-материаловедов и металлургов — А. М. Самарина, И. М. Францевича, Е. М. Савицкого, Г. В. Самсонова, В. М. Ажажи и др.

Петр Иванович Лобода защитил кандидатскую (1988) и докторскую (1999) диссертации, посвященные вопросам выращивания крупных структурно и химически совершенных монокристаллов тугоплавких боридов, предназначенных для изготовления различных типов катодных узлов, используемых в электровакуумных и газоразрядных устройствах.

В дальнейшем П. И. Лобода занимался решением актуальных проблем по созданию теоретических основ процесса выращивания монокристаллов тугоплавких боридов, разработкой технологических принципов и схем управления процессом получения неразъемных соединений между функциональными монокристаллическими материалами и композиционными керамиками. Ряд фундаментальных работ посвящен проблемам формирования структуры при направленной кристаллизации расплавов квазибинарных спла-

вов борсодержащих тугоплавких соединений, которые послужили основой для создания эвтектических композитов с высокими механическими свойствами.

Под научным руководством и при непосредственном участии П. И. Лободы разработана компьютерная модель зонной плавки, которая включает математическую и физическую модели структуры порошкового материала, вычислительный алгоритм процесса формирования структуры в зоне интенсивного уплотнения исходной порошковой заготовки в температурно-временных условиях зонной плавки и прикладные программы, с помощью которых определены основные условия получения кристаллов с высоким структурным и химическим совершенством.

Работы по выращиванию монокристаллов и керамических направленно армированных композитов из порошков тугоплавких материалов получили широкое признание научной общественности многих стран. Совместные проекты по указанной тематике проводились с Национальной лабораторией в Лос-Аламосе (Университет Калифорнии, США), по жаропрочным направленно закристаллизованным сплавам системы Mo–Si–B — с Магдебургским университетом им. Отто фон Гуерике (Германия), Научно-исследовательским центром высоких технологий в сварке (Словакия) и Уханьским университетом (Китай).

Много сил П. И. Лобода отдает подготовке инженерных и научно-педагогических кадров высшей квалификации. Петр Иванович — заместитель председателя Специализированного ученого совета по защите диссертаций при НТУУ «КПИ», член Специализированного ученого совета при Институте проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, член редакционно-издательского совета журналов «Металлознавство та обробка металів» и «Современная электрометаллургия».

Свое 60-летие Петр Иванович Лобода встречает в расцвете жизненных сил, полный энергии и творческих планов. От всей души поздравляем юбиляра, желаем ему крепкого здоровья, энтузиазма для новых свершений, успехов и благополучия.

ПОДПИСКА–2017 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 «Пресса России» (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 2017 г. в открытом доступе архивы статей журнала за 2008–2015 гг.

РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»

Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров

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

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 22.12.2016. 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.