

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

5

Издается с января 1958 г. ежемесячно

2013

Главный редактор:

Ю.С. ЮСФИН

Заместитель главного редактора:

С.П. МОЧАЛОВ

Ответственный секретарь:

А.Г. ГЛЕБОВ

Заместитель ответственного секретаря:

Н.П. ОЛЕНДАРЕНКО

Члены редакционной коллегии:

М.В. АСТАХОВ

Г.В. АШИХМИН

В.Д. БЕЛОВ

Е.П. ВОЛЫНКИНА

С.М. ГОРБАТЮК

ГУОИ ТАНГ (Китай)

К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела

«Ресурсосбережение в черной металлургии»

В.Е. ГРОМОВ

А.В. ДУБ, редактор раздела

«Инжиниринг в черной металлургии»

Р. КАВАЛЛА

В.М. КОЛОКОЛЬЦЕВ

К.Л. КОСЫРЕВ, редактор раздела

«Металлургические технологии»

В.В. КУРНОСОВ

С.С. ЛАЗУТКИН

Л.П. МЫШЛЯЕВ, редактор раздела

«Информационные технологии

и автоматизация в черной металлургии»

С.А. НИКУЛИН

Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

Л.А. ПОЛУЛЯХ

Е.В. ПРОТОПОПОВ

Л.М. СИМОНЯН, редактор раздела

«Рациональное природопользование

в черной металлургии»

С.В. СОЛОДОВ

Н.А. СПИРИН

М.В. ТЕМЛЯНЦЕВ

М.Р. ФИЛОНОВ, редактор раздела

«Материаловедение и нанотехнологии»

М.О. ШПАЙДЕЛЬ (Швейцария)

А.Б. ЮРЬЕВ

Настоящий номер журнала подготовлен к печати

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

тел./факс (499) 236-14-27;

654007, Новокузнецк, 7, Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42

Сибирский государственный индустриальный университет, тел. (3843) 74-86-28

Журнал представлен в сети INTERNET на сервере «Металлургическая отрасль России» (www.rusmet.ru)

по адресам: <http://www.rusmet.ru/izvuzchermet>

E-mail: ferrous@misis.ru

http://www.sibsiu.ru/Divisions_RedJIZVz.shtml

E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

*А.А. Хилько¹, Л.М. Симонян¹, А.А. Лысенко²,
О.В. Асташкина², А.А. Михалчан²*

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

² Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ

Аннотация. Изучен дисперсный состав и морфология электросталеплавильной пыли при помощи оптической электронной сканирующей микроскопии. Рассмотрена возможность выделения ультрадисперсных частиц и отделение крупных механическим перемешиванием в воде. Проведено седиментационное разделение частиц на три фракции и определена характеристика частиц пыли из каждой фракции.

Ключевые слова: электросталеплавильная пыль, морфология, частицы пыли, легкая фракция, сканирующая микроскопия, суспензия.

MORPHOLOGICAL FEATURES OF THE ELECTRIC STEEL DUST

Abstract. Dispersed composition and morphology of the electric steel dust have been studied by optical scanning electron microscopy. Possibility of allocating ultrafine particles and separation of large mechanical stirring in water was considered. Sedimentation separation of particles into three fractions was conducted and dust particles characterization from each fraction was determined.

Keywords: electric steel furnace dust, morphology, dust particles, light fraction, scanning microscopy, suspension.

Металлургическая пыль представляет собой дисперсный порошок, размеры частиц которого могут варьироваться от нескольких нанометров до сотен микрон. При этом частицы пыли могут быть плотными, рыхлыми, полыми, пористыми, состоять из кристаллических образований [1 – 4]. Морфологические особенности дисперсных материалов являются одним из наиболее важных факторов, определяющих их свойства и возможности дальнейшего использования.

В ранее выполненных работах [5 – 7] по изучению электросталеплавильной пыли [из рукавного фильтра за шахтной дуговой сталеплавильной печи (ДСП)] авторами было показано, что значительная доля частиц размером 200 – 500 нм имеет правильную шаровидную форму с дефектами («вмятинами»), напоминающими усадочную раковину. Подобные морфологические особенности свидетельствуют о том, что частицы образованы при конденсации паров металлов и их оксидов в печном пространстве. Предшествующие эксперименты [5 – 7] показали наличие в пыли более легкой фракции, состоящей из осколков частиц неправильной формы и образований в виде кристаллов, на которых были отчетливо видны скопления мелких шарообразных частиц размером 200 нм и менее. Это позволило предположить, что легкая фракция состоит из пыли сыпучих материалов и мелких фрагментов частиц графита, на которых осела ультрадисперсная пыль оксидов металлов. Однако выделить в этих экспериментах ультрадисперсную составляющую пыли было невозможно. Известно, что мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкостях и газах, могут образо-

вать рыхлые хлопьевидные скопления, так называемые флоккулы, которые имеют разную форму [8]. Исследование морфологии этих образований позволяет пролить свет на ультрадисперсную составляющую электросталеплавильной пыли.

Целью настоящей работы было изучение дисперсного состава и морфологии электросталеплавильной пыли при помощи оптической и электронной сканирующей микроскопии.

Исследование дисперсного состава пыли методом оптической микроскопии проводили на комплексе аппаратурно-программной визуализации морфологии препаратов, анализа и регистрации их морфологических особенностей AXIOSKOP-40, Германия, увеличение 1450. Для этого навеску полидисперсного порошка наносили равномерным слоем на предметное стекло и при помощи программного обеспечения прибора выделяли области, соответствующие индивидуальным частицам или небольшим агломератам. Основные сложности в проведении эксперимента были связаны с равномерным нанесением порошка на предметное стекло и с идентификацией отдельных частиц. Усредненные результаты пяти параллельных экспериментов с числом идентифицированных частиц в каждом случае от 8 до 19 представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных показал, что средняя площадь частиц колеблется от 1,5 до 2,2 мкм². Фактор круга, который является показателем формы частиц и характеризует приближение формы частиц к идеальному кругу, был в пределах от 0,74 до 0,93 (фактор идеального круга равен 1). Значения данного показате-

Таблица 1

Характеристика частиц пыли в сухом порошке

Число частиц	Площадь, мкм ²	Фактор круга, отн. ед.
8	1,50	0,87
19	1,80	0,88
13	2,17	0,88
8	1,86	0,74
13	2,05	0,93

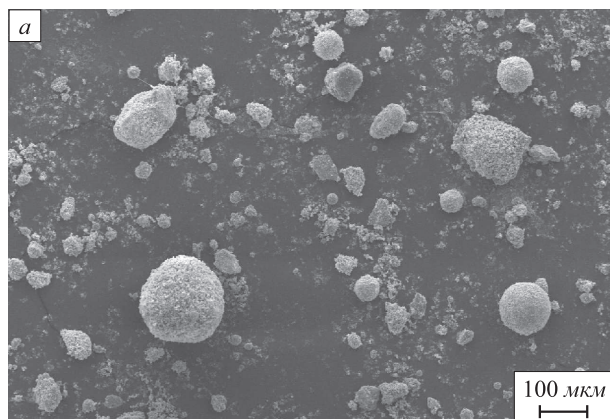
ля с большой вероятностью характеризуют форму частиц как сферическую.

С целью увеличения точности измерений и выделения индивидуальных частиц из агломератов, порошки электросталеплавильной пыли диспергировали в хорошо смачивающей их жидкости (воде) путем интенсивного механического перемешивания. Очевидно, что седиментация частиц различной плотности и размера происходит с разной скоростью. Это позволило отобрать по высоте пробирки три различные фракции: из верхней части, из середины и из осадка. Выделенные фракции помещали на предметное стекло и высушивали. Подготовленные препараты исследовали на приборе AXIOSKOP-40. Усредненные результаты двух параллельных экспериментов с числом идентифицированных частиц в каждом случае от 51 до 111 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика частиц пыли из различных фракций суспензии

Фракция	Число частиц	Площадь, мкм ²	Фактор круга, отн. ед.
Верх	77 – 111	0,95 – 1,03	0,88 – 0,93
Середина	55 – 79	1,05 – 1,20	0,80 – 0,83
Осадок	51 – 70	1,14 – 1,25	0,93 – 0,95



Форма идентифицированных частиц во всех фракциях очень близка к сферической. Можно предположить, что легкая фракция, взятая с поверхности суспензии, с большей долей вероятности состоит из рыхлых (пористых или полых) образований, которые также могут иметь термическую природу. Авторы работы [1] также указывают на наличие полых сферических частиц в пылевых образованиях ДСП. Сравнивая полученные результаты измерений размеров частиц из сухого порошка и из его суспензий (табл. 3), следует отметить, что диспергирование в воде позволяет идентифицировать большее число индивидуальных частиц и определить их средний размер с большей точностью.

Таблица 3

Характеристика частиц пыли в сухом порошке и водных суспензиях

Параметр	Сухой порошок	Водная суспензия		
		осадок	середина	верх
Площадь, мкм ²	1,50 – 2,20	1,14 – 1,25	1,05 – 1,2	0,95 – 1,03
Фактор круга	0,74 – 0,93	0,93 – 0,95	0,8 – 0,83	0,88 – 0,93

Анализ морфологических особенностей частиц пыли до и после суспендирования проводили при помощи электронной сканирующей микроскопии на микроскопе JSM 6390 фирмы JEOL, Япония, при увеличении от 100 до 30 000. На рис. 1 представлены фотографии частиц порошка до суспендирования. При малом увеличении (рис. 1, а) видны очень крупные агломераты размером более 100 мкм. Эти агломераты состоят из мелких частиц, размеры которых лежат в пределах от 180 до 680 нм, что хорошо видно при увеличении 20 000 (рис. 1, б).

На рис. 2 представлен общий вид (а) и морфология (б) частиц из верхней части суспензии. Для данного образца характерно отсутствие крупных агломератов частиц,

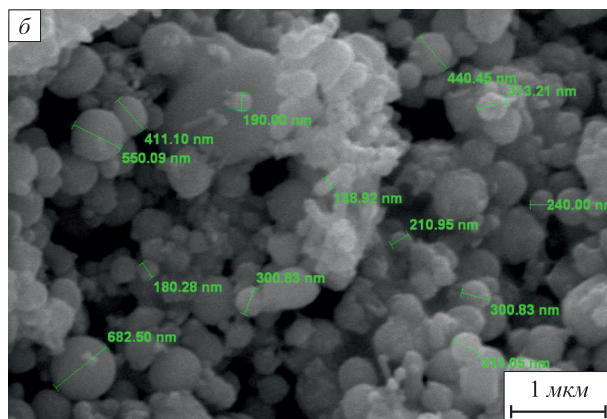


Рис. 1. Морфология исходного порошка

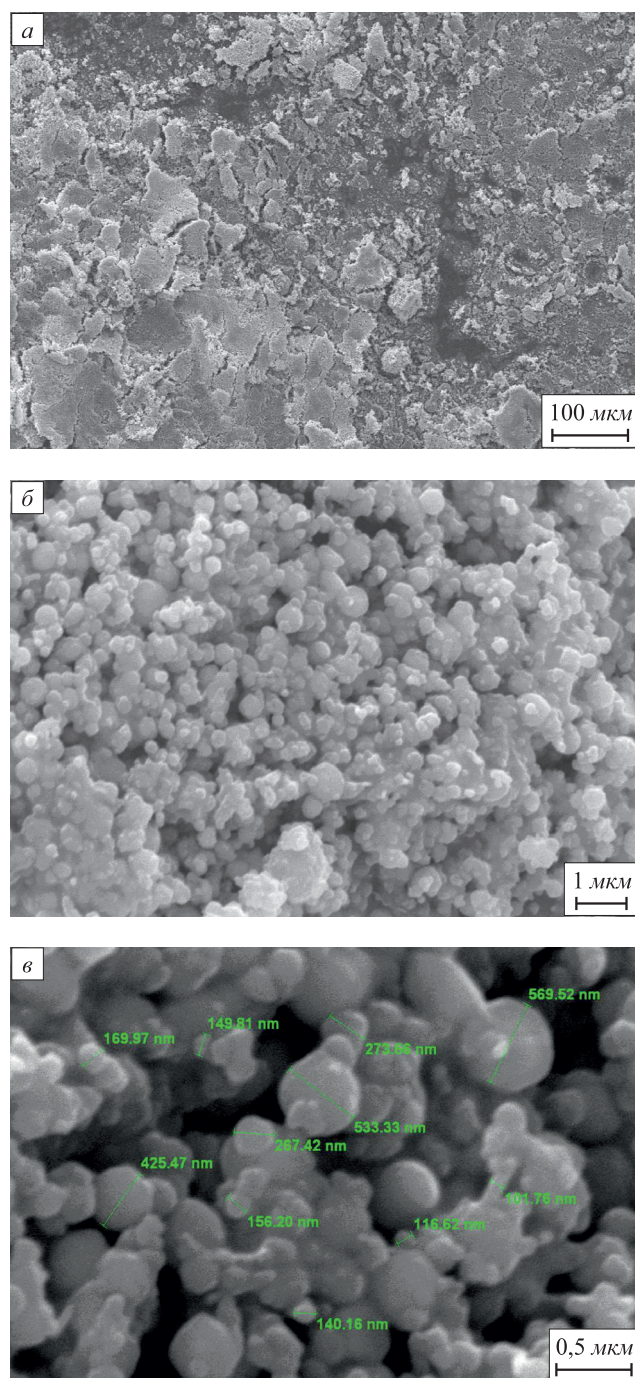


Рис. 2. Морфология образца из верхней части суспензии

частицы формируют равномерный слой (рис. 2, а). При ближайшем рассмотрении (рис. 2, б, $\times 10\,000$) видно, что состав данной фракции относительно однороден. При увеличении 30 000 (рис. 2, в) различимы частицы со средними размерами от 150 до 570 нм, однако также присутствуют частицы с размером 101 – 116 нм и менее, формирующие агломераты вокруг более крупных частиц.

Общий вид образца, взятого из средней части суспензии, представлен на рис. 3, а. В этой фракции присутствуют агломераты частиц с размерами от 1 мкм и менее до 20 мкм и более, что все равно значительно

меньше размеров агломератов в исходном порошке. При большем увеличении (рис. 3, б, $\times 15\,000$) видно, что размер частиц находится в интервале от 120 до 375 нм, однако сами частицы окружены аморфной массой, что может свидетельствовать о наличии аморфных примесей в порошке.

Исследование осадка, т.е. самой тяжелой фракции суспензии показало, что в нем частицы находятся в форме либо крупных шаровидных агломератов, либо в виде достаточно плотной массы размером от 20 до 50 мкм (рис. 4, а, $\times 1000$). Для данной фракции, также как и для фракции из середины суспензии, характерно наличие плотной аморфной массы. При большем увеличении (рис. 4, б, $\times 20\,000$) в аморфной массе удастся выделить отдельные частицы размером от 140 до 800 нм и более.

Результаты, полученные при помощи оптической и сканирующей микроскопии, хорошо сопоставимы и дополняют друг друга. И крупные агломераты частиц, и индивидуальные частицы имеют сферическую форму, что подтверждается большими значениями фактора круга (0,80 – 0,95), близкими к 1. Размеры агломератов частиц в сухом порошке доходят до 100 мкм и более. Однако они легко разбиваются механическим перемешиванием в воде. Подобные результаты были получены авторами методом лазерной дифракции на анализаторе

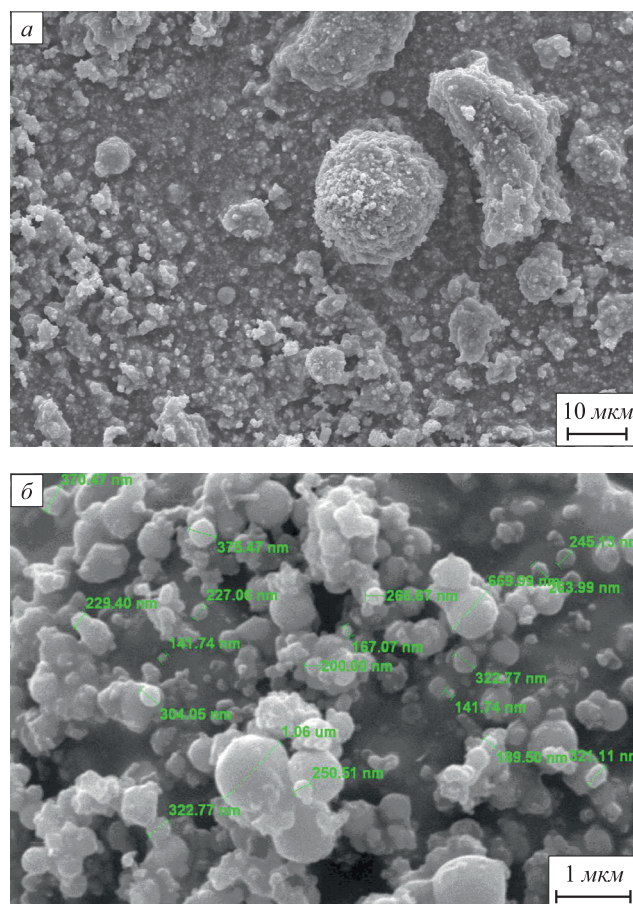


Рис. 3. Морфология образца из средней части суспензии

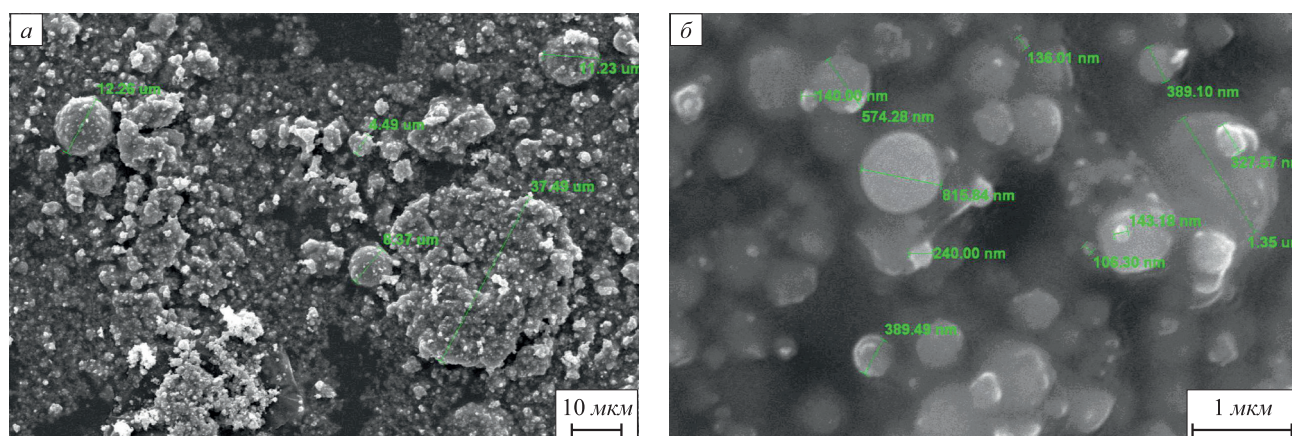


Рис. 4. Морфология образца из осадка

частиц ANALYSETTE 22 Micro Tec plus [9]. Это дает перспективную возможность фракционирования порошка с целью выделения ультрадисперсных частиц и отделения крупных частиц, а также удаления примесных и аморфных соединений, которые выпадают в осадок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Guézennec A.-G., Huber J.-C., Patisson F., et al. // Powder Technology. 2005.
2. D' Souza N.S. Thermal remediation of stainless steel electric arc furnace (EAF) dust // Pro Quest Information and Learning. 1999.
3. Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С. и др. // Электromеталлургия. 2009. № 8. С. 29 – 36.
4. Деревцов И.В., Марковский С.Н., Фомичев В.Б. и др. // Цветные металлы. 2007. № 7. С. 38 – 44.
5. Симонян Л.М., Хилько А.А., Лысенко А.А. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 11. С. 68 – 75.
6. Симонян Л.М., Хилько А.А., Зубкова С.В. // Электрометаллургия. № 8. 2010. С. 24 – 28.
7. Симонян Л.М., Хилько А.А., Михалчан А.А. и др. // Изв. вуз. Технология легкой промышленности. 2011. № 2. С. 67 – 71.
8. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 353 с.
9. Симонян Л.М., Хилько А.А. Пылеобразование при выплавке стали (электросталеплавильное производство) // Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-8465-4256-9. 2011. – 99 с.

© 2013 г. А.А. Хилько, Л.М. Симонян, А.А. Лысенко,
О.В. Асташкина, А.А. Михалчан
Поступила 21 марта 2013 г.

В.Н. Селиванов, Э.В. Дюльдина, Е.П. Лозовский, А.В. Коротин

Магнитогорский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ

Аннотация. Проведено исследование шлакообразования в промежуточном ковше машины непрерывного литья заготовок при разливке плавов низкоуглеродистой и низколегированной стали массой 360 т. Установлено, что при разливке серии из 5 – 10 плавов происходит существенное увеличение массы и изменение химического состава шлака. Ключевую роль в этом процессе играет поступление в шлак неметаллических включений, всплывающих из разливаемой стали. При разливке низкоуглеродистой стали масса всплывших неметаллических включений составляет около 30 % от массы конечного шлака, а при разливке низколегированной стали – около 50 %. Значительно меньшую роль в изменении химического состава шлака играет растворение огнеупорной футеровки: 4 – 5 % от массы конечного шлака при шамотной и 14 – 15 % при магнезильной футеровке. Изменение химического состава шлака приводит к повышению температуры его плавления на 80 – 140 °С.

Ключевые слова: сталь, непрерывная разливка, промежуточный ковш, шлак, химический состав, шлакообразование, футеровка, неметаллические включения.

INVESTIGATION OF SLAG FORMATION IN TUNDISH OF CONTINUOUS CASTER

Abstract. The investigation of slag formation in tundish of continuous caster for casting melting low-carbon and low-alloy steel weighing 360 tons is executed. It is found that the casting series of 5 – 10 melts there is a significant increase in weight and the chemical composition of the slag. A key role in this process is the flow of the slag inclusions, pop out of bottled steel. For casting low carbon steel weight surfaced inclusions is about 30 % by weight of the final slag, and the casting alloy steel – about 50 %. A much smaller role in the chemical composition of the slag is dissolved refractory lining: 4 – 5 % by weight of the final slag for chamotte brick lining and 14 – 15 % for magnesia lining. The changes in the chemical composition of the slag raises its melting temperature at 80 – 140 °C.

Keywords: steel, continuous casting, tundish, slag, chemical composition, slag formation, lining, non-metallic inclusions.

При непрерывной разливке стали в промежуточный ковш периодически вводятся шлакообразующие смеси (ШОС) для получения шлака, выполняющего функции по изоляции поверхности жидкого металла и ассимиляции всплывающих неметаллических включений. В процессе разливки стали химический состав шлака существенно меняется, что оказывает влияние на его свойства и выполнение им его функций.

Для более детального изучения шлакообразования в промежуточном ковше было проведено исследование изменения химического состава шлака при разливке трех серий опытных плавов на четырехручьева слябовой МНЛЗ. Серии опытов различались материалом футеровки промежуточного ковша и марками разливаемой

стали. Основные данные, характеризующие проведенный эксперимент, представлены в табл. 1.

Промежуточный ковш разделен перегородками из огнеупорного бетона на основе глинозема на три камеры – одну приемную и две распределительные. В исследовании изучали процесс шлакообразования в одной из распределительных камер.

Для наведения шлака использовали гранулированную шлакообразующую смесь, содержащую в среднем: 38,9 % CaO, 30,2 % SiO₂, 8,7 % Al₂O₃, 4,7 % MgO, 2,7 % F и около 4 % C. В небольшом количестве в смеси присутствовали оксиды натрия, калия и железа.

Первую порцию смеси (20 – 25 % от общего расхода) вводили при наполнении промежуточного ковша

Таблица 1

Основные параметры проведения опытов

Номер серии	Материал футеровки*	Марка стали	Число ковшей стали в серии	Масса стали, т	Длительность разливки, ч	Расход ШОС, кг/т стали
1	ШК	08Ю	9	3291	7,7	0,20
2	ШК	17Г1С-У	5	1875	6,8	0,22
3	ТМ	08Ю	10	3722	8,6	0,25

* ШК – шамотный кирпич, ТМ – торкрет-масса на основе оксида магния.

металлом. В дальнейшем смесь добавляли примерно одинаковыми порциями в начале разливки каждой плавки. В середине разливки первой, средней и последней плавки каждой серии отбирали пробы шлака для химического анализа. Изменение содержания в шлаке важнейших компонентов показано на рис. 1. Содержание фтора и оксидов натрия и калия в процессе разливки уменьшалось, а содержание оксида железа мало менялось, оставаясь примерно таким же, как в исходной шлакообразующей смеси.

В расположении на рис. 1 линий, показывающих изменение в процессе разливки содержания каждого из оксидов, наблюдается общая особенность. Две линии, показывающие изменение содержания любого компонента, располагаются рядом, а третья заметно отклоняется от них. Это свидетельствует о существенном влиянии на процесс шлакообразования обоих варьируемых в эксперименте факторов – материала футеровки промежуточного ковша и химического состава разливаемого металла.

По данным, представленным на рис. 1, процесс шлакообразования в промежуточном ковше можно представить следующим образом. В начале разливки, после расплавления первой порции шлакообразующей смеси, образуется первичный шлак, химический состав которого соответствует составу шлакообразующей смеси. В дальнейшем состав шлака непрерывно меняется в результате протекания двух процессов:

- растворения огнеупоров, контактирующих со шлаком (футеровка, разделительные перегородки, стопора);
- ассимиляции неметаллических включений, всплывающих из стали.

Содержание оксида кальция, основным источником поступления которого в шлак является шлакообразующая смесь, в процессе разливки всех трех серий опытных плавков уменьшалось. Причиной этого, несомненно, является увеличение массы шлака за счет растворения в нем огнеупоров и ассимиляции всплывающих неметаллических включений. Более высокая скорость уменьшения концентрации CaO при разливке второй

серии опытных плавков дает основание полагать, что из низколегированной стали 17Г1С-У в шлак поступает значительно больше неметаллических включений, чем из стали низкоуглеродистой. Это подтверждается значительно более высоким содержанием оксида марганца в шлаке второй серии опытов.

Изменение содержания оксидов кремния и магния связано с материалом футеровки ковша. Содержание оксида магния увеличивается при растворении в шлаке футеровки из магнезиальной торкрет-массы и уменьшается при растворении шамотной футеровки, которая этот оксид практически не содержит, но вносит в шлак значительное количество оксида кремния.

Для углубленного изучения процесса шлакообразования с выявлением количественных зависимостей была разработана специальная методика анализа полученных экспериментальных данных, которую можно назвать синтезом результатов экспериментов и математической модели шлакообразования. Ее основная идея состоит в том, что если известны с одной стороны масса шлакообразующей смеси, ее химический состав и химический состав всех огнеупоров, соприкасающихся со шлаком, а с другой стороны химический состав образовавшегося шлака, то можно рассчитать количество огнеупорных материалов, растворившихся в шлаке, а также количество и химический состав всплывших неметаллических включений. От регрессионного анализа, который обычно применяется для выявления количественных зависимостей по экспериментальным данным, эта методика отличается в основном тем, что в ней используется не формальная, а содержательная математическая модель, отражающая весь комплекс знаний об изучаемом процессе.

Основой математической модели процесса шлакообразования были балансовые уравнения, составленные на моменты отбора проб шлака. Общее балансовое уравнение шлакообразования в промежуточном ковше имеет вид

$$M_{\text{шос}} + M_{\text{ф}} + M_{\text{п}} + M_{\text{с}} + M_{\text{нв}} = M_{\text{шк}} + M_{\text{шф}} + M_{\text{г}}, \quad (1)$$

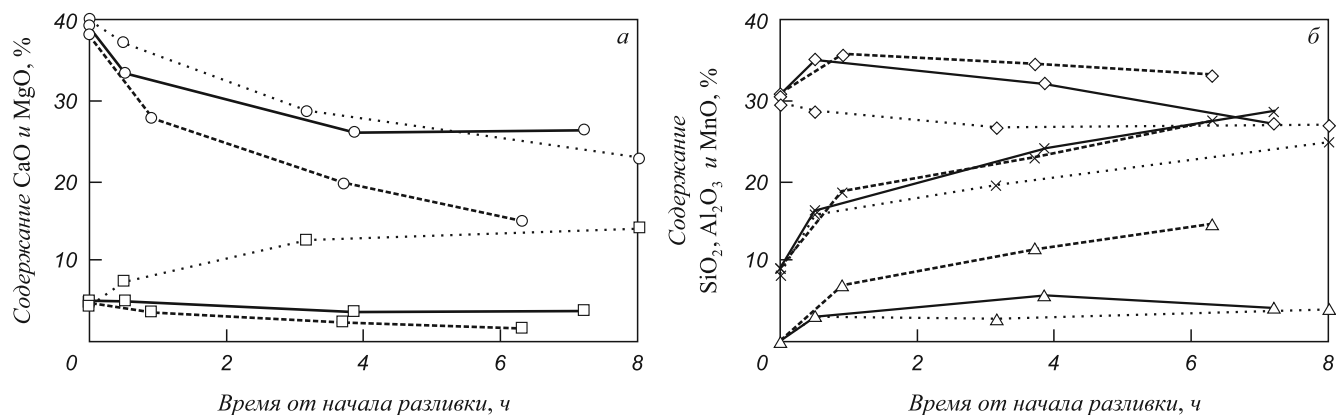


Рис. 1. Содержание оксидов кальция (○), магния (□), кремния (◇), алюминия (×) и марганца (Δ) в шлакообразующей смеси (начало разливки) и шлаке первой (—), второй (---) и третьей (.....) серии опытных плавков

где $M_{\text{шос}}$ – масса шлакообразующей смеси; $M_{\text{ф}}$, $M_{\text{п}}$, $M_{\text{с}}$ – масса футеровки, разделительных перегородок и стопоров, растворившихся в шлаке; $M_{\text{нв}}$ – масса неметаллических включений, всплывших в шлак; $M_{\text{шк}}$ и $M_{\text{шф}}$ – масса шлака в промежуточном ковше и шлака, впитавшего в футеровку; $M_{\text{г}}$ – масса компонентов шлакообразующей смеси (влаги и углерода), перешедших в газовую фазу.

Для любого компонента шлака в общем случае справедливо следующее балансовое уравнение:

$$K_{\text{шос}}M_{\text{шос}} + K_{\text{ф}}M_{\text{ф}} + K_{\text{п}}M_{\text{п}} + K_{\text{с}}M_{\text{с}} + K_{\text{нв}}M_{\text{нв}} = K_{\text{шк}}(M_{\text{шк}} + M_{\text{шф}}), \quad (2)$$

где K – содержание компонента в материале, соответствующем его индексу.

В пробах шлака, отобранных из промежуточного ковша, определялось содержание девяти компонентов. Поэтому в математическую модель образования шлака на момент отбора каждой пробы входило уравнение (1) и девять уравнений вида (2). Всплывающие неметаллические включения состоят из продуктов раскисления и легирования металла – оксидов алюминия, кремния, марганца и железа. Поэтому система из десяти балансовых уравнений шлака и его компонентов дополняется балансовым уравнением химического состава неметаллических включений

$$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{нв}} + (\text{SiO}_2)_{\text{нв}} + (\text{MnO})_{\text{нв}} + (\text{FeO})_{\text{нв}} = 100 \%. \quad (3)$$

После этого количество уравнений становится больше количества входящих в них неизвестных величин. Такую систему уравнений можно решить методами, используемыми в математической статистике при нахождении уравнений регрессии.

Результаты решения такой системы уравнений будут смешаны с погрешностью определения содержания компонентов при химическом анализе материалов, участвующих в процессе шлакообразования. Для повышения точности определения неизвестных величин и выявления общих особенностей шлакообразования, система балансовых уравнений, составленных на момент отбора каждой пробы шлака во всех трех сериях опытов, решалась в форме единого многозадачного вычислительного комплекса. Более детально такая методика, успешно использовавшаяся при анализе экспериментальных данных, описана в работе [1].

При составлении единого вычислительного комплекса дополнительно к балансовым уравнениям были использованы математические зависимости, отражающие следующие предположения:

– масса растворившихся в шлаке огнеупорных материалов (футеровки, разделительных перегородок, стопоров) пропорциональна времени от начала разливки;

– масса всплывших в шлак неметаллических включений пропорциональна массе разлитой стали;

– химический состав всплывающих неметаллических включений в процессе разливки стали одной марки не меняется.

Решение системы балансовых уравнений производилось в среде электронных таблиц Excel с использованием надстройки «Поиск решения». В качестве критерия было принято условие минимизации суммы квадратов относительных расхождений результатов расчета содержания компонентов в шлаке с данными химического анализа.

Проверка на адекватность модели шлакообразования проводилась сопоставлением результатов расчета химического состава шлака с результатами анализа. Установлено, что связь между расчетными и опытными данными описывается уравнением парной линейной регрессии

$$[K]_{\text{расч}} = 0,983[K]_{\text{оп}} - 0,022 \quad (4)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,99$. Близость первого коэффициента в правой части уравнения (4) к единице, а второго к нулю дает основание принять гипотезу о равенстве результатов расчета опытными данным, т.е. признать, что разработанная модель шлакообразования адекватно описывает реальный процесс.

Результаты расчета изменения количества и толщины слоя шлака представлены на рис. 2. При расчете толщины слоя шлака плотность его по результатам проведенного ранее экспериментального исследования [2] была принята равной $3,4 \text{ г/см}^3$.

Как видно из рис. 2, масса шлака в промежуточном ковше в процессе разливки серии плавок многократно возрастает, причем заметно быстрее при использовании промежуточного ковша, имеющего футеровку из магнезиальной торкрет-массы. Средняя скорость растворения футеровки из шамотного кирпича составляет $0,68 \text{ кг/ч}$ на 1 м длины шлакового пояса, а футеровки из магнезиальной торкрет-массы в три раза больше –

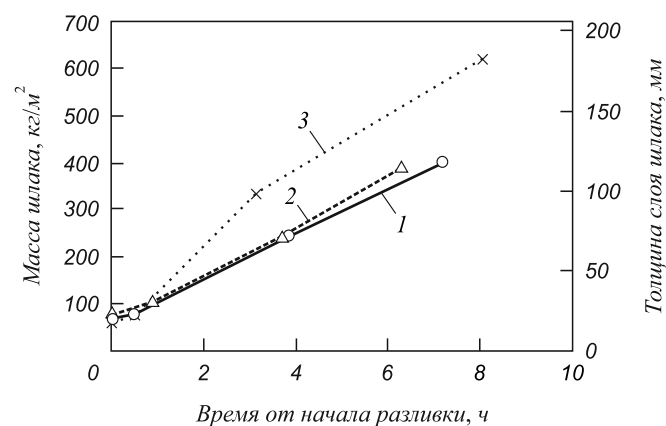


Рис. 2. Изменение массы и толщины слоя шлака в промежуточном ковше в первой (1), второй (2) и третьей (3) серии опытных плавок

2,06 кг/ч на 1 м. Скорость перехода в шлак материала разделительных перегородок и стопоров во всех опытах отличалась незначительно и составляла в среднем 0,3 кг/ч на 1 м длины шлакового пояса.

Расчеты показали, что в начале разливки каждой серии опытных плавов происходит проникновение шлака в поры футеровки. Масса шлака, поступившего в шамотную футеровку, невелика – около 1 % от его количества. В пористую футеровку из магнезиальной торкрет-массы поступает значительно больше шлака – около 30 %. Шлак, проникающий в поры этой футеровки, вступает в реакцию с ее магнезиальной основой с образованием новой фазы – энстатита. Чистый энстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ плавится инконгруэнтно при температуре 1557 °С. Присутствие примесей понижает температуру его плавления. Рабочая поверхность футеровки имеет температуру разливаемого металла 1540 – 1560 °С. Поэтому материал рабочего слоя футеровки по шлаковому поясу плавится и переходит в шлак. Этим объясняется более интенсивное растворение в шлаке тугоплавкой магнезиальной футеровки.

Интенсивное растворение футеровки из магнезиальной торкрет-массы подтверждается также результатами определения участия шлакообразующей смеси, огнеупорных материалов и неметаллических включений в формировании конечного шлака (рис. 3).

Как видно из рис. 3, главную роль в изменении количества и химического состава шлака играет не растворение в нем огнеупорных материалов, а ассимиляция всплывающих неметаллических включений. Особенно много неметаллических включений всплывает в шлак при разливке низколегированной стали (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные о содержании оксида железа в неметаллических включениях вероятно являются несколько заниженными. Основанием для такого предположения является практически постоянное содержание этого оксида в пробах шлака, отобранных при проведении всех трех серий опытов. Можно предположить, что содержание оксида железа в шлаке определяется не поступлением его из шлакообразующих материалов, а химическими процессами восстановительного характера, протекающими в шлаковом расплаве. Многочисленные сферические включения металла были обнаружены при изучении микроструктуры затвердевших шлаков промежуточного ковша [3]. Малые размеры включений металла (менее 5 мкм) указывают

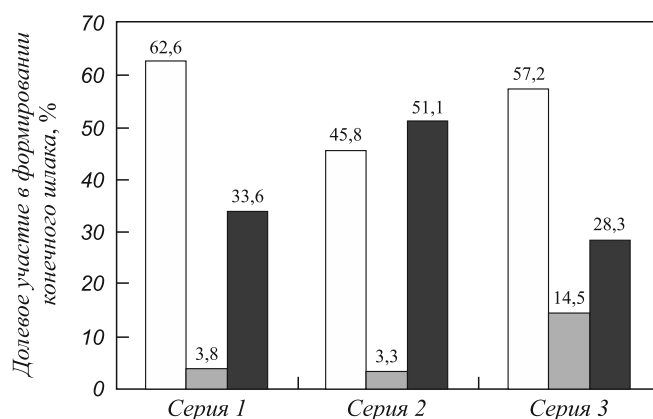


Рис. 3. Участие шлакообразующей смеси (□), огнеупорных материалов промежуточного ковша (■) и неметаллических включений (■) в формировании конечного шлака

на их эндогенное происхождение. Восстановителем оксида железа, по-видимому, является углерод, входящий в состав шлакообразующей смеси. Следовательно присутствие углерода в шлакообразующих смесях обеспечивает низкий окислительный потенциал шлакового расплава и его химическую нейтральность по отношению к разливаемому металлу.

Балансовые уравнения, составленные для фтора, не выявили уменьшения его массы в шлаке по сравнению с тем количеством, которое было внесено шлакообразующей смесью. Вероятно при небольшом (2 – 3 %) содержании фтора в смеси не происходит заметного перехода его в атмосферу.

Пробы шлака из промежуточного ковша были использованы также для определения температуры его плавления. Температура плавления конечного шлака в трех сериях опытов составляла 1317, 1341 и 1378 °С соответственно, что существенно больше температуры плавления использованной шлакообразующей смеси (1240 °С). Некоторые отклонения от стандартных условий, неизбежные на производстве, например увеличение количества ковшей металла в серии или повышенное содержание в стали неметаллических включений могут привести к затвердеванию поверхности шлака и преждевременной замене промежуточного ковша.

Выводы. В процессе разливки происходит существенное увеличение массы и изменение химического состава шлака в промежуточном ковше МНЛЗ. Ключевую

Таблица 2

Масса и химический состав неметаллических включений

Марка стали	Масса всплывших неметаллических включений, % от массы разлитой стали	Содержание, %			
		Al_2O_3	SiO_2	MnO	FeO
08Ю	0,0095	68,2	4,1	18,9	8,8
17Г1С-У	0,0298	38,5	34,7	26,7	0,1

роль в этом процессе играет поступление в шлак неметаллических включений, всплывающих из разливаемой стали. При разливке низкоуглеродистой стали масса всплывших неметаллических включений составляет около 30 % от массы конечного шлака, а при разливке низколегированной стали – около 50 %.

Значительно меньшую роль в изменении химического состава шлака играет растворение огнеупорной футеровки промежуточного ковша. При шамотной футеровке масса растворившихся в шлаке огнеупоров составляет около 5 %, а при магнезиальной футеровке – около 15 % от массы конечного шлака.

УДК 621.774.35:621.789

Г.М. Дружинин¹, Ю.А. Самойлович¹, Е.В. Попов²

¹ Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники

² Уральский федеральный университет

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГАРА МЕТАЛЛА В НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ В СЛУЧАЕ НЕЗАПЛАНИРОВАННЫХ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПРОСТОЕВ

Аннотация. Представлены результаты расчетных исследований с использованием математической модели, позволяющей определить рациональный тепловой режим работы нагревательной печи при длительном незапланированном простое с точки зрения минимизации окисления.

Ключевые слова: нагревательная печь, кинетика окисления, математическая модель, простой, оптимальный тепловой режим.

METALL LOSSES IN HEATING FURNACES ON THE OCCASION OF UNBIDDEN LONG DEMURRAGE COMPUTATION STUDY

Abstract. Results of settlement researches are presented in this article with use of the mathematical model, allowing to define a rational thermal operating mode of the heating furnace at long unplanned idle time from the point of view of Oxidation kinetics minimization.

Keywords: heating furnace, oxidation kinetics, mathematical model, blowing-down, optimum thermal mode.

Остановки работы прокатного стана оказывают непосредственное влияние на работу нагревательных печей, а именно вызывают их простои. При длительных простоях (20 мин и более) отсутствие перемещения заготовок в печи при неизменном температурном режиме приводит к перегреву металла и повышенному окислению.

Следует отметить, что в общем случае незапланированные простои печи сопровождаются избыточным расходом топлива, однако в данной работе критерием негативных последствий длительного простоя принята скорость окисления на поверхности нагреваемых заготовок.

Расчетные исследования особенностей теплового режима нагрева металла с учетом окисления проведены с использованием математической модели [1, 2] для следующих условий:

– настройка математической модели для базового режима (без простоев) осуществляется для условий нагрева стальных заготовок квадратного сечения (100×100 мм) в

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селиванов В.Н., Колесников Ю.А., Буданов Б.А. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 7. С. 19 – 22.
2. Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Лозовский Е.П. // Расплавы. 2009. № 6. С. 3 – 10.
3. Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Рыбалко О.Ф.: Тр. XIII Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 3. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 119 – 122.

© 2013 г. В.Н. Селиванов, Э.В. Дюльдина,
Е.П. Лозовский, А.В. Коротин
Поступила 21 января 2013 г.

печи двухстадийного нагрева с использованием результатов термометрирования заготовок [3];

– исследование окисления на поверхности нагреваемых заготовок выполнено в условиях повышенной температуры при простое печи длительностью 40 мин;

– в качестве способа снижения степени окисления используется поддувание поверхности заготовок в период длительного простоя.

Объектом исследования выбрана заготовка под прокатку из кипящей стали СтЗкп сечением 100×100 мм и длиной 2,5 – 3,3 м, обрабатываемая в прямоточно-противоточной методической печи стана 250 Нижне-Сергинского металлургического завода (НСМЗ) с центральным отбором продуктов сжигания топлива [3]. Печь состоит из двух зон, разделенных дымоотводом, что позволяет осуществить двухстадийный малоокислительный нагрев заготовок при возможности эффективного регулирования тепловых режимов каждой зоны.

Определение поля температур в стальной заготовке при нагреве в методической печи состоит в численном решении уравнения [1, 2]

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad } T) + L(x, y, z, t) \quad (1)$$

с учетом начального условия $T(t_0) = T_n$ при $t = 0$, а также граничных условий на поверхности заготовки:

$$\pm \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\text{пов}} = \alpha_k (T_{\text{пов}} - T_s) + \sigma_b (T_{\text{пов}}^4 - T_s^4), \quad (2)$$

где: T – температура, К; t – время, с; λ , ρ , C – коэффициенты теплопроводности, массовой плотности и удельной теплоемкости металла соответственно; L – объемная плотность источника тепла, сопровождающего протекание фазовых превращений, кДж/кг; σ_b – коэффициент теплообмена излучением, Вт/(м²·К⁴); α_k – коэффициент конвективной теплоотдачи на поверхность заготовки, Вт/(м²·К); T_s – температура окружающей среды, К; T_n – начальное значение температуры слэба, К; n – нормаль к поверхности слэба.

Для базового режима нагрева заготовок (без простоя печи) графики нагрева металла в трех представительных точках (рис. 1) совместно с принятым графиком изменения температуры греющей среды (T_v) приведены на рис. 2.

Влияние длительного незапланированного простоя на процессы нагрева металла иллюстрируются графиками изменения во времени температур, полученными при задании двух режимов изменения температуры греющей среды, соответствующих нагреву без подстуживания (рис. 3) и нагреву с подстуживанием поверхности заготовки (рис. 4).

Тепловой режим печи с подстуживанием характеризуется резким снижением температуры греющей среды в момент начала незапланированного простоя до уровня 820 °С, при котором на стадии простоя температура поверхности не превышает 770 °С, что обеспечивает существенное снижение интенсивности окалинообразования на этой стадии.

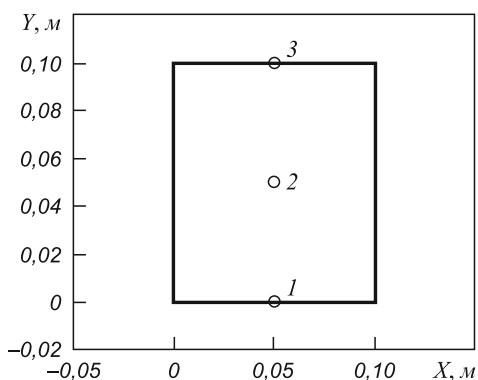


Рис. 1. Размещение контрольных точек в поперечном сечении заготовки

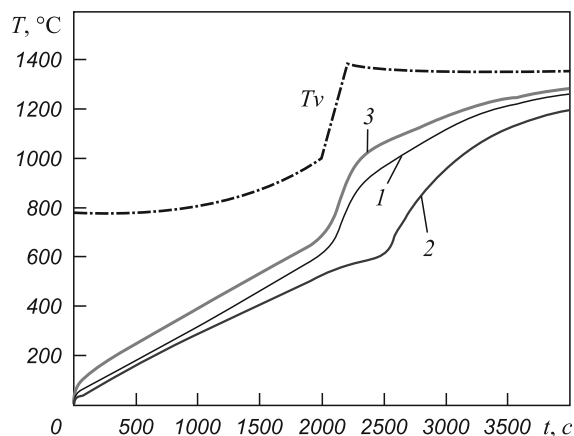


Рис. 2. Изменение во времени температуры металла и греющих газов при нагреве заготовки сечением 100×100 мм без простоя: T_v – температура продуктов сгорания; 1 – нижняя поверхность; 2 – центр; 3 – верхняя поверхность

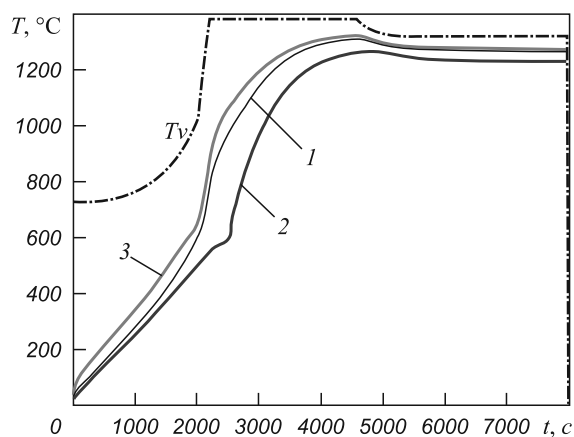


Рис. 3. Изменение во времени температуры греющей среды и температуры в представительных точках заготовки при длительном простое (40 мин) нагревательной печи, начиная с момента $t = 2000$ с: T_v – температура продуктов сгорания; 1 – нижняя поверхность; 2 – центр; 3 – верхняя поверхность

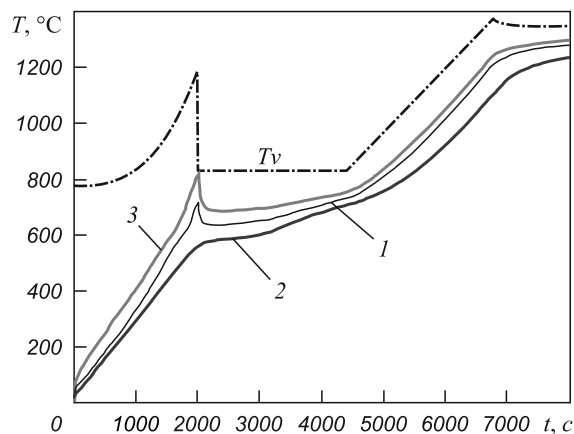


Рис. 4. Изменение во времени температуры греющей среды и температуры в представительных точках заготовки при длительном простое (40 мин) и управлении режимом нагрева путем подстуживания в период простоя: T_v – температура продуктов сгорания; 1 – нижняя поверхность; 2 – центр; 3 – верхняя поверхность

Обратимся к расчетной оценке окалинообразования на поверхности заготовки при различных режимах нагрева металла в печи двухстадийного нагрева.

Исследованию кинетики окисления стали при повышенных температурах посвящено большое число публикаций [4 – 7]. Считается доказанным, что зависимость скорости окисления от температуры подчиняется закону Аррениуса [8]

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где m – масса образующейся окалины, г; t – время, с; Q – энергия активации или разрыхления решетки оксида, Дж/кмоль; $R = 8,3143$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); A – константа скорости окисления, г/(см²·мин^{0,5}).

В конкретных расчетах скорости окисления стали формула Аррениуса (3) преобразуется к виду дифференциального уравнения

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K_0}{2h} \exp\left[-\frac{B}{T(t)}\right] \quad (4)$$

при соблюдении начального условия

$$h|_{t=t_0} = h_0 \quad (5)$$

где K_0 – константа, мм²/ч; $B = Q/R$ – константа, К; h – толщина слоя окалины, мм.

Табличные значения коэффициентов A и B для различных марок стали в широком объеме можно найти в литературе [9, 10].

Далее в рассмотрение вводится параметр

$$W = \frac{dh^2}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad (6)$$

характеризующий интенсивность образования окалины (рис. 5), а интеграл дифференциального уравнения (4) приводится к виду

$$h_k^2 = K_0 \int_{t_0}^{t_k} \left\{ \exp\left[-\frac{B}{T_{\text{пов}}(t)}\right] \right\} dt. \quad (7)$$

Для определения численных значений толщины слоя окалины осуществим интегрирование в уравнении (7) при заданном графике изменения во времени температуры поверхности заготовки и извлекая квадратный корень из полученного значения h_k^2 , определим значение толщины слоя окалины к моменту завершения процесса нагрева металла в печи (h_k). В процессе интегрирования использованы эмпирические значения констант B и K_0 уравнения (7). По результатам исследования Шишкина–Кузнецовой [11] $K_0 = 0,503 \cdot 10^6$ мм²/ч, $B = 18\,000$ К.

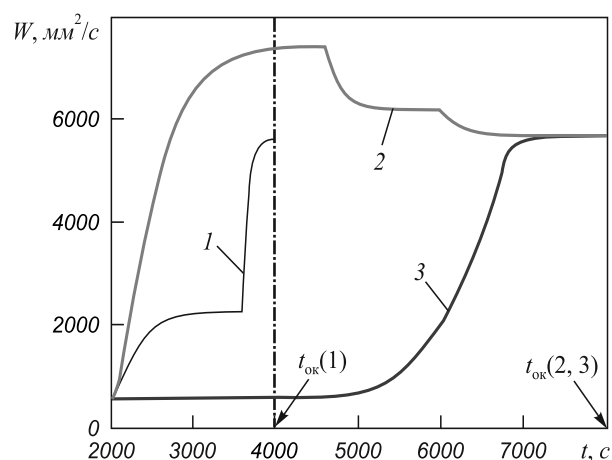


Рис. 5. Изменение во времени скорости окисления металла для трех режимов нагрева заготовки в прямоточно-противоточной печи (пояснения в тексте)

На рис. 5 представлены результаты численного (по формуле трапеций) определения интеграла в уравнении (7) для трех режимов нагрева заготовки в печи двухстадийного нагрева: для базового режима нагрева при отсутствии простоя печи (1), при учете простоя печи в течение 40 мин без подстуживания (2) и при нагреве заготовки с учетом простоя, но при подстуживании поверхности заготовки (3).

Результаты интегрирования приводят к следующим значениям средней по поверхности нагреваемой заготовки толщине слоя окалины:

- $h_1 = 0,532$ мм – для базового режима нагрева при отсутствии простоя печи;
- $h_2 = 1,416$ мм – при учете простоя печи в течение 40 мин без подстуживания;
- $h_3 = 0,827$ мм – при нагреве заготовки с учетом простоя, но при подстуживании поверхности заготовки.

Таким образом из расчетов следует, что использование подстуживания поверхности заготовки в период незапланированного простоя печи позволяет практически в два раза сократить толщину нарастающего на поверхности заготовки слоя окалины.

Выводы. Приведены результаты расчетных исследований с использованием математической модели по окалинообразованию во время простоя печи с металлом. Оценка угара металла на поверхности заготовки при ее нагреве в печи базируется на совместном решении уравнения теплопроводности и уравнения Аррениуса (скорость окисления). В результате определяется тепловой режим с уменьшенным угаром металла при незапланированных длительных простоях печи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов Е.В., Дружинин Г.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 1. С. 52 – 55.
2. Попов Е.В., Дружинин Г.М. Адаптация математической модели расчета нагрева металла для АСУ на примере толкательной печи стана 2800 ОАО «Уральская сталь» // Первая

- всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Теплофизика и информатика в образовании, науке и производстве» – Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 56 – 60.
3. Выбор режимов нагрева металла./ В.В. Быков, И.В. Франценок, Б.М. Хилков, Г.А. Щапов – М.: Металлургия, 1980. – 168 с.
 4. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машиностроение, 1962. – 856 с.
 5. Губинский В.И., Минаев А.Н., Тайц Н.Ю. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 2. С. 187 – 193.
 6. Губинский В.И., Минаев А.Н. Уменьшение окалинообразования при производстве проката. – Киев: Техника, 1981. – 135 с.

7. Кузнецова Н.П., Колченко Г.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1988. № 7. С. 123 – 126.
8. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. – М.: Мир, 2000. – 176 с.
9. Темлянец М.В., Михайленко Ю.Е. Окисление и обезуглероживание стали в процессах нагрева под обработку давлением. – М.: Теплотехник, 2006. – 200 с.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965.
11. Шишкин В.А., Кузнецова Н.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 5. С. 55 – 58.

© 2013 г. Г.М. Дружинин, Ю.А. Самойлович, Е.В. Попов
Поступила 15 января 2013 г.

УДК 621.315.573.311.3

О.А. Чикова¹, В.С. Цепелев¹, А.Н. Константинов², В.В. Вьюхин¹

¹ Уральский федеральный университет

² Уральский государственный педагогический университет

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА ВЯЗКОСТЬ И МИРОРАССЛОЕНИЕ РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Проведено вискозиметрическое исследование расплавов Fe – Cu в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов с содержанием меди от 0 до 10 % вес. По результатам измерений в надликвидусной части диаграммы состояний определены границы области существования в расплаве микронеднородностей коллоидного масштаба.

Ключевые слова: сплав, выплавка, вязкость, микрогомогенизация.

EFFECT OF COPPER SUPPLEMENTATION ON VISCOSITY AND MICROSTRATIFIED OF MELTS IRON

Abstract. Fe – Cu melts have been studied by viscosimetry upon heating and subsequent cooling. Alloys containing 0; 0.5; 1.0; 3.0; 5.0; 10.0 % wt Cu. Based on the measurement results, the boundaries of the regions of microinhomogeneities in the melts are constructed in the phase diagram above the liquidus.

Keywords: alloy, melt, viscosity, microinhomogeneity.

Медь в сталях и чугунах является эффективным легирующим элементом. Она обеспечивает значительное упрочнение сплавов, повышает коррозионную стойкость, улучшает деформируемость сталей, влияет на антифрикционные свойства и износостойкость чугунов и графитизированных сталей, повышает прокаливаемость чугунов и сталей, существенно влияет на процессы кристаллизации и перекристаллизации в легированных сплавах [1]. В США была предложена сталь, в которой легирование Nb и V было заменено добавкой Cu. Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы в α -Fe вызывают дисперсионное упрочнение стали, обеспечивают высокую пластичность и вязкость разрушения [2]. В то время как упрочняющий эффект преципитатов меди известен уже давно, механизм этого явления, а также факторы, контролирующие образование наноразмерных выделений меди остаются предметом дискуссий. Ярко выраженный эффект ОЦК-Cu выделений на механические свойства α -Fe стимулирует интерес

исследователей к изучению структурного состояния, термодинамических и упругих свойств твердых и жидких растворов Fe – Cu. Особый интерес вызывают факторы, определяющие условия их кристаллизации и связанные с явлением расслоения в сплавах Fe – Cu, а также особенности линий ликвидус в этой системе. Большое количество противоречивых данных относится к вопросу о смешиваемости Cu и Fe в жидком состоянии [3]. Диаграмма состояний системы Fe – Cu характеризуется наличием области несмешиваемости, которая появляется в переохлажденном расплаве (степень переохлаждения до 100 °С и выше); кривая расслоения сплавов системы Fe – Cu на две фазы, обогащенные соответственно железом и медью, располагается ниже кривой ликвидуса [4]. Сочетание методов ДТА, электронной микроскопии и микрорентгено-спектрального анализа позволило установить помимо метастабильного расслоения расплава с критической точкой 1704 К при $x_{Fe} = 0,53$ протекание метастабильного процесса кристаллизации $\gamma \rightarrow \delta$ в интервале со-

ставов $x_{\text{Fe}} = 0,43 - 0,96$ и метастабильного синтектического превращения $\text{ж}_1 + \text{ж}_2 \rightleftharpoons \varepsilon$, протекающего при температуре 1405 К [3].

Авторы настоящей работы предлагают перспективный способ подавления расслоения расплава Fe – Cu и получения пересыщенного медью $\alpha\text{-Fe}$ – гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости [5]. Этот способ позволяет получить массивные слитки сплавов монотектических систем с требуемой структурой в условиях естественной гравитации даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения; пересыщенные твердые растворы для систем с эвтектическим типом диаграммы состояния [5].

Идея метода основана на предположении о том, что за пределами области несмешиваемости в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать мелкодисперсные капли коллоидного масштаба, обогащенные одним из компонентов. Для их разрушения нужны перегревы над куполом расслоения до определенной для каждого состава температуры $T_{\text{гом}}$ или иные энергетические воздействия на расплав. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры расплавов монотектических и эвтектических систем обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств металлической жидкости, в частности вязкости. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава, соответствующих режимам нагрева и последующего охлаждения образца. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. В опытах с расплавами монотектических систем зафиксирован аномально высокий разброс значений кинематической вязкости, зачастую не позволяющий корректно определить данную величину. При нагреве до определенных для каждого состава температур указанный разброс необратимо уменьшался до значений, соответствующих случайной погрешности измерений. Температуры, соответствующие разрушению микрорасслоенного состояния расплава, определяли в этом случае по необратимому уменьшению разброса значений кинематической вязкости [6 – 7].

В данной работе исследованы температурные и временные зависимости вязкости расплавов Fe – Cu с целью определения температур их гомогенизации при содержании второго компонента от 0 до 10 % вес.

Изучены сплавы, содержащие 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. Cu. Вязкость ν измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов в диапазоне температур от 1550 до 1700 °С. Измерения температурных зависимостей проводили в режиме

изотермических выдержек (не менее 30 мин) со сравнительно малыми (10 – 15 °С) ступенчатыми изменениями температуры. Систематическая погрешность измерения $\nu(T)$ составляла 3 %, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %. Измерение временных зависимостей вязкости осуществляли в отдельных экспериментах. При каждой температуре проводили 15 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °С с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фоторегистрации колебаний. Экспериментальная установка, методика измерений временных и температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов и обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [8 – 10]. Шихтовыми материалами служили медь марки М00к и слитки карбонильного железа. Во всех опытах использовали тигли из BeO. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па.

Результаты вискозиметрического исследования расплавов Fe – Cu представлены на рис. 1 – 5. Температурная зависимость вязкости чистого железа согласуется с данными авторов [11]. Для всех исследованных расплавов системы Fe – Cu обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис) (см. рис. 1 – 5). Как и в экспериментах с монотектическими расплавами Al – In, Al – Pb и Ga – Pb [6, 7, 12] в ряде опытов зафиксирован повышенный разброс значений кинематической вязкости в режиме нагрева металла (см. таблицу).

Для расплавов Fe – 3 % Cu и Fe – 10 % Cu значения вязкости в режиме охлаждения выше, чем в режиме нагрева; на политермах кинематической вязкости расплава Fe – 10 % Cu отсутствует высокотемпературный совпадающий участок. Возможно, данное явление связано с протекающими в расплаве процессами диспергирования микронеоднородностей наследственного характера [13].

Авторы провели корреляционный анализ [14] полученных временных зависимостей кинематической вязкости и рассчитали среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости $\sigma \cdot 10^7$, м²/с и коэффициент корреляции Пирсона значений кинематической вязкости и времени S (см. таблицу). Метод квадратов (метод Пирсона) был применен на том основании, что необходимо было точное установление силы связи между значениями вязкости расплава и временем, которые имели количественное выражение. Обнаружено, что среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости не превышает значения среднего квадратичного отклонения значений кинематической вязкости расплава железа, определенного в аналогичных условиях. Среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости расплава железа не превыша-

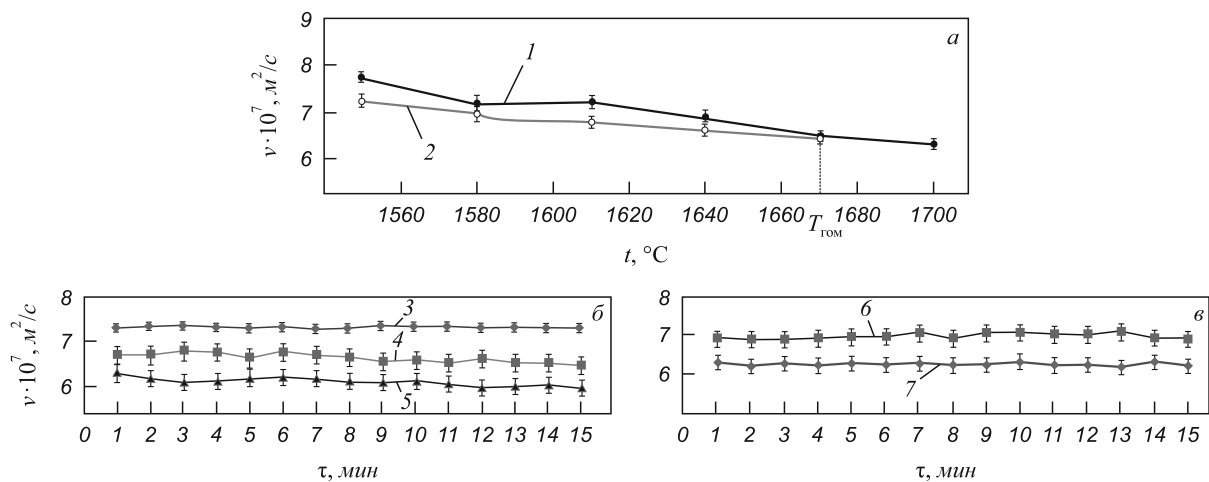


Рис. 1. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 0,5 % вес. Cu: 1 – нагрев; 2 – охлаждение; 3, 4, 5 – нагрев при температуре 1550, 1650 и 1700 °C соответственно; 6, 7 – охлаждение при температуре 1650, 1550 °C соответственно

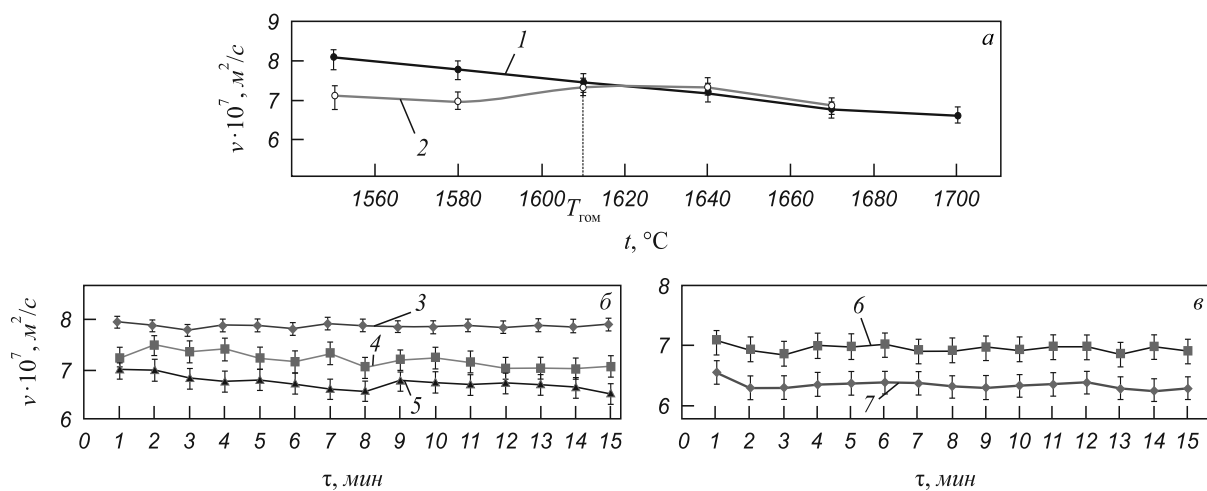


Рис. 2. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 1 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

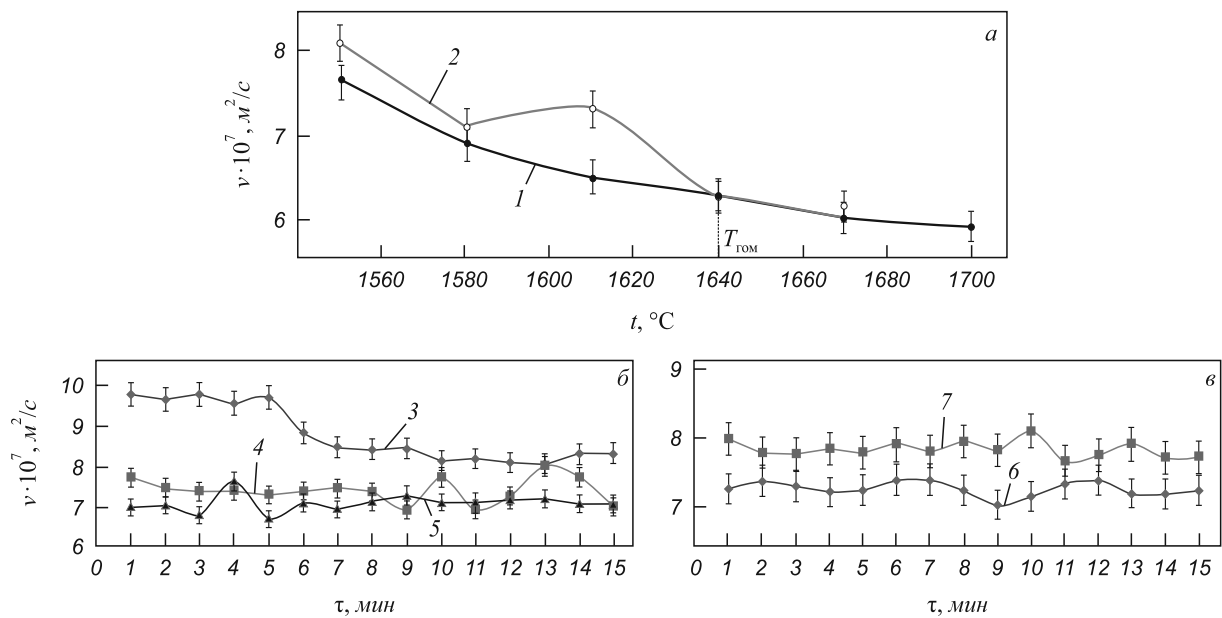


Рис. 3. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 3 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

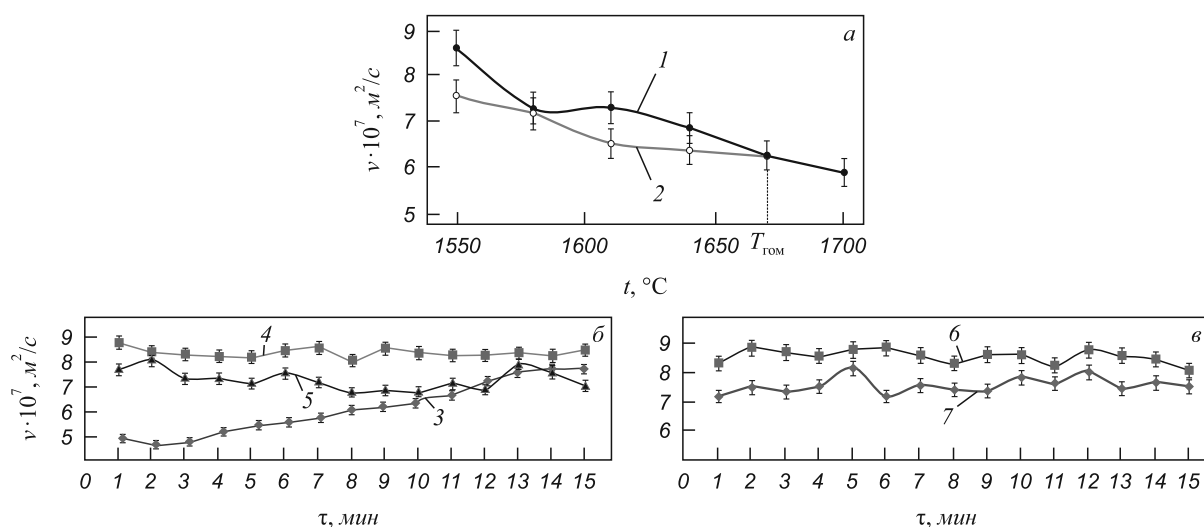


Рис. 4. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 5 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

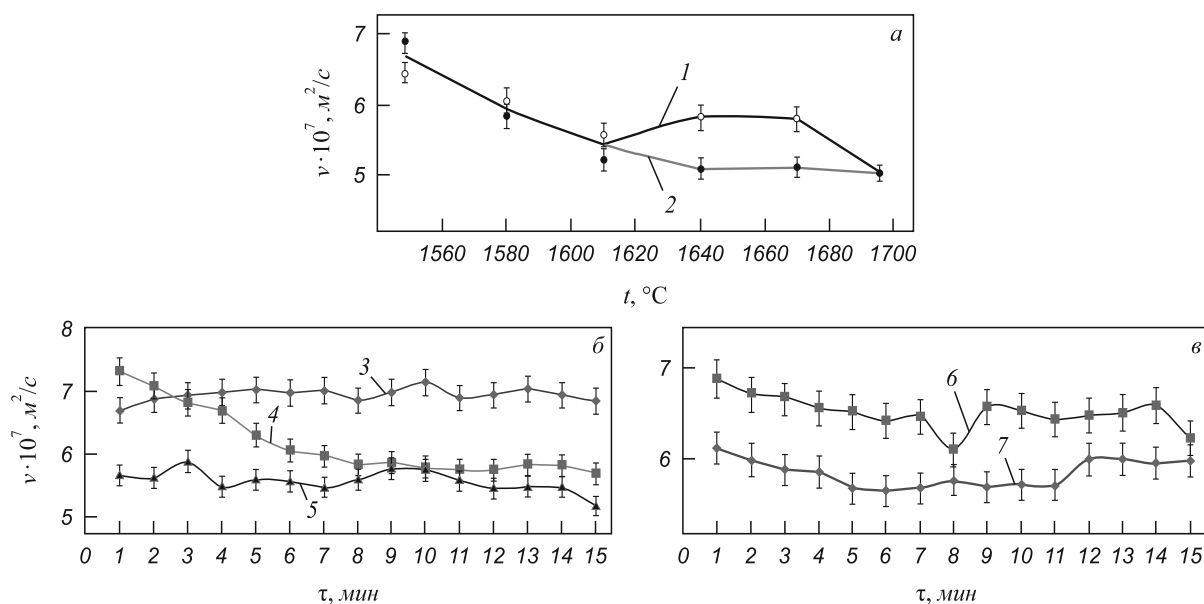


Рис. 5. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 10 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

ло $0,07 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, что отвечало заявленной случайной погрешности измерений 3 %. Коэффициент корреляции Пирсона для временных зависимостей вязкости расплава железа не превышал 0,3, что соответствовало оценке силы корреляционной связи как слабая связь. Коэффициент корреляции Пирсона для временных зависимостей вязкости расплавов в режиме нагрева превышает 0,7, что соответствует оценке силы корреляционной связи как сильная связь (см. таблицу). Данное явление связано с протекающими в расплаве релаксационными процессами, обусловленными разрушением микронеоднородностей наследственного характера [13].

Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов [5]. Согласно этим представлениям при переходе через купол макро-

расслоения [15] не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор меди в железе и в определенном интервале температур продолжает сохраняться микрорасслоенное состояние. В той области состояний, где указанная микрогетерогенность имеет достаточно крупный масштаб, отмечаются нестабильность фиксируемых значений вязкости. Судя по ветвлению кривых $\nu(T)$ переход расплава в состояние истинного раствора происходит лишь вблизи точек этого ветвления. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, авторы определили по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. С увеличением содержания меди в расплаве $T_{\text{гом}}$ увеличивается и для расплава Fe – 10 % вес. Cu она выше 1700 °C (см. рис. 5). Согласно данным работы [5], после перегрева выше $T_{\text{гом}}$,

**Среднее квадратичное отклонение значений
кинематической вязкости $\sigma \cdot 10^7$ м²/с
и коэффициент корреляции Пирсона значений
кинематической вязкости и времени S расплавов
системы Fe – Cu**

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{нагрев}}$	$\sigma_{\text{охлаждение}}$	$S_{\text{нагрев}}$	$S_{\text{охлаждение}}$
Fe – 1 % вес. Cu				
1550	0,010	0,013	0,09	0,30
1650	0,038	0,018	0,79	0,52
1700	0,034		0,76	
Fe – 3 % вес. Cu				
1550	0,176	0,030	0,89	0,26
1650	0,079	0,027	0,10	0,25
1700	0,053		0,20	
Fe – 0,5 % вес. Cu				
1550	0,006	0,018	0,30	0,45
1650	0,027	0,011	0,85	0,20
1700	0,024		0,82	
Fe – 5 % вес. Cu				
1550	0,321	0,059	0,92	0,4
1650	0,046	0,069	0,23	0,3
1700	0,133		0,34	
Fe – 10 % вес. Cu				
1550	0,027	0,048	0,27	0,55
1650	0,139	0,040	0,89	0,02
1700	0,042		0,57	

расплав Fe – Cu необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла даже при промышленных скоростях охлаждения и можно ожидать подавления расслоения металлической жидкости и получения пересыщенного медью α -Fe.

Выводы. Проведено вискозиметрическое исследование расплавов Fe – Cu с содержанием меди 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов.

Для всех исследованных сплавов обнаружено расхождение политерм кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца.

Во всех опытах в области гетерогенных состояний расплавов при нагреве зафиксирован увеличенный разброс значений вязкости, который необратимо уменьшался в режиме охлаждения.

Определены температуры $T_{\text{гом}}$, отвечающие необратимому переходу расплавов Fe – Cu с содержанием меди 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. в гомогенное состояние. С увеличением содержания меди в расплаве $T_{\text{гом}}$ увеличивается и для расплава Fe – 10 % вес. Cu она выше 1700 °C. Перегрев расплава Fe – Cu выше $T_{\text{гом}}$ существенно изменяет условия кристаллизации металла даже при промышленных скоростях охлаждения и можно ожидать подавления расслоения металлической жидкости и получения пересыщенного медью α -Fe.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сильман Г.И., Камынин В.В., Гончаров В.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 8. С. 18 – 22.
2. Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Карькина Л.Е. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 7. С. 1317 – 1324.
3. Чигаев В.В., Касов В.Д., Турчанин М.А., Серов И.В. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2005. № 2. С. 41 – 46.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 2 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
5. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М. и др. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 369 с.
6. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Полонец И.В. // Физика металлов и металлосоединение. 1992. № 9. С. 111 – 115.
7. Колобова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С. // Металлы. 2003. № 6. С. 32 – 35.
8. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919 – 920.
9. Пат. 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 20.04.2010. Бюл. № 11.
10. Пат. 104721 РФ. Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 25.05.2011. Бюл. № 14А.
11. Васин М.Г., Ладьянов В.И. // Вестник Удмурдского университета. Физика. 2005. № 4. С. 99 – 116.
12. Суханова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С., Бродова И.Г. // Расплавы. 2000. № 6. С. 11 – 15.
13. Чикова О.А. // Расплавы. 2008. № 9. С. 54 – 64.
14. Поводатор А.М., Конашков В.В., Вьюхин В.В., Цепелев В.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 18 – 21.
15. Чикова О.А., Витюнин М.А., Ченцов В.П., Сакун Г.В. // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. № 2. С. 1 – 7.

© 2013 г. О.А. Чикова, В.С. Цепелев,
А.Н. Константинов, В.В. Вьюхин
Поступила 14 марта 2013 г.

УДК 621.74:669.13

И.О. Леушин, Д.Г. Чистяков

Нижегородский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЧУГУННЫХ ОТЛИВОК СТЕКЛОФОРМ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Аннотация. Рассмотрен процесс изготовления и эксплуатации чугунных стеклоформ, в частности обозначены основные причины снижения ресурса работы деталей, пути решения выявленных проблем. Исследована микроструктура заготовок при послойном и традиционном затвердевании отливки. По мнению авторов, контроль фазового состава чугуна и формирования отдельных структурных составляющих в процессе затвердевания отливок позволяет обеспечить повышенную теплостойкость и теплопроводность деталям данного типа. Описано влияние каждого структурного компонента на комплекс свойств деталей, работающих в условиях циклических термических нагрузок и абразивного износа.

Ключевые слова: стеклоформа, формокомплект, чугун, теплостойкость, теплопроводность, структура, фазовый состав.

THE INFLUENCE OF FORMATION OF STRUCTURES AND PHASE COMPOSITION OF THE IRON CASTINGS GLASS-MOULDS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF FINISHED PRODUCTS

Abstract. The given article contains consideration of process of production and operation glass-mould. Also described the main reasons for decrease in firmness of the operation glass-moulds. The microstructure of preform is investigated at layer-by-layer and traditional hardenings of castings. Control of phase composition of cast iron and formation of separate structural components in the course of hardening of castings allows to provide the increased heat resistance and heat conductivity to details of glass-moulds. In presented article described influence of each structural component on the complex of properties of details working in the conditions of cyclic thermal loadings and abrasive wear.

Keywords: glass-mould, molding-package, cast iron, heat resistance, heat conductance, structure, phase composition.

В условиях современной глобализации и расширения рынков сбыта импортной продукции отечественная промышленность находится в жесткой зависимости от иностранных «полуфабрикатов» металлических изделий, применяемых на ответственных узлах автоматических линий стеклотарных заводов. Ввиду шаткой экономической конъюнктуры на рынке российских металлопродуктов, несравнимо уступающих зарубежным аналогам по закупочной цене и эксплуатационным свойствам, отечественная литейная индустрия заинтересована в оптимизации соотношения «цена/качество» изделий из чугуна, применяемых на производственных поточных линиях для массового выпуска стеклянных бутылок. Исходя из того, что по доле выпуска чугунного литья Россия входит в тройку ведущих стран-производителей, необходимо кардинальное переосмысление технологии производства деталей данного типа с учетом конкуренции с зарубежными поставщиками подобной продукции [1].

В сложившейся ситуации особого внимания требуют изделия стеклоформ (рис. 1) – основные детали, характеризующие формовой комплект для литья стеклоизделий [2].

Основными причинами низкого эксплуатационного ресурса отечественных стеклоформ по сравнению с западными аналогами являются [2]:

– выгорание углерода с рабочих кромок изделия в процессе контакта со стекломассой и его последующее выкрашивание из металлической основы;



Рис. 1. Стеклоформа

– высокотемпературный износ металлической основы сплава детали, связанный с размягчением материала стеклоформы под действием циклических теплосмен;

– абразивный износ, вызываемый пригаром и остаточными каплями жидкого стекла, образующимися после контакта стекломассы с поверхностным слоем формокомплекта.

Вследствие вышеуказанных причин происходит образование различных повреждений рабочих кромок изделий, приводящих к преждевременному выходу из строя деталей стеклоформ или их дорогостоящему ремонту и сокращению эффективного срока работы производственной линии по выпуску стеклотары из-за временных внеплановых потерь на съём и установку новых формокомплектов.

Основанием для снятия стеклоформ с производственной линии является наличие видимых дефектов на стеклянной посуде, связанных с неправильной конфигурацией стеклоизделия, изменением его формы, подтеками закристаллизовавшегося жидкого стекла, вызываемых комплексным теплоабразивным воздействием стекломассы на внутреннюю поверхность формокомплекта. Источником описанной дефектности стеклянной тары является изменение размеров и сплошности внутренней поверхности чугунной стеклоформы, которые в свою очередь вызываются приращением объема детали под воздействием циклических тепловых нагрузок. За счет этого металлическая матрица чугуна достигает критической величины – предельной пластичности, и на внутренней поверхности стеклоформы образуются «надрывы» – трещины разгара. Механизм образования трещин, вызванных совместным действием высоких температур и абразивного износа рабочей поверхности, различен в зависимости от структуры чугуна, его фазового и химического состава. Разрывы сплошности эксплуатируемого изделия из чугуна при этом наблюдаются преимущественно в двух видах [3]:

- вдоль границы зерна металлической основы;
- с участка выгорания графитовой фазы, главным образом с мест крупных ее включений.

Только совместное исследование причин образования трещин разгара и искажения формы и размеров стеклоформ позволяет выявить механизмы влияния на структуру детали и повысить эксплуатационный ресурс стеклоформ.

В связи с этим решение проблем, связанных с низкой стойкостью стеклоформ, предусматривает рассмотрение всей технологической цепочки изготовления изделия, начиная от выбора химического состава сплава и заканчивая термической обработкой детали. При этом в центре внимания исследователей находится изучение технологического цикла изготовления литой заготовки, от качества которой будет напрямую зависеть общее число выпускаемых стеклянных тар с единицы формообразующего комплекта.

На данном этапе ценным производственным показателем выступает минимизация затрат на литую деталь при стабильности производственного процесса выпуска стеклоизделий, постоянство которого во многом определяется фазовым составом и распределением структурных составляющих в заготовках металлических стеклоформ.

В настоящее время основными подходами к решению задач обеспечения высоких показателей эксплуатационных свойств стеклоформ считаются:

- получение сложной послойной структуры отливки, обладающей повышенным запасом прочности и термостойкостью рабочего слоя изделия и гарантирующей высокую теплопроводность зонам ее разогрева [4, 5];
- формирование стабильного фазового состава отливки, обладающего одновременно высокой теплопроводностью и прочностью при обеспечении пластичности заготовки, достаточной для сопротивления появлению трещин разгара в процессе разогрева стеклоформы [6].

Авторами данной работы экспериментально оценивалась действенность обоих представленных подходов.

В производственных условиях исследовался легированный чугун следующего химического состава, % (по массе): 3,5 C; 3,5 Si; 0,6 Mn; 0,2 Cr; 0,4 Ni; 0,02 Al; 0,05 Mo; 0,04 Ti; 0,03 P; 0,02 S, обладающий повышенной ростоустойчивостью, жаро- и окислительной стойкостью, которые обеспечиваются высоким содержанием кремния и добавок никеля, хрома и алюминия. Перечень вводимых в состав чугуна компонентов выбран с учетом уже проведенных экспериментов другими авторами [6] и на основании теорий жаростойкого и износостойкого легирования отечественной научной школы.

Для достижения необходимых показателей прочности детали и ее сопротивления ударным нагрузкам со стороны жидкого стекла расплав чугуна подвергался модифицированию с целью получения шаровидной формы графита, как наиболее защищенной против выкрашивания и концентрации термических напряжений. Модифицирование проводилось в ковше по Sandwich-процессу модификатором ФСМг7. Покрывающим составом для ферросиликомагния служили стальная и чугунная стружки. Вторичное модифицирование осуществлялось ферросилицием ФС75 в количестве не менее 0,4 % от массы жидкого чугуна.

Одной из особенностей плавки являлось соблюдение температурного режима выдержки в индукционной печи ИСТ-0,4 и разливки жидкого чугуна: сплав нагревался до температуры 1500 °С и в течение 10 – 12 мин перемешивался токами индуктора, температура выпуска расплава в ковш составляла 1460 – 1480 °С, температура металла после двустадийного модифицирования 1420 – 1440 °С, заливка форм проводилась при 1390 – 1400 °С. Общая продолжительность времени от разлива в ковш до заливки форм не превышала 5 мин.

В эксперименте № 1 (первый подход) исследовался чугун вышеописанного химического состава при литье в форму из песчано-глинистой смеси (ПГС) на металлический стержень, гарантирующий получение отбеленного слоя на внутренней поверхности отливки (рис. 2, 3), переходной области «отбел – масса чугуна» (рис. 2, 2) и внешнего слоя заготовки (рис. 2, 1).

Отбеленный слой – это рабочий слой изделия, уходящий в глубину на 5 – 10 мм, подвергающийся как механическому, так и тепловому износу, и испытывающий предельную циклическую нагрузку со стороны жидкого стекла.

Переходный пласт «отбел – масса чугуна» располагается на глубине 10 – 30 мм от внутренней кромки отливки, служит каркасной основой рабочему слою стеклоформы, выполняет функцию быстрого отвода тепла от зоны разогрева и в наибольшей степени испытывает искажение границ зерен фазовых составляющих.

Внешний слой исполняет роль «радиатора» (участка ускоренного теплоотвода) и занимает, как правило, наибольшую «атмосфероконтактную» поверхность стеклоформы. Его функциональность обеспечивается выполнением отверстий воздушного и/или водяного охлаждения посредством механической обработки заготовки.

Важным этапом изготовления деталей при реализации данного подхода является термическая обработка заготовок. Поскольку в результате литья чугун имеет перлит-ферритную металлическую основу с вкраплениями цементита и сложнокомпонентных карбидов на внутренней поверхности, то в дальнейшем отливки необходимо подвергать высокотемпературному отжигу (930 °С), в ходе которого большая часть карбидов измельчается, а перлит-ферритная основа меняется на феррит-перлитную.

Основными недостатками первого подхода к обеспечению высоких показателей эксплуатационных свойств стеклоформ являются:

- затратность термической обработки литых заготовок;

- присутствие большого количества раздробленных карбидов, являющихся концентраторами напряжений, как в рабочем слое, так и переходном.

В эксперименте № 2 (второй подход) исследовался чугун химического состава, идентичного эксперименту № 1, но с получением структуры, отвечающей требованиям ко всем ранее указанным слоям изделия стеклоформы. Технология производства отливок такого типа ограничивалась присутствием песчаного стержня (рис. 2, 4 – 6), а в ходе ее реализации решались следующие задачи:

- получить термостойкую металлическую основу чугуна – феррит;
- создать структуру литья, стабилизирующую тепловой баланс в процессе эксплуатации изделия;
- минимизировать количество карбидов-концентраторов напряжений в толще отливки;
- обеспечить графиту компактную форму, особенно в зоне рабочего слоя стеклоформы.

Изучение структуры отдельных слоев литой детали, сравнение результатов экспериментов № 1 и № 2 и последующий мониторинг работы деталей стеклоформ на производственных линиях выявили, что фазовый состав отливки и степень коагуляции различных структурных фаз оказывают существенное влияние на термостойкость готовых стеклоформ, а дислокация основных структурных составляющих – на степень отвода избытка тепла от рабочей зоны изделия.

Как можно увидеть на рис. 2, литье расплава чугуна на металлический стержень заметно уменьшает размеры графитовых включений и увеличивает их кучность, использование же песчаного стержня создает правильные сфероидальные формы графита, но увеличенные в размерах и дислоцированные далеко друг от друга.

Использование металлического стержня меняет структуру отливки не только в области графитовой фазы, но и создает дополнительные компоненты в виде карбидов и излишнего перлита. На этом основании следует особое внимание уделить характеру влияния каждого структурного компонента полученных чугунов – металлической основы, графита, карбидов, фосфидной эвтектики на термостойкость стеклоформ. Согласно полученным экспериментальным данным и проведенным исследованиям [7, 8], ранжированную степень влияния структурных элементов на стойкость стеклоформ можно проиллюстрировать рис. 3. По нему видно, что первостепенное значение для изделий стеклоформ имеют компоненты графита, ключевыми характеристиками которых являются их конфигурация и дисперсность. Рабочий слой стеклоформы должен обладать компактной формой графита, отличающейся:

- высоким сопротивлением против «выкрашивания» графитовых элементов из металлической матрицы чугуна в процессе воздействия высоких температур и искажения границ «графит – основа» на внутренней поверхности стеклоформы;

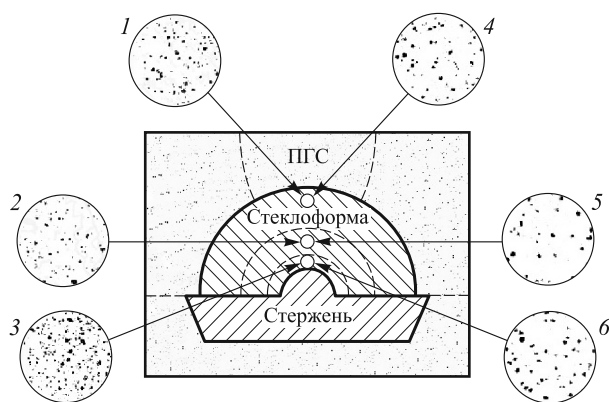


Рис. 2. Схема разреза литой заготовки, показывающая расположение и графитовую фазу в наиболее ответственных зонах стеклоформы при литье на металлический (1 – 3) и песчаный стержни (4 – 6), $\times 100$

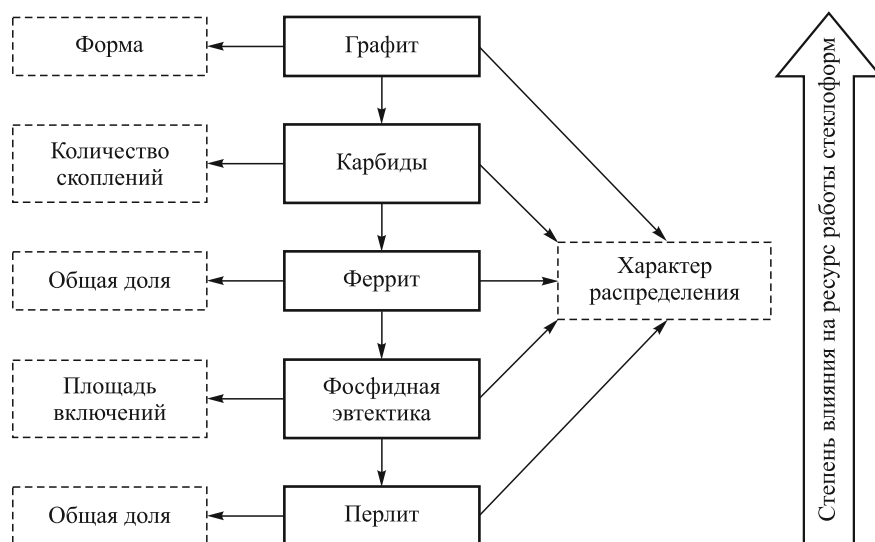


Рис. 3. Приоритетность структурных составляющих по степени влияния на эксплуатационные свойства стеклоформ

– минимальным размером графитовых зерен, обладающих в большей степени, чем крупные, стойкостью к выгоранию при высоких температурах.

Глобуляризация графита эффективно защищает стеклоформу от воздействия высоких температур, но практически не оберегает рабочую поверхность детали от абразивного износа кристаллизующейся стекломассой, что приводит к механическому истиранию в первую очередь тонких графических изображений, выполненных гравировальными станками, в результате чего стеклоформа становится не пригодной для дальнейшего использования. Стойкость поверхности контакта «стекломасса – формокомплект» против абразивного износа во многом зависит от доли включений сложнокомпонентных карбидов, содержащих элементы легирования чугуна.

Следующим звеном, влияющим на стабильную работу изделий стеклоформ, является металлическая основа чугуна, зависящая прежде всего от химического состава и технологии получения отливки. В наибольшей степени в этом случае для достижения поставленных целей подходит ферритная матрица чугуна, значительно превосходящая перлитную как по тепловым, так и по механическим показателям.

Работа изделий стеклоформ напрямую зависит от скорости отведения излишков тепла с рабочих поверхностей. Детали стеклоформ должны обладать высокой теплопроводностью, которая обеспечивается плотной упаковкой графита в матричной основе, исключающей присутствие фосфидной эвтектики и микропористости на границе зерен «графит – основа».

Завершающим звеном в процессе изготовления детали стеклоформы является ее механическая обработка, придающая окончательный вид и необходимые изменения заготовки (выполнение отверстий воздуха, крепления т.п.). Трудоемкость реализации этого этапа производства во многом определяется количест-

вом перлита, присутствующего в конечной структуре изделия, наличие которого увеличивает потребность производителей в дорогих режущих инструментах и средствах ремонта стеклоформ.

Выводы. Термостойкость рабочего наиболее ответственного слоя стеклоформы во многом определяется размерами структурных составляющих чугуна, поэтому как оптимальный вариант получения литой заготовки наиболее перспективен процесс затвердевания отливки с максимальным тепловым градиентом [9]. В этом случае, благодаря более интенсивному охлаждению внутреннего слоя литой заготовки, существенно повышается дисперсность структурных составляющих на кромках рабочих поверхностей, что положительно сказывается как на теплостойкости, так и на износостойкости изделия.

Теплопроводность материала детали в большей степени будет зависеть от распределения графита, его размеров и формы, и в меньшей степени – от количества перлита в структуре чугуна [10]. Соответственно получение компактного графита наименьшего размера позволяет добиться требуемого уровня теплопроводности при обеспечении высокой прочности детали.

Обзор структур стеклоформ отечественных производителей и принципов их изготовления позволяет заключить, что в настоящее время не существует универсальной технологии для получения деталей такого типа. Химический состав сплавов, термовременные режимы выплавки и разлива сплава, технологии модифицирования, охлаждения и термической обработки значительно отличаются друг от друга на различных отечественных заводах. Использование сложноступенчатых и дорогостоящих, а порой и нерациональных алгоритмов изготовления литых заготовок стеклоформ порождает низкую конкуренцию российских промышленников с импортными аналогами данной продукции. Импульсом для коренного изме-

нения ситуации в пользу отечественной промышленности выступает проявляющийся в последнее время интерес современных производителей к оптимизации соотношения «цена/качество» металлопродуктов собственного производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Информационное агентство «МинПром». В мире растет производство чугуна / «МинПром». Электрон. текстовые дан. – Киев, 2010. <http://minprom.ua/page8/news43993.html>.
2. Шлегель А.Н. Повышение стойкости рабочих кромок чугунных стеклоформ на основе лазерного непрерывного упрочнения: Автореф. дис... канд. техн. наук. – М, ГОУ ВПО ВГУ. 2011. – 20 с.
3. Бондаренко С.И., Гладкий И.П. // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2006. № 33. С. 5 – 8.
4. Тополянский П.А. // Стеклопакет. 2008. № 12. С. 16 – 20.
5. Тополянский П.А. // Стеклопакет. 2009. № 3. С. 14 – 18.
6. Королев С.П., Королев В.М., Худокормов Д.Н. // Литейное производство. 1996. № 1. С. 6 – 8.
7. Информационно-маркетинговый центр молодежной науки в Беларуси. Комплексное влияние состава и структуры на жаростойкость чугунов с различной формой графита / Министерство образования Республики Беларусь. Электрон. текстовые дан. – Минск. http://www.imc.metolit.by/txt1_39.php (дата обращения: 29.12.2012).
8. Александров Н.Н., Клочнев Н.И. Технология получения и свойства жаростойких чугунов. – М.: Машиностроение, 1964. – 171 с.
9. Дубровская А.С., Донгаузер К.А. // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. 2011. № 9. С. 81 – 102.
10. Димнич А.Х., Троянский О.А. Теплопроводность: начальное пособие – Д.: Донецк, 2003. – 370 с.

© 2013 г. И.О. Леушин, Д.Г. Чистяков
Поступила 18 января 2013 г.

М.Б. Савонькин, В.А. Тюрин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

СТРУКТУРА ОЧАГА ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ОСАДКЕ ЗАГОТОВОК БОЙКАМИ С ОСЕВЫМ ОТВЕРСТИЕМ

Аннотация. Рассмотрено определение границ и построение структуры очага деформации при обжатии заготовок бойками с осевым отверстием. Работа выполнена на основе анализа и комбинирования результатов, полученных пятью различными методами исследования.

Ключевые слова: осадка бойками с осевым отверстием, зоны деформации, точки, линии, поверхности раздела пластических потоков, потоки пластического течения металла.

DEFORMATION ZONE STRUCTURE AT THRESHERS WITH AXIAL HOLE BILLET SEDIMENT

Abstract. The process of billets upsetting with axial hollowed dies is considered. Plastic zones boundaries determination and deformation zone pattern are described in the paper. Paper subject is focused on the analysis and the combination of some results, obtained with five different experimental and theoretical methods.

Keywords: upsetting with axial hollowed dies, deformation zones, points, lines, surfaces of plastic flows separation, flows of metal plastic current.

При построении технологического процесса, содержащего уникальную ковочную операцию – осадку заготовок бойками с осевым отверстием, возникают сложности ввиду отсутствия схемы очага деформации для указанного процесса, дающей исчерпывающую информацию о течении металла заготовки и влиянии технологических параметров на формоизменение и свойства металла изделия. Так, например, наблюдается разное формоизменение заготовок при изменении таких технологических параметров, как соотношение геометрических размеров заготовки, соотношение геометрических размеров заготовки и инструмента. Это является положительным или отрицательным приращением высоты заготовки в ходе осадки, а также изменением профиля свободной боковой поверхности, который может быть как выпуклым, так и вогнутым относительно оси заготовки.

При некотором сходстве с процессом осадки заготовок плоскопараллельными бойками, исследуемый процесс имеет существенные отличия. Эти отличия вызваны формой инструмента, который помимо плоских участков, имеет осевые отверстия. Течение металла помимо радиального направления между плоскими частями инструмента, сопровождается также течением в осевом направлении – в отверстия. Между пластическими потоками металла находится граница – линия (или поверхность) раздела потоков.

За многолетнюю (143 года) историю изучения процесса осадки заготовок бойками с осевым отверстием предлагались различные варианты схем очага деформации [1 – 3], полученные на основании теоретических

расчетов и экспериментальных данных. Все схемы очага деформации, приведенные ранее, характеризуются наличием потоков, действующих в различных направлениях, а также границей раздела потоков. Однако единой картины, полностью охватывающей все стадии процесса, соотношения параметров в системе «инструмент–заготовка», а также особенности формоизменения заготовки, на сегодняшний день нет. Кроме того, крайне мало сведений о количественных характеристиках процесса.

В существующих схемах предполагается наличие линий раздела пластических потоков, которые располагаются либо вблизи цапф, либо в полотно диска, причем, как правило, вне зависимости от степени обжатия и соотношения геометрических размеров инструмента и заготовки, линии остаются прямыми на всех стадиях процесса.

Встречающиеся в литературе исследования процесса осадки заготовок бойками с осевым отверстием проводились с применением различных методов исследования, таких как метод полей линий скольжения, метод слоистых заготовок, метод координатных сеток, а также метод оценки макроструктуры до и после деформирования.

В данной работе предложен вариант описания структуры очага деформации на основе анализа результатов экспериментов, проведенных с применением «традиционных» методов исследования, который учитывает не только качественные, но и количественные характеристики процесса осадки заготовок бойками с осевым отверстием. За основу для описания структуры

очага деформации была принята концепция потоков и схем пластического течения металла.

Для наиболее полного представления о структуре очага деформации при осадке заготовок бойками с осевым отверстием необходимо определить и уточнить следующие важные характеристики процесса: определить местоположение и конфигурацию линий (поверхностей) раздела пластических потоков, границы жестких и пластических областей, зоны локализации деформаций, распределение локальных деформаций по сечению заготовки, зоны максимального градиента деформаций.

При выборе методов для определения характеристик исследуемого процесса руководствовались следующими соображениями: результаты эксперимента должны обеспечивать приемлемую точность и достоверность полученных данных, относительно высокую скорость постановки и обработки полученных данных, материалы для проведения экспериментальных исследований должны быть доступными и иметь невысокую стоимость, а также не требовать дорогостоящего оборудования для их обработки.

Для проведения экспериментальной проверки предполагаемого характера течения материала заготовки и количественной оценки при осадке бойками с осевым отверстием, исходя из соображений, изложенных выше, авторами выбраны следующие методы исследования: метод слоистых заготовок, метод полей линий скольжения, метод координатных сеток, а также моделирование при помощи конечно элементной среды, метод визуализации области градиента полей местных деформаций.

Для различных сочетаний технологических параметров (соотношение геометрических размеров заготовки, относительный диаметр отверстия в инструменте, степень обжатия) наилучшие результаты дают разные из выбранных методик исследования и для лучшей иллюстрации – разные сочетания полученных результатов. Поэтому в работе даны рисунки для сочетаний параметров, когда видны преимущества каждой из примененных методик.

Сократить количество трудоемких экспериментов и получить дополнительные данные о процессе позволяет применение моделирования при помощи конечно-элементных сред. Существенным преимуществом такого моделирования является значительное расширение области значений параметров системы «инструмент – заготовка». Кроме того, при помощи конечно-элементного моделирования возможно определение границ применимости способа осадки заготовок бойками с осевым отверстием, в частности, установление предельных соотношений геометрических размеров заготовки, определение минимального и максимального диаметра отверстия в инструменте, а также допустимых степеней обжатия. Результаты, полученные при помощи данного метода (рис. 1), обла-

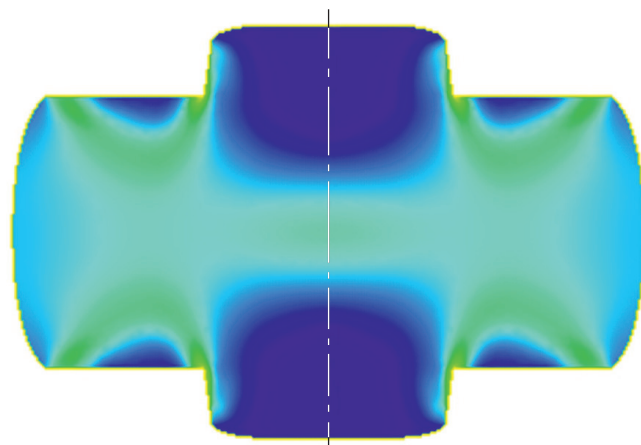


Рис. 1. Поля деформаций в диаметральной плоскости заготовки (метод конечных элементов, среда Q-Form). Степень обжатия 40 %

дают хорошей наглядностью, позволяют получить помимо качественной характеристики процесса также и количественные данные о деформации материала заготовки (могут быть представлены как в виде изолиний уровня деформаций, так и в виде цветового поля). Применение метода конечных элементов позволило определить размеры и положение зон деформации, а также границ между ними. В частности, рассмотрение поля деформаций, представленного на рис. 1, позволило выявить зоны затрудненной деформации, расположенные под плоскими частями инструмента вблизи контактной поверхности и в части заготовки, идущей на формирование цапф, зоны локализации деформации в полотно диска и в средней части заготовки. В отличие от границ зон деформации, полученных при помощи других методов (например, метода полей линий скольжения), в данном случае границы несколько размыты, что соответствует деформации заготовок из реальных сталей и сплавов.

Одним из наиболее доступных экспериментальных методов для оценки формоизменения различных процессов обработки металлов давлением является метод слоистых заготовок. Данный метод широко применяется в исследованиях благодаря доступности, низкой стоимости и простоте обработки применяемых материалов, а также не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, результаты исследования, полученные при помощи метода слоистых заготовок, являются одними из самых наглядных для описания деформированного состояния заготовок.

Авторами были получены диаметральные разрезы заготовок, обжатых с различной степенью бойками с осевым отверстием для различных соотношений системы «инструмент – заготовка» [4] (рис. 2). Кроме качественной картины формоизменения заготовки и течения материала (изменение толщины слоев), получена количественная оценка деформации, представленная в виде поля локальных деформаций по сечению заготовки. Однако при помощи метода слоистых заготовок воз-

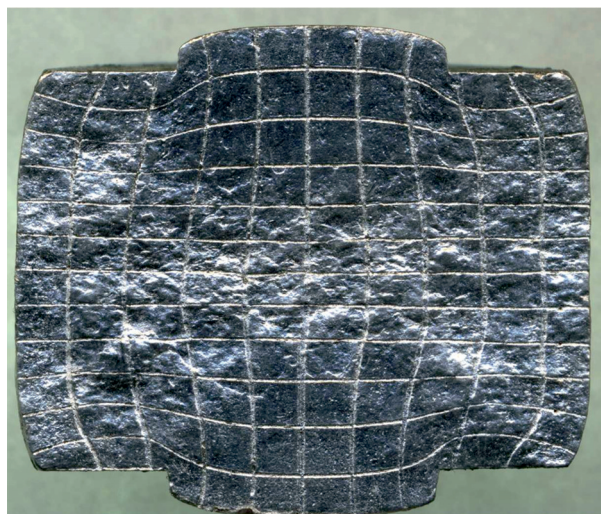


Рис. 2. Деформированная координатная сетка в диаметральной плоскости разъема обжатой заготовки. Степень обжатия 10 %

возможен расчет локальных деформаций только в одном направлении.

Сложность при применении метода слоистых заготовок вызывает определение четких границ зон деформации в заготовке, а также невозможность отследить траектории перемещения отдельных точек (частиц) материала заготовки. Поэтому, несмотря на хорошую наглядность и большое количество информации, полученное при рассмотрении продеформированных слоистых заготовок, необходимо применение других методик для определения траекторий перемещения и уточнения направлений действия пластических потоков и границ зон деформации, которые невозможно или затруднительно получить, используя только этот метод.

Для определения границ зон деформации – границ между жесткими и пластическими областями заготовки, наиболее подходящим методом является метод полей линий скольжения. Применяя данный метод, удалось определить четкие границы очага деформации

[5]. Однако метод полей линий скольжения дает решение только для идеального жесткопластического материала. Для перехода от идеального материала к реальному требуется уточнение и дополнение полученных данных.

Метод координатных сеток позволяет получить дополнительные сведения о характере течения металла. Преимуществом данного метода перед методом слоистых заготовок является возможность определения локальных деформаций по двум направлениям и расчета третьей компоненты, а также определение траекторий перемещения точек (частиц) материала заготовки по перемещению узлов координатной сетки при деформировании заготовки. Применение составных образцов из свинца (см. рис. 2) позволило изучить процесс постадийно. Кроме того, рассмотрение поверхностей разъема, свободных от координатной сетки, позволило выявить конфигурацию и границы зон деформации по «выдавленным» макрозернам структуры (рис 3). Рассмотрение поверхностей разъема обжатых свинцовых заготовок позволяет определить зоны локализации деформации, однако для установления их характера требуется количественная оценка, которая получена при расчете локальных деформаций (рис. 4). Анализ плотности расположения («густоты») изолиний локальных деформаций дает более детальную информацию об очаге деформации. Поля деформаций, построенные для поверхности разъема заготовки, также являются дополнением к полям, построенным при обработке слоистых заготовок.

Совместное рассмотрение результатов, полученных различными методами, позволило определить местоположение и протяженность границ раздела пластических потоков, направление потоков пластического течения и деформационных перемещений, зоны деформации и границы между ними, распределение локальных деформаций по сечению заготовки и построить структуру очага деформации при обжатии заготовок бойками с осевым отверстием (рис. 5).



Рис. 3. Зоны деформации, выявленные в диаметральной плоскости разъема обжатой заготовки. Степень обжатия 50 %

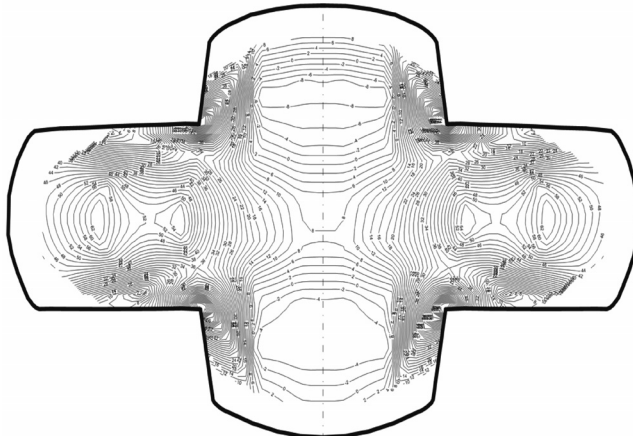


Рис. 4. Поля локальных деформаций в диаметральной плоскости разъема обжатой заготовки. Степень обжатия 60 %

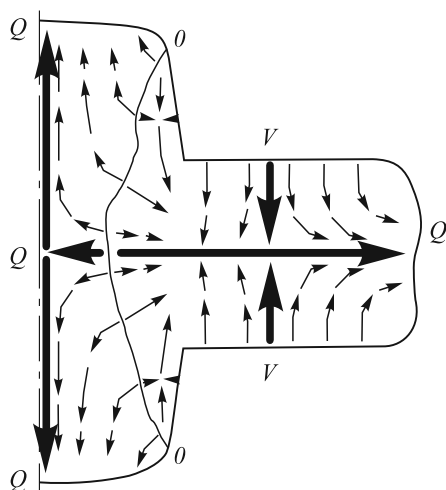


Рис. 5. Структура очага деформации в диаметральной плоскости заготовки, обжатой бойками с осевым отверстием. Степень обжатия 60 %

Полученная структура очага деформации содержит данные, необходимые для проектирования технологического процесса и прогнозирования структуры металла получаемых поковок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тарновский И.Я. Формоизменение при пластической обработке металлов (ковка и прокатка). – М.: Металлургиздат, 1954. – 534 с.
2. Шофман Л.А. Основы расчета процессов штамповки и прессования. – М.: МАШГИЗ, 1961. – 340 с.
3. Паршин В.А., Ганаго О.А., Валетов М.С. // Кузнечно-штамповочное производство. 1997. № 12. С. 32 – 34.
4. Тюрин В.А., Савонькин М.Б. // Кузнечно-штамповочное производство. 2009. № 3. С. 17 – 20.
5. Гузенко П.Ю., Тюрин В.А., Савонькин М.Б. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 5. С. 69 – 70.

© 2013 г. М.Б. Савонькин, В.А. Тюрин
Поступила 27 марта 2013 г.

УДК 621.74.04

А.Н. Калитаев, В.Д. Тутарова, А.Н. Шаповалов, Д.О. Бажуков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». Новотроицкий филиал

ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВЕННОЙ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ КРУГЛОЙ ЗАГОТОВКИ НА МНЛЗ

Аннотация. В результате анализа качества макроструктуры и поверхности непрерывнолитых заготовок круглого сечения выявлены проблемы формирования качественных заготовок диам. 430 и 600 мм, получаемых в условиях комбинированной четыреххручьева машины непрерывного литья заготовок № 1 ОАО «Уральская сталь».

Ключевые слова: непрерывнолитая заготовка, макроструктура, качество поверхности.

CONTINUOUS QUALITY PROBLEMS OF FORMATION ROUND BILLETS AT CCM

Abstract. An analysis of the macrostructure and surface quality cast billets round revealed the problems of formation of highquality billet diameters 430 and 600 mm, obtained in a combined four-strand continuous casting machine № 1 JSC “Ural Steel”.

Keywords: billets, macrostructure, the surface quality.

С 2006 г. в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) ОАО «Уральская Сталь» эксплуатируется комбинированная четыреххручьева машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) № 1 для получения непрерывнолитых заготовок круглого (диам. 430, 540 и 600 мм) и прямоугольного 330×470 мм сечений, которая представляет собой установку криволинейного типа с радиальным кристаллизатором.

По результатам работы ЭСПЦ за январь-октябрь 2012 г. на комбинированной МНЛЗ № 1 разлито 280 плавов стали (марки 20, 09Г2С, А350LF2, St52.0, Д и 13ХФА-2) с получением непрерывнолитых заготовок круглого сечения (табл. 1):

– диам. 430 мм – 129 плавов общим весом 14 682,56 т;

– диам. 600 мм – 151 плавка весом 16 968,24 т.

Таким образом, наиболее массовыми марками стали, разливаемыми на МНЛЗ № 1 в круглые заготовки, являются сталь 20, 09Г2С и сталь марки Д, объем производства которых превышает 90 % от общего.

Анализ качества макроструктуры круглой заготовки

При разливке стали производят отбор поперечных темплетов для оценки качества макроструктуры в соответствии с ОСТ 14-4-73 «Сталь. Метод контроля макроструктуры литой заготовки, полученной методом непрерывной разливки». Результаты оценки качества

Таблица 1

Сортамент разливаемых сталей на МНЛЗ № 1

Диаметр сечения, мм	Марка стали	Число плавов	Число мерных заготовок	Масса разлитого металла, т
430	20	37	1040	4358,8
	09Г2С	31	811	3378,2
	A350LF2	8	135	901,7
	St52.0	10	274	1145,6
	Д	43	1203	4898,3
600	20	103	1102	11955
	09Г2С	37	371	3891,6
	13ХФА-2	3	27	278,6
	A350LF2	8	66	843,1

макроструктуры (для основного сортамента) представлены в табл. 2.

Результаты металлографических исследований макроструктуры поперечных темплетов за январь – октябрь 2012 г. (см. табл. 2) показывают, что основными видами дефектов непрерывнолитой заготовки являются: центральная пористость, осевая ликвация, ликвационные полосы и трещины по сечению и по оси заготовки.

В табл. 3 приведен анализ данных по превышению допустимого балла развития дефектов макроструктуры.

Анализ данных (см. табл. 3) позволяет сделать вывод, что наибольшее развитие получают такие дефекты как ликвационные полосы и трещины по сечению, а также ликвационные полосы и осевые трещины,

балл развития по которым превышает допустимый в 43 – 87 % случаев при разливке круга диам. 430 мм и более чем в 77 % – для круга диам. 600 мм. Кроме того, обращает внимание повышенный уровень превышения допустимого балла по дефекту центральная пористость на заготовке диам. 600 мм из стали 09Г2С. Таким образом, качество макроструктуры непрерывнолитых заготовок круглого сечения, получаемых на МНЛЗ № 1, является неудовлетворительным.

Анализ качества поверхности круглой заготовки

В результате анализа качества поверхности круглых заготовок было выявлено, что наиболее распростра-

Таблица 2

Качество макроструктуры непрерывнолитой заготовки круглого сечения

Диаметр заготовки, мм	Марка стали	Число макро-темплетов	Дефекты макроструктуры, балл*				
			Центральная пористость (ЦП)	Осевая ликвация (ОЛ)	Ликвационные полосы и трещины по сечению (ЛПиТС)	Ликвационные полосы и трещины осевые (ЛПиТО)	Краевое точечное загрязнение (КТЗ)
430	20	82	$\frac{0,5 - 3,0}{1,23}$	$\frac{1,0 - 2,0}{1,41}$	$\frac{0 - 1,5}{0,84}$	$\frac{0,5 - 1,5}{0,88}$	$\frac{0 - 0}{0}$
	09Г2С	70	$\frac{1,0 - 2,5}{1,42}$	$\frac{1,0 - 2,0}{1,42}$	$\frac{0,5 - 1,5}{0,89}$	$\frac{0,5 - 2,0}{1,10}$	$\frac{0 - 0}{0}$
	Д	86	$\frac{0,5 - 2,0}{1,10}$	$\frac{1,0 - 2,0}{1,37}$	$\frac{0 - 1,0}{0,71}$	$\frac{0,5 - 1,5}{0,74}$	$\frac{0 - 0,5}{0,02}$
600	20	216	$\frac{0,5 - 2,0}{1,24}$	$\frac{1,0 - 2,5}{1,61}$	$\frac{0,5 - 1,5}{0,92}$	$\frac{0,5 - 2,0}{1,15}$	$\frac{0 - 0}{0}$
	09Г2С	112	$\frac{1,0 - 4,0}{2,0}$	$\frac{1,0 - 2,0}{1,42}$	$\frac{0,5 - 1,5}{0,99}$	$\frac{1,0 - 3,5}{1,27}$	$\frac{0 - 1,0}{0,02}$
Допустимое значение развития дефекта по ОСТ 14-4-73			2,0	2,0	1,0	1,0	1,0

* В числителе – диапазон изменения, в знаменателе – среднее значение.

Таблица 3

Превышение допустимого балла по дефектам макроструктуры, %

Диаметр заготовки, мм	Марка стали	ЦП	ОЛ	ЛПнТС	ЛПнТО
430	20	1,22	12,20	58,54	60,98
	09Г2С	18,57	10,00	74,29	87,14
	Д	1,16	13,95	43,02	44,19
600	20	7,41	36,57	77,78	83,33
	09Г2С	57,14	13,39	92,86	100,00

ненными дефектами являются поверхностные трещины «комбинированного» типа, которые можно условно подразделить на:

– поперечные трещины (основная составляющая), обычно расположенные по низу следов от качания кристаллизатора (рис. 1, *а*) с небольшими продольными ответвлениями;

– трещины сетчатой или паутинообразной формы (рис. 1, *б*).

Макрографические исследования поперечного сечения заготовок показали наличие внутренних трещин (глубина трещин составляет 2 – 40 мм), начинающихся на глубине 5 – 10 мм от поверхности в радиальном направлении (рис. 2)

Распространение трещин внутри сечения происходит вдоль границ бывших аустенитных зерен (рис. 3).

В табл. 4 представлены результаты оценки дефектов поверхности круглой заготовки (сталь 09Г2С).

Анализ данных табл. 4 показывает недопустимо высокий процент заготовок с поверхностными дефектами. Особенно ярко проблема качества поверхности круглой заготовки прослеживается на круге диам. 600 мм.

Анализ причин неудовлетворительного качества круглой заготовки

Для определения причин неудовлетворительного качества круглой заготовки проведен анализ технологических параметров разливки на МНЛЗ № 1 за январь – октябрь 2012 г. (табл. 5).

Разливаемая на МНЛЗ № 1 сталь двух марок имеет достаточно высокое содержание растворенных газов: азота – до 0,012% и водорода – до 10,5 ppm. Действующая технологическая инструкция ТИ-13657842-СТ.ЭС-21-2010 (ТИ) рекомендует при содержании водорода более 8 ppm

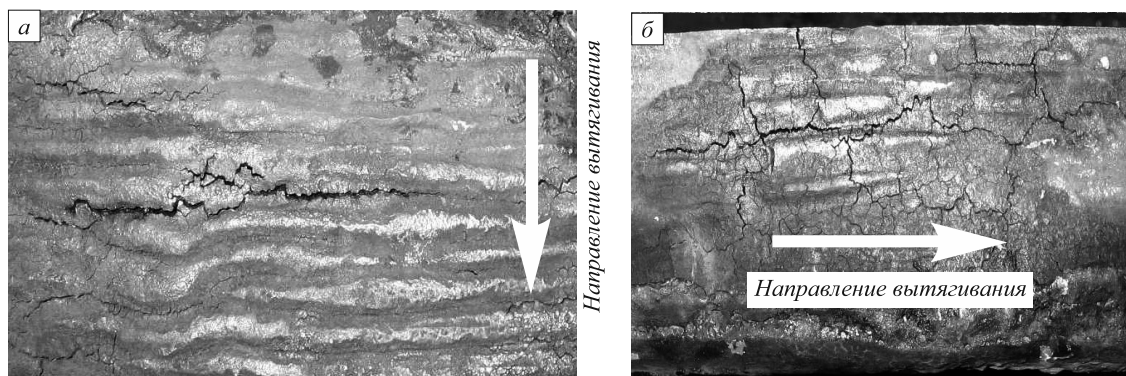


Рис. 1. Пример комбинированных трещин, выраженных в поперечном направлении (*а*) и трещин сетчатой формы (*б*). Сталь 09Г2С, круглая заготовка диам. 600 мм

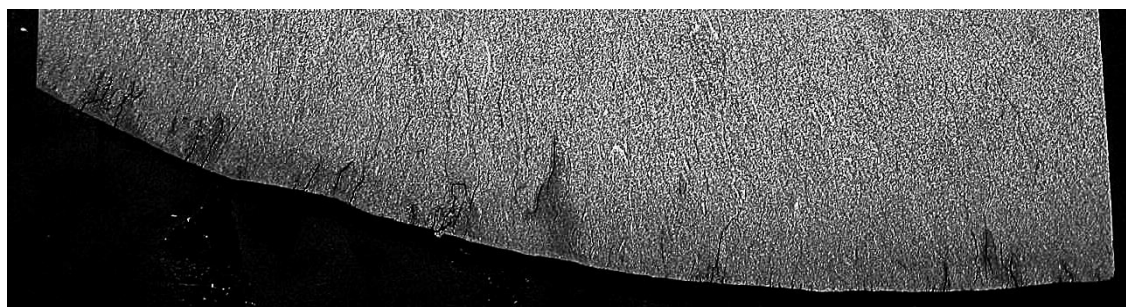


Рис. 2. Поверхностные и внутренние трещины в поперечном сечении заготовки

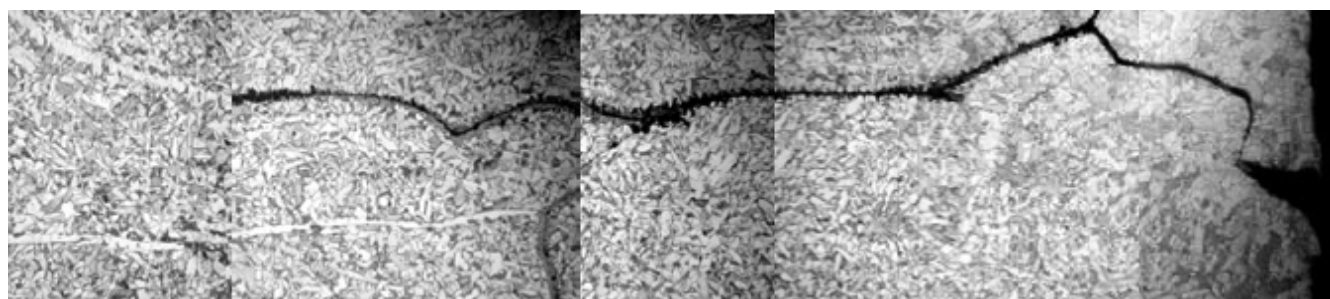


Рис. 3. Внутренние распространения трещин вдоль границ зерен

Таблица 4

Дефекты поверхности стали марки 09Г2С

Диаметр заготовки, мм	Число осмотренных заготовок	Заготовки с сетчатыми трещинами		Заготовки с поперечными трещинами	
		число	%	число	%
430	483	40	8,3	44	9,1
600	189	32	17,1	74	39,4

Таблица 5

Технологические параметры разливки

Параметр	Диаметр заготовки, мм			
	430		600	
Марка стали	20	09Г2С	20	09Г2С
Число плавов	37	31	103	37
Скорость разливки, м/мин:				
фактическая*	<u>0,17 – 0,44</u> 0,38	<u>0,15 – 0,48</u> 0,35	<u>0,10 – 0,28</u> 0,24	<u>0,10 – 0,28</u> 0,25
нормированная	0,42	0,40	0,27	0,28
План распыления, л/кг	0,30	0,23	0,21	0,18 – 0,21
Температура металла в промежуточном ковше, °С*:	<u>1519 – 1559</u> 1540,3	<u>1514 – 1561</u> 1538,3	<u>1526 – 1562</u> 1541,6	<u>1526 – 1556</u> 1540,4
Величина перегрева металла в промежуточном ковше, °С*:	<u>5,5 – 45,5</u> 26,8	<u>1,3 – 48,3</u> 25,6	<u>13,1 – 49,1</u> 28,7	<u>12,3 – 42,3</u> 26,7
Температура ликвидус (среднее значение), °С	1513,5	1512,7	1512,9	1513,7

* В числителе – диапазон изменения, в знаменателе – среднее значение.

снижать скорость разливки, а при превышении уровня в 10,0 ppm по возможности прекращать разливку на годные заготовки. Однако, несмотря на высокое содержание водорода (при среднем значении 5,9 и 6,5 % в сталях марок 20 и 09Г2С, разлитых на круг диам. 600 мм), соответствующего снижения скорости вытягивания не последовало, что, в свою очередь, могло явиться причиной ухудшения качества отливаемых заготовок.

Кроме того, анализ химического состава разливаемых марок стали свидетельствует о повышенном содержании вредных примесей серы и фосфора (до

0,013 – 0,014 % по сере и до 0,016 – 0,020 % по фосфору), что также влияет на качество заготовки.

Анализ производственных данных (см. табл. 5, рис. 4) свидетельствует о значительном превышении перегрева металла в промежуточном ковше по сравнению с регламентированными величинами и систематическом нарушении параметров разливки.

В соответствии с ТИ регламентируемая величина перегрева стали в промежуточном ковше должна составлять 15 – 30 °С. Фактически данная величина колеблется в диапазоне 1,3 – 49,1 °С. Согласно ТИ при

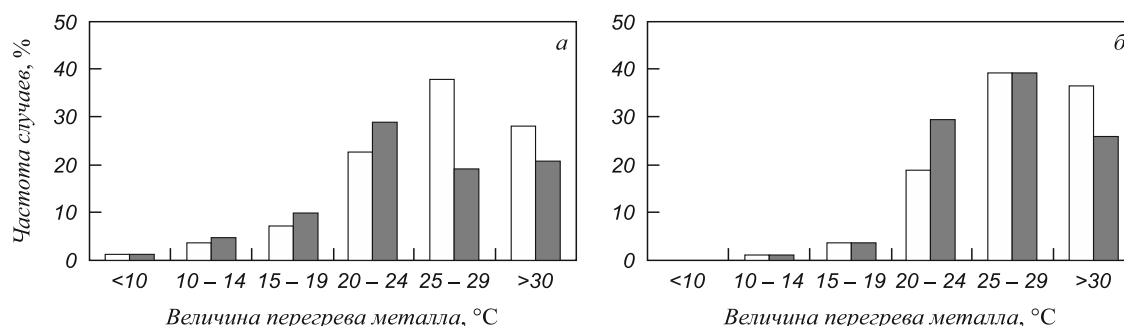


Рис. 4. Частотная диаграмма перегрева металла в промежуточном ковше при разливке заготовки диам. 430 мм (а) и 600 мм (б):
□ – сталь 20; ■ – сталь 09Т2С

превышении температуры металла в промежуточном ковше выше верхнего предела температурного интервала с учетом допустимого отклонения температуры (± 3 °C) на каждый 1 °C необходимо снижать скорость вытягивания заготовок диам. 430 мм на 0,02 м/мин, а для заготовок диам. 600 мм – на 0,01 м/мин. При этом абсолютные значения превышения температуры перегрева свыше допустимого верхнего предела на 10 – 20 °C трудно компенсировать изменением скоростного режима вытягивания заготовки при неизменном плане распыления и ограничения металлургической длины машины. Так, при перегреве металла в промежуточном ковше свыше 40 °C, наблюдаемом примерно в 10 % случаях для заготовки диам. 430 мм, необходимо снижать скорость разливки на 0,2 м/мин, что дестабилизирует тепловые условия формирования заготовки и снижает производительность МНЛЗ. Аналогичная ситуация с заготовкой диам. 600 мм.

Как следует из рис. 5, между перегревом и скоростью вытягивания заготовки наблюдается взаимосвязь, однако величина коэффициента детерминации для такого объема выборки низка, что объясняется многофакторностью при принятии решений о корректировке температурно-скоростного режима разливки.

Выявленная особенность технологии разливки стали на МНЛЗ № 1 неблагоприятно сказывается на каче-

стве непрерывнолитой заготовки (как макроструктуры, так и поверхности). Так, в условиях подобных грубых нарушений технологии разливки и при деформации незатвердевшей заготовки при ее разгибании создается опасность возникновения поперечных трещин, особенно по следам от качания кристаллизатора.

Косвенным подтверждением несовершенства температурно-скоростного режима разливки является значительная пораженность круглой заготовки сетчатыми трещинами, причинами образования которых являются усадочные, термические, фазовые напряжения, превышающие прочность границ первичного зерна. При существующих конструктивных особенностях МНЛЗ непосредственной причиной образования этих трещин является высокий уровень растягивающих напряжений, которые возникают в поверхностных слоях заготовки при термоциклировании в интервале температур фазовых превращений.

Следует отметить, что на действующей МНЛЗ в зоне вторичного охлаждения (ЗВО) применяется водяное (струйное) охлаждение, приводящее к жесткому и интенсивному охлаждению наружных слоев и, как следствие, к образованию сетчатых и паукообразных трещин на поверхности слитка. Кроме того, такая система имеет существенные ограничения по регулированию расхода охладителя, поскольку стабильное

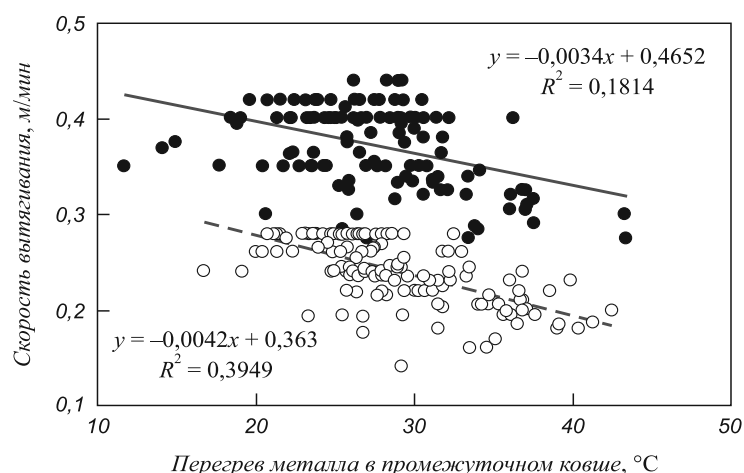


Рис. 5. Зависимость скорости вытягивания заготовки от величины перегрева металла в промежуточном ковше:
● – круг диам. 430 мм; ○ – круг диам. 600 мм;

раскрытие факела определяется расходом и давлением воды. Выявленные ранее нарушения температурного режима разливки, вызывающие необходимость снижать скорость вытягивания и невозможность регулировать расход охладителя в широком диапазоне приводят к тому, что поверхность заготовки, формирующаяся в условиях повышенных температур металла и вытягиваемая с пониженными скоростями, переохлаждается в первой секции ЗВО, что приводит к возникновению значительных термических напряжений и образованию поверхностных трещин.

Для обеспечения качества поверхности необходимо обеспечить равномерное мягкое охлаждение, что возможно получить за счет замены водяного охлаждения на водовоздушное. Кроме того, остается актуальным вопрос разработки оптимальных режимов охлаждения непрерывнолитой слябовой заготовки, включая и выбор рациональных расходов охладителя по контурам ЗВО.

Таким образом, несовершенство температурно-скоростного режима разливки и конструкции ЗВО являются главными причинами образования дефектов заготовки.

Говоря о конструкции ЗВО МНЛЗ № 1 нельзя не отметить особенности опорной системы, обеспечивающей постоянную четырехстороннюю поддержку только для заготовки диам. 600 мм. Для заготовок меньшего диаметра такая поддержка осуществляется только под кристаллизатором на расстоянии до 0,5 м, а на остальной части ЗВО – только со стороны большого радиуса МНЛЗ, что также негативно влияет на характер формирования корочки и термические напряжения в ней. Следовательно, внедрение конструкций поддержки

заготовки с четырех сторон позволит обеспечить равномерное образование корочки по всему сечению и избежать на круглой заготовке поперечных и сетчатых трещин, возникающих в первой секции вторичного охлаждения.

Из-за ограниченной поддержки боковых граней на заготовках диам. 430 и 540 мм вследствие совокупности ферростатического давления на оболочку заготовки, механических воздействий и термических напряжений при вторичном охлаждении развивается дефект геометрии формы (овальность) и возникает характерное расположение ликвационных полосок со стороны малого и большого радиусов МНЛЗ. Механические воздействия в основном связаны с искривлением заготовки, гибкой и правкой, а также с отклонением поддерживающих роликов от технологической оси и обжимом.

Выводы. В результате анализа производственных данных МНЛЗ № 1 ЭСПЦ ОАО «Уральская Сталь» за январь – октябрь 2012 г. были выявлены основные проблемы формирования качественной заготовки, а именно:

- повышенный перегрев металла в промежуточном ковше;
- высокое содержание вредных примесей и растворенных газов;
- несовершенство температурно-скоростного режима;
- несовершенство конструкции охлаждающей и опорной систем МНЛЗ.

© 2013 г. *А.Н. Калитаев, В.Д. Тутарова,
А.Н. Шаповалов, Д.О. Бажуков*
Поступила 10 апреля 2013 г.

Р.И. Малинина, В.С. Шубаков, Э.Х. Жукова, Д.Г. Жуков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СПЛАВА Х30К15В2МТ*

Аннотация. Исследованы структурные превращения, магнитные и механические свойства в пластически деформируемом высококоэрцитивном сплаве Fe – 15 % Co – 30 % Cr – 2 % W – 1 % Mo – 1 % Ti. Металлографическими и рентгеновскими методами показано, что помимо существования однофазного α -твердого раствора в районе 1220 – 1180 °C в сплаве существует область метастабильной α -фазы при 670 – 700 °C. Отжиг сплава после холодной деформации в этой области не вызывает рекристаллизации и сопровождается лишь развитием процессов возврата и полигонизации. Установлена взаимосвязь магнитных и механических свойств сплава с исходным состоянием однофазного α -твердого раствора, с его структурой. Показано, что в зависимости от исходного состояния однофазного α -твердого раствора на сплаве могут быть получены либо высокие магнитные, либо механические свойства.

Ключевые слова: сплавы Fe–Cr–Co, постоянные магниты, нанокристаллические сплавы, магнитные свойства, механические свойства.

HEAT TREATMENT AND PROPERTIES OF PLASTICALLY DEFORMED HIGH COERCIVITY Fe – 30 % Cr – 15 % Co – 2 % W – 1 % Mo – 1 % Ti ALLOY

Abstract. The structural transformation, magnetic and mechanical properties in plastically deformed high coercivity Fe – 15 % Co – 30 % Cr – 2 % W – 1 % Mo – 1 % Ti alloy were investigated. Metallographic and x-ray methods showed that in addition to the single-phase α -solid solution at the 1220 – 1180 °C in the alloy there is a region of the metastable α -phase at 670 – 700 °C. Annealing of the alloy after cold deformation at this temperatures does not course recrystallization and it is accompanied by polygonization processes. The correlation between the magnetic and mechanical properties of the alloy with the initial state-phase α -solid solution and it's structure is established. It is shown that, depending on the initial state of a single-phase α -solid solution alloy can be obtained high magnetic or mechanical properties.

Keywords: alloys of Fe–Cr–Co, permanent magnets, nanocrystalline alloys, magnetic properties, mechanical properties.

Пластически деформируемые высококоэрцитивные сплавы на основе системы Fe–Co–Cr как правило используются с применением легирующих элементов. Одни из этих элементов, такие как Si, Ti, V, Al, Nb, служат главным образом для расширения у сплавов области существования однофазного α -твердого раствора, снижения температуры закалки и улучшения их прокаливаемости. Другие α -стабилизаторы, как Mo, W, применяют преимущественно для повышения коэрцитивной силы. Высококоэрцитивное состояние в сплавах Fe–Co–Cr–Mo и Fe–Co–Cr–W возникает в результате расслоения однофазного α -твердого раствора на две изоморфные когерентные фазы: α_1 -фазу, содержащую преимущественно Fe и Co и обладающую высокой намагниченностью насыщения, и α_2 -фазу на основе Cr, обогащенную Mo и W и имеющую низкую намагниченность насыщения. Обогащение α_2 -фазы Mo и W, элементами, обладающими большим атомным радиусом, сопровождается увеличением разности периодов решеток α_1 и α_2 -фаз, увеличением упругих напряжений между ними, ростом анизотропии формы выделений α_1 -фазы и соответственно коэрцитивной силы сплавов. Однако, если легированию сплавов Fe–Co–Cr молиб-

деном посвящено большое число публикаций, то легирование их вольфрамом, имеющим несколько больший атомный радиус, рассматривается лишь в весьма ограниченном количестве работ [1, 2] и касаются они, главным образом, сплавов с относительно небольшим (до 24 %) содержанием Cr, которые уступают по уровню коэрцитивной силы сплавам с более высоким содержанием Cr. Кроме того, не достаточно полно освещается вопрос влияния исходного состояния однофазного α -твердого раствора на развитие в сплавах высококоэрцитивного распада, а широко используемая перед изотермической термомагнитной обработкой закалка от повышенных температур из области стабильного существования однофазного α -твердого раствора не всегда оказывается приемлемой. В связи с этим, целью данной работы было определение уровня магнитных свойств сплава, содержащего повышенное количество Cr и одновременно легированного молибденом и вольфрамом Fe – 15 % Co – 30 % Cr – 2 % W – 1 % Mo – 1 % Ti, а также выяснение влияния исходного структурного состояния однофазного α -твердого раствора на основные параметры изотермической термомагнитной обработки, магнитные и механические свойства сплава.

Исследования были выполнены на сплаве Fe – 29,2 % Cr – 14,6 % Co – 1,8 % W – 0,5 % Ti – 0,72 % Mo, выплавленном в индукционной печи в атмосфере аргона

* Работа проведена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ, проект № 7.3065.2011.

в основном тигле и разлитом в слиток $16 \times 30 \times 120$ мм. Далее слиток подвергли горячей пластической деформации при $1100 - 1200$ °С, которую завершали закалкой с 1200 °С на однофазный твердый раствор, и последующей холодной прокатке на полосу толщиной $0,7$ мм. Исходные образцы в деформированном состоянии с обжатием 70 % представляли собой пластинки $15 \times 10 \times 0,7$ мм. Термообработку проводили в печах электросопротивления, температуру измеряли и контролировали с помощью контроллера ОВЕН ТРМ210 с точностью измерения ± 2 °С и точностью воспроизведения/поддержания температуры $\pm 0,2$ °С. Термомагнитную обработку выполняли в печи, помещенной между полюсами электромагнита с напряженностью магнитного поля 240 кА/м.

Магнитные свойства образцов были измерены на гистерезисграфе УИФИ-400/5-003. Точность измерения коэрцитивной силы jH_c и намагниченности составляла 2 %, энергетического произведения $(BH)_{\max}$ – до 4 %. Рентгеновские дифракционные спектры были получены на дифрактометре ДРОН-3М. Твердость определяли методом Виккерса, который заключается во вдавливании правильной четырехугольной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями.

Микроструктуру изучали на микроскопе МИМ-7 при увеличении до 350 . Шлифы были изготовлены по стандартной методике путем механической шлифовки и полировки, а затем электролитического травления в электролите, состоящем из 880 мл ортофосфорной кислоты и 120 г хромового ангидрида при напряжении в цепи $5 - 10$ В (при плотности тока $0,01 - 0,02$ А/см²), время травления $20 - 30$ с до появления четких границ зерен.

Для выяснения влияния исходного структурного состояния однофазного α -твердого раствора на основные параметры изотермической термомагнитной обработки, магнитные и механические свойства сплава в работе были рассмотрены три варианта его получения. В качестве первого варианта была использована обработка, которая включала закалку сплава на однофазный α -твердый раствор и последующую холодную деформацию со степенью обжатия $70 - 80$ %. Второй вариант обработки дополнительно включал отжиг холодно деформированных образцов при $650 - 700$ °С в предполагаемой области температур существования метастабильной α -фазы. При третьем варианте обработки холоднокатаные образцы отжигали в области температур $1180 - 1220$ °С, где α -фаза существует стабильно. Микроструктура однофазного α -твердого раствора, полученного по первому варианту, состоит из сильно вытянутых вдоль направления прокатки зерен с большим количеством линий скольжения (рис. 1, а). Границы многих зерен и линии скольжения практически сливаются и неразличимы, так как α -твердый раствор из-за сильного наклепа и наличия в нем большого числа дефектов приобретает ту же травимость, как границы и линии скольжения. Микроструктура сплава

после отжига холодно деформированных образцов при $650 - 700$ °С представлена на рис. 1, б, в, из которых следует, что отжиг деформированных образцов при 650 и 700 °С приводит к развитию в них процессов возврата и полигонизации, снижению внутренних напряжений. Рекристаллизация в сплаве при этих температурах не наблюдается. Однако, помимо процессов возврата и полигонизации, в сплаве при этих температурах могут происходить и другие превращения: высококоэрцитивный распад, выделение χ - или σ -фазы. Для уточнения температурных границ области существования метастабильной α -фазы в сплаве, прошедшем холодную пластическую деформацию, были проведены исследования его твердости и фазового состава после отжига в течение 1 ч в интервале температур $630 - 730$ °С (рис. 2). Из приведенной на рис. 2 кривой зависимости твердости от температуры отжига следует, что на ней можно выделить три участка. На участке $630 - 670$ °С твердость сплава имеет повышенные значения $3,9 - 2,6$ ГПа, что, по-видимому, связано с развитием в нем высококоэрцитивного распада. На участке $675 - 700$ °С твердость сплава минимальна и составляет $2,3$ ГПа. Рентгеновский фазовый анализ фиксирует у образцов, прошедших отжиг при $675 - 700$ °С, только ОЦК-фазу. При температурах отжига $710 - 730$ °С твердость сплава резко увеличивается до $4,5$ ГПа, а на рентгенограммах кроме отражений от ОЦК-фазы появляются отражения от σ -фазы. Таким образом, после обработки по второму варианту: холодной деформации и отжига в течение 1 ч при температурах $675 - 700$ °С, сплав представляет однофазный α -твердый раствор, прошедший возврат и полигонизацию. Микроструктура сплава после третьего варианта обработки, отжига в течение 15 мин при 1200 °С, показана на рис. 1, г. Она представлена кристаллитами, характерными для металла, прошедшего рекристаллизацию. Возникшие в ходе отжига при 1200 °С кристаллиты являются достаточно совершенными и в значительной мере лишены дефектов, вызванных холодной пластической деформацией.

Полученные три структурных варианта однофазного α -твердого раствора были использованы для обработки сплава на высококоэрцитивное состояние. После каждого варианта получения однофазного α -твердого раствора образцы проходили изотермическую термомагнитную обработку (ИТМО) в интервале температур $630 - 650$ °С с шагом 10 °С и временем выдержки от 30 до 60 мин. Далее все образцы подвергали отпуску по режиму: 605 °С 5 ч + 580 °С 1 ч + 560 °С 3 ч + 540 °С 5 ч. На рис. 3 представлена коэрцитивная сила образцов, прошедших перед обработкой на высококоэрцитивное состояние только холодную пластическую деформацию. Из рис. 3 следует, что коэрцитивная сила сплава, прошедшего перед ИТМО холодную пластическую деформацию, весьма чувствительна как к температуре, так и к продолжительности ИТМО. Наибольшее значение коэрцитивной силы, а также остаточной индук-

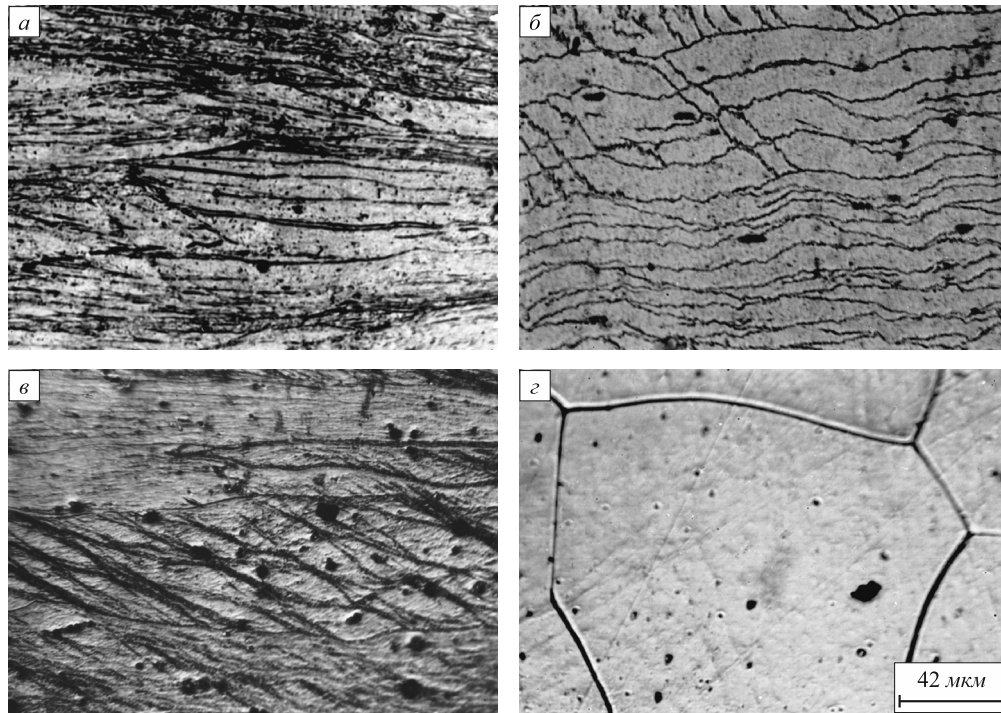


Рис. 1. Микроструктура сплава после: холодной прокатки (а), холодной прокатки и отжига при 650 °С (б), холодной прокатки и отжига при 700 °С (в), холодной прокатки и отжига при 1200 °С (г)

ции и максимального энергетического произведения имеет место, когда температура ИТМО равна 640 °С, а продолжительность составляет 40 мин. Аналогичные зависимости магнитных свойств от режима проведения ИТМО были обнаружены и для других вариантов исходного состояния однофазного α -твердого раствора. Оптимальный режим ИТМО и магнитные свойства после заключительного отпуска для каждого варианта исходного состояния однофазного α -твердого раствора представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что исходное состояние однофазного α -твердого раствора не оказывает влияние на оптимальный режим ИТМО. Однако уровень магнитных свойств у различных вариантов исходного состояния однофазного α -твердого раствора оказался различным. Максимальное значение коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ наблюдается у образцов, которые перед ИТМО отжигались

лись в течение 15 мин при 1200 °С и которые содержат минимальное число дефектов. Минимальное значение H_c и $(BH)_{\max}$ имеет место у образцов, которых ИТМО подвергали сразу после деформации и в структуре которых присутствовало максимальное число дефектов. Такое поведение магнитных свойств в зависимости от исходного состояния однофазного α -твердого раствора позволяет предположить, что возникшие в результате холодной пластической деформации сплава дефекты и упругие напряжения искажают структуру высококоэрцитивного распада, происходящего в нем при ИТМО.

В работе были проведены исследования влияния исходного состояния однофазного α -твердого раствора на механические свойства сплава, прошедшего полный цикл термической обработки: ИТМО 640 °С 40 мин +

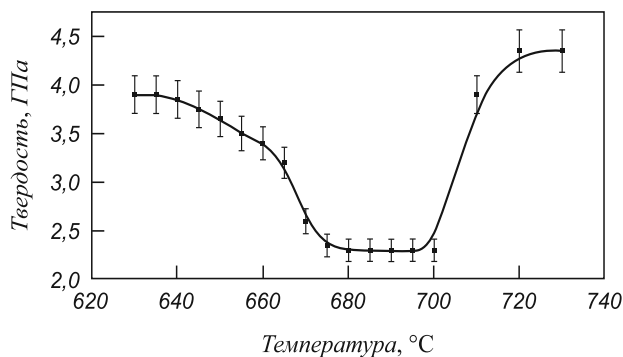


Рис. 2. Зависимость твердости от температуры отжига

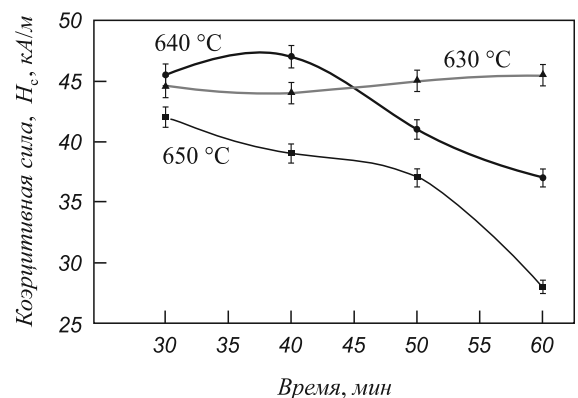


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы холоднокатаных образцов от температуры и продолжительности ИТМО после заключительного отпуска

Таблица 1

Влияние исходного состояния однофазного α -твердого раствора на оптимальный режим ИТМО и магнитные свойства сплава

Состояние однофазного α -твердого раствора	Режим ИТМО	H_c , кА/м	Остаточная индукция B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м
Деформация $\varepsilon = 70\%$	640 °С 40 мин	46,9	1,02	23
Деформация $\varepsilon = 70\%$ + отжиг 680 °С 30 мин + закалка		52,2	0,8	24
Деформация $\varepsilon = 70\%$ + отжиг 1200 °С 15 мин + закалка		54,1	0,95	28

+ многоступенчатый отпуск 605 °С 5 ч + 580 °С 1 ч + 560 °С 3 ч + 540 °С 5 ч. Результаты измерения твердости HV , относительного удлинения δ и предела прочности при растяжении σ_b образцов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что максимальной прочностью и относительным удлинением при растяжении обладают образцы, в которых высококоэрцитивное состояние было получено сразу после деформации. При проведении отжига и уменьшении в сплаве количества дефектов его твердость и прочность понижаются. Особенно сильное снижение прочности сплава наблюдается при использовании после деформации отжига при 1200 °С, когда интенсивно развивается рекристаллизация и происходит быстрый рост зерна.

Таким образом, наилучшее сочетание магнитных и механических свойств у сплава Х30К15В2МТ наблюдается, когда после заковки на однофазный α -твердый раствор и холодной пластической деформации, перед ИТМО его отжигали в однофазной метастабильной области существования α -фазы. Наилучшие магнитные

свойства имеют место, когда перед ИТМО сплав отжигали в однофазной α -области.

Выводы. Исследованы структурные превращения в интервале температур 1220–1180 °С и 730–630 °С. Показано, что помимо существования однофазного α -твердого раствора в районе 1220–1180 °С в сплаве существует область метастабильной α -фазы при 670–700 °С. Отжиг сплава в течение 5–15 мин при 1200 °С после холодной пластической деформации приводит к развитию в нем процессов рекристаллизации. Отжиг сплава в области температур существования метастабильного однофазного α -твердого раствора при 670–700 °С не вызывает рекристаллизации и сопровождается лишь развитием процессов возврата и полигонизации.

Показано, что с уменьшением в ходе термомагнитной обработки в сплаве дефектов холодной пластической деформации происходит повышение его коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения. Максимальная величина предела прочности и относительное удлинение сплава имеет место, если его термообработку осуществляли после холодной деформации. Присутствие в сплаве дефектов холодной пластической деформации не отражается на изменении основных параметров его ИТМО.

Таблица 2

Влияние исходного состояния однофазного α -твердого раствора на механические свойства сплава

Состояние однофазного α -твердого раствора	HV , ГПа	δ , %	σ_b , МПа
Деформация $\varepsilon = 70\%$	4,74	1,2	1010
Деформация $\varepsilon = 70\%$ + отжиг 680 °С 30 мин + закалка	4,60	1,168	815
Деформация $\varepsilon = 70\%$ + отжиг 1200 °С 15 мин + закалка	3,27	1,18	240

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беляцкая М.С., Арабей Е.В., Умпелова А.И. // Физика металлов и металловедение. 1982. Т. 53. № 5. С. 906–910.
2. Белозеров Е.В., Уймин М.А., Ермаков А.Е. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 106. № 5. С. 489–497.

© 2013 г. Р.И. Малинина, В.С. Шубаков,
Э.Х. Жукова, Д.Г. Жуков
Поступила 18 февраля 2013 г.



Авторы статьи, сотрудники кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСиС» и редколлегия журнала с пригорбием сообщают о безвременной кончине профессора, доктора технических наук Малининой Раисы Ивановны в период подготовки настоящей статьи к публикации.

УДК 669.046:536.7

В.И. Бердников, Ю.А. Гудим

Промышленная компания «Технология металлов»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Аннотация. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов бинарной металлической системы А – В, содержащей интерметаллидные химические соединения типа A_mB или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3, \dots$, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

Ключевые слова: термодинамическая активность, бинарная металлическая система, интерметаллидные химические соединения, ассоциированные химические соединения.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS THAT CONTAIN INTERMETALLIC COMPOUNDS

Abstract. Calculations of the thermodynamic activity of components in the A – B binary metallic system that contains intermetallic chemical compounds of the A_mB type or AB_l type, where m and $l = 1, 2, 3, \dots$, according to the model of ideal associated solutions, can be made with the acceptable accuracy on the assumption that the chemical composition and thermodynamic properties of associated compounds are the same as in intermetallic compounds.

Keywords: thermodynamic activity, binary metallic system, intermetallic chemical compounds, associated chemical compounds.

Для описания термодинамических свойств бинарных металлических систем часто используют метод идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1]. Согласно этому методу жидкий раствор химических элементов А – В представляется стабильной средой, содержащей одиночные молекулы А и В (мономеры) и комплексные ассоциаты простого типа A_mB или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3, \dots$ – стехиометрические коэффициенты. Комплексные ассоциаты более сложного типа A_mB_l плохо вписываются в расчетную модель и обычно не учитываются (предполагается, что в реальных растворах они также отсутствуют). Принцип идеальности состоит в том, что ассоциаты считаются нейтральными компонентами раствора, а выраженные в мольных долях концентрации мономеров x_A и x_B считаются полностью эквивалентными их термодинамическим активностям a_A и a_B . В таком случае мольные доли концентраций ассоциатов могут быть выражены по закону действующих масс:

$$x_{A_mB} = K_{A_mB} x_A^m x_B; \quad x_{AB_l} = K_{AB_l} x_A x_B^l, \quad (1)$$

где K_i – коэффициенты комплексообразования ассоциатов.

Коэффициенты комплексообразования определяют на основании экспериментальных данных, независимые аналитические методы их определения не разработаны, базы данных этих коэффициентов отсутствуют. Поэтому коэффициенты K_i являются, по сути, подгонными параметрами, а сам метод ИАР пока не может использоваться в целях прогнозирования термодинамических свойств новых бинарных систем.

Указанный недостаток модели ИАР может быть частично устранен при рассмотрении бинарных металлических систем, содержащих в своем составе интерметаллидные соединения. Это, как правило, системы с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля и содержащие от одного до четырех интерметаллидов. Полагаем, что ассоциаты, образующиеся в таких системах, по химическому составу и по термодинамическим характеристикам идентичны интерметаллидам. Следовательно и коэффициенты комплексообразования K_i будут полными аналогами констант равновесия химических реакций k_i при образовании конденсированных интерметаллидов из простых веществ (конденсированных элементов). Наличие полной справочной информации по величинам k_i позволит однозначно установить свойства ассоциированного раствора.

В качестве примера выполним такой анализ для двух бинарных систем Ni–Al и Cr–Si. На основании исходной термодинамической информации базы данных [2] были получены выражения констант равновесия k_i в форме полинома

$$\lg k_i = c_0 + c_1 \ln t + \frac{c_2}{t^2} + \frac{c_3}{t} + c_4 t + c_5 t^2 + c_6 t^3, \quad (2)$$

где $t = T \cdot 10^{-4}$; T – температура, К.

Численные значения коэффициентов полинома c_i приведены в табл. 1. Численные значения констант равновесия при характерных температурах процесса были во всех случаях выше соответствующих значений коэффициентов комплексообразования, полученных путем расчетов систем методом ИАР. Значения k_i для слож-

Таблица 1

Термодинамические характеристики интерметаллидов в системах Ni–Al и Cr–Si

Сис-темы	Интер-метал-лиды	Темпера-тура, К	Коэффициенты полинома (2)									Значения k_i при		Модель ИАР. Значения K_i при	
			C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	1873 К	2173 К	1873 К	2173 К		
Ni–Al	Ni ₃ Al	1728 – 3000	0,17650	–0,07577	0	0,60802	0	0	0	3545	602				
	NiAl	1728 – 1911	–3,78611	–1,25413	0	0,67158	3,2182	0	0	318	205				
	NiAl ₃	1728 – 3000	0,57733	–0,01309	0	0,67774	0	0	0	16510	3769				
	Ni ₂ Al ₃	1728 – 3000	0,50661	–0,04445	0	1,27515	0	0	0	2,45·10 ⁷	—				
Cr–Si	Cr ₃ Si	2020 – 6000	–0,58104	0,14621	0	0,80463	0	0	0			792	531		
	CrSi	1720 – 2180	1,37268	1,09083	0,000109	0,44365	4,6781	–22,119	22,092			89,2	61,3		
	CrSi ₂	1773 – 2180	1,06388	0,97590	0,000109	0,52618	5,2004	–22,119	22,092			204	85,4		
	Cr ₅ Si ₃	1920 – 2180	5,62251	4,63928	0,000545	1,78631	26,0021	–110,60	110,46			2,16·10 ⁸	—		

ных интерметаллидов Ni₂Al₃ и Cr₅Si₃ оказались на несколько порядков величины больше, чем для простых. Включение сложных интерметаллидов в расчет также не привело к успеху, и они в последующем не учитывались. По-видимому, ассоциаты с таким высоким энергетическим потенциалом образовываться не могут.

Далее был проведен многокомпонентный термодинамический анализ (МТА) системы Ni–Al с использованием программного комплекса Терра [2]. Кроме упомянутой информации по трем конденсированным интерметаллидам к расчету автоматически подключалась информация по газообразным компонентам Ni, Al и Al₂. Расчетные концентрации газообразных компонентов незначительные, и в последующем анализе они не обсуждаются. Результаты вычислений концентраций конденсированных соединений методом МТА приводятся на рис. 1, а.

Из полученного графика следует, что концентрации всех интерметаллидов достигают максимальных значений при мольных долях алюминия в системе x_{Al} , равными $1/(1+m)$ или $1/(1+l)$, т. е. при значениях 0,25, 0,5 и 0,75. При этом поле графика разделяется на четыре области – I – IV. В каждой такой области образуются только две конденсированные фазы, причем в областях I и IV – мономер и интерметаллид, в областях II и III – два интерметаллида.

Полученный вывод кажется неожиданным, но он полностью соответствует условиям задачи. Дело в том, что метод МТА действует в полном соответствии с одним из выводов правила фаз, который гласит, что максимальное количество конденсированных фаз в термодинамической системе равно числу химических элементов в ней, т. е. двум для бинарной системы [3]. Еще одна особенность, поскольку все фазы в каждой области достигают абсолютного максимума ($x_i = 1$), то для определения их концентрационной зависимости не требуется информации о константах равновесия и, следовательно, о температурах процесса. Поэтому можно было проводить данный расчет не методом МТА, а по простым балансовым формулам, исходя из очевидных соотношений, которые для области I имеют вид:

$$n_A + mn_{A_mB} = b_A, \quad n_{A_mB} = b_B, \\ x_A = \frac{n_A}{n_A + n_{A_mB}}, \quad x_{A_mB} = 1 - x_A; \quad (3.1)$$

для области II:

$$mn_{A_mB} + n_{AB} = b_A, \quad n_{A_mB} + n_{AB} = b_B, \\ x_{A_mB} = \frac{n_{A_mB}}{n_{A_mB} + n_{AB}}, \quad x_{AB} = 1 - x_{A_mB}; \quad (3.2)$$

для обеих областей:

$$X_A = \frac{b_A}{b_A + b_B}, \quad X_B = 1 - X_A, \quad (3.3)$$

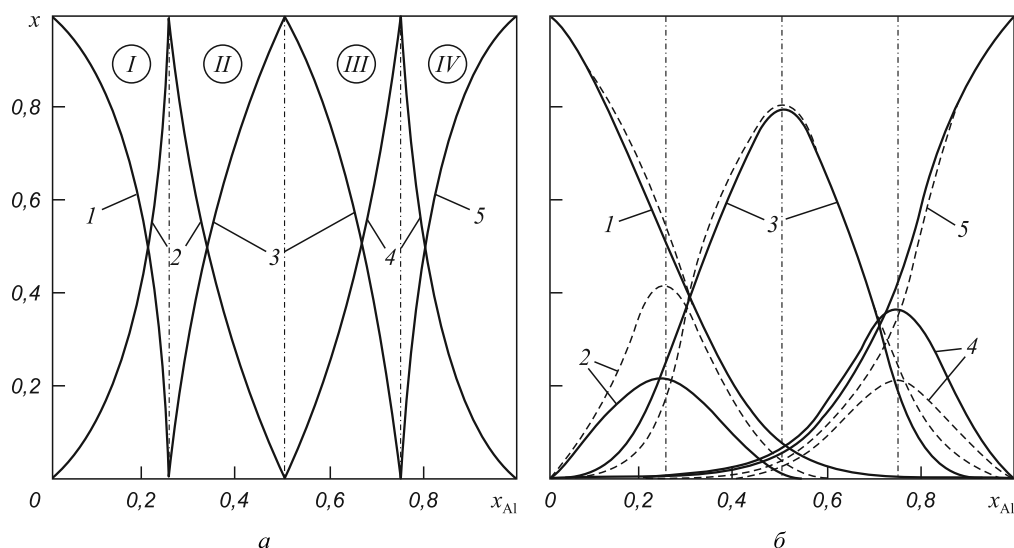


Рис. 1. Концентрации компонентов сплава Fe-Ni при 1873 К по модели твердого (а) и жидкого (б) раствора: 1 – Ni; 2 – Ni₃Al; 3 – NiAl; 4 – NiAl₃; 5 – Al; ---- по модели ИАР

где n_i – количество молей i -го компонента сплава; b_A и b_B – общие балансовые количества молей элементов А и В в системе; X_A и X_B – мольные доли элементов А и В в системе.

Полученные по соотношениям (3) балансовые формулы для расчета концентраций фаз (4) приведены в табл. 2.

Общий вывод по проведенному численному эксперименту – расчет отражает термодинамическое равновесие стабильных конденсированных фаз, характерное лишь для твердых растворов, и является, фактически, фазовой диаграммой. В жидком же растворе вследствие теплового движения молекул границы между фазами стираются, а в единой жидкой фазе устанавливается динамическое равновесие между продуктами распада интерметаллидов – ассоциатами и мономерами.

Исходя из сказанного, определим равновесные и балансовые характеристики жидкого раствора для системы, содержащей ассоциаты $A_m B_l$ трех любых типов (кроме сложных):

$$n_i = k_i n_A^{m_i} n_B^{l_i}, \quad i = 1, 2, 3; \quad (5.1)$$

$$n_A + \sum_i m_i n_i = b_A, \quad n_B + \sum_i l_i n_i = b_B, \quad i = 1, 2, 3; \quad (5.2)$$

$$n = n_A + n_B + \sum_i n_i, \quad x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n},$$

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.3)$$

В уравнениях (5.1) задаются исходные данные – константы равновесия k_i и стехиометрические коэффициенты m_i и l_i . Полученные выражения молей ассоциатов n_i вводятся в уравнения (5.2), и любым численным методом решается система двух нелинейных уравнений относительно количества молей мономеров n_A и n_B . Далее по уравнениям (5.3) определяется общее число молей в системе n и мольные доли каждого компонента. Вычисленные значения x_A и x_B интерпретируются как термодинамические активности этих элементов a_A и a_B . Таким образом, решается «обратная задача» метода ИАР, причем без дополнительного привлечения метода МТА.

Экспериментальное исследование системы Ni–Al [4] проводилось в ограниченном диапазоне концентраций алюминия $X_{Al} = 0...0,4$ и обобщено авторами данной работы в форме концентрационных зависимостей:

$$\lg \gamma_{Al} = -5,525 x_{Ni}^2 + 2,858 x_{Ni}^3 - 0,357 x_{Ni}^4; \quad (6.1)$$

Таблица 2

Термодинамические характеристики твердого сплава Ni–Al

Области	Диапазоны значений X_B	Фазы	Концентрации фаз
I	$1...1/(1+m)$	$A, A_m B$	$x_A = \frac{1-(m+1)X_B}{1-mX_B}; x_{A_mB} = \frac{X_B}{1-mX_B}$ (4.1)
II	$1/(1+m)...0,5$	A_mB, AB	$x_{A_mB} = \frac{1-2X_B}{(m-1)X_B}; x_{AB} = \frac{(m+1)X_B-1}{(m-1)X_B}$ (4.2)

$$\lg \gamma_{\text{Ni}} = -4,215 + 11,05x_{\text{Ni}} - 9,812x_{\text{Ni}}^2 + 3,334x_{\text{Ni}}^3 - 0,357x_{\text{Ni}}^4. \quad (6.2)$$

Эти данные непротиворечивы, поскольку, как показано в работе [5], согласуются по соотношению Гиббса–Дюгема. Поэтому они использовались для сравнения с расчетными результатами (табл. 3, рис. 2). Согласование сравниваемых данных вполне удовлетворительное. Одновременно полученные результаты сравнивались с результатами расчета по методу ИАР (см. табл. 3, рис. 1, б). Согласование этих данных также удовлетворительное, хотя характеристики ассоциатов Ni_3Al и NiAl_3 заметно различаются.

Аналогичные расчеты были выполнены для системы Cr–Si при 2173 К на основании данных табл. 1. Результаты приведены в табл. 4. Дополнительно рассчитывалась энергия смешения сплава по формуле

$$Q = 19,145T \left(\frac{\lg a_{\text{Cr}}}{X_{\text{Si}}} + \frac{\lg a_{\text{Si}}}{X_{\text{Cr}}} \right). \quad (7)$$

Из табл. 4 видно, что сплав Cr–Si по типу близкий к регулярному со средней энергией смешения

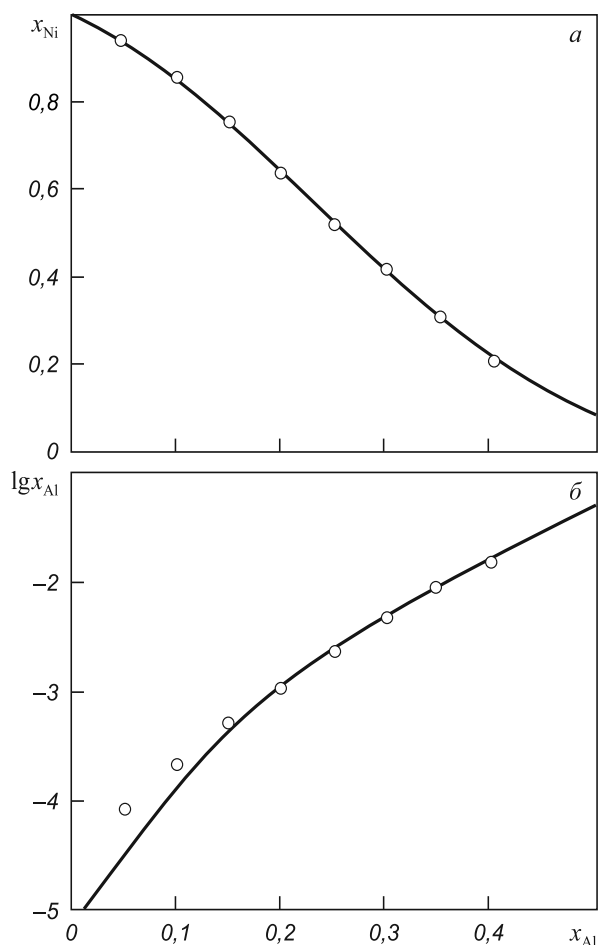


Рис. 2. Концентрации мономеров сплава Ni–Al при 1873 К по модели жидкого раствора. Светлые точки – опытные данные [4]

Таблица 3

Термодинамические характеристики жидкого сплава Ni–Al (1873 К)

X_{Al}	Количество молей n_i					Мольные доли x_i					По методу ИАР		Эксперимент [5]	
	Ni_3Al	NiAl	NiAl_3	Ni	Al	Ni_3Al	NiAl	NiAl_3	Ni	Al	x_{Ni}	x_{Al}	a_{Ni}	a_{Al}
	Итого													
0,05	0,044	0,006	$1,67 \cdot 10^{-10}$	0,812	0,00002	0,862	0,051	0,007	0,942	0,00003	0,938	0,00010	0,939	0,00007
0,1	0,082	0,018	$7,54 \cdot 10^{-9}$	0,637	0,00009	0,737	0,111	0,025	0,864	0,00012	0,869	0,00023	0,857	0,00024
0,15	0,108	0,042	$1,56 \cdot 10^{-7}$	0,484	0,00027	0,634	0,171	0,065	0,764	0,00042	0,771	0,00052	0,757	0,00057
0,2	0,118	0,081	$2,03 \cdot 10^{-6}$	0,363	0,00070	0,562	0,210	0,143	0,645	0,00124	0,654	0,00114	0,644	0,00121
0,25	0,114	0,135	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,275	0,00154	0,525	0,216	0,257	0,524	0,00293	0,530	0,00238	0,527	0,00241
0,3	0,097	0,200	$9,32 \cdot 10^{-5}$	0,209	0,00300	0,509	0,191	0,392	0,411	0,00590	0,409	0,00470	0,412	0,00462
0,35	0,074	0,268	$4,01 \cdot 10^{-4}$	0,157	0,00537	0,505	0,146	0,532	0,311	0,0106	0,302	0,00865	0,307	0,00853
0,4	0,049	0,337	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,114	0,00927	0,510	0,096	0,660	0,224	0,0182	0,221	0,0147	0,216	0,0153

Таблица 4

Термодинамические свойства
сплава Cr–Si при 2173 К

X_{Si}	a_{Cr}	a_{Si}	Q , кДж/моль
0,1	0,866	0,00050	113
0,2	0,657	0,00435	104
0,3	0,439	0,0176	101
0,4	0,266	0,0454	102
0,5	0,132	0,105	105
0,6	0,0435	0,256	105
0,7	0,0115	0,492	105
0,8	0,0030	0,713	105
0,9	0,00067	0,821	104
Среднее			105

–105 кДж/моль. В работе [6] на основании данных по шести экспериментальным точкам сплав также был идентифицирован как регулярный с энергией смешения (-88 ± 26) кДж/моль при температуре 1873 К, что соответствует средней величине –102 кДж/моль при температуре 2173 К.

УДК 669.168

Т.Б. Тойманкулов¹, А.А. Акбердин², А.К. Торговец¹¹ РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет»² Химико-металлургический институт им. Ж. АбишеваМАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИАГРАММЫ
ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Fe–Mn–B

Аннотация. В работе с использованием принципов минимизации свободной энергии Гиббса построена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B и дано ее математическое описание. Приведены примеры использования модели для оценки вида и количества примесей в металлургическом марганце, железе и чистом боре.

Ключевые слова: диаграмма, балансовый метод расчета, фазовый состав.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION
OF THE PHASE DIAGRAM IS CONSTRUCTED OF Fe–Mn–B

Abstract. In this paper, using the principles of minimization of the Gibbs free energy of the phase diagram is constructed of Fe–Mn–B, and given its mathematical description. Examples of using the model to assess the type and amount of impurities in manganese alloys, metallic manganese, iron and pure boron.

Keywords: chart, balance calculation method, the phase composition.

В последние годы проявлен значительный интерес к такому легирующему элементу как бор, позволяющему при низких концентрациях (0,001 – 0,003) заметно улучшать эксплуатационные характеристики сталей. Вводят его в металл обычно в виде ферробора, получаемого дорогим алюминотермическим методом. Раз-

Выводы. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов бинарной металлической системы A–B, содержащей интерметаллидные химические соединения типа A_mB_l или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3$, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Трусков Б.Г. База данных и программный комплекс Terra 2.9 – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 3 – 6.
4. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 3 – 6.
6. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011.

© 2013 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим
Поступила 11 февраля 2013 г.

работан и успешно опробован сравнительно простой способ получения борсодержащего ферросплава внепечным способом присадкой на струю выпускаемого из печи металла боратовых флюсов [1]. Способ отличается тем, что не требует капитальных затрат и сочетается с выпуском стандартного ферросилиция.

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Фаза	$\Delta_f H_{298,15}^0$ Дж/моль	$\Delta S_{298,15}^0$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298,15}^0$ Дж/моль
Fe (тв.)	0	0	0
Mn (тв.)	0	0	0
B (тв.)	0	0	0
FeB	-72 500	-2,101	-71 874
Fe ₂ B	-102 510	-8,82	-99 878
Mn ₂ B	-91 630	-3,898	-90 467
MnB	-75 312	-5,694	-73 614
MnB ₂	-94 140	-9,5	-91 307

Таблица 2

Значения изменения энергии Гиббса
и логарифм констант равновесия реакций
в системе Fe–Mn–B

Уравнение реакции	$\Delta G_{298,15}^0$ Дж/моль	$\ln K_p$
FeB + 2Mn = Fe + Mn ₂ B	-18 593	7,504
Fe + MnB = Mn ₂ B + FeB	-15 113	6,099
Fe + MnB ₂ = FeB + MnB	-54 181	21,868

В плане подготовки к организации производства ферромарганца с бором авторами выполнен ряд работ теоретического и практического плана. В настоящей работе предложена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B и ее математическая модель, позволяющая оценить вид и количество образующихся в ней вторичных фаз. Последнее необходимо для подбора условий эффективного использования легирующего элемента в сталеварении.

Выполнена триангуляция изучаемой системы. В соответствии с общепринятыми процедурами, вначале на треугольник составов (см. рисунок) нанесли имеющиеся в этой системе соединения. Таковыми в бинарной системе Fe–B являются: Fe₂B, FeB; в системе Mn–B: Mn₄B, Mn₂B, MnB, Mn₃B₄, MnB₂. В системе Fe–Mn соединений не имеется, так как между железом и марганцем образуется бесконечный ряд твердых растворов. По имеющимся литературным данным тройных соединений в этой системе не обнаружено.

Триангуляция разбивает систему Fe–Mn–B на элементарные треугольники сосуществующих фаз и сводится к оценке возможности протекания реакции взаимодействия между ближайшими соединениями по принципу минимизации энергии Гиббса [2]. Расчеты провели с использованием программного комплекса Оутокумпу. При отсутствии в базе данных требуемых термодинамических величин, они были рассчитаны по предлагаемым в работах [3, 4] моделям. Используемые исходные данные приведены в табл. 1. По результатам расчетов (табл. 2) продукты каждой реакции соединили прямой линией как сосуществующие, что и является предметом триангуляции.

Полученная таким образом диаграмма системы Fe–Mn–B в элементарных треугольниках сосуществующих фаз показана на рисунке. В ней восемь следующих эле-

ментарных систем: Fe – Mn₄B – Mn, Fe – Mn₄B – Mn₂B, Fe – Fe₂B – Mn₂B, Mn₂B – FeB – Fe₂B, FeB – MnB – Mn₂B, FeB – Mn₃B₄ – MnB, FeB – Mn₃B₄ – MnB₂, FeB – MnB₂ – Mn.

Триангуляция выявила в системе Fe–Mn–B пять термодинамически устойчивых областей: Fe – Mn – Mn₂B, Fe – Mn₂B – FeB, Mn₂B – FeB – MnB, FeB – MnB – MnB₂, FeB – MnB₂ – B.

При учете инконгруэнтно плавящихся соединений (Mn₄B, Fe₂B и Mn₃B₄) система разбивается на восемь элементарных треугольников сосуществующих фаз.

Математическая модель полученной диаграммы создана на основе использовав балансового метода [5], суть которого сводится к написанию баланса распределения исходных компонентов сплава (Fe, Mn и B) между образующимися фазами. Полученные для восьми треугольников уравнения следующие:

1. Fe = Fe, Mn₄B = 21,008B, Mn = Mn – 20,008B;
2. Fe = Fe, Mn₄B = 2,100Mn – 21,200B, Mn₂B = 22,200B – 1,100Mn;
3. Fe = Fe – 10,186B + 1,020Mn, Fe₂B = 11,186B – 1,120Mn, Mn₂B = 1,100Mn;
4. Mn₂B = 1,1Mn, FeB = 12,200B – 1,200Fe – 1,220Mn, Fe₂B = 1,100Mn + 2,200Fe – 11,100B;
5. FeB = 1,200Fe, MnB = 12,000B – 1,200Mn – 2,350Fe, Mn₂B = 2,150Fe + 2,200Mn – 11,000B;
6. FeB = 1,200Fe, Mn₃B₄ = 19,000B – 3,700Fe – 3,800Mn, MnB = 3,600Fe + 4,900Mn – 18,000B;

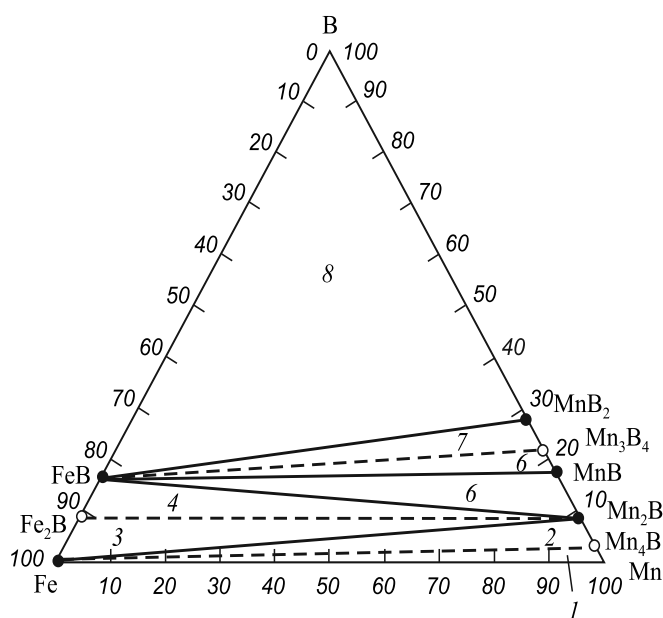


Диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B

Таблица 3

Химический и фазовый состав сплавов

Номер сплава	Состав, %					
	химический			фазовый		
	Fe	Mn	B	Fe	Fe ₂ B	Mn ₂ B
1	99,99995	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	99,99955276	$4,3624 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
2	Fe	Mn	B	Fe	Mn	Mn ₄ B
	$3 \cdot 10^{-2}$	99,995	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	99,954984	$4,2016 \cdot 10^{-2}$
3	Fe	Mn	B	FeB	MnB ₂	B
	0,5	0,2	99,3	0,597	0,2788	99,1242

7. $\text{FeB} = 1,196\text{Fe}$, $\text{Mn}_3\text{B}_4 = 1,867\text{Fe} + 3,810\text{Mn} - 9,524\text{B}$, $\text{MnB}_2 = 10,526\text{B} - 2,063\text{Fe} - 2,811\text{Mn}$;

8. $\text{FeB} = 1,194\text{Fe}$, $\text{MnB}_2 = 1,394\text{Mn}$, $\text{B} = \text{B} - 0,194\text{Fe} - 0,394\text{Mn}$.

По приведенным уравнениям создана компьютерная программа. Она позволяет по известному химическому составу сплава рассчитать фазовый. Примеры расчетов показаны в табл. 3. Сплав № 1 представляет собой металлическое железо, где в качестве примесей находятся марганец и бор. Расчет показывает, что основу сплава действительно составляет железо, а бор и марганец находятся в нем в виде боридов железа (Fe_2B) и марганца (Mn_2B). Аналогичным образом выполнен расчет фазового состава металлического марганца (№ 2) и чистого бора (№ 3). Знание форм присутствия примесей позволяет облегчить подбор способов очистки металла с сохранением его основы.

Выводы. Построена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B, дано ее математическое описание, создана компьютерная программа для численных расчетов. Она может быть использована для оценки фазового состава ферросплавов, чистоты марганца, железа и бора по примесным элементам. Приведены примеры

таких расчетов. Предварительная оценка фазового состава сплавов позволит подобрать эффективные способы их рафинирования от примесей и применения в сталеварении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жучков В.И., Акбердин А.А., Леонтьев Л.И. и др. Производство и использование новых борсодержащих ферросплавов в черной металлургии: Тр. науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 198 – 201.
2. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. // Журнал прикладной химии. 1977. № 1. С. 169 – 171.
3. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии / Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин и др. – Караганда: Глассир, 2008. – 332 с.
4. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
5. Акбердин А.А. // Комплексное использование минерального сырья. 1995. № 3. С.92 – 93.

© 2013 г. Т.Б. Тойманкулов, А.А. Акбердин, А.К. Торговец

Поступила 15 марта 2013 г.

УДК 669.053.2

В.Е. Роцин, А.В. Роцин

Южно-Уральский государственный университет
ООО «Центр перспективных металлургических технологий», г. Челябинск

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДОВ

Аннотация. Сокращение запасов богатых железных руд вызывает необходимость разработки технологий переработки бедных и комплексных руд. Использование таких руд в доменном процессе или известными альтернативными способами возможно только в ограниченных количествах. Разработан способ селективного восстановления и извлечения металлов из бедных и комплексных руд в кристаллической решетке оксидов без плавления. Проанализированы процессы переноса зарядов и массы по дефектам кристаллической решетки оксидов. Показано, что восстановление катионов осуществляется путем присоединения электронов, которые ассоциированы с анионными вакансиями. Вакансии и «лишние» электроны образуются при извлечении из решетки оксидов анионов кислорода в результате химической реакции с восстановителем.

Ключевые слова: твердофазное восстановление, кристаллическая решетка, анионная вакансия, электроперенос, массоперенос.

METALS SELECTIVE REDUCTION IN COMPLEX OXIDES CRYSTAL LATTICE PHYSICAL FOUNDATION

Abstract. The depletion of high-quality ore deposits makes it necessary to develop technologies of processing of poor and complex ores such as sideroplezite, titanomagnetites and etc. Processing of these ores in a blast furnace or in well-known alternatives is only possible in limited quantities. The principle of selective reduction and extraction of metals from oxide crystalline lattice of lean and complex ores without melting has been developed. Processes of charge and mass transfer along defects of oxide crystalline lattice have been analyzed. It has been shown, that the reduction of cations is carried out by attachment of electrons associated with anion vacancies. The vacancies and “redundant” electrons form during extraction of oxygen anions, as a result of chemical reaction with reducing agent.

Keywords: solid phase reduction, crystalline lattice, anion vacancy, electro conductivity, mass transfer.

Восстановление металлов из кристаллических оксидов является одним из важнейших процессов металлургии. Оно предшествует плавлению при выплавке чугуна и ферросплавов, протекает при получении агломерата, металлургических брикетов и окатышей, а также металлизации руд другими процессами. Однако, несмотря на огромное практическое значение реакций твердофазного восстановления, они до сих пор остаются недостаточно изученными. Так, наблюдаемая на практике скорость восстановления металлов из твердых оксидов твердым углеродом при одинаковой температуре несоизмеримо больше скорости окисления и не соответствует чрезвычайно малой площади контакта твердых материалов, а также экспериментально определяемой скорости диффузии реагентов в твердых телах. Исходя из этого, еще в 1885 г. Л. Грюнером была выдвинута, а позже в трудах И.А. Соколова, А.А. Байкова, М.А. Павлова и других развита двухстадийная схема прямого восстановления.

Согласно этой схеме, разделяемой большинством современных исследователей, кинетические несоответствия восстановления углеродом преодолеваются участием в процессе газообразного монооксида углерода, образующегося при окислении твердого углерода и взаимодействующего непосредственно с оксидом металла. Поэтому к восстановлению металлов твердым

углеродом обычно применяют адсорбционно-каталитическую теорию Г.И. Чуфарова, дополняя ее диффузионно-кинетической теорией С.Т. Ростовцева. В тех же случаях, когда восстановление невозможно объяснить участием СО, роль газообразного реагента отводят разного рода соединениям, часто экзотическим, присутствие которых в незначительных количествах иногда обнаруживают в тех или иных условиях, парам восстанавливаемых оксидов или парам их низших оксидов, которые могут переносить восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя.

Вместе с тем, практически все модели механизма твердофазного восстановления – контактная, двухстадийная (адсорбционно-автокаталитическая или диссоциативно-адсорбционная), оксид-сублимационная, газокарбидная, газофазно-твердофазная, диссоциативная и другие, краткий обзор которых можно найти, например, в работе [1], рассматривают лишь внешние относительно восстанавливаемого объекта акты восстановительного процесса – способ доставки реагентов к поверхности реагирования, вид переносимого реагента, определение непосредственного восстановителя и т.п. При этом, как само собой разумеющееся, считается, что процессы окисления восстановителя и восстановления металла развиваются на поверхности их контакта, а реализуемая в конкретных условиях схема

доставки реагентов к поверхности реагирования отождествляется с механизмом восстановления. Из этого проистекает мнение о множественности механизмов углеродотермического восстановления и даже делается вывод о нецелесообразности поисков общего подхода к описанию механизма [2].

Кроме того, адсорбционно-каталитическая и другие восстановительные схемы исходят из того, что восстановление заключается в удалении из руды кислорода. В результате и в учебной, и в научной, и, тем более, в технической литературе часто используются словосочетания «восстановление оксидов», «восстановление руд», «рудовосстановительные агрегаты», а технологические процессы и агрегаты для извлечения металлов из руд ориентированы на «выплавку» металлов. Отсюда проистекают огромные энергетические затраты, обусловленные необходимостью проведения процессов с плавлением не только компонентов руды, но и большого количества балластных добавок, вводимых для формирования шлаков с необходимым комплексом свойств.

Следует также отметить, что современные технологии и агрегаты для извлечения железа из руд исторически ориентированы на переработку богатых монометалльных руд. Однако в ряде регионов с длительно развивавшимся металлургическим производством, например в Западной Европе, а в России в первую очередь на Южном Урале, запасы таких руд либо уже исчерпаны, либо близки к этому. В то же время вовлечение в переработку бедных, например сидеритовых, и комплексных, в частности титаномагнетитовых руд, запасы которых способны обеспечить устойчивую работу металлургического комплекса на протяжении многих десятилетий, требует значительных затрат на их подготовку. Но даже после сложной подготовки их использование в доменных печах возможно только в ограниченных количествах в качестве добавок к традиционному сырью.

Недостаточно успешные попытки переработки комплексных железных руд обусловлены, по мнению

авторов, стремлением включить новое сырье в традиционный технологический процесс. Делается это, как правило, на основе теоретических представлений о механизме восстановления железа, которые также сформировались применительно к процессам его извлечения из богатых руд. Вместе с тем, извлечение железа из комплексных руд, в которых оно находится в одной кристаллической решетке с другими, невосстанавливаемыми при доменной плавке металлами, имеет свои особенности, выявление которых позволит не только предложить рациональную технологическую схему переработки комплексных руд, но и уточнить механизм восстановления металлов в целом.

При этом необходимо обратить внимание, что из поля зрения исследователей фактически выпало важнейшее звено механизма твердофазного восстановления – изменения в кристаллической решетке оксида и ее превращение в кристаллическую решетку металла. По мнению авторов, именно в этом заключается суть восстановительного процесса, без которой невозможно представить механизм восстановления в целом. А как справедливо отмечали авторы работы [3], механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов. Выполненные авторами в последние годы исследования с использованием новых возможностей инструментального изучения промежуточных продуктов восстановления и привлечение известных положений физики твердого тела о дефектах реальных кристаллов позволяют в значительной мере устранить этот недостаток.

Экспериментальные результаты восстановления металлов. В комплексных рудах железо находится в составе химических соединений оксидов или в растворе оксидов железа с оксидами более трудно восстанавливаемых металлов – магния, хрома, титана (рис. 1). Во вкрапленных рудах рудные зерна, кроме того, разобщены прослойками пустой породы – преимущественно силикатами разного состава.

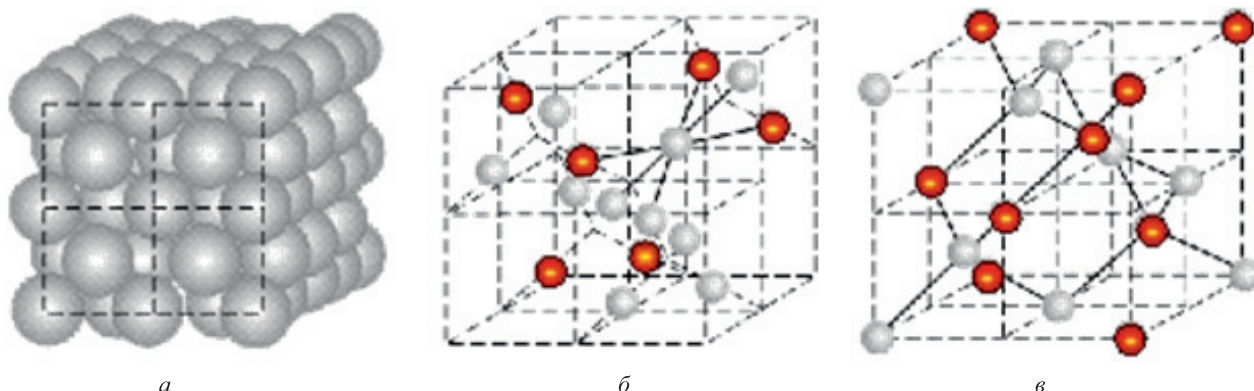


Рис. 1. Кристаллическая решетка шпинели феррихромпикатита ($\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$: плотнейшая упаковка анионов (а), двухзарядные катионы в тетраэдрах (б) и трехзарядные катионы (в) в анионной подрешетке. Зачернены восстанавливаемые катионы железа и хрома

При твердофазном восстановлении металлов в таких рудах, в отличие от традиционного монометалльного железорудного сырья, непосредственный контакт восстанавливаемых катионов с восстановителем может играть лишь второстепенную роль, поскольку основная масса восстанавливаемых катионов отделена от восстановителя соединениями трудно восстанавливаемых металлов – кремния, алюминия и магния.

Эксперименты с такими рудами проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем в графитовых или корундовых тиглях. В тигли помещали несколько кусочков разных руд и засыпали графитом, молотым коксом или молотым энергетическим углем. Тигли помещали в рабочую зону печи, печь герметизировали, нагревали до температуры 900 – 1400 °С и выдерживали в течение 30 – 240 мин. Охлажденные образцы разрезали и шлифовали по плоскости разреза. Полученные аншлифы изучали на металлографических и рудных микроскопах методами минераграфии и петрографии в отраженном свете, а локально выделенные фазы – в проходящем свете в иммерсионных препаратах. Анализ химического состава исходных руд, металлических и оксидных новообразований металлизированных образцов проводили на сканирующих электронных растровых микроскопах Superprobe 733 с микрорентгено-спектральным анализатором и JSM-6460LV с волновым и энергодисперсионным анализаторами; фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-4 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

Помимо этого, иногда в одном эксперименте твердофазной металлизации подвергали одновременно несколько (до шести) образцов разных руд, восстанавливая металлы параллельно тремя разными восстановителями – твердым углеродом, жидким кремнием ферросилиция или газообразным оксидом углерода. Для этого в три корундовых тигля, поставленных один на другой, помещали по два образца от кусков разной руды. В одном тигле образцы засыпали порошком углерода, во втором – порошком ферросилиция, а в третьем образцы контактировали лишь с восстановительной ($p_{CO} \approx 24$ кПа) атмосферой.

Из результатов экспериментов с разными рудами необходимо отметить, что лишь в одном случае не обнаружено следов восстановления металлов газообразным СО, а именно из хромовой руды. В то же время при контакте и этой руды с конденсированными восстановителями (углеродом или кремнием) железо и хром восстанавливались с достаточно высокой скоростью. Железо всех других руд восстанавливалось всеми опробованными восстановителями.

Независимо от типа и агрегатного состояния восстановителя – газообразного монооксида углерода, жидкого в условиях эксперимента кремния ферросилиция или твердого углерода выделения восстановленных металлов обнаруживали не только на поверхности, но и в глубине кусков руды. В то же время конденсированные продукты окисления восстановителя (диоксид кремния) были на поверхности куска руды. Это свидетельствует о том, что химическая реакция взаимодействия восстановителя с оксидом, включающая окисление восстановителя и восстановление металла, пространственно разделена: окисление восстановителя и образование продукта его окисления происходит на поверхности контакта с куском руды, а выделение металла происходит внутри кусков и рудных зерен. При этом во вкрапленных рудах восстановительный процесс наиболее быстро распространяется от поверхности вглубь куска по прожилкам силикатной фазы (рис. 2 и 3, а). И чем более развита сетка прослоек силикатной фазы, тем быстрее распространяется восстановительный процесс.

Следует особо обратить внимание, что выделение металлической фазы не привязано к порам в рудном материале – даже в чрезвычайно пористых кусках сидеритовой руды после разложения карбоната и выделения диоксида углерода металлические выделения никоим образом не связаны с порами. Более того, по мере развития восстановительного процесса размеры и количество пор уменьшаются, и к моменту полного восстановления поры исчезают (рис. 4).

Следует также отметить, что хотя все эксперименты выполнены при температуре существенно ниже температуры плавления железа и оксидной фазы, форма ме-

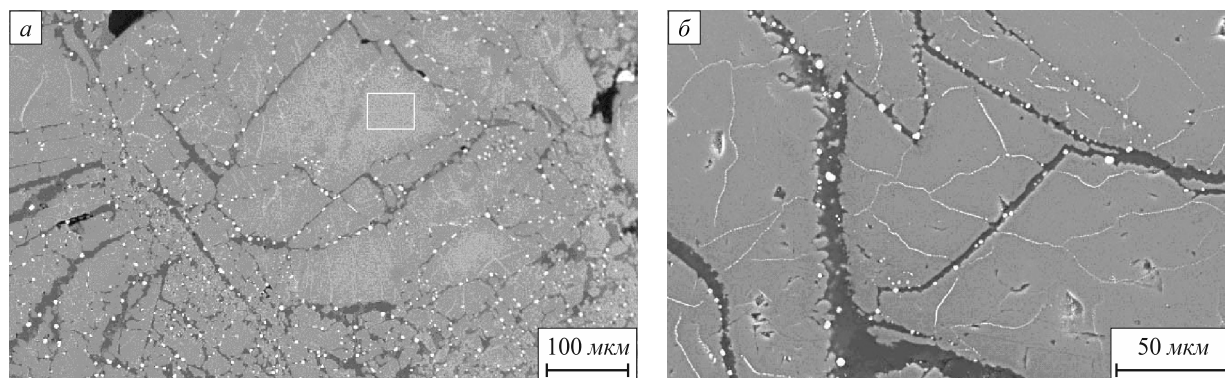


Рис. 2. Распространение восстановительного процесса по прожилкам силикатной фазы вглубь куска и во вкрапленные зерна хромита: а – отраженные электроны, б – вторичные электроны

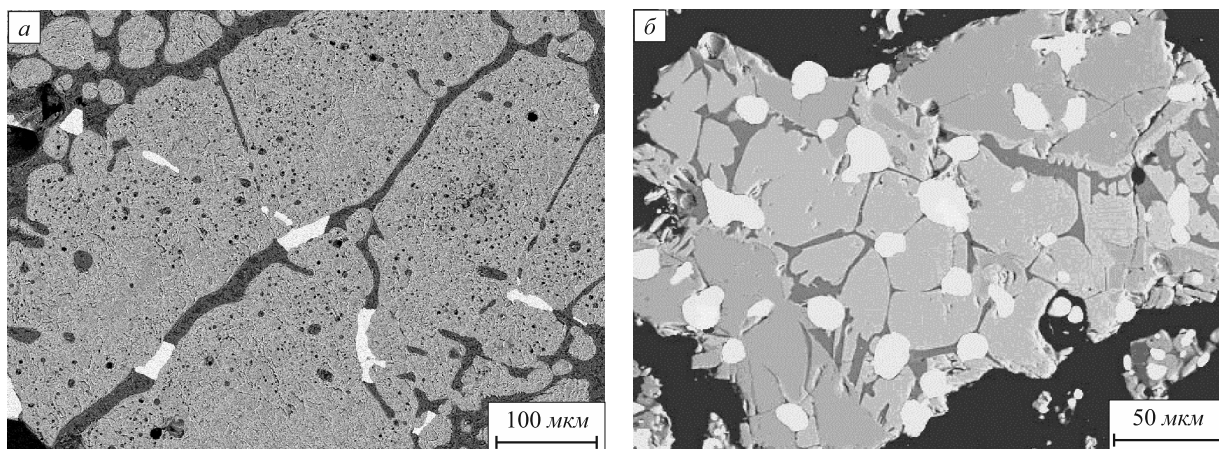


Рис. 3. Восстановление железа из вкрапленных зерен титаномagnetита:
а – начало выделения в силикатных прослойках, б – выделения во вкрапленных зернах

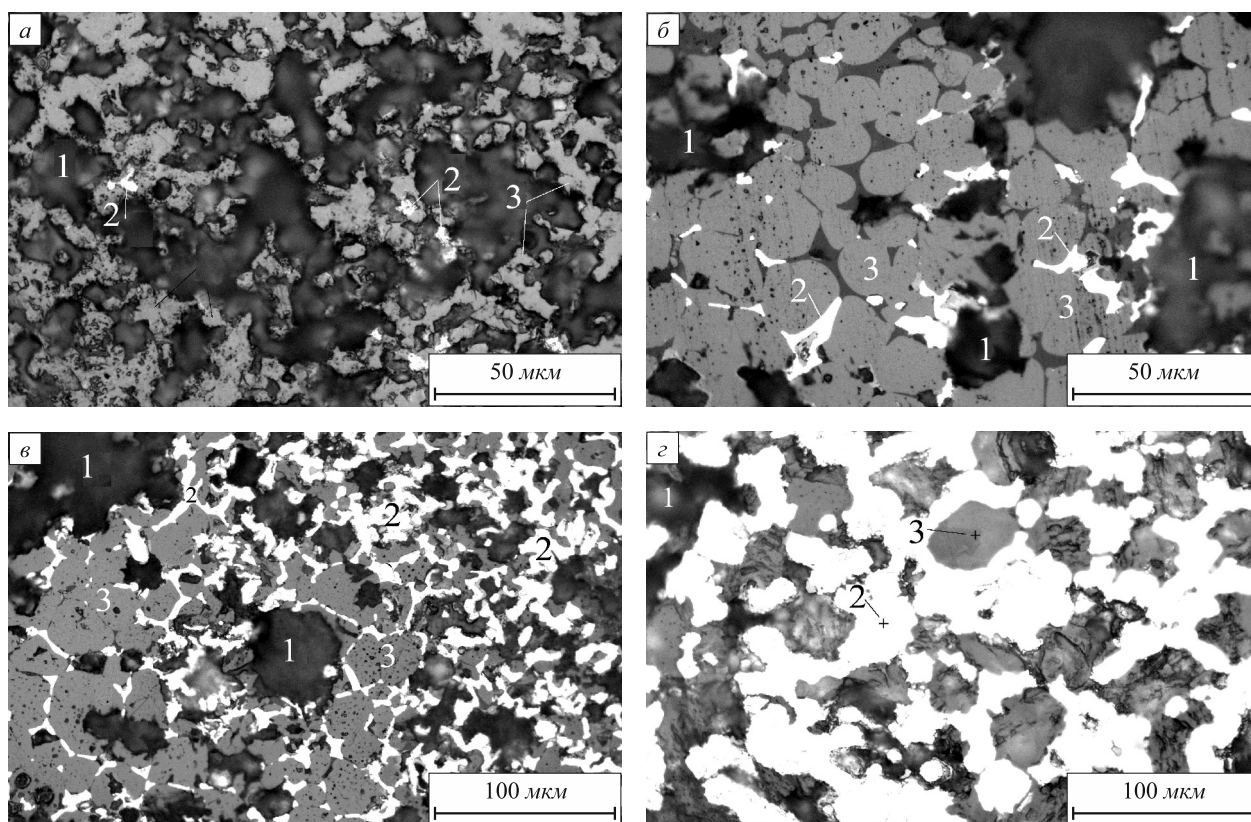


Рис. 4. Последовательность (а – г) выделения металлической фазы в пористой сидеритовой руде:
1 – поры; 2 – металл (98,67 % Fe; 1,43 % Mn, анализ на поз. г); 3 – оксидная фаза (90,12 % MgO, 6,91 % MnO, 3,97 % FeO, анализ на поз. г)

таллических выделений свидетельствует об их практически незатрудненном росте. Металлические частицы в большинстве случаев приобретают округлую (как бы оплавленную) форму, а иногда (при медленном восстановлении) – форму четко ограненных монокристаллов, на поверхности которых проявляются даже следы слоистого роста (рис. 5, б). При этом свободный рост кристаллов происходит лишь в объеме оксидной фазы, из которой формируется кристалл, в то время как поверхность кристалла, примыкающая к не принимающей участия в восстановительном процессе оксидной

фазе, испытывает сопротивление и «обрастает» такую фазу (рис. 5, а).

Теоретический анализ результатов. Вопреки широко распространенному мнению суть восстановления заключается не в удалении кислорода, а в возвращении катионам окисленных металлов утраченных ими электронов, которые в кристаллической решетке оксидов локализованы вблизи ионов кислорода [4]. Поэтому отвечающей сути процесса восстановления является не реакция $MeO + C = Me + CO$, а реакция $Me^{2+} + 2e = Me^0$, из которой следует электрохимическая природа про-

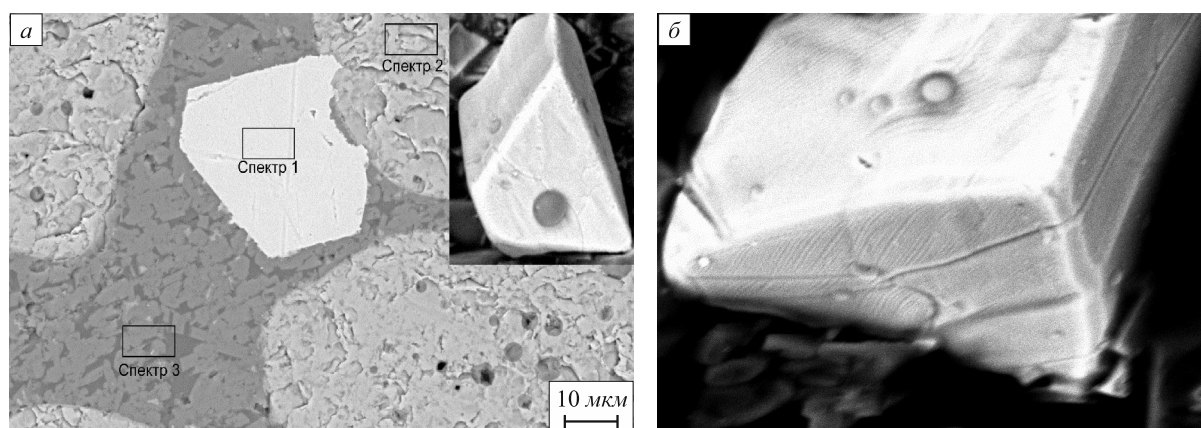


Рис. 5. Формирование идиоморфных монокристаллов железа при медленном восстановлении

цесса, допустимость пространственного разделения реакций восстановления металла и окисления восстановителя, возможность замыкания электрической цепи между окислителем и восстановителями потоком электронов, восстановления металлов в окружении анионов кислорода, т. е. внутри оксида, причем восстановление в конкретной точке внутри объема может происходить и без переноса туда реагентов. Для осуществления этого процесса происхождение электронов – отобраны они у кислорода руды, заимствованы у углерода, другого восстановителя или подведены из электрической сети, принципиального значения не имеет (рис. 6).

Таким образом, для образования металлической фазы в объеме куска руды или отдельного рудного зерна к месту ее выделения не требуется подводить восстановитель или даже катионы восстановленного на поверхности металла, а также отводить продукт реакции в виде CO_2 . Единственное необходимое для этого условие – появление в этом месте «лишних» электронов, которые могут быть локализованы находящимися в этом месте катионами, что приведет к появлению атома металла.

Исходя из этого, для выяснения условий восстановления необходимо проанализировать движение в кристаллической решетке оксида «лишних» электронов и анионов кислорода.

Условия диффузии частиц, переноса электрических зарядов и массы в кристаллической решетке оксидов

существенно отличаются от аналогичных процессов в решетке металлов. Это обусловлено тем, что в отличие от металлов решетка оксидов образована ионами с противоположными зарядами, расположенными в определенном порядке. В решетке оксидов все электрические заряды скомпенсированы как в целом, так и в любом локальном объеме. Кроме того, в решетке оксидов нет свободных носителей зарядов – свободных электронов, а большая ширина запрещенной зоны (5 – 10 эВ) практически исключает возможность появления свободных электронов в результате термического возбуждения, поскольку согласно [5] при ширине запрещенной зоны более 2 эВ вероятность термического перехода электронов в зону проводимости исчезающе мала при всех доступных температурах. Количество электронов, которое может забрасываться в зону проводимости даже при температуре разложения оксидов, много меньше количества электронов, необходимого для протекания реакций с наблюдаемыми значениями скорости [6]. Поэтому перенос зарядов (электрическая проводимость) в оксидах может быть обусловлен только ионными смещениями.

Перемещение катионов и анионов (диффузия) в решетке оксидов должно происходить по иным, разным и более сложным траекториям по сравнению с перемещением катионов в решетке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а

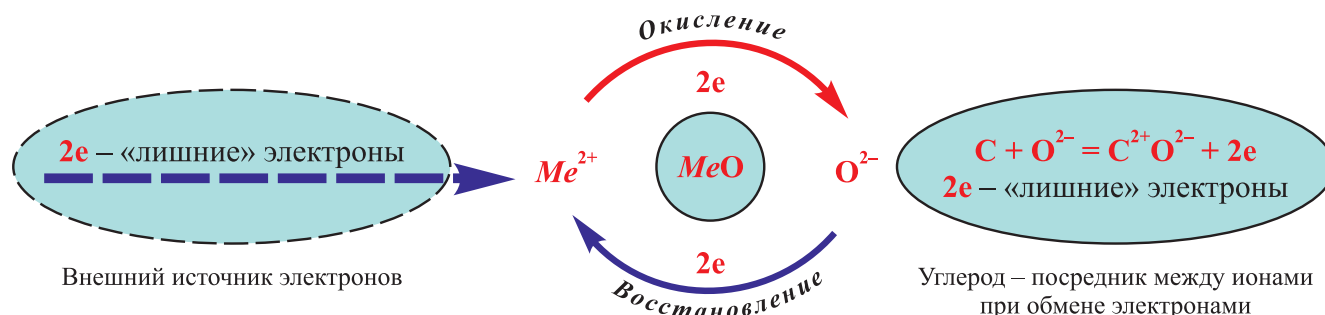


Рис. 6. Схема перераспределения электронов при окислении и карботермическом восстановлении металлов

также структуру электрического поля. При отсутствии дефектов в решетке оксидов диффузия сильно затруднена вследствие плотной упаковки анионов и наличия у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа катионных вакансий (см. рис. 1) диффундирующий катион должен проскакивать через узкое окно между анионами, размеры которого существенно меньше размеров катиона (рис. 7, б). Диффузия и анионов и катионов существенно облегчается при наличии анионных вакансий (рис. 7, в).

Обычная диффузия ионов в стехиометрических оксидах под действием теплового движения способствует лишь перемешиванию катионов или анионов, например изотопов, но не может привести к направленному перемещению ионов только одного сорта, так как в резуль-

тате был бы нарушен локальный баланс электрических зарядов. Поэтому диффузионное перемешивание не приводит к изменению ни локального, ни объемного балансов и не может быть обнаружено измерениями электрической проводимости. Скорость перемешивания изотопов возрастает при нагреве, однако это также не отражается на электрической проводимости стехиометрических оксидов, поскольку в решетке оксидов в целом и в любом локальном объеме сохраняется равенство зарядов.

По этой же причине в ионной решетке образуются только парные и потому нейтральные тепловые дефекты – междоузельные ионы и вакансии Френкеля, либо бивакансии Шоттки (рис. 8). Перемещение ионов по тепловым бивакансиям возможно только в виде парных

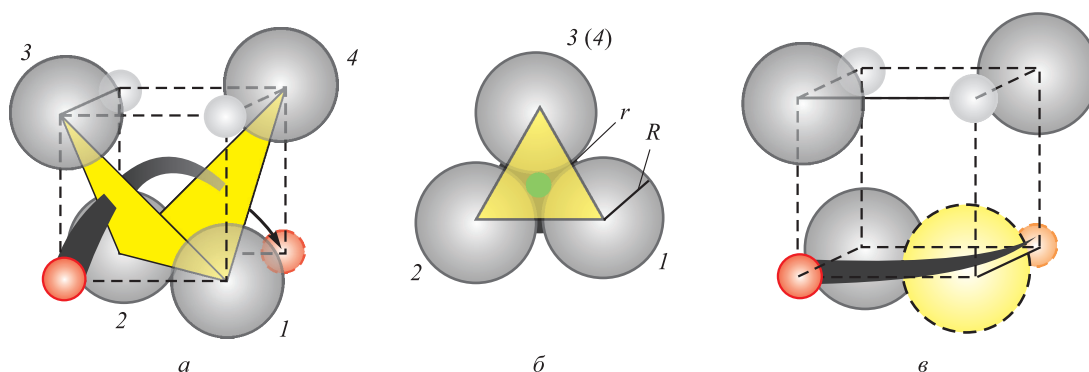


Рис. 7. Траектория перемещения катиона в вакантный узел:

а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решетки оксида MeO (параметры решетки увеличены); б – «узкое» ($r = 0,15R$) окно в плоскости трех анионов; в – траектория перемещения катиона в катионную вакансию через анионную вакансию. Цифры – номера анионов

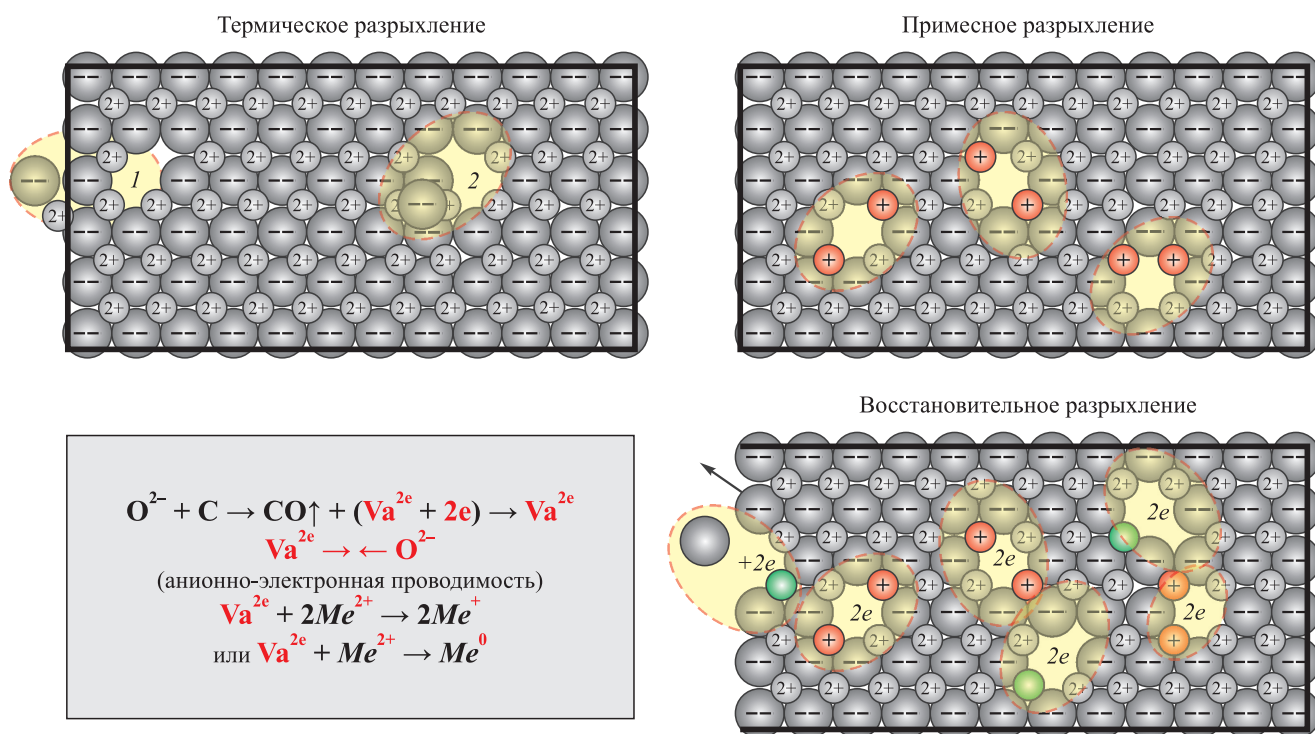


Рис. 8. Схема образования анионных вакансий (разрыхления анионной подрешетки) и появления анионно-электронной проводимости: 1 – бивакансия Шоттки; 2 – бивакансия Френкеля

нейтральных комплексов анион-катион и также не ведет к перемещению зарядов, не способно вызвать отток кислорода и не сказывается на электрической проводимости оксидов. Поэтому стехиометрические оксиды и при нагреве от абсолютного нуля до некоторой критической температуры остаются диэлектриками.

Проводимость стехиометрических оксидов возникает при наличии примеси гетеровалентных катионов. Катионы с более низким зарядом (по сравнению с кристаллообразующими катионами) электростатически связаны с анионными вакансиями, и в виде комплексного нейтрального дефекта «вакансия – катион (катионы) пониженного заряда» могут перемещаться в решетке оксида. Смещение примесного комплексного дефекта также не нарушает локального баланса зарядов, но вследствие неравенства зарядов этого комплекса зарядам замещающих его кристаллообразующих катионов и анионов ведет к перемещению зарядов в макрообъеме, поэтому может быть обнаружено по изменению электрической (примесной) проводимости.

Аналогичный механизм проводимости характерен и для нестехиометрических оксидов. Из условия нулевого баланса зарядов следует, что дефицит массы, например недостаток анионов, не должен нарушать баланса зарядов. Это означает, что анион не может просто покинуть решетку оксида – для компенсации зарядов он должен оставить на своем месте либо свои валентные электроны, либо электроны окислившегося восстановителя. Эти «лишние» электроны локализуются на ближайших к вакансии катионах. Таким образом, в нестехиометрических оксидах также существуют комплексы «вакансия – катион (катионы) с другим зарядом», а перемещение такого комплекса вызывает перенос зарядов аналогично механизму примесной проводимости. При этом перемещение комплекса (по существу, электронов) должно уравниваться встречным потоком анионов кислорода.

При углеродотермическом восстановлении (прямым или по двухстадийной схеме – принципиального значения не имеет) источником «лишних» электронов является химическая реакция извлечения кислорода на поверхности куска или рудного зерна. В результате удаления кислорода в анионной подрешетке оксида на поверхности по реакции образуется заряженная двумя электронами кислородная вакансия, что является обязательным для сохранения в решетке в целом и в локальном объеме вблизи вакансии равенства положительных и отрицательных зарядов. Поверхность оксида разрыхляется анионными вакансиями, а «лишние» электроны в анионной вакансии под действием заряда катионов смещаются и локализуются у катионов, понижая их заряд.

Отличие собственной проводимости нестехиометрических оксидов от примесной в стехиометрических оксидах заключается в том, что в нестехиометрических оксидах разнозаряженные катионы образованы одним и тем же элементом, т.е. обладают одинаковым сродством

к электрону. Поэтому перемещение комплекса не требует физического смещения катиона – перемещение вакансии может сопровождаться лишь перескоком электронов от одного катиона к другому. Вследствие этого подвижность такого комплекса выше, а собственная проводимость нестехиометрических оксидов больше примесной проводимости при одинаковой концентрации дефектов.

Нестехиометрия оксидов вызывается изменением окислительного потенциала среды, но чтобы произошло изменение состава оксида при изменении потенциала, необходима относительно высокая скорость перемещения кислорода в решетке оксида. Поэтому одного изменения парциального давления кислорода недостаточно для удаления кислорода из решетки, т.е. восстановления металла. Необходимы благоприятные кинетические условия, а именно достаточная подвижность ионов, которая наиболее легко достигается нагревом. С повышением температуры подвижность частиц возрастает по экспоненциальному закону, соответственно по такому же закону увеличивается концентрация тепловых дефектов Шоттки и Френкеля.

При нагреве до некоторой критической температуры концентрация вакансий достигает такой величины, при которой в ближайшем окружении каждого иона появляется хотя бы одна вакансия. При координационном числе плотнейшей упаковки 12 для появления в ближайшем окружении каждого аниона одной анионной вакансии должна отсутствовать 1/13 часть или примерно 8 % анионов. Именно такое количество анионных вакансий обеспечивается легированием твердоэлектrolитных материалов, например диоксида циркония или β -глинозема – оксидов четырех- или трехвалентных металлов оксидами одно-, двух- или трехзарядных элементов. При такой концентрации вакансий твердоэлектrolитные материалы обладают вполне устойчивой решеткой, хотя имеют протяженную сеть вакансий, так называемых каналов проводимости, и характеризуются высокой скоростью перемещения ионов – суперионной проводимостью [7].

При суммарной концентрации тепловых, примесных и окислительно-восстановительных вакансий больше критической величины образуется непрерывная цепь вакансий, аналогичная каналам проводимости в слоистых и каркасных структурах (рис. 9). При этом кристаллические оксиды переходят в состояние, при котором существует достаточно жесткий каркас, образованный катионами, а анионы подобно жидкости в губке или электронному газу в решетке металлов имеют возможность относительно легко перемещаться. Такое состояние можно характеризовать как псевдожидкое. Оксиды в псевдожидком состоянии должны обладать высокой проводимостью, соизмеримой с проводимостью суперионных проводников.

Отличие высокотемпературной проводимости оксидов от суперионной проводимости твердых электро-

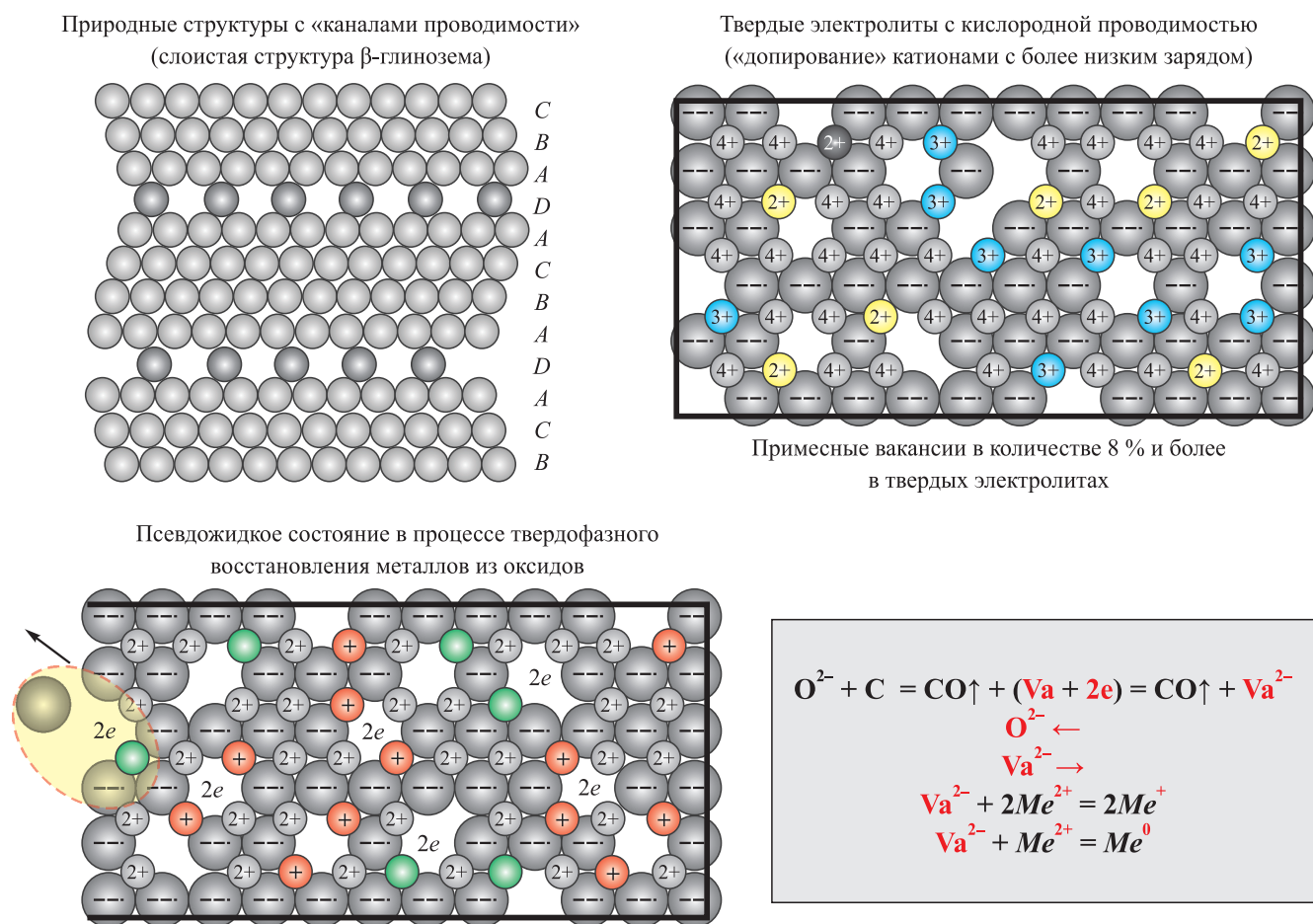


Рис. 9. Структура суперионных проводников со слоистой структурой, твердых электролитов и оксидов в псевдожидком состоянии при восстановлении металлов

литов заключается в быстром перемешивании частиц и вакансий вследствие развитого теплового движения частиц. Поэтому каналы высокотемпературной проводимости в оксидах являются короткоживущими и имеющими случайную ориентацию. В твердоэлектролитных материалах каналы проводимости формируются путем легирования, а потому стабильны в широком температурном диапазоне.

Измерения электрического сопротивления при нагреве индивидуальных чистых оксидов и природных руд [8] позволили установить температуру их перехода в псевдожидкое состояние, а нагрев оксидов при разном окислительно-восстановительном потенциале среды и в контакте с разными примесями – подтвердить влияние примесей и окислительного потенциала на температуру появления проводимости и перехода в псевдожидкое состояние (рис. 10).

Установлено, что температура появления проводимости практически точно соответствует теоретической температуре Таммана, $(0,5 - 0,8)T_{пл}$, температуре, при которой поверхностная диффузия переходит в объемную [9]. Сопоставление с литературными данными [10] показало, что именно при этой температуре начинается заметное взаимодействие оксидов с углеродом, т.е. это

одновременно и кинетическая температура начала восстановления металла из его оксида. Подтверждено снижение этой температуры при контакте оксида с углеродом и оксидами, образованными катионами с меньшим зарядом.

Преобразование решетки оксида в решетку металла. Из изложенного следует, что при нагреве в восстановительных условиях кристаллическая решетка оксида насыщена анионными вакансиями, часть которых содержит «лишние» (дефектные) электроны. Генератором таких (восстановительных) вакансий является восстановитель, который извлекает из решетки оксида кислород, отдавая ему свои валентные электроны, а ранее локализованные у аниона электроны удерживаются в решетке оксида электрическим полем и сохраняют нулевой баланс зарядов. «Лишние» электроны локализуются на катионах в ближайшем окружении вакансии, причем в первую очередь на катионах, обладающих наибольшим сродством к электрону.

Если в ближайшем окружении все катионы обладают равным сродством, то при перемещении вакансии электроны легко переходят от одного катиона к другому, сопровождая вакансию от места появления до места ее стока. Если же на пути перемещения вакансии

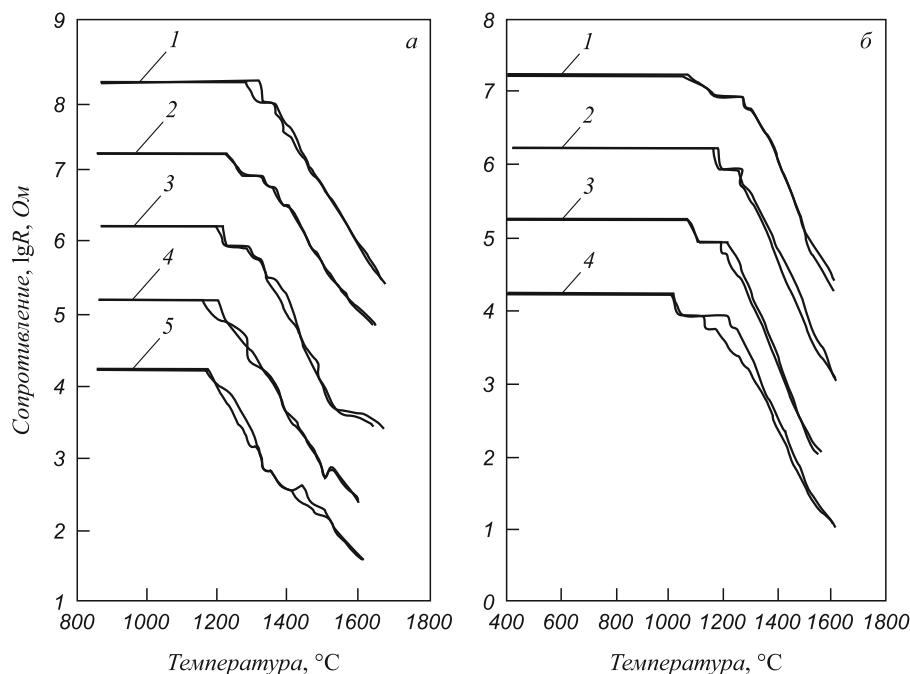


Рис. 10. Влияние температуры, примесных катионов и окислительного потенциала среды на электрическое сопротивление:
 а – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 – исходный образец, 2 – он же в контакте с SiO_2 , 3 – в контакте с углеродом, 4 – в контакте с CaO , 5 – с $\text{CaO} + \text{C}$);
 б – вкрапленной хромовой руды (1 – исходный образец, 2 – он же в контакте с CaO , 3 – с углеродом, 4 – с $\text{CaO} + \text{C}$)

встречается примесный катион, обладающий более высоким сродством к электрону, то возникает более прочная связь вакансии с таким катионом, и он увлекается перемещающейся вакансией. Эффект «буксировки» примесных ионов вакансиями известен и даже используется в технологии рафинирования полупроводников [11]. Результаты такой буксировки проявляются в концентрировании в металлических зародышах никеля и кобальта, рассеянных в оксидной матрице хромовой руды [12].

В местах стока, в качестве которых выступают дефекты кристаллической решетки оксида, вакансии

бесследно исчезают, а поступившие с ними «лишние» электроны остаются локализованными на катионах. Поэтому в местах стока вакансий накапливаются катионы с постепенно уменьшающимся вплоть до нуля зарядом, что в конечном итоге ведет к формированию в этом месте металлического зародыша (рис. 11).

В местах стока могут концентрироваться катионы не только с нулевым зарядом. Вполне вероятным является образование кластеров структуры, сформированных катионами с зарядом, отличным от нуля, но меньшим, чем у исходного оксида. Такие кластеры структуры низших оксидов могут образовываться и

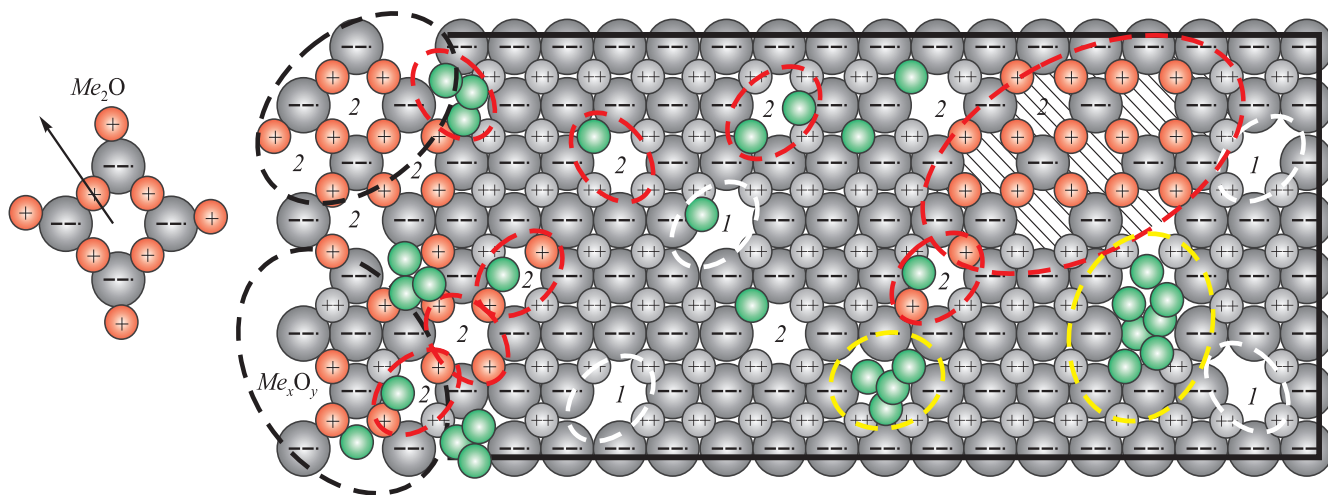


Рис. 11. Обобщенная схема формирования паров оксидов, низших оксидов и металлической фазы в решетке исходного оксида:
 1 – нейтральные (парные) термические бивакансии (дефекты Шоттки);
 2 – отрицательно заряженные (восстановительные) анионные вакансии

существовать в решетке исходного оксида одновременно с кластерами металла. Кроме того, в структуре исходного оксида одновременно может еще находиться и большое количество рассеянных анионных вакансий, связанных с катионами, имеющими уменьшенный заряд. Поэтому в условиях восстановления соотношение количества разнозаряженных катионов восстанавливаемого металла непрерывно изменяется. При этом непрерывно изменяется и брутто-состав исходного оксида вплоть до металла, причем не обязательно с обособлением (образованием поверхности раздела) всех возможных устойчивых фаз (дальтони-дов). В связи с этим оксиды в процессе восстановления металла следует рассматривать как соединения переменного состава – бертоллиды.

Если образующиеся на поверхности руды вакансии успевают рассеиваться в решетке оксида, то выделение металлических зародышей происходит внутри решетки оксида на некотором удалении от поверхности. Условием рассеивания вакансий является высокая подвижность при относительно малой скорости образования. Оно реализуется в случае восстановления металлов слабым восстановителем при высокой температуре. Высокая концентрация дефектных комплексов у поверхности взаимодействия и интенсивное тепловое движение частиц в решетке оксида могут в этом случае вызвать, кроме того, отрыв отдельных фрагментов и переход их из оксида в газовую фазу, т.е. сублимацию. При этом в газовой фазе могут оказаться фрагменты разных структур, состав которых соответствует составу промежуточных продуктов восстановления.

Если скорость образования вакансий превышает скорость их рассеивания в решетке оксида, то они сливаются там же, где образуются, т.е. на поверхности взаимодействия восстановителя с оксидом. Поэтому при интенсивном восстановлении у поверхности взаимодействия образуется слой продуктов, затрудняющий дальнейшее развитие процесса. Развитие процесса по такому сценарию ведет к фронтальному росту слоя продуктов восстановления, наиболее часто наблюдаемому в практике получения черных металлов.

Выводы. Восстановление – электрохимический процесс, протекающий согласно реакции $Me^{2+} + 2e = Me$. Восстановление заключается в возвращении катионам металлов электронов, локализованных в кристаллической решетке оксидов на анионах кислорода.

Для восстановления достаточно уменьшить общую концентрацию кислорода в решетке оксида, при этом место извлечения кислорода из решетки оксида и место образования металлической фазы могут не совпадать, а способ извлечения кислорода из решетки и происхождения необходимых для восстановления электронов не имеют принципиального значения.

Распространение восстановительного процесса по объему оксидной фазы осуществляется перемещением анионных вакансий, движение которых сопровождается

перемещением «лишних» электронов, необходимых для восстановления катионов. Движение вакансий обусловлено единичными перескоками ионов, поэтому осуществляется с многократно более высокой скоростью по сравнению с диффузией ионов.

Анионные вакансии вовлекают в движение катионы, обладающие наиболее высоким сродством к электрону. Парные (нейтральные) термические вакансии могут без нарушения баланса зарядов перемещать нейтральные атомы.

Скорость перемещения вакансий и распространения восстановительного процесса в решетке оксида возрастают с ростом концентрации вакансий. Наибольшей степенью разупорядоченности в рудах при температуре восстановления обладают силикатные фазы, в которых наряду с термическими и восстановительными вакансиями в большом количестве присутствуют примесные, обусловленные наличием в решетке кремнистых фаз катионов с более низким зарядом. Прожилки силикатных фаз являются каналами распространения восстановительного процесса в кусках руды, что делает руды с прожилками силикатных фаз «легковосстановимыми».

Бедные и комплексные руды являются более «восстановимыми» по сравнению с богатыми и монометалльными вследствие наличия в их составе оксидов трудно восстанавливаемых металлов. Это не позволяет образоваться сплошной металлической оболочке на поверхности и способствует распространению восстановительного процесса по остаточным оксидным фазам в объеме кусков руды.

Выделение металлической фазы внутри твердой оксидной исключает контакт металла с восстановителем и позволяет избежать науглероживания и загрязнения металла примесями.

Разное сродство катионов к электрону позволяет производить селективное восстановление металлов и обогащать оксидную фазу оксидами более трудно восстанавливаемых металлов, т.е. обособлять компоненты руды без плавления.

Выявленные особенности селективного восстановления металлов в кристаллической решетке сложных оксидов могут быть основой для освоения ресурсо- и энергосберегающих технологий их селективного извлечения из бедных и комплексных руд без плавления руды и при использовании низкосортного каменного угля в качестве восстановителя и энергоносителя.

Селективное восстановление и извлечение металлов из комплексной руды без ее плавления позволит решить несколько ключевых проблем металлургии:

- сырьевую – за счет вовлечения в переработку колоссальных запасов пока неиспользуемых комплексных руд;
- энергосбережения – за счет исключения процессов плавления руды и шлаков, сокращения технологического цикла от руды до изделий;

– ресурсосбережения – за счет резкого уменьшения расходования коксующегося угля, шлакообразующих материалов, огнеупоров;

– природоохранную – за счет резкого уменьшения количества отходов (шлаков и шлакоотвалов), уменьшения выбросов в коксохимическом, агломерационном, доменном, конвертерном, ферросплавном производствах;

– экономическую – за счет исключения коксохимического, агломерационного, конвертерного производств и, соответственно, их уникального и дорогого оборудования;

– кадровую – за счет резкого уменьшения числа переделов, количества работников и коренного улучшения условий труда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
2. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом: Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.

3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
4. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. Ч. 1. – 671 с.
5. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.
6. Медвинский А.А., Болдырев В.В. Развитие представлений об электронных и ионных процессах при термическом распаде ионных кристаллов окислов. Физическая химия окислов. – М.: Наука, 1971. С. 39 – 54.
7. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
8. Рощин А.В., Рощин В.Е. // Металлы. 2003. № 2. С. 3 – 9.
9. Рощин В.Е., Рощин А.В., Рябухин А.Г. // Металлы. 2006. № 3. С. 8 – 16.
10. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия. – 1976. – 359 с.
11. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела – М.: Металлургия, 1995. Т. II. – 450 с.
12. Рощин В.Е., Рощин А.В., Рябухин А.Г., Гойхенберг Ю.Н. // Металлы. 2007. № 4. С. 3 – 10.

© 2013 г. В.Е. Рощин, А.В. Рощин
Поступила 11 февраля 2013 г.

УДК [669.131.2:669.111.35]:621.78.08

К.Н. Вдовин, Д.А. Горленко, А.Н. Завалищин

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ОТПУСКА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФАЗ В БЕЛОМ КОМПЛЕКСНО ЛЕГИРОВАННОМ ЧУГУНЕ

Аннотация. Рассмотрены результаты лабораторных исследований химического состава металлической основы и карбидов в комплексно легированном чугунах как в литом состоянии, так и после термической обработки по промышленному режиму. Выявлены закономерности перераспределения химических элементов в металлической основе, эвтектических и вторичных карбидах.

Ключевые слова: Прокатные валки, промышленный отпуск, микроструктура, химический состав, эвтектические карбиды, вторичные карбиды, аустенит.

EFFECT OF THE INDUSTRIAL LEAVE ON CHEMICAL COMPOSITION OF PHASES IN THE WHITE COMPLEX ALLOYED CAST IRON

Abstract. The article reviewed the results of laboratory analysis of chemical composition of the metal substrate and carbides in the complex alloyed cast iron, as in the cast state and after heat treatment of industrial mode. The regularities of the redistribution of the chemical elements in the metal substrate, eutectic carbides and secondary carbides, were revealed.

Keywords: Mill rolls, industrial leave, microstructure, chemical composition, eutectic carbides, secondary carbides, austenite.

Комплексно легированные Ti–V–Cr–Ni–Nb чугуны используются для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного износа при повышенных температурах, в том числе для валков горячей прокатки. После кристаллизации и охлаждения в отливках возникают значительные усадочные и термические напряжения, связанные с массивностью изделий и низкой теплопроводностью легированного чугуна, которые дополняются фазовым наклепом при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении. Для заклю-

чительной операции в производстве прокатных валков используют отпуск для снятия напряжений. Традиционной обработкой является однократный многочасовой среднетемпературный отпуск с замедленной скоростью нагрева и охлаждения для предотвращения трещинообразования [1]. В процессе отпуска происходит распад остаточного аустенита с образованием бейнита, который негативно влияет на эксплуатационные свойства [2]. При этом идет дополнительное выделение карби-

дов с одновременным перераспределением химических элементов между металлической основой и карбидами.

Повышение эксплуатационных свойств чугунных валков достигается путем изменения режима термообработки [3]. Однако при этом изменяется кинетика распада аустенита и условия перераспределения химических элементов по сравнению с процессами, протекающими при существующих режимах отпуска. Поэтому целью работы явилось исследование изменения структуры и химического состава всех структурных составляющих белого чугуна после кристаллизации и после отпуска в производственных условиях.

Исследования проводили на образцах чугуна, химический состав которого представлен в таблице.

Образцы отбирали от рабочего слоя прокатного вала после кристаллизации и после отпуска. Распределение элементов определяли на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA II LMU с приставкой микрорентгеноспектрального анализа INCA Energy 450. Для исключения наложения спектра основы на спектр вторичных карбидов, вызванного тем, что область возбуждения рентгеновского излучения (около 30 мкм) больше размеров вторичных карбидов, применяли электролитическое травление образцов в 3 % водном растворе соляной кислоты при плотности тока 200 А/м² [4]. Результатом явилась рельефная поверхность с глубиной травления основы 100 – 150 мкм, представленная на рис. 1.

После кристаллизации и охлаждения структура образцов, отобранных из рабочего слоя прокатного вала, состоит из дендритов аустенита, 80 % которого превратилось в крупноиглочатый мартенсит, эвтектические и вторичные карбиды (рис. 2). Карбиды отличаются между собой как по форме и размерам, так и химическим составом.

В дендритах аустенита содержится до, %: 0,7 Mn; 4,8 Ni; 1,0 Si; 0,9 Cr; 1,3 Cu. В состав эвтектических карбидов входит, %: 78,5 Fe; 3,6 Cr; 1,1 Mn; 0,6 V; до 1,5 Ni; остальное углерод. Вторичные карбиды различаются по морфологии и составу, что послужило основанием их условно разделить в зависимости от содержания ниобия и железа на три группы.

К карбидам первой группы отнесли те, в которых основным карбидообразующим элементом является ниобий с содержанием в пределах 67,0 – 68,0 %. В них также присутствуют 0,3 – 0,8 % титана, 2,0 – 2,5 % ванадия, 4,0 – 6,0 % железа, до 0,6 % хрома. Они имеют пластинчатую форму с толщиной пластин 0,8 – 2,0 мкм и расположены внутри дендритов. Направление совпадает с дендритными осями первого и второго порядка, и лишь иногда достигают границ эвтектических карбидов (оси второго порядка). Угол поворота между осями либо 120°, либо 90° (рис. 3, а, б).

К карбидам второй группы отнесли карбиды, в которых помимо 60,0 – 65,0 % ниобия входит железо в пределах 18,0 – 20,0 %. В них также содержится 1,5 – 2,4 % V, 0,5 – 0,7 % Cr. Поэтому основным отличием карбидов второй группы от первой является повышение содержания железа в 4 – 5 раз с соответствующим снижением на несколько процентов ниобия. Они выделяются в виде коротких и более толстых пластин по сравнению с карбидами первой группой и полностью располагаются внутри дендритов аустенита (рис. 3, в, г).

В карбидах третьей группы соотношение ниобия и железа изменяется и становится 35 – 45 % и 20 – 40 % соответственно. Содержание хрома увеличивается до 0,6 – 2,2 %, также присутствуют 1,0 – 3,0 % ванадия и до 0,4 % титана. Помимо этого в их составе появляется до 0,3 % марганца, 1,5 – 3,0 % никеля и 0,3 – 0,7 % кремния, которые не наблюдаются в предыдущих

Химический состав белого чугуна, %

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Ti	Nb
3,05 – 3,20	0,7 – 1,0	0,75 – 0,95	0,015	0,045	1,50 – 1,85	4,0 – 4,6	0,15 – 0,20	0,01 – 0,02	0,45 – 0,70

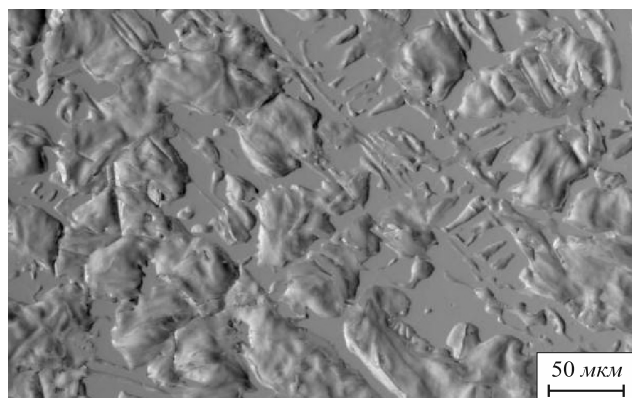


Рис. 1. Поверхность образца после электролитического травления, ×300

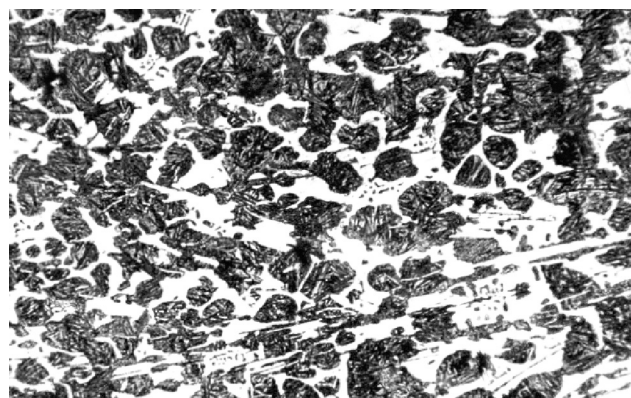


Рис. 2. Микроструктура рабочего слоя в литом состоянии, ×500

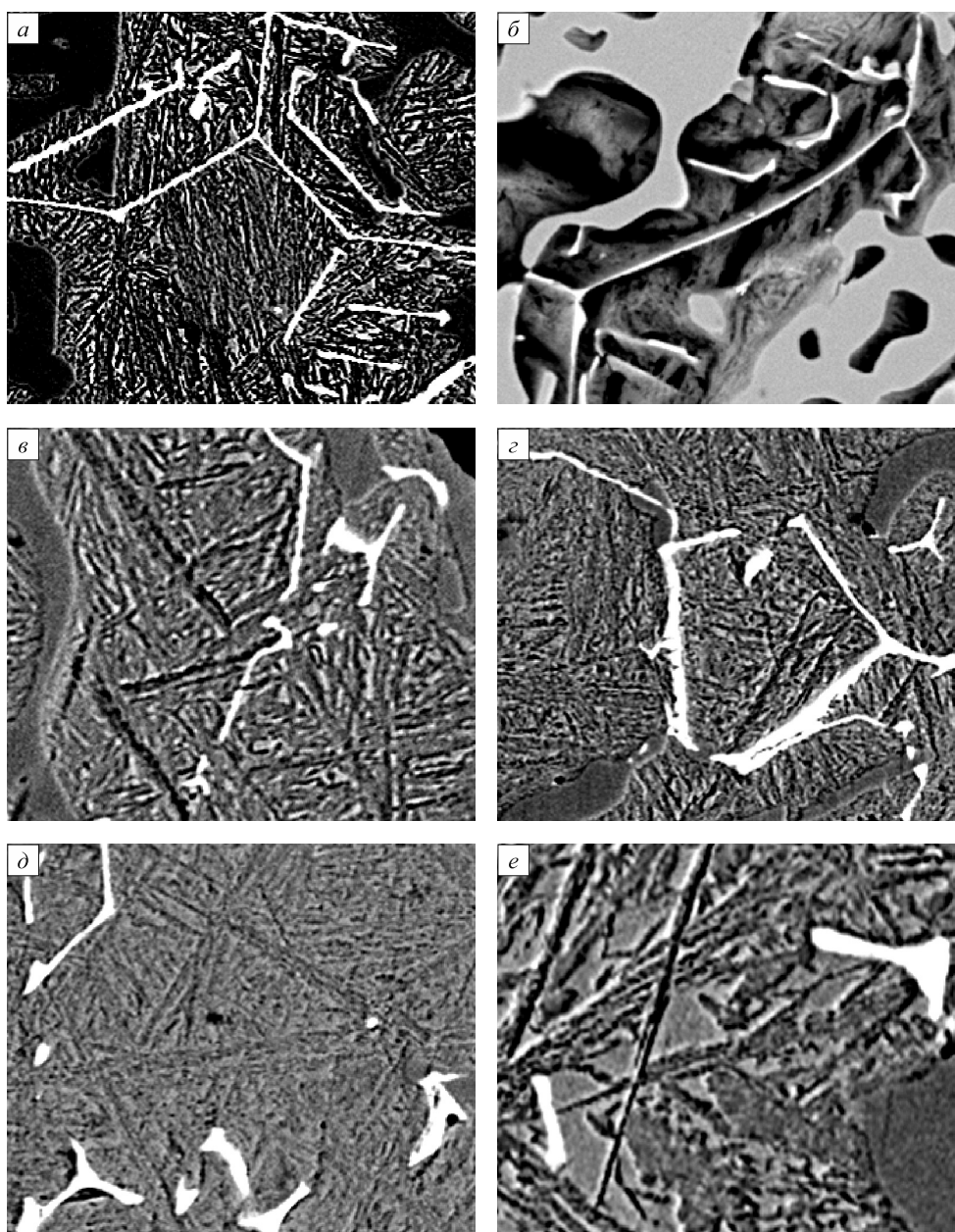


Рис. 3. Вторичные карбиды разных условных групп (изображение во вторичных электронах):
 а – первой группы, $\times 1000$; б – первой группы, $\times 2000$; в – второй группы, $\times 1000$; з – второй группы, $\times 2000$;
 д – третьей группы, $\times 1000$; е – третьей группы, $\times 2000$

двух группах. Карбиды третьей группы имеют формы, близкие к округлой, треугольной и ромбической с углом при вершине от $60 - 120^\circ$. По строению и контрасту при съемке во вторичных электронах видно, что данная группа карбидов формируется на карбидах первой группы: происходит рост и изменение форм, основой остается тонкий стержень карбида на основе ниобия (рис. 3, д, е). Отличия в химическом составе от карбидов первой группы заключаются в увеличении содержания железа в 10 раз, содержания хрома в 3 раза, раздвигаются границы содержания ванадия как в меньшую, так и в большую сторону. Встречаются карбиды, не имеющие в своем составе титана. Наряду с карбидообразующим марганцем, в состав входят

кремний и никель, это происходит за счет того, что рост карбидов осуществляется элементами основы.

Промышленный отпуск практически не влияет на химический состав дендритов, в которых остается $3,0 - 3,5\%$ остаточного аустенита, за исключением углерода, содержание которого снижается более чем на 2% . Происходит рост ранее выделившихся при охлаждении после кристаллизации вторичных карбидов всех рассмотренных групп и дополнительно выделяются новые карбиды.

Вновь выделившиеся вторичные карбиды первой группы идентичны по составу с «литыми». Однако в процессе роста ранее выделившихся карбидов первой группы происходит уменьшение содержания ниобия на

17 – 20 %, увеличение содержания железа до 20 – 22 %, появление никеля в количестве 1,5 – 2,0 %, увеличение содержания ванадия до 3,0 – 3,2 %.

Во вновь выделяющихся карбидах второй группы, по сравнению с «литыми», количество железа увеличивается на 4,5 – 5,0 % и в их составе появляется никель до 1,0 – 1,2 %. Содержание остальных элементов не меняется по сравнению с литым состоянием. В ранее выделившихся карбидах второй группы после термообработки увеличивается количество железа до 29 – 31 %, вместе с тем в их составе появляется до 0,5 % никеля и 0,1 % кремния; содержание ниобия снижается на 5 %.

В составе карбидов третьей группы, выделившихся после термообработки, по сравнению с литыми существуют отличия: содержание железа в 4 раза меньше, содержание никеля меньше в 7 раз, большее в 1,5 – 2,0 раза содержание титана, ванадия и хрома. В результате отпуска в большом количестве ранее выделившихся вторичных карбидов третьей группы наблюдается максимальное количество ниобия (60 – 62 %). При этом количество железа в 2,0 – 2,5 раза ниже и равно 7 – 14 %, как следствие во столько же раз ниже содержание никеля (0,4 – 1,4 %). Увеличивается в 2,5 раза количество ванадия и хрома до 3,6 и 1,6 % соответственно.

Сделав анализ выявленных групп карбидов и изменение концентрации элементов в литом состоянии и после отпуска, можно сделать вывод, что существующий режим термической обработки не обеспечивает получения необходимой мартенситной структуры.

Выводы. После кристаллизации структура состоит из дендритов, состоящих из игольчатых структур и остаточного аустенита, эвтектических и вторичных карбидов.

Вторичные карбиды можно условно разделить на три группы в зависимости от количества и содержания карбидообразующих элементов.

Термическая обработка не приводит к изменению химического состава, формы и количества эвтектических карбидов. В дендритах происходит частичный распад остаточного аустенита, количество которого снижается в 4 раза.

В результате отпуска происходит изменение химического состава вторичных карбидов, выделившихся во время охлаждения после кристаллизации, и выделение новых вторичных карбидов схожего химического состава по сравнению с литым состоянием.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трейгер Е.И., Пиховкин Н.И., Филь В.Л. // Сталь. 1983. № 9. С. 55 – 57.
2. Трейгер Е.И., Тилин В.Т., Гамов В.А. и др. // Сталь. 1985. № 8. С. 77 – 79.
3. Вдовин К.Н., Гималетдинов Р.Х., Колокольников В.М., Цыбров С.В. Прокатные валки: Монография. – Магнитогорск: МГТУ, 2005. – 543 с.
4. Лев Е.И. Карбидный анализ чугуна. – Харьков: Metallurgizdat, 1962. – 180 с.

© 2013 г. К.Н. Вдовин, Д.А. Горленко, А.Н. Завалищин
Поступила 15 апреля 2013 г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 519.876

С.Я. Фомин, Ю.С. Белякова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

РАЗРАБОТКА ДИАЛОГОВОЙ ГИБКОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ОПЕРАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЛОЖНЫМ МНОГООПЕРАЦИОННЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ. СООБЩЕНИЕ 2

Аннотация. Представлена структура диалоговой процедуры построения технологических маршрутов изготовления труб сочетанием способов холодной деформации. Для прогноза хода производственного процесса многопродуктовой многооперационной производственной системой использована среда имитационного моделирования Arena.

Ключевые слова: диалоговая процедура, ЛПР, структура производственного комплекса, технологический маршрут, ресурс пластичности, среда имитационного моделирования, транзакт, критериальные оценки.

DEVELOPMENT OF INTERACTIVE FLEXIBLE AUTOMATED OPERATING CONTROL SYSTEM FOR MANAGEMENT OF A COMPOUND MULTIOPERATIONAL MANUFACTURING. REPORT 2

Abstract. The structure of the dialog procedure of pipe processing route plotting manufacture by combination of cold straining is described in report 2. Simulation environment Arena is used for creating the forecast in the industrial complex process of multiproduct and multioperational industrial system.

Keywords: dialog procedure, decision-maker, structure of industrial complex, processing route, ductility source, simulation environment, transact, criterion of optimality.

В работе [1] представлен инструментальный комплекс средств поддержки выбора оперативных решений в АСУ производством, разнообразие которого не включает возможность варьирования структурами технологических маршрутов (ТМ) в процессе разрешения разнообразных конфликтных ситуаций. Таким является, в частности, трубоэлектросварочное производство, в отличие от которого изготовление стальных холоднодеформированных труб (ХДТ) включает широкие возможности разнообразных структурных комбинаций способов деформации (качественных и количественных) при построении многооперационных ТМ [2].

На рис. 1 дана укрупненная структура металлопотоков в цехе изготовления стальных ХДТ. Использование в схемах ТМ способов волочения связано с существенно повышенным по сравнению с холодной прокаткой на станах холодной прокатки труб (ХПТ) расходом металла (закатка концов труб-заготовок перед волочением) и с включением в ТМ дополнительных вспомогательных операций (термообработка, химическая обработка, правка, закатка головок и др.). Это, естественно, сопровождается ростом соответствующих потерь в виде брака (обрывы концов труб, «риски», «задиры» и др.), а также повышенным расходом энергии и материалов. Способу холодной прокатки присущи «свои» виды бра-

ка («налипание», «надавы», волнистость наружной поверхности и др.) и высокий удельный расход электроэнергии.

Построение ТМ изготовления ХДТ реализовано с помощью динамического программирования (ДП). Достоинством указанного метода является возможность генерации в процессе «обратного» хода множества субоптимальных альтернативных ТМ, позволяющих оперативному персоналу разрешать возникающие конфликтные ситуации с минимальными отклонениями (по критериальным оценкам) от оптимальных ТМ, построенных в результате «прямого хода» итеративной диалоговой процедуры метода ДП. Укрупненная структура диалоговой процедуры построения методом ДП технологических маршрутов изготовления ХДТ приведена на рис. 2. Основные компоненты структуры ансамбля математических моделей, используемых лицом, принимающим решение (ЛПР) при «сборке» ТМ изготовления ХДТ описаны в работе [2].

Для описания совместного функционирования совокупности ТМ при выполнении цехом по изготовлению ХДТ производственной программы рассмотрим некоторые функциональные возможности основных блоков среды имитационного моделирования Arena применительно к генерации ТМ при выборе оперативных решений в АСУ производством ХДТ [1].

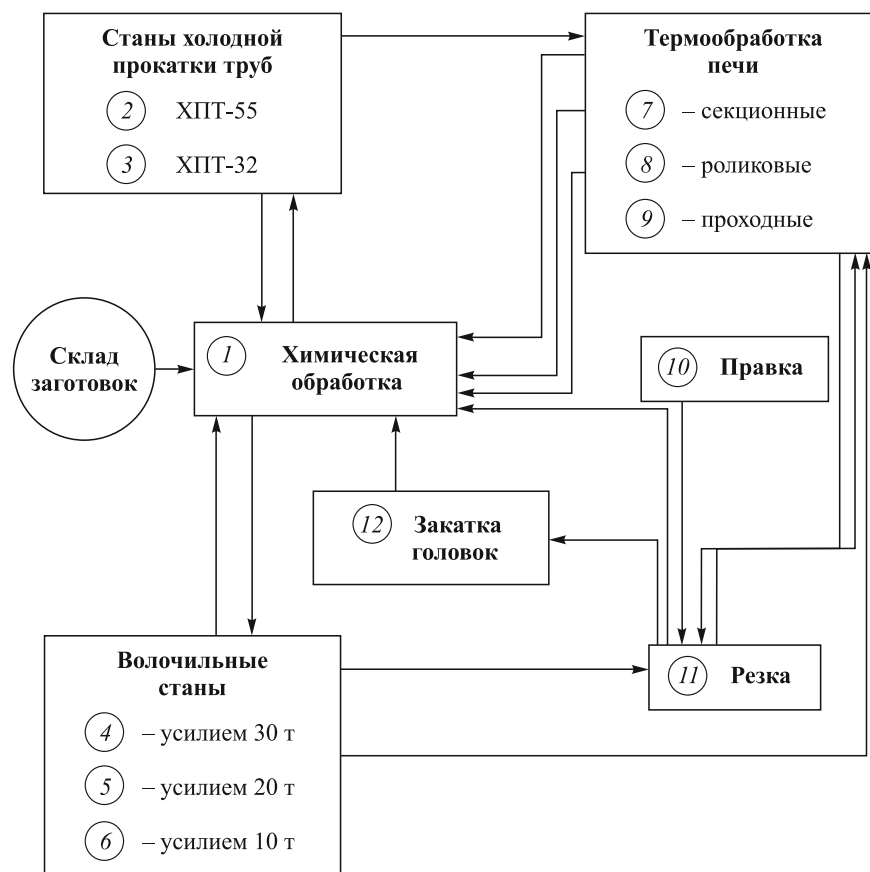


Рис. 1. Укрупненная структура металлопотоков в цехе изготовления стальных холоднодеформированных труб

Создание транзакта – пакета труб, назначенного в обработку, реализуется (генерируется) блоком Create. Возможен ручной ввод транзакта ЛПР, а также с использованием встроенного в блок Create специального программного средства автоматической генерации транзактов. Вид закона распределения поступления транзактов и соответствующие их параметры вводятся в блок заранее. Одновременный ввод нескольких транзактов в параллельные, сходящиеся и расходящиеся ТМ позволяет моделировать движение металлопотоков как многопродуктовую, многооперационную динамическую систему. Данные, выводимые из моделей транзактов блоком Dispose, используются для формирования статистических отчетов: динамика очередей пакетов труб на операциях ТМ, уровни простоев агрегатов и т.п. С помощью такой информации ЛПР достаточно корректно справляется в режиме диалога с реализацией одного из самых сложных этапов выработки оперативных решений – прогноз и оценка возможных вариантов разрешения конфликтных ситуаций на интервале управления (сутки, смена, часы).

Блок Process имитирует работу агрегатов ТМ (имеет место некоторая аналогия с описанием функционирования каналов в системах массового обслуживания длительности обработки пакетов труб в зависимости от назначения конкретного маркоразмера, массы пакета и др.). Предусмотрены как ручной ввод

данных, так и автоматический ввод в соответствии с выявленными законами распределения длительности обработки.

Для моделирования сложной разветвленной структуры металлопотоков изготовления ХДТ используются блоки Decide (ветвление) и Batch (группировка). Их функции весьма разнообразны и могут определяться как директивными указаниями планово-распределительного бюро (ПРБ) цеха, так и сложившимися ситуативными условиями.

В качестве примера рассмотрим фрагмент процедуры разрешения следующей конфликтной ситуации. ПРБ цеха запланировало изготовление из горячекатаных труб-заготовок размерами 68×5,0 мм, 57×4,0 мм и 45×4,0 мм из стали марки 20 общего назначения ряд типоразмеров труб определенных количеств (тыс. м) к заданным срокам по каждому типоразмеру с использованием ТМ (табл. 1), построенных с помощью диалоговой процедуры ДП (учтены условия по наличию рабочего инструмента: валки, калибры, оправки и др.; условия по наличию заготовки требуемых размеров и количества).

В качестве критериальных оценок субоптимальных ТМ («обратный ход» ДП) приняты: удельный расход металла (расходный коэффициент), технологические затраты (складываются из занятости каждого конкретного агрегата на каждом проходе ТМ), доля

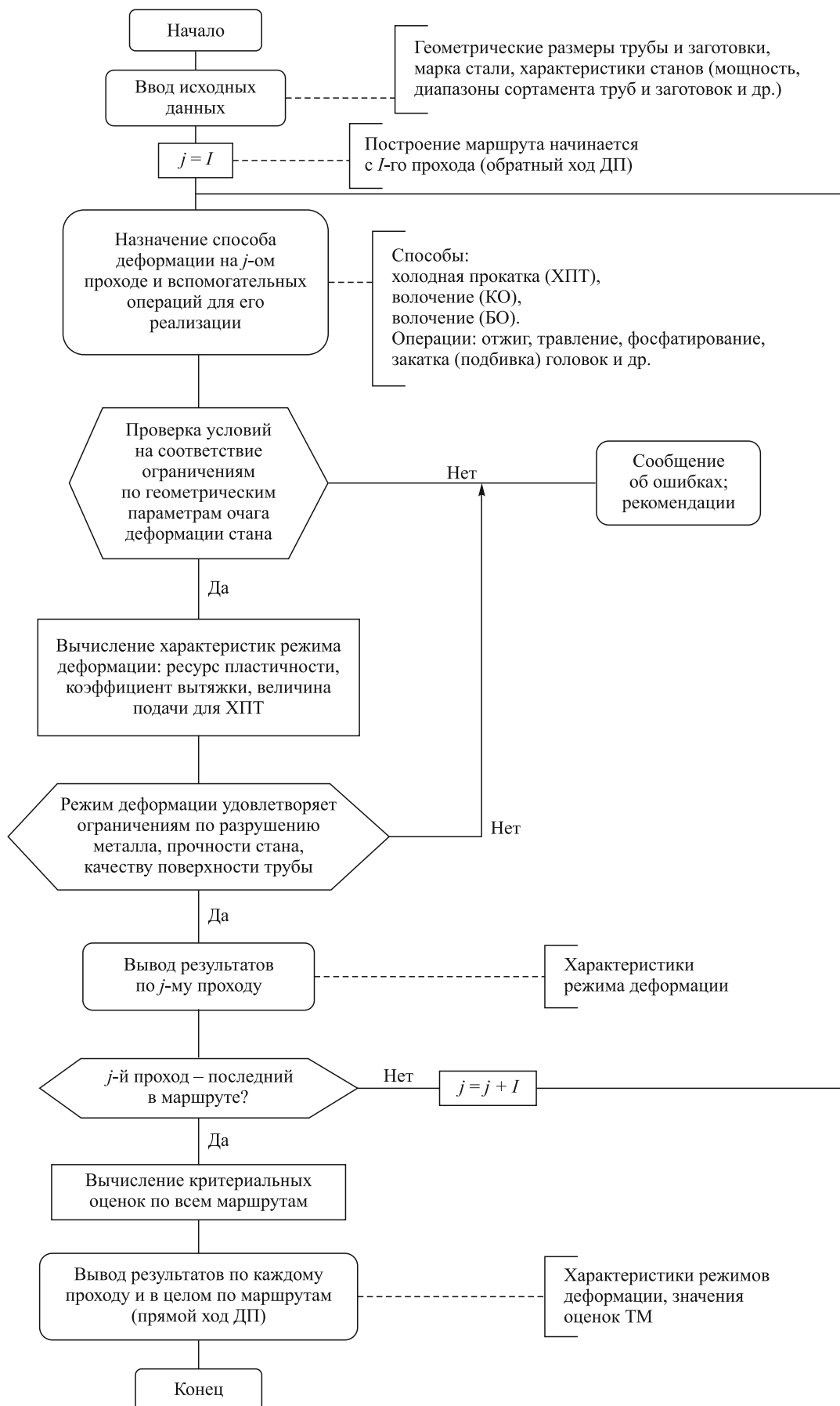


Рис. 2. Укрупненная структура диалоговой процедуры построения методом ДП технологических маршрутов изготовления холоднодеформированных труб

Таблица 1

Технологические маршруты

Номер ТМ	Номер прохода ТМ	Калибровка ТМ: диаметр и стенка трубы, мм	Технологические операции ТМ (номера агрегатов)	Агрегаты
1.	0.	68×5,0 заготовка	1	1 – травильная ванна 2 – стан ХПТ-55
	1.	38×2,2	2, 7, 10, 1	
	2.	32×0,9	3, 7, 12, 1	
	3.	15×1,0 готовая труба	6, 8, 10, 11	
2.	0.	57×4,0 заготовка	12, 1	3 – стан ХПТ-32 4 – стан волочильный (30 тн)
	1.	46×2,9	4, 7, 11, 10, 12, 1	
	2.	22×1,4	3, 7, 11, 10, 12, 1	
	3.	15×1,5 готовая труба	6, 8, 10, 11	
3.	0.	45×4,0 заготовка	12, 1	5 – стан волочильный (20 тн) 6 – стан волочильный (10 тн)
	1.	38×3,1	5, 7, 11, 10, 1	
	2.	22×1,4	3, 7, 10, 12, 1	
	3.	15×1,5 готовая труба	6, 8, 10, 11	
4.	0.	68×5,0 заготовка	1	7 – печь секционная
	1.	32×2,8	2, 9, 12, 1	
	2.	24×3,0 готовая труба	5, 9, 10, 11	
5.	0.	68×5,0 заготовка	1	8 – печь роликовая
	1.	32×1,9	2, 7, 10, 12, 1	
	2.	25×2,0 готовая труба	5, 9, 10, 11	
6.	0.	45×4,0 заготовка	1	9 – печь проходная
	1.	25×2,0 готовая труба	3, 9, 10	
7.	0.	45×4,0 заготовка	12, 1	10 – правильный стан 11 – обрезной агрегат
	1.	32×3,4	5, 9, 10, 11, 12, 1	
	2.	20×3,5 готовая труба	5, 9, 10, 11	
8.	0.	57×4,0 заготовка	12, 1	12 – агрегат закатки головок
	1.	44×3,5	4, 7, 10, 11, 12, 1	
	2.	32×3,0 готовая труба	5, 9, 10, 11	

отбракованных труб, не подлежащих восстановлению (окончательный брак). Для реализации диалоговой процедуры (см. рис. 2) разработана специальная программа на языке программирования VBA (Visual Basic for Applications), который встроен в приложения Microsoft Office и ориентирован именно на пользователей, а не на профессиональных программистов (хотя профессионалы пользуются им очень активно), поэтому создавать программы на нем можно достаточно быстро и легко. Кроме того, в Office встроены мощные средства, облегчающие работу пользователя: подсказки по объектам и по синтаксису, макрорекордер и т.п. Таким образом, данная программа позволит не умеющему программировать пользователю эффективно и оперативно управлять процессом построения ТМ.

Среднее время построения альтернативных ТМ для изготовления одного типоразмера готовых труб из конкретной горячекатаной заготовки (см. табл. 1) составляет 1 – 1,5 мин (при условии, что диалог ведет достаточно компетентный опытный ЛПР, способный адекватно управлять процессом построения ТМ, опираясь на свои «субъективные» соображения).

Порядок запуска в производство труб по оптимальным маршрутам, представленным в табл. 1, определен с

помощью программного модуля интервального оценивания замещенных критериев (ИОЗ) [3]. С учетом предпочтений ЛПР оперативного уровня сформулированы следующие критерии оптимальности.

- Суммарная длительность простоев головных агрегатов (ГА) – станок:

$$K_1 = \sum_{j=1}^{n_{\text{га}}} \sum_{r=1}^{n_r^j} \sum_{l=1}^L T_{rj}^{n_l^j} \rightarrow \min, \quad (1)$$

где j – номер ГА; $n_{\text{га}}$ – число ГА; n_r^j – число простоев j -го ГА на i -ом проходе l -го ТМ; L – число ТМ; $T_{rj}^{n_l^j}$ – длительность r -го простоя j -го ГА на i -ом проходе l -го ТМ; n_l^j – число проходов l -го ТМ.

- Суммарное отставание плановых сроков от директивных сроков завершения последних проходов ТМ при выполнении заказов планового задания:

$$K_2 = \sum_{z_1=1}^Z \sum_{l=1}^L (t_{i_l}^{z_{\text{дир}}} - t_{i_l}^{z_{\text{пл}}}) \rightarrow \min, \quad (2)$$

где i_l – последний проход l -го ТМ, $l \in L$, L – множество ТМ; z_1 – вид заказа, связанного с использованием l -го ТМ, $z_1 \in Z$, Z – множество заказов планового задания; $t_{i_l}^{z_{\text{дир}}}$ и $t_{i_l}^{z_{\text{пл}}}$ – соответственно директивный и плановый

Таблица 2

Пример рассматриваемого субоптимального маршрута

Номер прохода ТМ	Калибровка ТМ: диаметр и стенка трубы, мм	Технологические операции ТМ (номера агрегатов)
0.	68×5,0 заготовка	1
1.	42×1,85	2, 7, 10, 12, 1
2.	32×1,9	5, 12
3.	25×2,0 готовая труба	5, 9, 10, 11

сроки завершения последнего i_l^* -го прохода l -го ТМ изготовления труб z -го заказа.

На каждом шаге диалоговой процедуры метода ИОЗ проверяются условия наличия задержек поступления горячекатаной заготовки требуемых макроразмеров, рабочего инструмента (валки, калибры, оправки, волоки и др.). Выявленные задержки включаются в систему ограничений и наряду с директивными сроками выполнения заказов Z используются в диалоговой процедуре метода ИОЗ при определении порядка запуска ТМ (см. табл. 1) в производство.

Построенная с помощью оптимального модуля ИОЗ последовательность запуска ТМ передается в имитационный модуль Агента, где в форме динамической многопродуктовой многооперационной производственной системы (см. рис. 1) рассматривается качество реализуемости полученных графиков (прости агрегатов, очереди, задержки) в режиме реального времени на конкретном интервале управления (сутки, смена, часы).

В результате просмотра движения металлопотока цеха на суточном и сменном интервале времени выявлена хроническая очередь из двух-трех пакетов труб (транзакты) перед станом ХПТ-55 (агрегат № 2 в табл. 1). Для разрешения такой конфликтной ситуации ЛПР оперативно подбирает из множества субоптимальных ТМ маршрут с пониженным участием агрегата № 2. Самым близким субоптимальным маршрутом оказался следующий ТМ (табл. 2).

В результате перехода на прокатку трубы размера 42×1,85 мм очередь перед станом ХПТ-55 «рассосалась». При этом появился дополнительный проход 42×1,8 мм → 32×1,9 мм на волочильном 20-т стане, который был загружен не полностью, что позволило его дозагрузить.

Переход со второго прохода ТМ на третий проход 25×2,0 мм выполняется без промежуточного отжига на размере 32×1,9 мм, поскольку суммарный ресурс пластичности (ψ) при двух безоправочных проходах 42×1,8 мм → 32×1,9 мм → 25×2,0 мм не исчерпан ($\psi = 0,67$). Отсутствие термообработки и, соответственно, химической обработки на размере 32×1,9 мм существенно (на 12 %) снижает технологические издержки. Однако расходный коэффициент металла вырос с 1,16 до 1,20.

Таким образом, конфликтная ситуация разрешена путем реконструкции маршрута № 5 (см. табл. 1) с наименьшими суммарными издержками построения нового субоптимального маршрута (см. табл. 2). Суммарное время, включающее генерацию методом ДП альтернативных ТМ, построение последовательности запуска пакетов в производство (оптимизационный модуль ИОЗ) и проверка реализуемости полученных графиков (имитационный модуль Агента) не превышает 15 мин, что соответствует временным ограничениям по разрешению конфликтных ситуаций в процессе производства холоднодеформированных труб.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фомин С.Я. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 1. С. 61 – 65.
2. Фомин С.Я. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 3. С. 48 – 55.
3. Фомин С.Я. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 5. С. 58 – 65.

© 2013 г. С.Я. Фомин, Ю.С. Белякова
Поступила 18 декабря 2012 г.

УДК 621.77

В.П. Романенко, А.А. Золотарев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМОВКИ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО КОЛЕСА МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Аннотация. На основе результатов компьютерного моделирования в программном комплексе Deform 3D показана возможность получения железнодорожных колес из полых и сплошных колесных заготовок. Представлены результаты моделирования операций осадки на плоско-параллельных плитах, осадки и разгонки в технологическом кольце и формовки колеса, соответствующие реальному технологическому процессу производства колес для трех типов заготовок.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, формоизменение металла, производство колес.

RAILWAY WHEELS ROUND BILLETS FORMING PROCESS TECHNOLOGY MODELING WITH FINITE ELEMENTS METHOD

Abstract. On the basis of results of computer modeling in program complex Deform 3D the possibility of production of railway wheels from hollow and solid wheel billets is shown. Results of modeling of upsetting operations using parallel and flat plates, upsetting and billet spread in a technological ring and wheel forming corresponding to actual wheel production process for three types billets are presented.

Keywords: computer modeling, metal forming, wheels production.

В настоящее время железнодорожные колеса производятся в основном из литого металла по схеме, включающей несколько операций горячего деформирования на гидравлических прессах и колесопрокатном стане. Одним из основных недостатков такой технологии является то, что литая структура не устраняется полностью. Деформация колесной заготовки в основном методом осадки приводит к тому, что остатки дендритной структуры обнаруживаются даже в ободе, что снижает эксплуатационные свойства колес.

Исследованию процесса осадки заготовок посвящено много работ как отечественных, так и зарубежных авторов. В настоящее время получило развитие построение математических и компьютерных моделей процессов ОМД и, в частности, осадки,ковки,штамповки в системах инженерного анализа Q Form, Deform 3D, ANSYS и др. [1, 2]. В работе [1] построена модель процесса получения чернового железнодорожного колеса из сплошной колесной заготовки и проанализированы основные этапы ее формоизменения на прессах. В работе [2] на основе построенной компьютерной модели получения отформованной поковки железнодорожного колеса применительно к технологии их получения на ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» рассматривается характер течения металла при осадке, анализируются возможные причины частичного незаполнения штампов и некачественной отформовки.

В настоящей работе разработано и представлено математическое моделирование технологического процесса получения отформованных заготовок железнодорожных колес на прессовой линии на основе метода

конечных элементов и Лагранжева описания движения сплошной среды [3, 4].

Для сравнения степени проработки внутренней структуры в отформованных заготовках железнодорожных колес на прессопрокатной линии было решено использовать три различные колесные заготовки одинаковой массы: проштампованную, полую недеформированную со схожими геометрическими размерами и сплошную недеформированную. Каждая из вышеперечисленных заготовок последовательно осаживалась на гидравлическом прессе 19,6 МН, разгонялась в кольце на прессе 49 МН и отформовывалась на прессе 98 МН. В результате были построены три модели технологического процесса получения отформованной заготовки железнодорожного колеса.

Для математического моделирования процессов ОМД была выбрана FEM CAD система Deform 3D [5].

В настоящей работе одна из заготовок была вырезана из осеботоростостенной гильзы, полученной винтовой прошивкой [6]. Для деления гильзы на колесные заготовки использовались встроенные в программный комплекс Deform 3D модули, обеспечивающие безотходное разделение – булевы операции. В результате получились колесные заготовки со структурой и свойствами, идентичными проштампованной гильзе, при этом все данные о ранее проделанных операциях с вырезанным объемом сохранились. Одна из таких колесных заготовок представлена на рис. 1.

В процессе исследования определялись параметры напряженно-деформированного состояния металла, накопленная степень деформации по объему заготовки, ха-

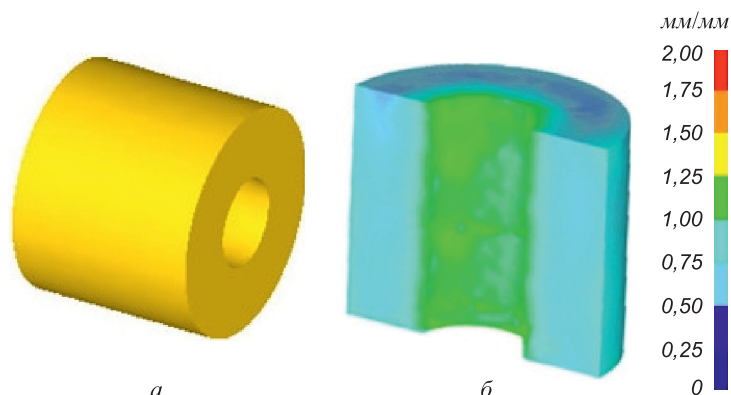


Рис. 1. Колесная заготовка и ее разрез с распределением полей деформации по Мизесу

раक्टर развития деформации, время осадки, геометрия до и после осадки, геометрические размеры конечной отформованной заготовки железнодорожного колеса (диаметр обода, катающей поверхности, ступицы, толщина диска), температурные поля, энергосиловые параметры. Значительное внимание в работе уделяется значениям накопленной степени деформации и полям распределения деформаций по объему заготовки как показателям, контролирующим проработку структуры металла. Данная работа выполняется для дальнейшего сопоставления результатов математического моделирования с реальным процессом получения отформованной заготовки железнодорожного колеса на прессопрокатной линии.

В программе SolidWorks были созданы трехмерные модели рабочего инструмента прессопрокатной линии, их компоновка в пространстве в соответствии с заданными параметрами. Разработан следующий рабочий инструмент: штампы верхний и нижний прессы усилием 19,6 МН, прессы усилием 49 МН, прессы усилием 98 МН. После позиционирования рабочего инструмента и заготовки – построения очага деформации, сборка переносилась в рабочую среду Deform 3D. Компоновка рабочего инструмента на прессы усилием 19,6 МН представлена на рис. 2 а, б, в.

В соответствии с методом конечных элементов, геометрическая модель заготовки разбивается на конеч-

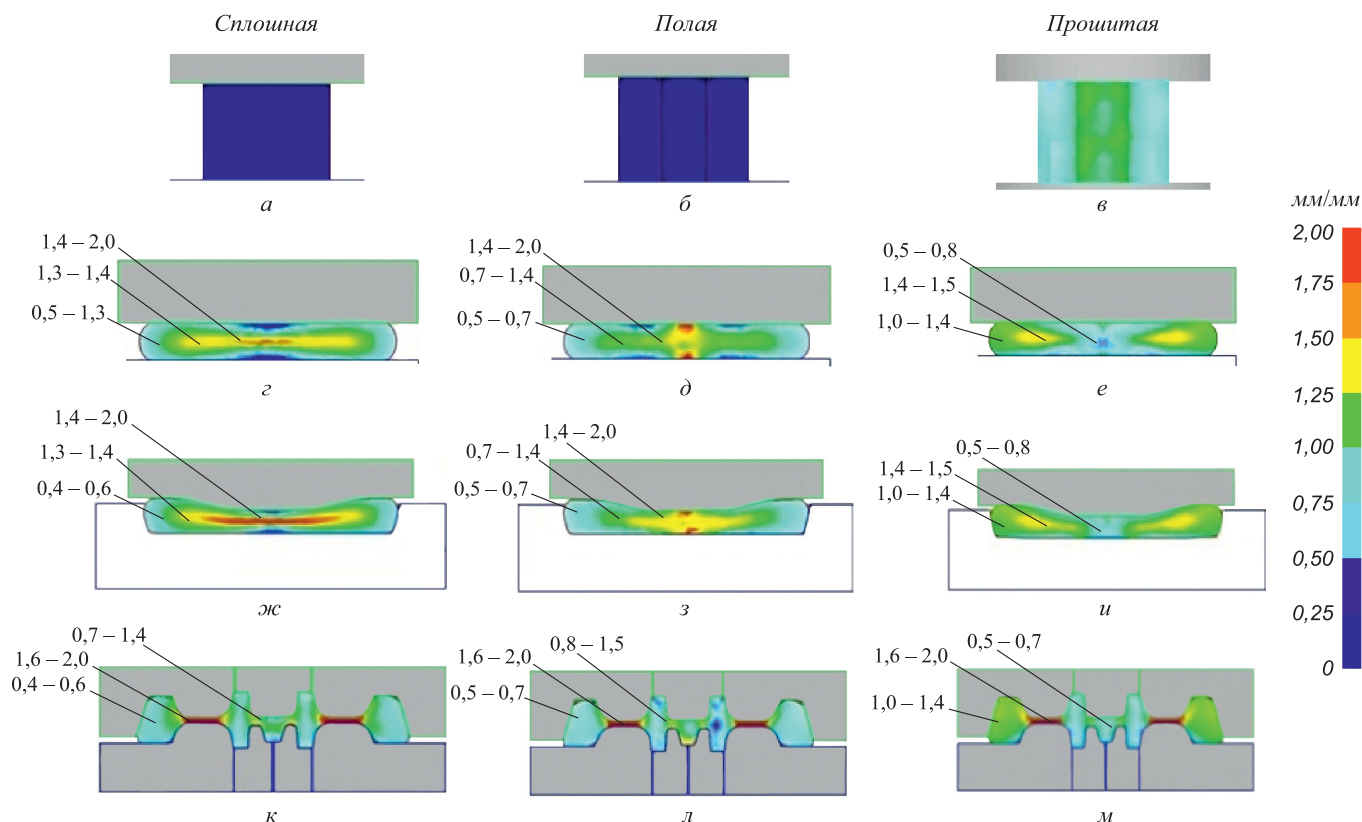


Рис. 2. Стадии формоизменения проштампанной (а), полой недеформированной (б), сплошной недеформированной (в) заготовок при свободной осадке на прессы 19,6 МН (з, д, е), разгонке на прессы 49 МН (жз, з, и) и формовке на прессы 98 МН (к, л, м) с распределением полей деформации по Мизесу

ные элементы (КЭ), представляющие собой тетраэдры, длина ребер которых находится в заданных пределах. Данные КЭ имеют одинаковые упругопластические свойства.

В постановке задачи осадки приняты следующие допущения:

- рабочий инструмент прессов является абсолютно жестким телом с постоянной температурой;
- трение между заготовкой и рабочим инструментом подчиняется закону сухого трения Амонтона-Кулона и коэффициент трения постоянен по всей поверхности контакта;
- материал обрабатываемого тела является несжимаемым с постоянным по времени объемом.

При моделировании каждой последующей операции используются результаты расчета предыдущей операции без изменения координатной сетки КЭ. Результаты моделирования для характерных стадий процесса деформации заготовки показаны на рис. 2 и 3 в виде показателей напряженно-деформированного состояния в центральном сечении поковки.

При моделировании осадки сплошных и полых заготовок для традиционной и предлагаемой технологии для всех операций были использованы следующие исходные данные, введенные в препроцессор Deform 3D.

1. Вид технологического процесса:
 - деформация на прессах 19,6; 49; 98 МН.
2. Задачи моделирования:
 - тип заготовки: цилиндрическая;
 - виды моделируемых процессов в заготовке – напряженно-деформированное состояние и тепловые процессы;
 - вид процесса – упругопластическая деформация.
3. Геометрическое описание:
 - вид моделируемого инструмента и заготовки соответствует реальным геометрическим размерам производства железнодорожных колес diam. 957 мм;
 - сплошная заготовка размером 474×353 мм;

– полая (прошитая) заготовка – внутренний диаметр 180 мм.

4. Технологическое оборудование:

– гидравлические прессы усилием 19,6; 49; 98 МН.

5. Параметры заготовки:

– температура заготовки – 1200 °С;

– материал заготовки – сталь 60.

6. Параметры инструмента:

– осадочные плиты и штампы соответствуют применяемым в промышленности;

– материал смазки соответствует коэффициенту трения 0,3.

В результате компьютерного моделирования совмещенных процессов винтовой прошивки и осадки на прессах получились геометрически одинаковые, но различные по степени проработки внутренней структуры три отформованных черновых железнодорожных колеса. При этом наибольшую проработку внутренней структуры получает черновое колесо, полученное из прошитой колесной заготовки. Накопленные деформации в прошитой заготовке больше, чем в три раза превышают деформации, накопленные двумя другими заготовками, следовательно и проработка внутренней структуры значительно лучше. В колесе из полый недеформированной заготовки за счет заваривания внутреннего отверстия ступица прорабатывается лучше, чем из сплошной, в остальном же их поля деформаций схожи.

Выводы. Разработана компьютерная модель осадки колесных заготовок одинаковой массы, полученных в процессе прошивки и деления, а так же полых и сплошных недеформированных заготовок в очаге деформации прессов усилием 19,6; 49; 98 МН. Для процесса деления гильзы на колесные заготовки применены встроенные инструменты программы Deform 3D – булевы операции.

Изучение значений деформации после осадки по объему заготовок выявило следующие закономерности ее распределения: в ступице и диске значения деформации

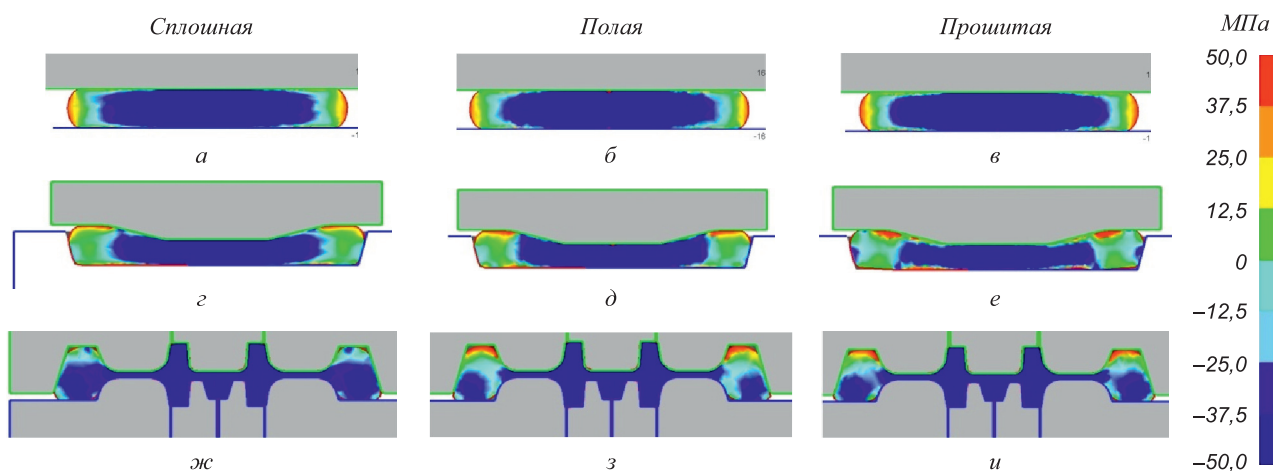


Рис. 3. Стадии формоизменения прошитой (а), полый недеформированной (б), сплошной недеформированной (в) заготовок при свободной осадке на прессе 19,6 МН (а, б, в), разгонке на прессе 49 МН (г, д, е) и формовке на прессе 98 МН (ж, з, и) с распределением полей напряжений

по Мизесу практически одинаковы в трех отформованных заготовках колес, полученных из различных типов заготовок, и достигают значений 0,6–0,8 и 1,6–2,0 соответственно. Существенное отличие наблюдается в ободе колес. Так в колесе из прошитой колесной заготовки деформации в ободе достигают значений до 1,4, в полой недеформированной заготовке – 0,8 и до 0,5 в сплошной, т. е. в ободе предварительно деформированной заготовки величина интенсивных деформации более чем в 2,8 раза выше по сравнению со сплошной (см. рис. 2).

Изучение полей возникающих напряжений показало, что во всех заготовках в центральной зоне присутствуют сжимающие, а в периферийной зоне растягивающие напряжения, при этом в полой и предварительно прошитой заготовках в отформованных колесах в ободе они больше, чем в сплошной, в связи с тем, что течение металла при осадке шло и к центру поковки и к периферии.

Разработанная комплексная компьютерная модель процесса винтовой прошивки-деления и осадки заготовок (осадка, разгонка в кольце и формовка – основная деформация на прессопрокатной линии) дополнительно с физическим моделированием позволяет более полно исследовать процессы прошивки, осадки и их сочетания с изучением распределения напряженно-

деформированного состояния металла по зонам очага деформации, температурных условий при деформировании и других характеристик пластического формоизменения металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голышков Р., Латаев А., Харламов А. // САПР и графика. 2006. № 7.
2. Кушнарев А.В., Кропотов В.А., Богатов А.А. Формоизменение металла при осадке, черновой и чистовой штамповке непрерывнолитых заготовок при производстве железнодорожных колес: Тр. III Междунар. науч.-техн. конф. «Металлдеформ – 2009». – Самара: СГАУ, 2009.
3. Ильяшин А.А. Пластичность. – М.: Логос, 2004. – 390 с.
4. Галлагер Р. Метод конечных элементов. Основы. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
5. Гун Г.Я. Математическое моделирование процессов обработки металлов давлением. – М.: Металлургия, 1983. – 351 с.
6. Романенко В.П., Сизов Д. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 3.
7. Обработка металлов давлением / Б.А. Романцев, А.В. Гончарук, Н.М. Вавилкин, С.В. Самусев – М.: МИСиС, 2008. – 960 с.
8. Смирнов-Аляев Г.А. Сопротивление материалов пластическому деформированию. Инженерные методы расчета операций пластической обработки материалов. 3-е изд., испр. и доп. – Л.: Машгиз, 1978. – 368 с.

© 2013 г. В.П. Романенко, А.А. Золотарев
Поступила 21 марта 2013 г.

Е.А. Черменёв, Э.Э. Меркер, Д.А. Харламов

Старооскольский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА, НАГРЕВА И ПЛАВЛЕНИЯ ОКАТЫШЕЙ В ВАННЕ ДУГОВОЙ ПЕЧИ

Аннотация. В работе с применением методов моделирования рассмотрены процессы теплообмена, нагрева и плавления окатышей в ванне дуговой печи и определены условия передачи тепла от дуг и характер распределения тепла в ванне с учетом процессов обезуглероживания при подаче окатышей в железо-углеродистый расплав ванны печи, показаны пути интенсификации режимов нагрева и плавления потока железорудных металлизированных окатышей в дуговой печи.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь, распределения тепла, электрическая дуга.

MODELLING OF TRANSMISSION OF HEAT, A HEATING AND FUSION OF PELLETS IN AN ARC FURNACE BOSH

Abstract. With application of methods of modelling processes of heat interchange, a heating and fusion of pellets in a bosh of the arc furnace are viewed and requirements of transmission of heat from arcs and character of allocation of heat in a bosh taking into account decarburizing processes are spotted at delivery of pellets in iron-carbonaceous melt of a bosh of the oven, trajectories of an intensification of modes of a heating and stream fusion DRI pellets in the arc furnace are shown.

Keywords: the arc steel furnace, heat allocations, an electric arc.

При электроплавке металлизированных окатышей в ванне дуговой печи скорость нагрева металла, удельный расход электроэнергии и электродов существенно зависят от эффективности использования тепла электрических дуг [1, 2]. Долю выделяющегося в дуге тепла, идущую на нагрев металла со шлаком [3] обозначили как $\eta_m = P_m / P_d$, а долю выделяющегося в дуге тепла, передаваемую всей ванне печи [3] определяли соотношением:

$$\eta_b = 1 - P_{п.д} / P_d,$$

где P_d – тепловая мощность электрических дуг; P_m – часть мощности дуги, идущая на нагрев металла со шлаком; $P_{п.д}$ – потери мощности в дуге МВт.

При отсутствии существенных тепловых потерь ванной печи величины η_m и η_b совпадают и в этом случае они связаны соотношением: $\eta_m = \eta_b - P_{п.в} / 3P_d$, где $P_{п.в}$ – мощность тепловых потерь ванной печи после отключения агрегата, МВт.

Полагали, что потери мощности в дуге $P_{п.д}$ пропорциональны мощности, выделяющейся в открытой части столба электрической дуги и в приэлектродном анодно-катодном пятне, т.е. в этом случае длину открытой части столба дуги ($L_{о.д}$, м) находили по уравнению

$$L_{о.д} = L_d - h_m - k_2 H_{ш},$$

где L_d – длина дуги, м; h_m – глубина мениска, образованного давлением дуги на жидкий металл, м; $H_{ш}$ – высота шлака, м; k_2 – эмпирический коэффициент.

Обычно глубину мениска h_m принимают [1] пропорциональной току дуги I_d , кА, т.е. $h_m = k_1 I_d$, где k_1 – коэффициент пропорциональности, мм/кА. Напряжение дуги является функцией ее длины:

$$U_d = \beta L_d + \alpha,$$

где β – градиент напряжения в столбе дуги, В/мм; α – анодно-катодное падение напряжения, В.

Полагая, что анодно-катодное падение напряжения со стороны электрода [2, 3] равно половине общего анодно-катодного падения напряжения дуги, из приведенных выше выражений после преобразований получили:

$$\eta_b = 1 - c \left(1 - \beta \frac{k_1 I_d + k_2 H_{ш}}{U_d} - \frac{\alpha}{2U_d} \right),$$

где c – коэффициент пропорциональности.

При $c = 0,75$; $k_1 = 0,36$ мм/кА; $k_2 = 0,15$; $\alpha = 40$ В; $\beta = 1,0$ В/мм; $P_{п.в} = 5$ МВт для 150-т дуговой печи расчетами установлено, что доля тепла, идущая на нагрев металла η_m , возрастает с увеличением толщины шлака в ванне и слабо зависит от мощности дуги P_d в интервале 20 – 30 МВт. В случае увеличения отношения толщины шлака к длине дуги $H_{ш} / L_d$ до 1,5 – 2,0 эффективность

усвоения тепла [3] ванной печи ($\eta_b \rightarrow \max$) возрастает до 60 – 70 %. Результаты расчетов показывают, что тепловые характеристики работы дуговой печи [2, 3] улучшаются с увеличением вводимой активной мощности и высоты вспененного шлака, а при $H_{\text{ш}} = \text{const}$ – уменьшением длины дуги.

Железорудные металлизированные окатыши (ЖМО) в ванну дуговой печи подают непрерывно по ходу электроплавки стали из дозаторов через свод агрегата в зону высоких температур. Проведенные исследования [3] показали, что процессы нагрева и плавления ЖМО осуществляются в пределах границы раздела шлак–металл в ванне печи и зависят от температуры ванны, содержания углерода и кислорода в расплаве, окисленности шлака, скорости обезуглероживания металла и темпа подачи окатышей в жидкую ванну.

Скорость плавления ЖМО при постоянстве их свойств и размеров в ванне печи зависит от температуры расплава и поверхности окатышей, интенсивности теплопередачи, времени растворения потока окатышей:

$$v_{\text{пл}} = \frac{dm_{\text{ок}}}{d\tau} = \rho_{\text{ок}} \frac{dV}{d\tau} = \frac{4}{3} \pi \rho_{\text{ок}} r^2 \frac{dr}{d\tau}, \text{ кг/с,}$$

где $m_{\text{ок}}$ – масса окатышей, кг; $r_{\text{ок}}$ – радиус окатыша, м; dV – изменение объема окатыша в ходе плавки, м³.

Анализ опытных данных [2, 3] показывает, что непрерывную подачу ЖМО в печь целесообразно осуществлять при содержании углерода [C] в пределах 0,15 – 0,2 %, т.е. в области максимума обезуглероживания металла за счет наличия эффекта самораскисания сталеплавильной ванны.

Тепло от дуги передается металлу через мениск на зеркале под дугой и через шлак на остальной поверхности, а шлак получает [1, 3] тепло от дуги и отраженного излучения от кладки печи. Количество теплоты, передаваемой от «горячего пятна» под электродом теплопроводностью вглубь ванны равно:

$$q_{\text{тепл}} = \lambda_{\text{ме}} (T_s - T_{\text{под}}) / h,$$

где $q_{\text{тепл}}$ – тепловой поток ванны, Вт/м²; $\lambda_{\text{ме}}$ – теплопроводность металла, равная 19 Вт/(м·К); h – толщина слоя металла, м; T_s и $T_{\text{под}}$ – температура поверхности мениска под дугой (3148 К) и температура внутренней поверхности подины (1873 К) соответственно.

При этих данных и значении $h = 1,4$ м величина $q_{\text{тепл}} = 1,7 \cdot 10^4$ Вт/м². Установлено, что количество теплоты, передаваемой теплопроводностью от трех «горячих пятен», $Q_{\text{тепл}} = 1,7 \cdot 10^4 \cdot 2,88 = 49$ кВт, где 2,88 – поверхность трех «пятен» от электрических дуг в печи, м².

Общее количество теплоты, полученной всей массой металла, определяли замерами температуры ванны (T_1 и T_2 , °С):

$$Q_1 = c_m M \Delta T / \tau,$$

где c_m – теплоемкость металла, равная 500 Дж/(кг·К); M – масса металла (150 000 кг); ΔT – разность температур $T_2 - T_1$, °С; τ – время между начальным и конечным замерами температур, с. При мощности трансформаторов печи в пределах 84 700 – 101 845 кВт·А значение Q_1 изменялось от 6000 до 8000 кВт. В общем виде

$$Q_1 = Q_{\text{тепл}} + Q_2 + Q_3,$$

где $Q_2 = \lambda \Delta T F / H_{\text{ш}}$ – количество теплоты, передаваемой ванне металла от шлака. При $\lambda = 3$ Вт/(м·К); $H_{\text{ш}} = 0,3$ м; $\Delta T = 50$ К (перепад температур по толщине слоя шлака) и $F = 18,84 - 2,88 = 15,96$ м², получили $Q_2 = (3 \cdot 50 \cdot 15,96) / 0,3 = 7,98$ кВт.

Количество теплоты, полученной всей массой металла за счет вынужденной конвекции (Q_3) определяли из выражения

$$Q_3 = Q_1 - Q_{\text{тепл}} - Q_2$$

и эта величина изменялась в пределах 5985 – 7950 кВт, т.е. отношение $Q_3 / Q_1 = 95,3 - 99,3$ %. Из анализа расчетных данных следует, что ванна получает тепло за счет теплопроводности от «горячих пятен» ($Q_{\text{тепл}} / Q_1$) в пределах 1 – 5 %, а от шлака (Q_2 / Q_1) в пределах 0,7 – 1,0 %. Следовательно доля тепла от вынужденной конвекции достигается за счет интенсификации процессов перемешивания ванны путем обезуглероживания и продувки металла кислородом, применения топливно-кислородных горелок, подаче ЖМО в зону воздействия электрических дуг в подэлектродное пространство и оптимизации теплообмена в системе дуга–шлак–металл при соблюдении рациональной загрузки потока окатышей в зависимости от параметров теплового состояния ванны в дуговой печи.

Таким образом, процессы теплообмена, нагрева и плавления окатышей в ванне дуговой печи определяются условиями теплогенерации тепла в дугах, характером распределения тепла в ванне, режимом обезуглероживания металла и подачи окатышей в расплав, скорость расплавления которых повышается в зависимости от размеров и свойств окатышей, температуры и степени перемешивания железо-углеродистого расплава в агрегате.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никольский Л.Е., Смоляренко В.Д. Тепловая работа дуговых сталеплавильных печей. – М.: Металлургия, 1981. – 320 с.
2. Игнатов И.М., Хаинсон А.В. Математическое моделирование и расчет дуговых сталеплавильных печей. – М.: Металлургия, 1983. – 275 с.
3. Черменёв Е.А., Меркер Э.Э. // Изв. вуз. Черная металлургия. № 9. 2011. С. 8 – 10.

УДК 620.14.018.44

Н.В. Редькина¹, С.В. Харитонов², В.А. Скуднов¹¹ Нижегородский государственный технический университет² ОАО АНПП «Темп-АВИА», г.Арзамас**ВЛИЯНИЕ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКЕ СПЛАВА 44НХТЮ НА МИКРОНАПРЯЖЕНИЯ****Аннотация.** Исследовано влияние различных охлаждающих сред при термоциклической обработке сплава 44НХТЮ на микронапряжения с использованием рентгеноструктурного анализа.**Ключевые слова:** закалка, охлаждающие среды, микронапряжения, рентгеноструктурный анализ.**COOLING ENVIRONMENT IMPACT AT CHROMIUM-NICKEL ALLOY THERMAL IMPULSE QUENCHING FOR ALTERNATING MICROSTRESSES****Abstract.** Influence of various cooling environments at thermocyclic processing of an alloy 44НХТЮ on micropressure with use X-ray analysis is investigated.**Keywords:** the training, cooling environments, micropressure, X-ray analysis.

Термоциклическая обработка (ТЦО) является весьма эффективной и в тоже время мало исследованной. Технологические параметры для такой обработки возможно подобрать лишь экспериментально, поэтому разработка режимов ТЦО представляет собой весьма сложную задачу [1].

Поскольку сплав 44НХТЮ предназначен для изготовления упругих элементов малого сечения, то крайне важно получить низкий уровень напряжений при его термической обработке. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния охлаждающей среды на микронапряжения.

В работе исследовались образцы, вырезанные из прутков diam. 15 мм и высотой 10 мм. Съемка рентгенограмм производилась на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2. Режим съемки: материал анода – Fe, $\lambda(\text{Fe}) = 1930\text{X}$, $U = 25\text{ кВ}$, $I = 0,5\text{ мА}$, щели: 1 – 2 мм. Результаты расчета дифрактограмм в четырех состояниях по методике, опи-

санной Гореликом С.С., приведены в таблице [2]. Термическую обработку по экспериментальным режимам (см. таблицу) проводили в лабораторной электропечи SNOL 8.2/1100, предназначенной для термообработки разных материалов и изделий при температуре от 50 до 1100 °С в воздушной среде в стационарных условиях.

По результатам проведенных исследований при расширении интервала термоциклирования, увеличении скорости нагрева и охлаждения и минимальном количестве циклов (3 цикла) получается наиболее мелкое зерно и отсутствует разноразмерность [3]. В таблице представлены результаты исследования термоциклирования в воду и масло с помощью рентгеноструктурного анализа [3].

Из таблицы видно, что величина микронапряжений при термоциклической закалке как в воду, так и в масло одинаковая, но при этом размер блоков при термоциклической закалке в воду больше, чем в масло,

Величины микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния (блоков мозаики), определенные методом аппроксимации и плотность дислокаций в зависимости от вида первичной термоциклической обработки

Режим термоциклической обработки	$\Delta a/a \cdot 10^{-4}$	D , мкм	$\rho \cdot 10^{12}$
ТЦО $910 \pm 10\text{ °C} \leftrightarrow 20\text{ °C}$, 3 цикла (охлаждающая среда – вода)	0,16	4,34	0,16
ТЦО $910 \pm 10\text{ °C} \leftrightarrow 20\text{ °C}$, 4 цикла (охлаждающая среда – вода)	0,16	4,34	0,16
ТЦО $910 \pm 10\text{ °C} \leftrightarrow 20\text{ °C}$, 3 цикла (охлаждающая среда – масло)	0,16	0,95	3,32
ТЦО $910 \pm 10\text{ °C} \leftrightarrow 20\text{ °C}$, 4 цикла (охлаждающая среда – масло)	0,16	0,95	3,32

а плотность дислокаций меньше. Поскольку разность в возникающих напряжениях незначительна и сплав не претерпевает фазовых превращений, то все дальнейшие исследования термоциклической обработки данного сплава рекомендуется проводить при закалке в воду.

Выводы. Для термоциклической обработки сплава 44НХТЮ в качестве охлаждающей среды следует применять воду, так как микронапряжения при таком охлаждении сравнимы с термоциклической закалкой в масло, а трудоемкость значительно меньше.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федюкин В.К., Смагоринский М.Е. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин – Л.: Машиностроение, 1989. – 255с.
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.
3. Скуднов В.А., Редькина Н.В., Харитонов С.В. // Вестник научно-технического развития: Интернет-журнал. Раздел 05.00.00. Технические науки. 2012. № 11. С. 30 – 37.

© 2013 г. *Н.В. Редькина, С.В. Харитонов, В.А. Скуднов*
Поступила 20 марта 2013 г.

ОБРАЩЕНИЕ

Редакционной коллегии журнала «Электromеталлургия»

Уважаемые авторы, читатели и подписчики нашего журнала

Мы вынуждены сообщить вам о том, что из-за неразрешимых противоречий между издателями-собственниками журнала и редакционной коллегией по принципиальным вопросам его развития главный редактор, члены редколлегии, куда входят широко известные металлурги: руководители предприятий, академики, доктора наук – вся команда, которая создавала и развивала этот журнал с 1998 года, вынуждены прекратить свою работу. Шестой номер «Электromеталлургии» будет последним, который нами подготовлен. Начиная со следующего седьмого номера это, скорее всего, будет уже другой по наполнению и уровню материала журнал, издаваемый новыми людьми, приглашенными издателями и, наверное, не тот, который вы,

как мы всегда надеялись, с интересом и профессиональной пользой для себя читали в течение пятнадцати лет и который успели оценить. Конечно, нам жаль с вами расставаться и очень хочется опять встретиться на страницах уже нового журнала абсолютно той же направленности, но, возможно, с несколько измененным названием.

Мы хотели бы выразить искреннюю благодарность всем нашим авторам, читателям, друзьям журнала за многолетнее плодотворное сотрудничество.

*От имени редакционной коллегии
Главный редактор журнала
Проф., д.т.н. Ю.И. Уточкин*

СОДЕРЖАНИЕ

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Хилько А.А., Симонян Л.М., Лысенко А.А., Асташкина О.В., Михалчан А.А. Морфологические особенности электро- сталеплавильной пыли	3
--	---

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Селиванов В.Н., Дюльдина Э.В., Лозовский Е.П., Коротин А.В. Исследование шлакообразования в промежуточном ковше МНЛЗ	7
Дружинин Г.М., Самойлович Ю.А., Попов Е.В. Расчетные иссле- дования угара металла в нагревательных печах в случае неза- планированных длительных простоев	11
Чикова О.А., Цепелев В.С., Константинов А.Н., Вьюхин В.В. Влияние добавок меди на вязкость и микрорасслоение рас- плава железа	14
Леушин И.О., Чистяков Д.Г. Влияние структурообразования и фазового состава чугуновых отливок стеклоформ на эксплуата- ционные свойства готовых изделий	19

ИНЖИНИРИНГ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Савонькин М.Б., Тюрин В.А. Структура очага деформации при осадке заготовок бойками с осевым отверстием	24
Калитаев А.Н., Татурова В.Д., Шаповалов А.Н., Бажуков Д.О. Проблемы формирования качественной непрерывнолитой круглой заготовки на МНЛЗ	27

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Малинина Р.И., Шубаков В.С., Жукова Э.Х., Жуков Д.Г. Терми- ческая обработка и свойства пластически деформируемого высококоэрцитивного сплава Х30К15В2МТ	33
Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства би- нарных металлических систем, содержащих интерметаллид- ные соединения	37
Тойманкулов Т.Б., Акбердин А.А., Торговец А.К. Математическое описание диаграммы фазового состава системы Fe–Mn–B	41
Рощин В.Е., Рощин А.В. Физические основы селективного вос- становления металлов в кристаллической решетке комплекс- ных оксидов	44
Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Завалищин А.Н. Влияние промыш- ленного отпуска на химический состав фаз в белом комплекс- но легированном чугуна	54

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Фомин С.Я. Разработка диалоговой гибкой автоматизированной си- стемы оперативного управления сложным многооперацион- ным производством. Сообщение 2	58
Романенко В.П., Золотарёв А.А. Моделирование технологическо- го процесса формовки заготовок для железнодорожного ко- леса методом конечных элементов	63

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Черменёв Е.А., Меркер Э.Э., Харламов Д.А. Моделирование пе- редачи тепла, нагрева и плавления окатышей в ванне дуговой печи	67
Редькина Н.В., Харитонов С.В., Скуднов В.А. Влияние охлажда- ющей среды при термоциклической закалке сплава 44НХТЮ на микронапряжения	69

CONTENS

FERROUS METALLURGY RATIONAL NATURE MANAGEMENT

Khilko A.A., Simonyan L.M., Lysenko A.A., Astashkina O.V., Mikhalech A.A. Morphological features of the electric steel dust	3
--	---

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Selivanov V.N., Dyuldina E.V., Lozovsky E.P., Korotin A.V. Investigation of slag formation in tundish of continuous caster	7
Druzhinin G.M., Samoilovitch Yu.A., Popov E.V. Metall losses in heating furnaces on the occasion of unbidden long demurrage computation study	11
Chikova O.A., Tsepelyov V.A., Konstantinov A.N., V'yukhin V.V. Effect of copper supplementation on viscosity and microstratified of melts iron	14
Leushin I.O., Chistyakov D.G. The influence of formation of structures and phase composition of the iron castings glass-moulds on operational properties of finished products	19

FERROUS METALLURGY ENGINEERING

Savon'kin M.B., Tyurin V.A. Deformation zone structure at threshers with axial hole billet sediment	24
Kalitaev A.N., Tatrova V.D., Shapovalov A.N., Bazhukov D.O. Continuous quality problems of formation round billets at CCM	27

MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

Malinina R.I., Shubakov V.S., Zhukova E.Kh., Zhukov D.G. Heat treatment and properties of plastically deformed high coercivity Fe – 30 % Cr – 15 % Co – 2 % W – 1 % Mo – 1 % Ti alloy	33
Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems that contain intermetallic compounds	37
Toymankulov T.B., Akberin A.A., Torgovets A.K. The mathematical description of the phase diagram is constructed of Fe–Mn–B	41
Rosshin V.E., Rosshin A.V. Metals selective reduction in complex oxides crystal lattice physical foundation	44
Vdovin K.N., Gorlenko D.A., Zavalishin A.N. Effect of the industrial leave on chemical composition of phases in the white complex alloyed cast iron	54

FERROUS METALURGY INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIZATION

Fomin S.Ya. Development of interactive flexible automated operating control system for management of a compound multioperational manufacturing. Report 2	58
Romanenko V.P., Zolotaryov A.A. Railway wheels round billets forming process technology modeling with finite elements method	63

BRIEF COMMUNICATIONS

Chermenov E.A., Merker Ed.Ed., Kharlamov D.A. Modelling of transmission of heat, a heating and fusion of pellets in an arc furnace bosh	67
Red'kina N.V., Kharitonov S.V., Skudnov V.A. Cooling environment impact at chromium-nickel alloy thermal impulse quenching for alternating microstresses	69

Подписано в печать 27.05.2013. Формат 60×90 1/8. Бум. Офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 3938.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35