# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИ ЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ 2013 8

Издается с января 1958 г. ежемесячно

МОСКВА • МИСИС • 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:

M.B. ACTAXOB Г.В. АШИХМИН В.Д. БЕЛОВ Е.П. ВОЛЫНКИНА С.М. ГОРБАТЮК ГУОИ ТАНГ (Китай) К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела «Ресурсосбережение в черной металлургии» **Β.Ε. ΓΡΟΜΟΒ** 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 Ε.Β. ΠΡΟΤΟΠΟΠΟΒ 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 Сибирским государственным индустриальным университетом

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 УДК 669.18

#### С.З. Лончаков, В.И. Муравьёв, Б.И. Долотов, П.В. Бахматов

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА В СВАРОЧНОЙ ВАННЕ НА ГАЗОНАСЫЩЕНИЕ И СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Аннотация. Представлен обзор проведенных специалистами Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета исследований по решению проблем получения качественных и надежных сварочных швов при производстве изделий и конструкций летательных аппаратов. Рассмотрены: газонасыщение металла шва кислородом, водородом и азотом в зависимости от методов разделки свариваемых поверхностей; возможности использования сварки погруженным вольфрамовым электродом титановых образцов из сплава BT20, полученных кислородно-керосиновой резкой по необработанным кромкам; взаимодействие и управление процессами перемешивания металла в сварочной ванне, которые оказывают основополагающее влияние на газонасыщение и свойства металла шва. Приведены качественная и количественная оценки этого влияния.

Ключевые слова: сварка титановых конструкций, газонасыщение, вольфрамовый электрод, сварочная ванна.

## INFLUENCE OF INTENSIFICATION OF PROCESS OF HASHING OF MELTED METAL IN WELDING BATHTUB ON GAS-SATURATION AND PROPERTIES OF TITANIC STRUCTURES

Abstract. Presented is review of research led by specialists of Komsomolsk-on-Amur state technical university devoted to the problem of receiving high quality and secure welded seams in production of parts and constructions of aircrafts. Analyzed are: gas-saturation of metal of seam by oxygen, hydrogen and nitrogen depending on methods of cutting of welded surfaces; possibilities to use welding by shipped tungsten electrode (WSTE) of titanic samples from BT20 alloy, received by oxygen-kerosene cutting on raw edges; interaction and management of processes of metal hashing in welding bathtub which have fundamental impact on gas-saturation and properties of metal of seam. Qualitative and quantitative estimates of this influence are given in this work.

Keywords: welding of titanic designs, gaz-saturation, tungsten electrode, welding bathtub.

Титан и его сплавы при нагревах под ковку, штамповку, сварку, термическую обработку активно взаимодействуют с входящими в состав атмосферы кислородом, водородом, азотом, влагой, окисью углерода, углекислым газом. При этом происходит не только окисление, но и газонасыщение поверхности заготовки, что приводит к резкому снижению пластичности, повышает прочность и твердость, увеличивает склонность к хрупкому разрушению. Исходя из вышесказанного, одна из первых операций – раскрой заготовок под сварку при изготовлении силовых штампосварных титановых конструкций – безусловно оказывает влияние на газонасыщение и свойства металла шва. В настоящей работе приведены качественная и количественная оценки этого влияния.

Основным недостатком процесса термической резки титановых сплавов с помощью устройств для плазменной или газо-кислородной резки является образование на поверхности реза альфированного слоя, который характеризуется повышенным содержанием кислорода и высокой твердостью. Известно [1], что сварные соединения, полученные по необработанным кромкам после плазменно-дуговой резки, обладают высоким качеством. В настоящей работе исследовали возможность использования сварки погруженным вольфрамовым электродом (СПВЭ) титановых образцов из сплава ВТ20, полученных кислородно-керосиновой резкой по необработанным кромкам.

Визуально-оптическими и металлографическими исследованиями области, полученной кислородно-керосиновой резкой, установлено, что в металле можно выделить три зоны, отличающиеся по степени загрязнения вредными примесями: пористый шлак желто-бурого цвета; хрупкий слой, имеющий цвета побежалости, с мелкокристаллическим изломом; газонасыщенный металл.

Пористый шлак желто-бурого цвета легко удаляется пескоструйной обработкой корундовым песком. Прилегающий к нему слой неравномерен по толщине, имеет многочисленные трещины и обладает максимальной микротвердостью. Толщина газонасыщенного слоя составляет не менее 2 мм.

Сварку образцов осуществляли на установке ГСПД-1 в гелии током прямой полярности. Сварку погруженным вольфрамовым электродом образцов из сплава ВТ20 толщиной 40 мм осуществляли за один проход при погружении электрода 15 мм, сварочном токе 1600 А, напряжении дуги 14 В и скорости сварки 1,0, 1,5 и 2,0 мм/с. Образцы под сварку стыковали по плоскостям реза. Поскольку кислородно-керосиновую резку образцов под сварку производили вручную, свариваемые кромки получились очень неровными. Наличие значительных пустот в стыке отразилось на геометрических параметрах шва, но никак не повлияло на качество сварки.

Особенностью процесса СПВЭ является наличие уникальных условий плавления металла, главными из которых являются перегрев сварочной ванны [2] до температуры кипения титана и весьма интенсивное ее перемешивание. Кроме того, при СПВЭ титановых сплавов вокруг электрода создается устойчивый поток раскаленного газа (гелия), который выбрасывается из глубины ванны по стекам расплавленного металла; этот процесс можно наблюдать визуально. Жидкометаллическая ванна довольно интенсивно испаряет титан и другие химические элементы, находящиеся в металле в виде легирующих элементов, примесей или обычных поверхностных загрязнений. Пары титана обладают высокой химической активностью, поэтому в парогазовой атмосфере над сварочной ванной активно протекают реакции взаимодействия титана с другими химическими элементами. Сложные рыхлые продукты этих реакций, по внешнему виду напоминающие сажу, конденсируются на сварочном инструменте, в основном на водоохлаждаемом башмаке (защитной насадке). Металл шва, таким образом, как бы самоочищается, подвергается рафинированию в инертной атмосфере. Именно благодаря этому процессу следует ожидать резкого снижения содержания газовых примесей кислорода, азота и водорода в металле шва.

Из известных методов определения содержания водорода в титане и его сплавах был выбран спектральный (фотографический-фотоэлектрический). Методы вакуум-нагрева, вакуум-плавления и спектрально-изотопный, несмотря на высокую (0,0001 %) чувствительность, малопроизводительны (пять – шесть проб в смену), трудоемки (требуют изготовления специальных проб) и не дают возможности точечного анализа содержания водорода для оценки распределения его по сечению сварного шва.

В настоящем исследовании, отработаны режимы локального спектрального фотоэлектрического анализа содержания водорода в титановых сплавах с использованием итрированного вольфрамового электрода вместо медного, что позволило более чем в десять раз увеличить стойкость электродов и вместе с тем повысить точность анализа.

Регистрацию интенсивности спектральной линии водорода H656,2 нм осуществляли фотоэлектрической приставкой к спектрографу ИСП-51.

Использовали следующие параметры работы импульсного генератора (локальный режим): емкость 1210 мкф, индуктивность 50 - 70 мкГн, напряжение 220 В. Величина точки поражения на металле: диам. не более 1,5 мм, глубина 0,05 - 0,07 мм.

Содержание азота в металле шва определяли химическим методом; наиболее распространенным и установившимся в производственной практике является дистилляционно-ацидиметрический (метод Къелдаля). Сущность этого метода заключается в том, что азот из раствора после растворения стружки дистилляцией из щелочного раствора отделяется в виде аммиака, который затем титруется кислотой в присутствии индикатора.

Содержание кислорода в металле шва определяли методом восстановительного плавления в среде инертных газов (метод импульсного нагрева) с последующим газохроматическим анализом экстрагированных газов на базе хроматографа «Кристалл-2000».

Содержание водорода. Учитывая большую подводорода, вижность атомарного представлялось целесообразным определить его содержание в металле шва непосредственно после сварки и в отожженных образцах. Количественный анализ, проведенный в 82 точках по всему сечению сварного соединения, показал следующие результаты. На неотожженных образцах массовая доля водорода в металле шва составляет (0,0018 – 0,0049)/0,0030 %, в зоне сплавления - (0,0016 - 0,0038)/0,0025 %, в зоне термического влияния (3TB) (т.е. в основном металле) -(0,0019-0,0056)/0,0028 % (здесь и далее в скобках приведены минимальное и максимальное значения, через косую - среднее значение). Для отожженных образцов эти величины составляют (0,0011 - 0,0042)/0,0026, (0,0017-0,0042)/0,0026 и (0,0017-0,0046)/0,0028 % соответственно. Во всех случаях максимальному содержанию водорода в неотожженных образцах соответствовали точки, расположенные непосредственно у поверхности образцов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе сварки не происходит насыщения водородом металла шва, поэтому последующий вакуумный отжиг приводит лишь к незначительному снижению концентрации водорода в сварном соединении; в объеме всего металла наблюдается тенденция к перераспределению водорода в сторону выравнивания его концентрации. Повышения массовой доли водорода в отдельных зонах и точках сварного шва выше допустимого (0,08 %) предела не наблюдали.

Содержание кислорода. Изменение содержания кислорода в металле шва представляет существенный интерес: при принятом процессе плазменной резки отсутствовала дополнительная защита инертным газом оплавленных и разогретых до высоких температур кромок реза, поэтому происходило их контактирование с окружающей атмосферой.

Измерения, проведенные в 42 различных точках сварного соединения на отожженных образцах, выявили некоторое повышение концентрации кислорода в



Рис. 1. Распределение массовой доли кислорода (*x*) по сечению сварного шва (на различном расстоянии *l* от оси) (серым цветом показаны места отбора проб)

центральной части сварного шва (рис. 1). Доля кислорода в металле шва составляет (0,058 – 0,120)/0,075 %, а в 3TB – (0,023 – 0,106)/0,065 %. Таким образом, среднее содержание кислорода в металле сварного шва примерно на 15 % превышает его содержание в исходном металле. Следовательно, обогащение металла сварного шва кислородом по сравнению с исходным его содержанием в условиях эксперимента могло произойти только за счет образования на поверхности реза некоторого количества оксидов титана и связано с ранее отмеченными особенностями выполнения процесса резки. Однако ни в одной из областей сварного соединения не было зафиксировано предельно допустимой (0,15 %) массовой доли кислорода для сплава BT-20.

Содержание азота. Анализ содержания азота проводили на отожженных образцах в различных участках металла шва и ЗТВ. Установлено, что в металле шва массовая доля азота составляет по данным девяти измерений (0,014 - 0,039)/0,025 %, а в ЗТВ (11 измерений) – (0,011 - 0,039)/0,024 %. Несмотря на то, что тенденция к повышению концентрации азота в сварном шве выражена относительно слабо (всего на 4 % больше по сравнению с концентрацией в основном металле) этим фактом не следует пренебрегать, так как он четко прослеживается практически при каждом измерении.

Необходимо отметить, что поверхность образцов после сварки не зачищали, и ее хотя и незначительное загрязнение соединениями кислорода и азота в исследованиях не учитывали.

Для того, чтобы произвести качественную и количественную оценку процесса рафинирования жидкометаллической титановой ванны, удобно воспользоваться следующим коэффициентом:

$$K_{\phi} = \frac{I_{\rm cb}U}{\nu H},$$

где  $I_{\rm cв}$  – сварочный ток; U – напряжение дуги; v – скорость сварки; H – глубина проплавления.

Коэффициент  $K_{\phi}$  совпадает по размерности с физической величиной, называемой энергетической экспозицией; характеризует энергетическую насыщенность зеркала сварочной ванны (и газового объема над ним) или потенциальную фугитивность всего объема расплавленного металла.

В табл. 1 приведены усредненные содержания водорода, кислорода и азота в металле шва и в основном металле. Прослеживается тенденция к повышению содержания кислорода и азота в металле сварного шва при снижении значения  $K_{\phi}$ , поэтому провели более тщательные измерения содержания водорода в характерных зонах сварного соединения (рис. 2, табл. 2).

Распределение водорода в металле сварного соединения неравномерно и в разных объемах металла отличается более чем на порядок. Четко выражен максимум содержания водорода в зоне сплавления (3) и менее четко в зоне термического влияния (1, 2) при переходе к металлу, не подверженному интенсивному тепловому воздействию. В металле шва (4) содержание водорода несколько ниже, чем в основном металле, менее выражено снижение содержания водорода в зоне термического влияния (3). Существенное влияние оказывают условия процесса рафинирования, прослеживается не только повышение содержания кислорода, азота, но и водорода в металле сварного шва при снижении значения  $K_{\phi}$  (см. рис. 2, кривые *I* и *II*).

При изготовлении ответственных конструкций самолетов из титанового сплава ВТ20 предусмотрено исследование образцов-свидетелей для определения качества сварных швов, полученных сваркой погруженным вольфрамовым электродом. Согласно большому количеству данных, собранных за несколько лет, наблюдается отчетливая тенденция снижения содержания азота, кислорода и водорода в металле сварного шва

Таблица 1

Усредненные содержания водорода, кислорода и азота в металле шва и основном металле

и 104 н. / 2	Содержание, %, элемента в металле							
К <sub>ф</sub> ∙10 <sup>4</sup> , кДж/м²	0 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>					
сварной шов								
46,00	0,054	0,0044	0,0260					
46,00	0,053	0,0048	0,0250					
35,64	0,052	0,0023	0,0253					
35,64	0,061	0,0060	0,0269					
23,68	0,072	0,0044	0,0272					
23,68	0,070	0,0039	0,0265					
	основной	металл						
	0,048	0,048 0,0028						
допу	стимые по ГС	DCT 19807 – 9	1					
	≤ 0,150	≤ 0,0150	≤ 0,050					



Рис. 2. Кривые распределения содержания водорода по зонам (основной металл (1), зона термического влияния (2), зона сплавления (3), металл шва (4)) металла шва сплава ВТ20 в зависимости от процесса рафинирования жидкометаллической титановой ванны:  $I - K_{\phi} = 46 \cdot 10^4 \text{ кДж/м}^2; II - K_{\phi} = 23,68 \cdot 10^4 \text{ кДж/M}^2$ 

Таблица 2

$K_{\rm th} \cdot 10^4$ ,	Содержание, %, водорода					
кД́ж∕м²	в ЗТВ	на линии сплавления	в металле сварного шва	на оси сварного шва		
46,00	$\frac{0,0014 - 0,0098}{0,0042}$	<u>0,0010 - 0,0091</u> 0,0035	<u>0,0013 - 0,0106</u> 0,0051	$\frac{0,0014 - 0,0033}{0,0026}$		
35,64	$\frac{0,0014 - 0,0071}{0,0034}$	<u>0,0010 - 0,0100</u> 0,0044	<u>0,0010 - 0,0110</u> 0,0032	<u>0,0018 - 0,0031</u> 0,0021		
23,68	<u>0,0022 - 0,0080</u> 0,0040	<u>0,0097 - 0,0106</u> 0,0063	$\frac{0,0014 - 0,0150}{0,0054}$	<u>0,0020 - 0,0044</u> 0,0031		

#### Распределение водорода в сварном соединении

Примечание. В числителе приведены минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее значение по результатам 7 – 9 измерений.

по сравнению с основным металлом. Видимо, именно этим своеобразным эффектом самоочистки (саморафинирования) металла шва при СПВЭ можно объяснить высокие прочностные характеристики сварных швов, несмотря на их выраженную крупнозернистость [3].

В работе [4] явление саморафинирования швов при СПВЭ титановых сплавов объясняется интенсивным испарением титана: раскаленные пары титана уносят с собой все загрязнения, находящиеся над зеркалом ванны. При этом предполагается наличие эффективного перемешивания сварочной ванны, обеспечивающее интенсивные обменные процессы на границе раздела фаз.

Можно предположить, что при СПВЭ расплавленный металл находится в интенсивном движении, причем ги-

дродинамические условия сварочной ванны существенно влияют не только на дегазацию, но и на проплавление металла, формирование внешней поверхности шва, однородность металла шва, образование в нем дефектов типа полостей и газовых пустот. В связи с этим изучение перемещений жидкого металла сварочной ванны представляет несомненный интерес, но экспериментальное изучение потока расплава осложняется из-за высоких температур дуги и жидкого состояния металла [5].

К настоящему времени сформированы только основные упрощенные модельные представления о механизме гидродинамических явлений в сварочной ванне. Причины, вызывающие появление потоков в расплаве, многообразны. Одна из главных, обусловленная движением сварочного источника теплоты, – несимметричное распределение давления в кратере. Вторая причина обусловлена протеканием сварочного тока через расплав, что приводит к возникновению объемных электромагнитных сил – сил Лоренца. К другим причинам относят: индуцированное движение в хвостовой части сварочной ванны потоками плазмы; образование волн за движущимся кратером; влияние термокапиллярного эффекта (разности коэффициента поверхностного натяжения в центральной и периферийных частях сварочной ванны вследствие неравномерного распределения температур).

Схема движения потока жидкого металла изучена для аргоно-дуговой сварки титанового сплава погруженным вольфрамовым электродом [6]. Установлено, что расплавляемый основной металл движется в хвостовую часть сварочной ванны вдоль объемно-криволинейной поверхности фронта кристаллизации. Однако по результатам работы [6] трудно судить о равномерности химического состава шва и времени его достижения, особенно в случае СПВЭ на повышенных токах.

В настоящей работе для качественной оценки интенсивности перемешивания всего объема металла сварочной ванны выполняли СПВЭ образцов из титанового сплава ВТ20 толщиной 44 мм в чистом гелии. Применяли ток прямой полярности (около 1750 А) вольфрамовым электродом диам. 10 мм со скоростью 1 мм/с. Поперек образца устанавливали пластину из индикаторного металла толщиной 1 мм, который переплавлялся в процессе сварки. На рис. 3 приведена схема проведения эксперимента. Точность эксперимента обеспечивалась тем, что температуры плавления основного металла (BT20) и индикаторного (армкожелезо) очень близки. Равномерность распределения жидкого металла оценивали путем индикации железа на поперечных темплетах, вырезанных из сварных образцов (рис. 3) (поперечные линии соответствуют сечениям образца, в которых определяли содержание железа).

Полученные результаты подтверждают, что индикаторный металл сразу после расплавления довольно равномерно распределяется по всему объему сварочной ванны. Железо обнаружено даже в хвостовой части сварочной ванны, где его содержание приблизительно в два раза меньше, чем в областях, расположенных ближе к электроду. Следует учитывать, что такое распределение железа было получено через 1 – 2 с после его расплавления. Следовательно, интенсивность перемешивания металла в сварочной ванне при СПВЭ очень велика. Естественно предположить, что металл на поверхности сварочной ванны в результате перемешивания постоянно обновляется, доставляя на границу раздела фаз новые порции металла с растворенными в нем примесями. Последние постоянно испаряются с зеркала ванны, температура которого достигает температуры кипения титана, и вместе с парами титана при-



Рис.3. Схема проведения эксперимента (сварной шов и места вырезки темплетов): 1 – темплеты; 2 – пластина армко-железа (цифры указывают расстояние, мм)

меси уносятся из зоны сварки. Таким образом, может быть реализован процесс очистки жидкометаллической ванны при условии обеспечения качественной защиты инертным газом. Этому способствует также длительное время существования самой сварочной ванны. Так, в приведенном выше эксперименте максимальное время, при котором металл, расположенный в подповерхностном слое по оси сварного шва, находился в расплавленном состоянии, составило не менее 110 с.

**Выводы.** Сварка погруженным вольфрамовым электродом титановых сплавов при повышенных сварочных токах сопровождается интенсивным перемешиванием металла в сварочной ванне, приводящим к реализации процесса саморафинирования металла сварного шва. При сварке погруженным вольфрамовым электродом образцов, выполненных кислородно-керосиновой резкой, по необработанным кромкам возможно получение качественных сварных соединений.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Муравьёв В.И., Шапиро И.С., Долотов Б.И. // Сварочное производство. 1988. № 3. С. 2 4.
- **2.** Демянцевич В.П., Матюхин В.И. // Автоматическая сварка. 1972. № 11. С. 5 8.
- Долотов Б.И., Дашковский А.А., Муравьев В.И. и др. // Авиационная промышленность. 1992. № 8. С. 46, 47.
- Долотов Б.И., Муравьев В.И., Иванов Б.Л., Марьин Б.Н. // Сварочное производство. 1997. № 7. С. 25 – 27.
- 5. Демянцевич В.П., Матюхин В.И. // Автоматическая сварка. 1972. № 11. С. 5 8.
- **6.** Демянцевич В.П., Матюхин В.И. // Сварочное производство. 1972. № 10. С. 1 3.

© 2013 г. С.3. Лончаков, В.И. Муравьёв, Б.И. Долотов, П.В. Бахматов Поступила 26 октября 2012 г. УДК 669.181.422: 669.046.546: 669.094.522.8

#### А.М. Амдур, М. Лхамсурен, Д.В. Благин, В.В. Павлов

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

## ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕМ

Аннотация. Установлено, что в исследованных тощих и бурых углях сера преимущественно находится в виде органических соединений. Экспериментальное изучение удаления серы с использованием массспектрометра QMC 230 и инфракрасно-абсорбционного анализатора при металлизации железорудных концентратов углем показало, что этот процесс затруднен из-за адсорбции серосодержащих газов и ее поглощения восстановленным железом с образованием соединения FeS, которое не восстанавливается углеродом и водородом. Подтверждено, что значительное удаление серы наблюдается лишь в засыпке из оксида кальция по реакции CaO + H<sub>2</sub>S = H<sub>2</sub>O + CaS.

Ключевые слова: сера, металлизация, уголь, железорудный концентрат.

## THE BEHAVIOUR OF SULFUR DURING METALLIZATION OF IRON-ORE CONCENTRATES BY COAL

*Abstract.* Sulfur exist mainly in the form of organic compounds was found in the investigated lean and brown coals. Experimental study of sulfur elimination using a mass spectrometer QMC 230 and infrared absorption analyzer at the metallization of the iron-ore concentrates with coal shows that this process is difficult because of adsorption of sulfur-containing gases and reaction with reduced iron and S (gas) with FeS formation. The FeS does not reduces with carbon and hydrogen. It was cofirmed that significant removal of sulfur is observed only when calcium oxide filling was used. The reaction is  $CaO + H_2S = H_2O + CaS$ .

Keywords: sulfur, metallization, coal, iron-ore concentrates.

В мировой металлургии возрастает производство металлизованного сырья (шихты для сталеплавильного передела), одним из преимуществ которого является чистота по содержанию цветных металлов и вредных примесей. При восстановлении железорудных концентратов углем важно проследить за изменением концентрации вредного компонента серы. Ее содержание в металлизованном продукте должно быть минимальным. Основным источником серы является уголь.

Исследованы закономерности поведения серы при металлизации магнетитового железорудного концентрата Тамиринского месторождения (Монголия) с содержанием 63,4 %  $Fe_{oбщ}$ ; 0,006 % S, полученного методом мокрой магнитной сепарации бурым углем Шарынгольского месторождения. Уголь содержит 77,0 % углерода, большое количество летучих компонентов ( $V^{daf} = 36,88$  % – содержание летучих в пересчете на сухое беззольное состояние), относительно мало золы (7 – 8 %), содержание серы находится в диапазоне 0,5 – 1,0 %.

Образцы для опытов готовили в виде цилиндров размером 21×6 мм путем прессования чистого угля или смеси концентрата крупностью менее 0,01 мм, угля крупностью менее 0,02 мм и бентонита в качестве связующего крупностью менее 0,02 мм. Количество углерода в смеси было достаточным для полного восстановления железа [1]. Плотность образцов составляла около 2300 кг/м<sup>3</sup>. Для удаления влаги брикеты прокаливали при температуре 120 °С в течение 2-х часов. Нагрев образцов осуществляли в печи сопротивления

ПВК – 1,4-8, оборудованной регулятором температуры. Для предотвращения окисления брикеты находились в корундовом тигле в засыпке из того же угля крупностью 1,5 – 3,0 мм с общим содержанием серы 0,612 %. Приваривания угольной засыпки к образцам после нагрева не наблюдали. Угольная засыпка применяется в ряде промышленных технологий.

В углях сера присутствует в трех видах: сернистых соединений с металлами, главным образом железом – пиритной серы; сульфатной серы и так называемой органической серы, значительная часть которой находится в циклической форме в виде тиофеновых колец и других функциональных групп, алкил (арил) сульфидов R - S - R, Ar - S - R и тиолов RSH, ArSH, где R (Ar) – органический (ароматический) фрагмент. Распределение серы для использованных углей, полученное химическим анализом по стандартным методикам, представлено в табл. 1, где показано, что в них явно преобладает органическая сера.

Для определения состава газа в процессе восстановления и термической деструкции угля проводили опыты в дифференциальном сканирующем калориметре STA 449C Jupiter, оборудованном масс-спектрометром QMC 230, в токе очищенного аргона. Присутствие того или иного вещества в газе определяется по изменению ионного тока. Опыты показали, что при нагреве железорудного концентрата в газе присутствует только вода. При нагреве чистого бурого угля в газовой фазе идентифицируется несколько газов. Присутствуют метан CH<sub>4</sub> и аммиак NH<sub>3</sub>, максимальное содержание которых

#### Таблица 1

Содержание серы в углях в различных формах

Уголь	$S_t^a$ ,	Содержан	Содержание серы, % (по массе)			
(месторож- дение)	% (по массе)	сульфат- ной	пиритной	органи- ческой		
Бурый (Ша- рынгольское)	1,010	0,047 (4,66)	0,018 (1,78)	0,945 (93,56)		
Тощий (Сайхан- Овоинское)	0,979	0,033 (3,37)	0,014 (1,43)	0,932 (95,20)		
Примечание. В скобках указана доля от общего						

содержания, %.

относится к температуре 525 °C. Максимум содержания диоксида углерода приходится на температуру 400 °C, его монооксид имеет два максимума: 450 и 700 °C. При температуре 725 °C максимальное значение имеет и содержание водорода. Вода присутствует в газовой фазе вплоть до 1000 °C и имеет экстремумы при 100 и 400 °C. Вероятно, при высоких температурах речь идет об образовании пирогенной воды – продукта синтеза водородных радикалов и гидроксогрупп при термическом разложении макромолекул угля в процессе нагрева. Сера идентифицируется при температурах 400 и 1160 °C (рисунок).

При восстановлении железорудного концентрата этим углем остается один пик, связанный с серой, при 400 °С. Температура 400 °С, как показали предварительно проведенные исследования, соответствует максимальной скорости термической деструкции угля, которая завершается при скорости нагрева 10 °С/мин при температуре 560 °C. Восстановление железа начинается при температуре 680 °С [1]. Помимо серы при восстановлении в газовой фазе присутствует вода, максимальное содержание которой относится к температурам 100 и 450 °C, и метан (максимум при 430 °C – начало термической деструкции угля и при 990 °C – область максимальной скорости восстановления). Продуктом восстановления является монооксид углерода (максимумы при 520 и 1000 °C). Масс-спектрометром зафиксировано присутствие углерода, содержание которого имеет экстремумы. Вероятно, углерод является продуктом вторичных реакций.

В ходе экспериментов определяли общее содержание серы в образцах до и после опыта на инфракрасно-абсорбционном анализаторе фирмы Leco (табл. 2). Принцип действия прибора основан на количественном анализе продуктов сжигания пробы в потоке кислорода методом инфракрасного поглощения.

Установлено, что в интервале температур, соответствующем термической деструкции и пиролизу бурого угля, происходит увеличение содержания серы за счет поступления ее из засыпки. У тощего каменного угля в этом же температурном диапазоне наблюдается замет-



Присутствие серы в газовой фазе при восстановлении магнетитового концентрата бурым углем, скорость нагрева 10 °С/мин

ное снижение общего содержания серы. Это свидетельствует о разных органических соединениях, содержащих серу, в углях с различной степенью метаморфизма. При восстановлении железорудного концентрата бурым углем в области его термической деструкции (550 °C) также имеет место увеличение содержания серы. Десульфурация при восстановлении бурым углем, когда брикеты находятся в угольной засыпке, происходит при температуре 1100 °C. Понижение содержания серы в восстановленном продукте незначительно, поскольку одновременно идет поглощение серы, выделяемой угольной засыпкой. В инертной засыпке из корунда снижение количества серы в 2 раза выше.

Таблица 2

#### Изменение содержания серы

Состав шихты	Содержание (исход- ное/после обжига) серы по химическому анализу, % (по массе)	Изменение содержа- ния серы, %	T, ℃
	Нагрев с печью 39 мин	l	
Бурый уголь	0,490 / 0,529	+7,96	550
	В нагретой печи 30 ми	H	
Бурый уголь	0,490 / 0,566	+15,51	550
	В нагретой печи 60 ми	Н	
Бурый уголь	0,490 / 0,502	+2,45	1000
Тощий уголь	0,960 / 0,818	-14,79	1000
Бурый уголь + концентрат в угольной засыпке	0,088 / 0,097	+10,23	550
Бурый уголь + концентрат в угольной засыпке	0,088 / 0,082	-6,82	1100
Бурый уголь + концентрат в засыпке CaO	0,088 / 0,049	-44,32	1100
Бурый уголь + концентрат в засыпке Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,088 / 0,076	-13,64	1100

Значительное удаление серы наблюдается лишь в засыпке из оксида кальция по реакции CaO + H<sub>2</sub>S =  $= H_2O + CaS$ . Это соответствует известным опытным фактам [2]. Удаление серы можно, очевидно, улучшить также за счет понижения внешнего давления газов, применяя эксгаустер. В равновесии распределение примеси серы между углем и газами сохраняется примерно постоянным. В этом случае понижение внешнего давления приведет к кратному снижению остаточной концентрации рассматриваемой примеси в угле. При этом понижение внешнего давления важно на конечной стадии, когда система приближается к равновесию. На более ранних стадиях процесса давление выделяющихся из угля газов может превышать 1 атм., тогда эти газы будут удаляться механическим давлением в режиме «химического кипения».

Угольная засыпка плохо проводит тепло, в ряде случаев она применяется как теплоизоляция. В проведенных опытах тигель с засыпкой прогревали снаружи, а его центральная часть имела более низкую температуру. Сернистые газы интенсивнее выделяются из угля в более горячих внешних зонах угольной засыпки и могут адсорбироваться (конденсироваться) в менее горячих зонах. Такой процесс можно уподобить конденсации влаги и намерзанию льда на более холодных поверхностях морозильных камер. Очевидно, этим объясняется возрастание содержания серы в образцах, находящихся в центре тигля. Кроме того, губчатое железо – продукт восстановления концентрата – из-за низкой теплопроводности ( $\lambda \approx 1,4$  Bt/(м·K)) само является термически массивным телом. Это создает условия появления градиента концентрации серы по сечению губчатого железа [2].

Провели термодинамический анализ возможных реакций с участием серы (табл. 3). Константы равновесия k, изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , энтальпии  $\Delta H$  рассчитывали двумя методами: в пакете HSC Chemistry<sup>®</sup> 6.0 и по уравнениям

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} + \Delta C_{p298} \left[ T - 298 - T \lg \left( \frac{T}{298} \right) \right];$$
$$\ln k = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \left( \ln \left( \frac{T}{298} \right) - 1 + \frac{298}{T} \right), \quad (1)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии;  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости.

Значение констант, входящих в выражение (1), брали в соответствии с работой [3] и из базы данных HSC Chemistry<sup>®</sup> 6.0. Считали, что сера находится в виде отдельной фазы, поскольку ее распределение между соединениями достоверно неизвестно.

Термодинамический анализ показал следующее (табл. 3). Пирит при температуре 1000 °С разлагается только в том случае, если в газовой фазе образуются димеры серы. Сульфид железа FeS не восстанавливается водородом и углеродом, а также не разлагается. Такой сульфид может появиться при восстановлении пирита металлическим железом (продуктом металлизации) и за счет поглощения серы металлическим железом. Пирит восстанавливается только водородом с образованием соединения  $H_2S$ . Сероводород появляется и в результате реакции в газовой фазе между димерами серы и водородом. Сублимация серы возможна с образованием димеров. Сера может поглощаться из газовой фазы высокоактивным восстановленным

Таблица З

	Значение констант для реакций							
Реакция	$K_{_{ m H}}^{*}$	$K_{\mathrm{p}}^{**}$	$\Delta G^{**}$ , кДж	<i>ΔН</i> *, кДж	<i>ΔН</i> **, кДж			
$FeS_2 + 2H_2 = Fe + 2H_2S_{(r)}$	0,78	2,28	-8,77	117,94	137,70			
$FeS_2 + C = Fe + CS_{2(r)}$	5,55.10-2	7,36.10-2	27,63	288,10	293,37			
$FeS_2 = FeS + S_{(r)}$	2,91.10-3	5,096.10-5	104,69	358,44	305,85			
$2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_{2(r)}$	9,88.10	$7,871 \cdot 10^2$	-70,63	-283,20	-294,25			
Fe + S = FeS	1,28·10 <sup>9</sup>	3,6.109	-222,11	-374,13	-379,32			
$FeS_2 + Fe = 2FeS$	$1,4 \cdot 10^4$	$6,517 \cdot 10^4$	-117,62	-15,69	-12,23			
$S = S_{(\Gamma)}$	9,65.10-3	1,528.10-5	117,45	264,98	277,17			
$2S = S_{2(r)}$	7,42·10 <sup>2</sup>	70,72	-45,11	-96,25	-128,45			
$FeS + H_2 = Fe + H_2S_{(r)}$	7,29.10-3	5,925.10-3	54,32	66,82	74,94			
$2\text{FeS} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CS}_2$	3,79.10-6	1,13.10-6	145,04	303,75	305,60			
$S_2 + 2H_2 = 2H_2S$	$1,89.10^{2}$	2,677	-55,67	-180,95	-84,70			
$CaO + H_2S = H_2O + CaS$	$3,3 \cdot 10^2$	0,23	-61,43	-60,41	-68,66			
Примечание. * и ** – расчет в пакете HSC Chemistry <sup>®</sup> 6.0 и по энтропийному уравнению (1).								

Термодинамические константы реакций при Т = 1273 К

губчатым железом, удельная поверхность которого достигает  $2,5\cdot10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и более. Согласно экспериментальным данным работы [2], содержание серы в металлизованном продукте растет с увеличением ее количества в угле и зависит от размеров рудоугольных окатышей.

Сера из угля, вероятно, удаляется при металлизации по следующим реакциям [4]:

– разложения алкил (арил) сульфидов R - S - R, Ar - S - R и тиолов RSH, ArSH

$$R - C_2 H_4 SH \rightarrow R - CH = CH_2 + H_2 S;$$
  

$$R1 - S - R2 \rightarrow R1' + R2' + H_2 S,$$
(2)

где *R*1', *R*2' – непредельные органические соединения;

 высокотемпературного разложения тиофеноподобных фрагментов

$$R - C_4 H_4 S \rightarrow R - C_4 H_4 + S_2. \tag{3}$$

УДК 621.74(07): 539.186:537

Термодинамический анализ этих реакций затруднен из-за отсутствия данных, входящих в уравнения (1).

**Выводы.** Экспериментальное изучение удаления серы при металлизации железорудных концентратов углем показало, что этот процесс затруднен из-за ее поглощения восстановленным железом и адсорбции серосодержащих газов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Амдур А.М., Потапов А.М., Разницина А.Л., Лхамсурен М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 17 – 19.
- Кожевников И.Ю. Бескоксовая металлургия железа. М.: Металлургия, 1970. – 336 с.
- **3.** Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. Т. 1. Л.-М.: Химия, 1966. 650 с.
- 4. Гагарин С.Г. // Кокс и химия. 2003. № 7. С. 31 38.

© 2013 г. А.М. Амдур, М. Лхамсурен, Д.В. Благин, В.В. Павлов Поступила 11 октября 2012 г.

## Э.Х. Ри, Ри Хосен, М.А. Ермаков, Г.А. Князев, Бао Ляо Джоу, В.Э. Ри

Тихоокеанский государственный университет (г. Хабаровск)

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОКРЕМНИСТОГО СЕРОГО ЧУГУНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА РАСПЛАВ

- Аннотация. Исследовано влияние продолжительности облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на процессы кристаллизации и структурообразования и свойства (твердость, плотность, микротвердость структурных составляющих, коррозионная стойкость, износостойкость) низкокремнистого серого чугуна. Установлено, что увеличение продолжительности облучения расплава НЭМИ способствует повышению температуры начала кристаллизации аустенита, снижению температур эвтектического и эвтектоидного превращений. Физико-механические свойства чугуна изменяются от продолжительности облучения расплава по экстремальной зависимости с максимумами или минимумами при продолжительности облучения 10 – 15 мин. Например, теплопроводность возрастает в 2,0 и более раз.
- *Ключевые слова*: наносекундные электромагнитные импульсы, температура кристаллизации, плотность, твердость, микротвердость, теплопроводность, коррозионная стойкость, износостойкость.

## CRYSTALLIZATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF GREY LOW-SILICON CAST IRON UNDER THE INFLUENCE OF NANOSECOND ELECTROMAGNETIC PULSES ON THE MELT

- Abstract. The influence of the exposure duration of nanosecond electromagnetic pulses (NEMI) on crystallization, structure and properties (hardness, density, microhardness of structural parts, corrosion resistance, wear-resistance) of low-silicon cast iron is examined. It is found that the increase in duration of NEMI exposure on the melt results in the increase of starting temperature for eutectic and eutectoid transformation. Physical and mechanical properties of cast iron vary considerably depending on the melt exposition duration (MED) according to extreme dependence with maxima and minima properties under of 10 15 min. For example, the thermal conductivity of the melt increases two or more times.
- *Keywords*: nanosecond electromagnetic pulses, crystallization temperature, density, hardness, micro-hardness, thermal conductivity, corrosion resistance, wear resistance.

Применение электромагнитных воздействий на расплавы с целью повышения их свойств – одно из приоритетных направлений современной металлургии и литейного производства. В настоящей работе в качестве исходного сплава использовали низкокремнистый чу-гун, содержащий 3,7 % С, 1,0 % Si, 0,5 % Mn, 0,1 % Р

и 0,1 % S. Чугун расплавляли в высокотемпературной установке «Парабалоид-4», перегревали до температуры 1550 °С и при 1350 °С производили облучение расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) в течение 5, 10, 15, 20 мин по методике [1, 2]. После облучения расплава его охлаждали со скоростью 20 °С/мин до 500 °С и измеряли интенсивность *I* гамма-проникающих излучений ( $I \approx 1/d$ , где d – плотность расплава). Этот метод позволяет зафиксировать критические температуры фазовых и структурных превращений. Параллельно определяли кристаллизационные параметры методом термического анализа.

Генератор наносекундных электромагнитных импульсов (ГНИ-01-1-6) имеет следующие характеристики:

- полярность импульсов - положительная;

– амплитуда импульсов при нагрузке 50 Ом – 6000 В;

– длительность импульсов на половинном уровне – 0,5 нс;

максимально допустимая частота следования генерирующих импульсов – 1 кГц;

 – задержка выходного импульса относительно фронта импульсов ее запуска – 120 нс;

 максимальный ток, потребляемый генератором во всем диапазоне питающих напряжений, – не более 1,7 А при частоте 61 кГц.

На рис. 1 приведены параметры кристаллизации серого чугуна в зависимости от продолжительности

 $\tau_{oбn}$  облучения расплава НЭМИ. Как видно, по мере увеличения значения  $\tau_{oбn}$  температура начала кристаллизации аустенита  $(t_n)$  повышается постоянно до  $\tau_{oбn} = 20$  мин (рис. 1, *a*), а температуры начала  $(t_s^{\rm H})$  и конца  $(t_s^{\rm K})$  эвтектического превращения снижаются. С увеличением продолжительности обработки расплава также уменьшаются температуры начала  $(t_{A_1}^{\rm H})$  и конца  $(t_{A_1}^{\rm K})$  эвтектоидного превращения (рис. 1, *б*). Время кристаллизации избыточного аустенита  $(\tau_n)$  постоянно возрастает по мере увеличения  $\tau_{oбn}$  расплава (рис. 1, *в*), так как расширяется температурный интервал его кристаллизации ( $\Delta t = t_n - t_s^{\rm H}$ ). Время кристаллизации эвтектики  $(t_s)$  увеличивается из-за расширения температурно интервала эвтектического превращения за расширения ( $\Delta t = t_s^{\rm H} - t_s^{\rm H}$ ).

Продолжительность эвтектоидного превращения ( $\tau_{A_1}$ ) уменьшается несмотря на расширение температурного интервала превращения  $\Delta t_{A_1} = t_{A_1}^{\text{H}} - t_{A_1}^{\text{K}}$ . Также увеличивается время охлаждения сплава от  $t_3^{\text{*}}$  до  $t_{A_1}^{\text{H}}$  (рис. 1, *в*).

Можно предположить, что воздействие облучения расплава НЭМИ приводит к диспергированию неметаллических частиц (оксидов, нитридов, сульфидов), следовательно, – к повышению поверхностной энергии. Уменьшение последней может произойти за счет «налипания» кластеров Fe – C и Fe – Si на поверхность субмикроскопических неметаллических включений, что способствует зарождению и росту центров кристаллизации избыточного аустенита и повышению темпе-



Рис. 1. Влияние продолжительности облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами на параметры кристаллизации, физико-механические и эксплуатационные свойства чугуна

ратуры  $t_{\pi}$  начала его кристаллизации. Следовательно, состав чугуна под воздействием НЭМИ становится более доэвтектическим, и температура начала кристаллизации повышается (рис. 1).

Как видно из рис. 2, до продолжительности облучения расплава  $\tau_{oбn} = 15$  мин (рис. 2, *г*) графитные включения пластинчатой формы измельчаются. При  $\tau_{oбn} = 20$  мин (рис. 2, *д*) в структуре наряду с графитной эвтектикой кристаллизуется ледебуритная.

Твердость НВ облученных чугунов незначительно снижается по мере увеличения продолжительности облучения расплава до 20 мин (рис. 1, *д*). При 20-мин облучении расплава НЭМИ твердость отбеленного участка соответствует 58 HRC (штриховая линия на рис. 1, *д*), а неотбеленного – 160 – 170 HB.

Для выяснения причины снижения твердости от продолжительности облучения расплава измерялась микроствердость структурных составляющих – дендритов аустенита (перлита) в центре (Ц) и периферии (П). Увеличение  $\tau_{000}$  расплава способствует снижению микротвердости  $H_{50}$  перлита по сравнению с микротвердостью необлученного серого чугуна на 100  $H_{50}$  при 15-мин обработке (рис. 1, *г*). При 20-мин облучении расплава НЭМИ в структуре чугуна наблюдались светлые участки с более высокой микротвердостью (600  $H_{50}$ , штриховая кривая на рис. 1, *г*), чем у темных (400  $H_{50}$ ). В отбеленных участках ледебуритная эвтектика сотового строения имела микротвердость в среднем 1122  $H_{50}$  (от 1092 до 1152  $H_{50}$ ). Микротвердость 1385  $H_{50}$  (от 1287 до 1481  $H_{50}$ ).

Таким образом, некоторое снижение твердости облученных до 15 мин чугунов обусловлено уменьшением микротвердости металлической основы и измельчением графитных включений пластинчатой формы. Увеличение твердости чугуна, облученного в жидком состоянии в течение 20 мин, связано с кристаллизацией ледебуритной эвтектики.

Плотность *d* и теплопроводность  $\lambda$  облученных серых чугунов НЭМИ изменяются по экстремальной зависимости от продолжительности облучения расплава. Максимальные значения теплопроводности наблюдались при  $\tau_{oбn} = 10$  мин (рис. 1, *e*). При этом теплопроводность возрастала в 2,0 и более раз. Плотность *d* чу-

гуна при 20 °С, наоборот, имеет минимальное значение при 10-мин облучении расплава НЭМИ (рис. 1, *д*). Причина повышения теплопроводности пока не установлена. Такой характер ее изменения наблюдался и в металлических материалах – меди, алюминии и их сплавах (бронзе, силумине), а также в магниевых сплавах [1, 2]. Уменьшение плотности при облучении расплава НЭМИ связано с измельчением графитных включений пластинчатой формы.

Из рис. 1, *е* следует, что при облучении расплава НЭМИ в течение 10 – 15 мин относительная износостойкость  $K_{\mu}$  уменьшается, что обусловлено снижением микротвердости металлической основы (перлита) и твердости чугуна. Резкое повышение относительной износостойкости при облучении расплава НЭМИ при  $\tau_{oбл} = 20$  мин связано с кристаллизацией ледебуритной эвтектики (рис. 1, *г* – *д*).

Коррозионная стойкость серого чугуна изменяется от продолжительности обработки расплава по экстремальной зависимости с ее максимумом при  $\tau_{oбn} = 10 - 15$  мин (уменьшение параметров  $\Delta m/S$  – массового показателя коррозии и  $K_{o6.H_2}$  – объемного показателя коррозии). Наблюдаемое повышение коррозионной стойкости серого чугуна объясняется уменьшением количества и измельчением графитной фазы пластинчатой формы, о чем отмечалось в работе [3].

Выводы. Увеличение продолжительности облучения расплава НЭМИ способствует повышению температуры начала кристаллизации избыточного аустенита и снижению температур начала эвтектического и эвтектоидного превращений. Продолжительность кристаллизации аустенита и эвтектики увеличивается по мере повышения времени облучения раплава НЭМИ до 20 мин. Время кристаллизации эвтектоида уменьшается. По мере увеличения продолжительности облучения расплава НЭМИ до 15 мин включительно измельчаются графитные включения и уменьшается их количество. При 20-мин облучении расплава НЭМИ наряду с точечными графитными включениями кристаллизуется ледебуритная эвтектика. Твердость чугуна, обработанного в жидком состоянии НЭМИ, изменяется по экстремальной зависимости с минимумом ее значения при 10-мин облучении. Существует прямая корреляция твердости чугуна с микротвердостью металлической основы и



Рис. 2. Микроструктуры чугунов, облученных в жидком состоянии наносекундными электромагнитными импульсами. Шлифы не протравлены; при 20-мин облучении шлиф протравлен 3 %-ным раствором  $HNO_3$ :  $a - \partial - \tau_{ofm} = 0 - 20$  мин

ее плотностью. При оптимальной продолжительности облучения расплава НЭМИ (10 мин) наблюдаются максимум теплопроводности и коррозионной стойкости и минимум износостойкости и плотности.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразование и свойства литейных сплавов /

УДК 669.04:539.32

Э.Х. Ри, Хосен Ри, С.В. Дорофеев, В.И. Якимов. - Владивосток: Дальнаука ДВО РАН, 2008. - 176 с.

- 2. Электроимпульсные нанотехнологии / В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Б.А. Кулаков, Хосен Ри. - Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2009. – 141 с.
- 3.
  - Гиршович Н.Г. Справочник по чугунному литью. Изд. 3-е перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.

© 2013 г. Э.Х. Ри, Ри Хосен, М.А. Ермаков, Г.А. Князев, Бао Ляо Джоу, В.Э. Ри Поступила 4 декабря 2012 г.

## О.Л. Базайкина<sup>1</sup>, Б.Ю. Бобров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный индустриальный университет <sup>2</sup> OAO «EBPA3 3CMK»

## ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ГОРЯЧЕЙ КОВКЕ КУЗНЕЧНОГО СЛИТКА

Аннотация. В рамках теории плоской деформации поставлена и решена задача для уравнений равновесия в перемещениях, что позволило определить поле термоупругих напряжений в кузнечном слитке многогранного сечения в процессе охлаждения или нагрева. Окружные нормальные напряжения в приповерхностных слоях являются растягивающими и превышают предел упругости тогда, когда перепад температур между осью и гранью слитка достигает наибольшего значения. Методом линий скольжения получено поле пластических напряжений, возникающих при свободной ковке слитка в смешанных бойках. Получен тензор суммарных термоупругих напряжений и пластических напряжений ковки, показывающий возможность образования продольных поверхностных трещин. Результаты приложены к ковке слитка массой 7 т восьмигранного сечения из легированной стали при температурах 1100, 850 и 680 °С.

Ключевые слова: кузнечный слиток, свободная ковка, термические напряжения, поле температур, задача плоской деформации.

## **ESTIMATION OF THERMAL PRESSURE ARISING** AT HOT HAMMER FORGING OF FORGE INGOT

Abstract. Within the limits of the theory of flat deformation the problem for the balance equations in displacements that has allowed to define a field of thermoelastic stresses in a forge ingot of many-sided section in the course of its cooling or heating is put and decided. Tangent normal stresses in blankets are stretching and exceed an elasticity limit when difference of temperatures between an axis and an ingot side reaches the greatest value. The method of lines of sliding receives a field of the plastic stresses arising at free forging of an ingot in mixed strikers. It is received a total stress tehsor of thermoelastic pressure and plastic hammer forging pressure, showing possibility of formation of longitudinal superficial cracks. Results are enclosed to hammer forging a 7-ton ingot of 8-faced section from the alloyed steel at temperatures 1100, 850 and 680 °C.

Keywords: forge ingot, hammer forging, thermoelastic stresses, field of temperatures, theory of flat deformation.

Кузнечная обработка (биллетировка, протяжка) стальных слитков многогранного сечения производится в диапазоне температур 800 – 1100 °C. В процессе обработки слиток охлаждается, перепад температуры на его оси и поверхности достигает нескольких сот градусов. В силу этого в теле слитка возникают термоупругие напряжения, которые накладываются на напряжения, создаваемые усилием обработки. Необходима теоретическая оценка как полей тензоров напряжений этих двух типов (термических и кузнечных обработок), так и их наложения. Обычно термические деформации считают чисто упругими, а деформации обработки – чисто пластическими.

Рассмотрим поле температур цилиндрического бруса многогранного сечения, равномерно прогретого в печи при температуре  $t_0$ , спустя время  $\tau$  после извлечения из печи в воздушную среду с температурой  $t_c$ .

Ранее [1] была решена задача моделирования и вычисления безразмерного поля θ физической температуры t бруса:  $\theta = (t - t_c)/(t_0 - t_c)$ . Безразмерную температуру представляли следующим рядом:

$$\theta(\varphi,\xi,\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \exp(-v_i^2 \varphi) \cos(\mu_i \cos(\beta)(\xi + \tan(\beta)(\eta))), \quad (1)$$

где  $b_i$  – коэффициенты разложения функции  $\theta(\varphi, \xi, \eta)$ по собственным функциям задачи; v, и µ, – временные и пространственные собственные числа задачи.

Безразмерные время ф и координаты ξ, η сечения бруса выражаются следующим образом:

$$\xi = \frac{x}{R\cos\left(\beta\right)}, \ 0 \le \xi \le 1;$$

$$\eta = \frac{y}{R\cos(\beta)}, \ 0 \le \eta \le \tan(\beta);$$
$$\varphi = \frac{a\tau}{R^2\cos^2(\beta)}, \ 0 \le \varphi \le \infty;$$

здесь R – радиус описанной вокруг сечения окружности; x, y – декартовы координаты в плоскости поперечного сечения бруса;  $\beta$  – угловой размер треугольника ОАВ в многоугольнике сечения бруса; a – коэффициент температуропроводности материала бруса (рис. 1).

Фиксируем пространственное распределение температур в момент  $\tau_0$  приложения к брусу внешнего усилия. Обозначим  $u(\xi, \eta)$ ,  $v(\xi, \eta)$  поле вектора смещений, обусловленных действием термических напряжений. Как известно [2], уравнения равновесия в перемещениях для плоской задачи термической упругости образуют систему уравнений

$$2(1-\lambda)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + (1-2\lambda)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = 2(1+\lambda)\gamma(t_0-t_c)\frac{\partial \theta}{\partial x};$$

$$(1-2\lambda)\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + 2(1-\lambda)\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = 2(1+\lambda)\gamma(t_0-t_c)\frac{\partial \theta}{\partial y},$$
(2)

где λ – коэффициент Пуассона материала бруса; γ – коэффициент линейного термического расширения.

Соответственно компоненты тензора термоупругих напряжений представляются через смещения

$$\sigma_{x} = \frac{E}{1+\lambda} \left[ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\lambda}{1-2\lambda} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{1+\lambda}{1-2\lambda} \gamma \left( t_{0} - t_{c} \right) \theta \right];$$
  

$$\sigma_{y} = \frac{E}{1+\lambda} \left[ \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\lambda}{1-2\lambda} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{1+\lambda}{1-2\lambda} \gamma \left( t_{0} - t_{c} \right) \theta \right]; (3)$$
  

$$\tau_{xy} = \frac{E}{2(1+\lambda)} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right),$$

где *Е* – модуль упругости первого рода (модуль упругости Юнга).

В рассматриваемом случае плоской деформации смещения *w* вдоль оси бруса (оси *Z* пространственной декартовой системы координат) равны нулю.



Рис. 1. Система координат и параметры поперечного сечения бруса восьмиугольного сечения

Для бруса с боковой поверхностью, свободной от нормальных и касательных напряжений вдоль оси *Z*, нормальное к поперечному сечению бруса напряжение  $\sigma_x$  имеет вид [2]

$$\sigma_z = \lambda \left( \sigma_x + \sigma_y \right) - \frac{E}{1 - \lambda} \gamma \left( t_0 - t_c \right) \theta.$$
 (3*a*)

В выражение (1) введем обозначение:  $a_i = b_i \exp(-v_i^2 \phi_0)$ , после чего уравнение приобретает более удобный вид

$$\theta = \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cos(\cos\beta\mu_i\xi + \sin\beta\mu_1\eta).$$

Для смещений, зависящих от безразмерных координат ξ и η, получаем систему неоднородных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{cases} 2(1-\lambda)\frac{\partial^{2}u}{\partial\xi^{2}} + (1-2\lambda)\frac{\partial^{2}u}{\partial\eta^{2}} + \frac{\partial^{2}v}{\partial\eta\partial\xi} = \\ = -2R(1+\lambda)\gamma(t_{0}-t_{c})\cos\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_{i}\mu_{i} \times \\ \times\sin(\cos\beta\mu_{i}\xi + \sin\beta\mu_{i}\eta); \\ (1-2\lambda)\frac{\partial^{2}v}{\partial\xi^{2}} + 2(1-\lambda)\frac{\partial^{2}v}{\partial\eta^{2}} + \frac{\partial^{2}u}{\partial\eta\partial\xi} = \\ -2R(1+\lambda)\gamma(t_{0}-t_{c})\sin\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_{i}\mu_{i} \times \\ \times\sin(\cos\beta\mu_{i}\xi + \sin\beta\mu_{i}\eta). \end{cases}$$
(4)

Зададим смешанные граничные условия. Для смещений это требование нулевых значений на оси бруса:  $u(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = v(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = 0;$  для напряжений на оси бруса значения  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  должны совпадать  $\sigma_x(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = \sigma_y(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = 0;$  грань бруса должна быть свободной от напряжений  $\sigma_x(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=1\\\eta=0}} = 0;$  на оси бруса касательные напряжения должны быть равны нулю  $\tau_{xy}(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = 0.$ 

Уравнения (4) являются линейными дифференциальными. В силу этого общее решение системы (4) можно представить в виде суммы общего решения  $\hat{u}(\xi, \eta)$ ,  $\hat{v}(\xi, \eta)$  соответствующей однородной системы

$$\begin{cases} 2(1-\lambda)\frac{\partial^2 u}{\partial\xi^2} + (1-2\lambda)\frac{\partial^2 u}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial\eta\partial\xi} = 0;\\ (1-2\lambda)\frac{\partial^2 v}{\partial\xi^2} + 2(1-\lambda)\frac{\partial^2 v}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial\eta\partial\xi} = 0 \end{cases}$$
(5)

и какого-либо частного решения  $\overline{u}(\xi, \eta)$ ,  $\overline{v}(\xi, \eta)$  системы (4). Решение задачи получим, уточняя неопределенные коэффициенты общего решения, удовлетворяющее граничным условиям.

Будем искать частное решение  $\overline{u}(\xi, \eta), \overline{v}(\xi, \eta)$  в виде

$$\begin{cases} \overline{u}(\xi,\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} \overline{u}_i(\xi,\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} U_i \sin(\cos\beta\mu_i\xi + \\ +\sin\beta\mu_i\eta), \quad U_i = \text{const}_i; \\ \overline{v}(\xi,\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} \overline{v}_i(\xi,\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} V_i \sin(\cos\beta\mu_i\xi + \\ +\sin\beta\mu_i\eta), \quad V_i = \text{const}_i. \end{cases}$$
(6)

В результате подстановки уравнений (6) в систему (4) получим частное решение

$$\overline{u}(\xi,\eta) = R \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \cos\beta\gamma \left(t_0 - t_c\right) \times \\
\times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\mu_i} \sin\left(\cos\beta\mu_i\xi + \sin\beta\mu_i\eta\right); \\
\overline{v}(\xi,\eta) = R \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \sin\beta\gamma \left(t_0 - t_c\right) \times \\
\times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\mu_i} \sin\left(\cos\beta\mu_i\xi + \sin\beta\mu_i\eta\right).$$
(7)

Заметим, что решение (7) является частным, оно не содержит каких-либо произвольных постоянных, позволяющих удовлетворять дополнительным условиям; однако оно не обязано удовлетворять и граничным условиям задачи. Соответствующие решению (7) напряжения находятся по зависимостям (3):

$$\sigma_{x} = -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\sin^{2}\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_{i}\cos(\cos\beta\mu_{i}\xi + \sin\beta\mu_{i}\eta) =$$

$$= -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\sin^{2}\beta\theta;$$

$$\sigma_{y} = -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\cos^{2}\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_{i}\cos(\cos\beta\mu_{i}\xi + \sin\beta\mu_{i}\eta) =$$

$$= -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\cos^{2}\beta\theta;$$

$$\tau_{xy} = -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\sin\beta\cos\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_{i}\cos(\cos\beta\mu_{i}\xi + \sin\beta\mu_{i}\eta) = -\frac{E}{1-\lambda}\gamma(t_{0}-t_{c})\sin\beta\cos\beta\theta.$$

Линейные функции своих аргументов

$$\hat{u}(\xi,\eta) = D\xi + P\eta; \quad \hat{v}(\xi,\eta) = Q\xi + S\eta \tag{8}$$

представляют общее решение системы (5) в классе линейных функций и удовлетворяют граничным условиям на смещения (здесь D, P, Q, S – произвольные постоянные).

Отметим, что смещения (8) описывают упругую деформацию, однородную по сечению бруса, которая составляет часть полной термоупругой деформации сечения. Другая часть полной деформации обеспечивается смещениями (7).

Получаем общее (с указанным выше ограничением в классе линейных функций) решение системы уравнений (4):

$$u(\xi, \eta) = R \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \cos\beta\gamma (t_0 - t_c) \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\mu_i} \sin(\cos\beta\mu_i \xi + \sin\beta\mu_i \eta) + D\xi + P\eta; \\ v(\xi, \eta) = R \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \sin\beta\gamma (t_0 - t_c) \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\mu_i} \sin(\cos\beta\mu_i \xi + \sin\beta\mu_i \eta) + Q\xi + S\eta.$$
(9)

Представим поле безразмерных температур θ несколькими членами разложения функции  $\theta(\xi, \eta)$  в ряд Тейлора:

$$\theta = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cos\left(\cos\beta\mu\xi + \sin\beta\mu_i\eta\right) \approx$$
$$\approx \sum_{i=1}^{\infty} a_1 - \frac{1}{2}\cos^2\beta\sum_{i=1}^{\infty} a_i\mu_i^2\xi^2 - \frac{1}{2}\sin^2\beta\sum_{i=1}^{\infty} a_i\mu_i^2\eta^2.$$

Соответствующие смещениям (9) напряжения, найденные по формулам (3), имеют следующий вид:

$$\sigma_{x} = \frac{E}{1+\lambda} \left[ D + \frac{\lambda}{1-2\lambda} D + \frac{\lambda}{1-2\lambda} S \right] - \frac{E}{1-\lambda} \gamma \left( t_{0} - t_{c} \right) \sin^{2} \beta \left[ \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} - \frac{1}{2} \cos^{2} \beta \times \right] \times \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \xi^{2} - \frac{1}{2} \sin^{2} \beta \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \eta^{2} \right]; \quad (10)$$

$$\sigma_{y} = \frac{E}{1+\lambda} \left[ S + \frac{\lambda}{1-2\lambda} S + \frac{\lambda}{1-2\lambda} S \right] - \frac{E}{1-\lambda} \gamma \left( t_{0} - t_{c} \right) \cos^{2} \beta \left[ \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} - \frac{1}{2} \cos^{2} \beta \times \right] \times \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \xi^{2} - \frac{1}{2} \sin^{2} \beta \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \eta^{2} \right]; \quad (11)$$

$$\tau_{xy} = \frac{E}{2(1+\lambda)} [P+Q] + \frac{E}{1-\lambda} \gamma (t_0 - t_c) \sin\beta\cos\beta \times \\ \times \left[ \sum_{i=1}^{\infty} a_i - \frac{1}{2} \cos\beta \sum_{i=1}^{\infty} a_i \mu_i^2 \xi^2 - \frac{1}{2} \sin^2\beta \sum_{i=1}^{\infty} a_i \mu_i^2 \eta^2 \right].$$
(12)

Из условия  $\sigma_x(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}} = \sigma_y(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\\eta=0}}$  следует, что  $D-S = -\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\gamma(t_0-t_c)\cos 2\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_i$ , из условия  $\sigma_x(\xi, \eta)\Big|_{\xi=i}$ 

= 0 получаем

$$D + \frac{\lambda}{1-\lambda}S = \frac{(1+\lambda)(1-2\lambda)}{(1-\lambda)^2}\gamma(t_0 - t_c) \times \sin^2\beta \left(\sum_{i=1}^{\infty}a_i - \frac{1}{2}\cos^2\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_i\mu_i^2\right);$$

из условия  $\tau_{xy}(\xi, \eta)\Big|_{\substack{\xi=0\\ \eta=0}} = 0$  получаем

$$P+Q=-2\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\gamma(t_0-t_c)\sin\beta\cos\beta\sum_{i=1}^{\infty}a_i.$$

Решая эти уравнения относительно неизвестных *D* и *S*, получаем зависимости

$$D = \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \gamma (t_0 - t_c) \left[ \left( \sin^2 \beta - \lambda \right) \sum_{i=1}^{\infty} a_i - \frac{1}{2} (1-2\lambda) \sin^2 \beta \cos^2 \beta \sum_{i=1}^{\infty} a_i \mu_i^2 \right];$$
  

$$S = \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \gamma (t_0 - t_c) \left[ \left( \cos^2 \beta - \lambda \right) \sum_{i=1}^{\infty} a_i - \frac{1}{2} (1-2\lambda) \sin^2 \beta \cos^2 \beta \sum_{i=1}^{\infty} a_i \mu_i^2 \right].$$

В итоге компоненты тензора термоупругих напряжений, действующих в каждой точке (ξ, η, *z*) сечения цилиндра, имеют вид

$$\sigma_{x} \frac{E}{2(1-\lambda)} \gamma(t_{0}-t_{c}) \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \times \left[ \sin^{2}\beta\cos^{2}\beta(\xi^{2}-1) + \sin^{4}\beta\eta^{2} \right];$$

$$\sigma_{y} = \frac{E}{2(1-\lambda)} \gamma(t_{0}-t_{c}) \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \times \left[ \sin^{2}\beta\cos^{2}\beta(\eta^{2}-1) + \cos^{4}\beta\xi^{2} \right];$$

$$\tau_{xy} = -\frac{E}{2(1-\lambda)} \gamma(t_{0}-t_{c}) \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} \times \sin\beta\cos\beta\left[\cos^{2}\beta\xi^{2} + \sin^{2}\beta\eta^{2}\right];$$

$$\sigma_{z} = \frac{E}{1-\lambda} \gamma(t_{0}-t_{c}) \left[ \lambda\left(\cos^{2}\beta\xi^{2} + \sin^{2}\beta\eta^{2} - - \cos^{2}\beta\sin^{2}\beta\right) \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \mu_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{\infty} a_{i} \right].$$
(13)

#### Приложение к условиям обработки слитков в кузнечно-прессовом цехе

Кузнечной обработке в одном из цехов ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» подвергаются слитки массой 7 т восьмигранного сечения из сталей марок 40XH, 34XH1M. После длительной выдержки при температуре 1200 °C слиток подается к прессу, его обработка начинается при температуре поверхности 1100 °С и продолжается до температуры 870 – 850 °С, после чего, если обработка не завершена, слиток отправляется на подогрев. Радиус описанной окружности среднего сечения слитка R = 0,4 м. Для указанных материалов приняты следующие усредненные в интервале температур 800 – 1200 °С значения физических характеристик [3]:  $a = 6,85 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с – коэффициент температуропроводности;  $\lambda_{\rm T} = 36$  BT/(м<sup>2</sup>·K) – коэффициент теплопроводности;  $\alpha = 125$  BT/(м<sup>2</sup>·K) – коэффициент теплообмена;  $\gamma = 14 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> – коэффициент линейного термического расширения;  $\lambda = 0,32$  – коэффициент Пуассона.

Существенно зависящие от температуры такие характеристики, как модуль упругости первого рода E и предел текучести  $\sigma_{\tau}$ , имеющие размерность напряжений, определены по данным работы [4] и экстраполяцией этих данных при температуре выше 600 °C. Эти значения полагаются усредненными по свойствам вдоль, поперек слитка и по его глубине; предел текучести соответствует деформации  $\varepsilon_{\tau} = 0,002$ :

<i>t</i> , °C	1100	850	680
<i>Е</i> , ГПа	42	84	113
$\sigma_{T}, M\Pi a \dots$	84	168	226

Для определения поля безразмерных температур  $\theta$ были рассчитаны значения безразмерных параметров – критерия Bi =  $(\alpha R \cos\beta)/\lambda_r = 1,2833$  и переменного критерия Fo =  $a\tau/\tau(R^2\cos^2\beta) = 0,0030\tau$  (здесь  $\tau = 1$  мин – время от момента начала нагрева или охлаждения слитка). Методика расчета собственных чисел задачи  $v_i$ и  $\mu_i$  изложена в работе [1]. На рис. 2 показаны зависимости величины  $\theta$  грани, ребра и оси слитка от времени его охлаждения на воздухе с температуры 1200 °C. Наибольший (425 °C) перепад между температурами ребра – грани и оси достигается через 45 мин после начала охлаждения, когда температура ребра – грани



Рис. 2. Расчетные кривые охлаждения на воздухе слитка из стали марки 40ХН восьмигранного сечения массой 7 т (*R* = 0,4 м): *I* – ось слитка; *2* – середина грани слитка; *3* – ребро слитка; *4* – Δ*t* от оси до ребра; *5* – Δ*t* от оси до грани



Рис. 3. Зависимости нормальных компонент  $\sigma_x(a)$ ,  $\sigma_y(\delta)$  и касательных компонент  $\tau_{xy}(b)$  тензора термических напряжений от безразмерной координаты  $\xi$  через 5 мин после выемки слитка из печи при температуре 1100 °C (—) и через 20 мин после выемки слитка из печи при температуре 850 °C (---)

равна 680 °С. Ниже представлено приближение поля  $\theta(\tau, \xi, \eta)$ , рассчитанное в системе Maple 14, удерживающее восемь первых членов ряда:

$$\begin{split} \theta(\tau, \xi, \eta) &= 1,1531e^{-0,00582\tau}\cos(0,3496\eta + 0,8441\xi) - \\ &\quad -0,2013e^{-0,05169\tau}\cos(1,2526\eta + 3,0241) + \\ &\quad +0,0657e^{-0,15548\tau}\cos(2,3016\eta + 5,5567\xi) - \\ &\quad -0,0332e^{-0,31836\tau}\cos(3,3871\eta + 8,1774\xi) + \\ &\quad +0,0171e^{-0,54044\tau}\cos(4,4844\eta + 10,8267\xi) - \\ &\quad -0,0136e^{-0,82174\tau}\cos(5,5869\eta + 13,4885\xi) + \\ &\quad +0,0066e^{-1,16224\tau}\cos(6,6921\eta + 16,1567\xi) - \\ &\quad -0,0091e^{-1,56196\tau}\cos(7,7988\eta + 18,8286\xi). \end{split}$$

Для моментов времени  $\tau$ , равных 5 мин (начало ковки) и 20 мин (конец ковки), соответствующих температурам 1100 и 850 °С средней точки поверхности слитка между его ребром и гранью, были рассчитаны числа  $a_i$ , что позволило получить частные выражения компонент тензора упругих термических напряжений и построить их графики.

На рис 3, *a*, *б* показаны распределения относительных нормальных напряжений  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  вдоль координаты  $\xi$  сечения слитка при значении  $\eta = 0$ . На рис. 3, *в* представлено распределение относительных касательных напряжений  $\tau_{xy}$ , действующих в сечении. Вид пространственных графиков (рис. 4) показывает, что напряжения слабо зависят от координаты  $\eta$  сечения слитка.

Анализируя формулы (13) и графики компонент тензора термических напряжений, можно заключить следующее. В первые семь минут охлаждения слитка напряжения  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  на оси слитка являются растягивающими, на поверхности слитка напряжения  $\sigma_y$  – сжимающие. При последующем охлаждении напряжения изменяют знаки на обратные, напряжения на оси становятся сжимающими. Эффект смены знаков напряжений был отмечен в работе [5] для термических напряжений в круговом цилиндре. В момент времени  $\tau = 20$  мин конца ковки средняя температура поверхности 850 °C соответствует температурам ребра 780 °C и середины грани 920 °С. Для этих линий поверхности слитка и момента времени  $\tau = 20$  мин были определены плоские тензоры напряжений  $\Sigma_p$  и  $\Sigma_r$  (значения компонент представлены в отношении к  $\sigma_r$ ) на ребре и грани:

$$\Sigma_{\rm p} = \begin{pmatrix} 0 & -0.3582 \\ -0.3582 & 0.7204 \end{pmatrix}; \ \Sigma_{\rm r} = \begin{pmatrix} 0 & -0.3479 \\ -0.3479 & 0.6957 \end{pmatrix}.$$

С помощью функции Eigenvals (M, v) пакета linalg системы Maple 14 находили относительные главные напряжения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Для  $\Sigma_p$  имеем:  $\sigma_1 = -0,1442$ ,  $\sigma_2 = 0,8688$ ; для  $\Sigma_r - \sigma_1 = -0,1441$ ,  $\sigma_2 = 0,8399$ . Различия в значениях напряжений на ребре и грани для восьмигранного слитка несущественны, растягивающие окружные напряжения не достигают значения предела текучести.

При средней температуре поверхности 680 °С (через 45 мин после начала охлаждения, когда достигается наибольшая разность температур между осью и поверхностью слитка) в приповерхностных слоях возникают большие растягивающие окружные термические напряжения  $\sigma_y$ . Для этого момента получаем следующее:

$$\Sigma_{p} = \begin{pmatrix} 0 & -0,9965 \\ -0,9965 & 2,0044 \end{pmatrix}; \Sigma_{r} = \begin{pmatrix} 0 & -0,9680 \\ -0,9680 & 1,9356 \end{pmatrix}$$

Рис. 4. Зависимости нормальных компонент σ<sub>y</sub> тензора термических напряжений от координат ξ, η в треугольнике решения задачи (нижняя поверхность – при температуре грани 1100 °C, верхняя – при температуре грани 850 °C)

0.9

0.5

0,3

0.7

Главные напряжения для  $\Sigma_p$  получим  $\sigma_1 = -0,4011$ ,  $\sigma_2 = 2,4172$ ; для  $\Sigma_r - \sigma_1 = -0,4010$ ,  $\sigma_2 = 2,3366$ ; окружные напряжения более чем в два раза превышают значения предела текучести, что создает предпосылки образования внешних продольных трещин [6]. Очевидно, что термическим напряжениям выше уровня предела текучести материала должны соответствовать пластические деформации материала, физической реализацией которых могут быть фазовые превращения, происходящие в слитках из рассматриваемых марок легированной стали при температурах 660 – 760 °C.

#### Напряжения начального этапа свободной ковки кузнечного слитка

Используемая в настоящей работе схема плоской деформации может быть применена к определению усилия в прессе в процессе, который можно отождествлять с биллетировкой и начальной протяжкой слитка. Наиболее подходящим для слитков с восьмигранным сечением является применение плоского верхнего и вырезного нижнего бойка с углом 90° (рис. 5). Полагая материал слитка идеальным жесткопластическим с зависящим от температуры пределом текучести  $\sigma_r(t)$ , используем метод линий скольжения решения задачи для напряжений [7]. В избранной глобальной системе координат Х, У (рис. 5) в точке 1 грани слитка напряжение  $\sigma_r = 0$ . Как известно [7], компоненты тензора напряжений Σ задачи выражаются через две подлежащие определению функции координат точек сечения слитка – гидростатическое давление  $\sigma_0(\xi, \eta)$  и переменный угол наклона φ(ξ, η) касательной к линии скольжения одного из двух семейств:  $\sigma_x = \sigma_0 - k \sin 2\varphi$ ;  $\sigma_y = \sigma_0 + k \sin 2\varphi$ ;  $\sigma_z = \sigma_0$ ;  $\tau_{xy} = k \cos 2\varphi$ ;  $\tau_{xz} = \tau_{zy} = 0$ , где  $k = \sigma_r / \sqrt{3} = \max \tau_{xy} - 1$ предел текучести материала слитка на сдвиг.

Так как в точке *l* известны  $\sigma_x = 0$  и  $\varphi = -\pi/4$ , то из равенства  $\sigma_x = \sigma_0 - k \sin 2\varphi$  находим  $\sigma_0(l) = -k$ . На линии



Рис. 5. Сетка линий скольжения в пластических зонах сечения слитка при ковке в смешанных бойках скольжения I - 2 (характеристике системы уравнений равновесия в напряжениях) сохраняется неизменным инвариант  $I(\xi, \eta) = \sigma_0(\xi, \eta)/2k - \varphi(\xi, \eta)$ : I(I) = I(2). Полагая, что направление усилия P на верхнем бойке является направлением одного из главных напряжений, определяем угол между линией I - 2 и точкой 2 грани, равным  $\pi/4$ , в силу чего  $\varphi(2) = -\pi/2$ . Из условия постоянства значения инварианта I на линии I - 2 найдем значение функции  $\sigma_0$  в точке 2:

$$(-1/2 + \pi/4)_{I} = (\sigma_{0}/2k + \pi/2)_{2};$$
  
$$\sigma_{0} = -(1 + \pi/2)k.$$

В результате получаем значения компонент плоского тензора напряжения в точке 2 сечения слитка:  $\sigma_x = \sigma_y =$  $= -(1 + \pi/2)k$ ,  $\tau_{xy} = -k$ . Единичный вектор нормали  $\bar{n}_1$  к плоскости контакта слиток – верхний боек имеет координаты (в глобальной системе координат)  $\bar{n}_1 = (\sqrt{2}/2, \sqrt{2}/2)$ . Находим вектор напряжений  $\bar{\sigma}_1$ , действующих на единичную площадку в точке 2 в плоскости контакта слиток – верхний боек, этот вектор перпендикулярен к площадке, его длина является первым главным напряжением  $\sigma_1$  и одновременно удельным давлением  $p_1$ верхнего бойка:

$$\overline{\sigma}_{1} = \sum (\overline{n}_{1}) = -\frac{\sqrt{2}}{2} k \begin{pmatrix} 1 + \pi/2 & 1 \\ 1 & 1 + \pi/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \\ = -\sqrt{2} (1 + \pi/4) k \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \\ |\overline{\sigma}_{1}| = \sigma_{1} = p_{1} = -2k \left(1 + \frac{\pi}{4}\right).$$

Необходимо также определить вектор напряжений  $\overline{\sigma}_2$ , действующих в точке 2 на площадку с нормалью  $\overline{n}_2 = (\sqrt{2}/2, \sqrt{2}/2)$ , эта поверхность перпендикулярна первой площадке с нормалью  $\overline{n}_1$ :

$$\overline{\sigma}_{2} = \sum \left(\overline{n}_{1}\right) = -\frac{\sqrt{2}}{2} k \begin{pmatrix} 1+\pi/2 & 1\\ 1 & 1+\pi/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1\\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{2}\pi}{4} k \begin{pmatrix} 1\\ -1 \end{pmatrix};$$
$$\left|\overline{\sigma}_{2}\right| = \sigma_{2} = p_{2} = 2k \frac{\pi}{4}.$$

Нормальные напряжения  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3 = \sigma_0(2) = -2k(1/2 + <math>\pi/4)$ ) и касательные напряжения  $\tau_{12} = 0$ , действующие на площадках с нормалями  $\bar{n}_1$  и  $\bar{n}_2$ , можно рассматривать как компоненты тензора пластических напряжений, поле этого тензора однородно в приповерхностной пластической зоне. Приведем пластические напряжения к системе координат, принятой выше, и будем рассматривать их как тензор напряжений, обусловленных внешней нагрузкой, с компонентами:

$$\sigma_x^p = -\frac{2\sigma_{\rm T}}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{\pi}{4}\right);$$

$$\sigma_y^p = -\frac{2\sigma_{\rm T}}{\sqrt{3}}\frac{\pi}{4};$$
  
$$\sigma_z^p = -\frac{2\sigma_{\rm T}}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2} + \frac{\pi}{4}\right).$$

Следует указать, что принятые сетка линий скольжения и пластические блоки в сечении слитка пригодны для описания протяжки с относительным обжатием є до 0,10.

На рис. 6 показаны распределения окружных термоупругих напряжений  $\sigma_y$ , пластических напряжений  $\sigma_y^p$  и суммарных напряжений  $\sigma_y^{\Sigma} = \sigma_y + \sigma_y^p$  вдоль координаты  $\xi$  в зоне пластических деформаций с протяженностью  $\xi$  от 0,79 до 1,00 при средней температуре конца ковки 850 °C. Видно, что напряжения  $\sigma_y^{\Sigma}$  вблизи поверхности слитка остаются сжимающими.

Напряжения, возникающие при средней температуре 680 °C в момент времени  $\tau = 45$  мин после начала охлаждения, показаны на рис. 7. Представлены плоские компоненты тензора термоупругих напряжений и пластических напряжений ковки. Видно, что суммарные окружные напряжения растягивающие и равны пределу текучести материала. В этих условиях локальный дефект на поверхности слитка может служить концентратором напряжений и породить продольную поверхностную трещину.

**Выводы.** Поставлена и решена задача для термоупругих напряжений, возникающих при горячей ковке многогранного кузнечного слитка. Представлена модель наложения на термоупругие напряжения пластических напряжений ковки. Показано существование разности температур грани и оси слитка, когда окружные суммарные напряжения могут инициировать поверхностные продольные трещины.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Базайкина О.Л., Темлянцев М.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 12. С. 29 33.
- Мелан Э., Паркус Г. Термоупругие напряжения, вызываемые стационарными температурными полями М.: ГИФМЛ, 1958. 165 с.
- Справочник (марочник) сталей и сплавов. Электронный ресурс http://s – metal.com.ua>index/stal\_40khn/0–264 (дата обращения 23.03.2013 г.).



Рис. 6. Распределения окружных термоупругих, ковочных и суммарных напряжений вдоль безразмерной координаты ξ в пластической зоне слитка:





Рис. 7. Распределения компонент плоских термоупругого и пластического ковочного тензоров напряжений вдоль безразмерной координаты  $\xi$  (ковочные напряжения  $\sigma_x^p$  и  $\sigma_y^p$  изображены горизонтальными прямыми

- Модуль упругости стали справочник. Электронный ресурс http://sak.ru>reference/material/steel/steel1–2.html] (дата обращения 05.04.2013 г.).
- Тимошпольский В.И., Самойлович Ю.А., Трусова И.А. Стальной слиток. Т. 3. Нагрев. Минск: Беларусская наука, 2001. 879 с.
- Поверхностные дефекты крупных стальных слитков. Электронный ресурс http://uas.su/book/2011/kslitok/61.php (дата обращения 10.04.2013 г.).
- 7. Соколовский В.В. Теория пластичности М.: Высшая школа, 1969. 608 с.

© 2013 г. О.Л. Базайкина, Б.Ю. Бобров Поступила 9 апреля 2013 г.

#### И.Ф. Селянин, А.В. Феоктистов, С.А. Бедарев, А.С. Николаев

Сибирский государственный индустриальный университет

## РАСЧЕТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСХОДА ВОЗДУХА В ВАГРАНОЧНОМ ПРОЦЕССЕ ПО КОЛИЧЕСТВУ СГОРЕВШЕГО ТОПЛИВА\*

Аннотация. Приведен способ определения расхода воздуха в ваграночном процессе расчетом количества сгоревшего топлива в единицу времени с использованием экспериментальных значений скорости сгорания углерода топлива или производительности вагранки. Лабораторные и производственные испытания показали, что истинный расход воздуха всегда выше расчетного на 5,4 – 5,6 %, что объясняется утечками воздуха через регулирующие заслонки на трубопроводах к фурмам и газов при открывании металлической и шлаковой леток.

Ключевые слова: вагранка, расход воздуха, количество сгоревшего углерода, производительность, состав газов.

## CALCULATION METHOD OF CUPOLA AIR CONSUMPTION ESTIMATION BY QUANTITY OF FUEL BURNED

*Abstract.* Presented is the method of determining air consumption in cupola process by calculating quantity of fuel burned per time unit, using experimental values of fuel carbon combustion rate or cupola capacity. Laboratory and production tests show that actual air consumption is always 5,4-5,6% higher than estimated, which is due to air leaks through the control values on the pipelines to the tuyeres, and gas leaks when opening metal and slag tap holes.

Keywords: cupola, air consumption, quantity of carbon burned, capacity, gas composition.

На вагранках с внутренним диам. до 1300 мм, как правило, на трубопроводе не устанавливают измерительную диафрагму со вторичными приборами для определения расхода воздуха. Этот параметр определяют приблизительно по нагрузочному току электродвигателя воздуходувного устройства. Но нагрузочный ток определяется количеством оборотов ротора и имеющимся между ротором и корпусом воздуходувной машины зазором, который изменяется со временем в зависимости от срока службы установки.

Количество сгоревшего топлива за любой промежуток времени рассчитывается по его расходу по отношению к металлозавалке. По известному среднему составу газа (CO, CO<sub>2</sub>) на выходе из печи можно с использованием формулы из работы [1] определить расход топлива в единицу времени –  $v_{\rm T}$  и количество подаваемого воздуха  $q_0$ ,  ${\rm M}^3/({\rm M}^2 \cdot {\rm c})$ .

Для проверки полученного выражения были проведены эксперименты на установке в литейной лаборатории Сибирского государственного индустриального университета. Конструкция установки запатентована [2]. Основные элементы конструкции: вертикально установленный барабан диам. 200 мм и высотой 400 мм; нижняя колосниковая решетка, через которую подается воздух от вентилятора BP120-28 номинальной производительностью  $Q = 4,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ (P = 600 мм вод. ст.); тара, установленная под барабаном на эксцентриковой подвеске; электронные весы для взвешивания массы топлива до и после его выгорания. На воздуховоде установки вмонтирована диафрагма для измерения количества подаваемого воздуха на горение топлива.

В результате ряда преобразований для параметров  $v_{\rm T}$  и  $q_0$  получены окончательные зависимости при площади сечения барабана 0,0314 м<sup>2</sup>:

$$P_{\rm T} = \frac{1}{0,0314} \frac{M_{\rm T}}{\tau} = 31,85 \frac{M_{\rm T}}{\tau}, \, {\rm kr}({\rm m}^2 \cdot {\rm c});$$
(1)

$$q_0 = 284, 3 \frac{M_{\tau}}{\tau} \left( 1 - \frac{A_1}{100} \right) \frac{1}{A}, \, \mathrm{M}^3/(\mathrm{M}^2 \cdot \mathrm{c}),$$
 (2)

$$CO_2 + 0,5CO'$$

В табл. 1 приведены значения  $q_0$ , вычисленные по формуле (2), и расчетные значения  $q_0^*$ , полученные на измерительной диафрагме.

Следует отметить, что значения  $q_0^*$  всегда меньше  $q_0$  на 4 – 6 %. Это, видимо, связано с тем, что при определении  $M_{\rm r}$  в формуле (2) учитывалась та часть сажи, которая выносилась из установки с отходящими газами.

Значения  $q_0$ , рассчитанные по формуле (2), проверяли в производственных условиях на предприятии ОАО «Завод Универсал» (г. Новокузнецк), в литейном цехе которого установлены две вагранки с внутренним диам. 1000 мм. Вагранки обслуживаются возду-

 <sup>\*</sup> Работа выполнена по заказу Министерства образования и науки РФ (№ 7.3909.2011).

#### Таблица 1

Опыт	$M_{_{ m T}},$ кг	τ, мин	$A_1, \%$	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	A	$q_0, M^3/(M^2 \cdot c)$	$q_0^*, {\rm M}^3/({\rm M}^2 \cdot {\rm c})$
1	4,10	60	10,0	11,8	15,1	1,35	0,210	0,204
2	5,00	60	10,0	12,2	14,5	1,37	0,259	0,250
3	6,20	65	10,0	11,5	15,6	1,40	0,290	0,282
4	4,35	60	6,2	11,2	16,2	1,42	0,217	0,205
5	5,20	60	6,2	10,5	17,3	1,45	0,255	0,250
6	6,15	65	6,2	9,7	18,6	1,49	0,271	0,260

Расчетные и лабораторные данные по определению удельного расхода воздуха

Примечание. Опыты *1* – *3* проведены с использованием литейного кокса; *4* – *6* – антрацита Красногорского разреза.

#### Таблица 2

Экспериментальные и расчетные результаты производственных плавок

<i>N</i> , шт.	τ, мин	$P_{\rm B}^{*}$ , т/ч	$P_{_{\rm B}},$ кг/(м <sup>2</sup> ·с)	CO <sub>2</sub> , %	CO, %	A	<i>q</i> ′ <sub>0</sub> , м <sup>3</sup> /ч	$q_0, M^3/(M^2 \cdot c)$	$q_0^*,  \mathrm{M}^{3/(\mathrm{M}^2 \cdot \mathrm{C})}$
11	55	6,0	2,132	11,6	15,5	1,400	4825	1,707	1,80
12	57	6,3	2,229	11,2	16,1	1,420	4995	1,767	1,85
13         60         6,5         2,300         10,8         16,8         1,437         5093         1,802         1,90									
Примечание. Значения q <sup>*</sup> получены по данным измерений через диафрагму.									

ходувным устройством BM 15/1500 с  $Q = 15\ 000\ \text{m}^{3/\text{ч}}$ ( $P = 1500\ \text{мm}$  вод. ст.). Расход кокса с учетом пересыпок составлял в среднем  $K = 14,5\ \%$ , содержание углерода в коксе C = 87 %. Производительность вагранки  $P_{\text{в}}$  определяли по количеству отобранных 500-кг ковшей в течение фиксированного времени т.

Расчетную производительность вагранки *P*<sub>в</sub> определяли по формуле из работы [1]. После преобразований имеем

$$q_0 = 1,126P_{\rm B}/A, \,\mathrm{M}^3/(\mathrm{M}^2 \cdot \mathrm{c}).$$
 (3)

В производственных условиях применяют внесистемные единицы для параметров  $P_{\rm B}$  и  $q_0$  (соответственно  $P_{\rm B}^*$ , т/ч,  $q'_0$ , м<sup>3</sup>/ч), после подстановки которых в уравнение (3) получаем

$$q'_0 = 1,126 P_{\rm B}^* / A \cdot 1000 = 1126 P_{\rm B}^* / A, \, {\rm M}^3 / {\rm Y}.$$
 (4)

Результаты опытных плавок и расчета представлены в табл. 2 (*N* – количество отобранных ковшей).

Производственные испытания показали, что всегда  $q^* > q_0$  на 5,4 – 5,6 %, что можно объяснить утечками воздуха через регулирующие заслонки на трубопроводах к фурмам и газов при открывании металлической и шлаковой леток. На лабораторной установке таких утечек не было, поэтому всегда  $q^* < q_0$ .

Подчеркиваем, что параметры  $P_{\rm B}$  и  $v_{\rm C}$  (количество сгоревшего углерода) связаны между собой соотношением

$$P_{\rm B} = v_{\rm C} \frac{100}{K} \cdot \frac{100}{\rm C} = 0,00536q_0 O_2^0 \frac{100}{K} \cdot \frac{100}{\rm C} A = 53, 6\frac{q_0 O_2^0}{K\rm C} A. (5)$$

С учетом того, что K = const и C = const для данного вида топлива, из выражения (5) следует  $P_{\text{в}} = Bv_{\text{C}}$ , где B - коэффициент пропорциональности. Поэтому определить удельный расход воздуха  $q_0$ ,  $\text{M}^3/(\text{M}^2 \cdot \text{c})$ , можно, используя экспериментальные значения  $v_{\text{C}}$  или  $P_{\text{в}}$ .

**Выводы.** Используя экспериментальные значения количества сгоревшего углерода или производительности вагранки, можно достаточно точно определить удельный расход воздуха в процессе плавки по предложенным формулам, которые прошли проверку в лабораторных и производственных условиях. Незначительные отклонения (5,4 – 5,6 %) экспериментальных данных от расчетных объясняются утечками воздуха через регулирующие заслонки и газов при открывании металлической и шлаковой леток.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Селянин И.Ф., Феоктистов А.В., Бедарев С.А. Теория и практика интенсификации технологического процесса в шахтных печах малого диаметра. – М.: Теплотехник, 2010. – 379 с.
- Пат. 99616 РФ, МПК G01N33/22. Лабораторная установка для исследования прочности твердого топлива / И.Ф. Селянин, А.И. Куценко, А.В. Феоктистов, В.В. Пашков и др. Заявл. 22.03.2010, опубл. 20.11.2010.

© 2013 г. И.Ф. Селянин, А.В. Феоктистов, С.А. Бедарев, А.С. Николаев Поступила 25 июня 2013 г.

#### И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Сибирский государственный индустриальный университет

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДА И КАРБОНИТРИДА ХРОМА В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА АЗОТА

Аннотация. Исследованы термодинамика, условия и механизм синтеза борида CrB<sub>2</sub> и карбонитрида Cr<sub>3</sub>(C<sub>0,8</sub>N<sub>0,2</sub>)<sub>2</sub> с использованием порошкообразных хрома, бора, метана (природного газа) в плазменном потоке азота. Выявлен и описан одноканальный механизм исследуемых процессов с участием парообразного хрома, продуктов его конденсации, боро- и циановодородов, реализуемый по схеме пар – расплав – кристалл. Определены температурные зоны, в которых происходят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования.

Ключевые слова: образование борида и карбонитрида хрома, плазменный поток азота, термодинамика.

## FEATURES OF BORIDE AND CHROMIUM CARBONITRIDE FORMATION IN PLASMA STREAM OF NITROGEN

*Abstract.* Studied are thermodynamics, conditions and mechanism of the synthesis of boride  $CrB_2$  and carbonitride  $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$  with powdered chromium, boron, methane (natural gas) in plasma flow of nitrogen. Identified and described is the single-channel mechanism of the processes studied with chromium vapor, its condensation products, boron and hydrogen cyanide, implemented by vapor – melt – crystal circuit. The temperature zones in which the process of formation of gaseous chromium-boron and chromium-carbon reaction mixtures, boride- and carbonitride- forming take place.

Keywords: the formation of boride and chromium carbonitride, the plasma stream of nitrogen, thermodynamics.

Приоритетные направления современного машиностроения требуют материалов, способных длительно работать в условиях одновременного воздействия высоких температур, значительных нагрузок, агрессивных сред. В этой связи постоянно повышается роль и значение синтетических высокотемпературных сверхтвердых соединений (карбидов, боридов, нитридов, оксидов и их композиций), в том числе соединений хрома (борида Cr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> и карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) – твердых, износостойких, химически инертных материалов, востребованных для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твердых сплавов. Дальнейшие перспективы расширения применения борида и карбида хрома связаны с производством их в виде нанопорошков. Введение в обращение этих веществ в наносостоянии открывает новые направления их применения, в том числе для гальваники, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов и полимеров. Все это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития отечественной технологической базы бор-углеродсодержащих соединений хрома.

Проведено комплексное исследование процессов плазменного синтеза борида и карбида хрома с использованием азота в качестве газа-теплоносителя, порошкообразного хрома марки ПХ-1М, метана (природного газа) и порошка бора аморфного марки В – 96, включающие термодинамику боридо- и карбидообразования, сам синтез и идентификацию получаемых продуктов.

При термодинамическом анализе боридо- и карбидообразующих систем равновесные составы газообраз-

ных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий PLASMA, имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. В системах Cr – B – H – N 100 %-ый выход диборида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, 3-кратном избытке водорода, обеспечивающего «газификацию» бора, при температуре T = 2150 - 2800 К. В системе Cr – C – H – N 100 %-ый выход карбида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:C и температуре 2000 - 2200 К. Образование борида и карбида предположительно может происходить с участием хрома конденсированного и соответственно циановодорода и бороводорода состава ВН<sub>2</sub> по механизму пар – расплав – кристалл.

При экспериментальных исследованиях, проводимых в вертикальном трехструйном плазменном реакторе мощностью 150 кВт, установлено<sup>1</sup>, что продуктами борирования и карбидизации хрома в области температур 2800 ÷ 2000 и 2200 ÷ 2000 К соответственно являются борид CrB<sub>2</sub> и карбонитрид Cr<sub>3</sub>(C<sub>0,8</sub>N<sub>0,2</sub>)<sub>2</sub>. Для исследуемых процессов получены математические модели, описывающие зависимости содержания, % (по массе), в продуктах синтеза борида [CrB<sub>2</sub>] и карбонитрида [Cr<sub>3</sub>(C<sub>0,8</sub>N<sub>0,2</sub>)<sub>2</sub>] хрома от основных параметров:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 27 – 32.



Рис. 1. Зависимость содержания борида (а) и карбонитрида (б) хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров при  $T_0 = 5400$  К

$$[CrB_2] = -413,53 + 0,09695 T_0 + 2,8[B] + + 0,1736 \{H_2\} - 0,00058 T_0[B];$$
(1)

$$[Cr_{3}(C_{0,8}N_{0,2})_{2}] = -66,12 + 0,03T_{0} - 0,42 \{H_{2}\} - 0,14 \{N\} - 0,00002T_{0} \{N\},$$
(2)

где  $T_0 = 5000 - 5400 \text{ K}$  – начальная температура плазменного потока; [B] – содержание бора в шихте (100 – 125 % от стехиометрически необходимого); {H<sub>2</sub>} – количество вводимого в реактор водорода (0 – 5 % от объема плазмообразующего газа); {N} – количество атомарного азота, вводимого в плазменный поток в виде аммиака (0 – 25 % от стехиометрически необходимого для связывания углерода метана в циановодород).

Зависимости содержания борида и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров представлены на рис. 1.

Продуктами плазменного синтеза в области температур 5400 –  $(2500 \div 2000)$  К являются диборид  $CrB_2$  и карбонитрид  $[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2]$ , однозначно идентифицируемые рентгеновским методом. Рентгенограммы синтезированных продуктов приведены на рис. 2, вид дифракционных максимумов на которых свидетельствует о низкой аморфизации полученных порошков. Сопоставление периодов кристаллических решеток борида и карбонитрида хрома с соответствующими для порошков стандартной гранулометрии позволяет выявить их уменьшение на 0,0002 – 0,0004 нм. Содержание в продуктах синтеза борида CrB<sub>2</sub> со-



Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм борида (*a*) и карбонитрида (*б*) хрома

ставляет 91,90 – 94,00 % (по массе), карбонитрида [Cr<sub>3</sub>(C<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>] - 91,80 - 93,45 % (по массе). Микрофотографии нанопорошков этих веществ, полученные методом растровой электронной микроскопии с использованием подготовленных препаратов, приведены на рис. 3. Нанопорошки диборида и карбонитридов хрома представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 600 до 150 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого (от 20 до 80 нм) размерного диапазона, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования или науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объемной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации. Присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объема указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции.

Экспериментально подтвержденная возможность достижения за крайне ограниченное время пребывания в плазменном потоке реакционных смесей высоких степеней борирования и карбидизации дает полное основа-



Рис. 3. Микрофотографии борида (*a*, *б*) и карбонитрида (*в*, *г*) хрома: *a*, *в* – ансамбль частиц и агрегатов; *б*, *г* – отдельные частицы

ние предполагать возможность реализации этих процессов по принципиально иным механизмам, существенно отличающимся от механизма традиционных твердофазных взаимодействий, сводящегося при синтезе борида и карбида хрома к последовательной трансформации кристаллических структур в направлении повышения содержания связанных бора и углерода:

$$\operatorname{Cr}_2 B \to \operatorname{Cr}_5 B_3 \to \operatorname{Cr} B \to \operatorname{Cr}_3 B_4 \to \operatorname{Cr} B_2;$$
 (3)

$$\operatorname{Cr}_{23}\operatorname{C}_6 \to \operatorname{Cr}_7\operatorname{C}_3 \to \operatorname{Cr}_3\operatorname{C}_2. \tag{4}$$

Косвенным подтверждением подобного предположения является также установленная выше зависимость степени борирования и карбидизации от состава газовой фазы, нехарактерное для традиционной технологии сочетание управляющих воздействий, а также результаты исследования фазового и химического составов продуктов синтеза, их дисперсности и морфологии. Однако подобная интерпретация дает лишь гипотетические представления о процессах боридо- и карбидообразования, описываемые реакциями, представленными ниже, требующими для своего углубления прямых экспериментальных исследований или моделирования достаточно высокого уровня:

$$\operatorname{Cr}_{p} + \operatorname{B}_{n}\operatorname{H}_{\underline{m}\,r} \to [\operatorname{Cr} - \operatorname{B}]_{p} + \operatorname{H}_{2}; \tag{5}$$

$$\left[\operatorname{Cr}-\operatorname{B}\right]_{\mathrm{p}}\to\operatorname{CrB}_{2^{\mathrm{TB}}};\tag{6}$$

$$Cr_{p} + HCN_{r} \rightarrow [Cr - C - N]_{p} + H_{2} + N_{2}; \qquad (7)$$

$$\left[\mathrm{Cr}-\mathrm{C}-\mathrm{N}\right]_{\mathrm{p}}\to\mathrm{Cr}_{3}(\mathrm{C}_{0,8}\mathrm{N}_{0,2})_{2\,\mathrm{tb}}. \tag{8}$$

Однако ввиду наложения таких известных ограничений, как сверхвысокие температуры, высокие скорости движения реакционных смесей и обусловленные этим малые времена их пребывания в реакторе, малые объемы реакционных зон постановка и проведение экспериментальных исследований крайне затруднены. Из известных средств диагностики в настоящее время лишь зондовая позволяет реализовать традиционную методику исследования подобных процессов, предполагающую изучение температурной зависимости состава газовой фазы и твердых продуктов синтеза. Несмотря на такой существенный недостаток, как практически неконтролируемое внесение в высокотемпературный поток локальных возмущений, вызванных интенсивным охлаждением зондов, и значительную трудоемкость исследований можно получить достаточно обширную для анализа и обсуждения экспериментальную информацию, а также выявить некоторые каналы развития процессов боридо- и карбидообразования. Естественно, что формируемые с помощью подобных методов исследования представления об изучаемых процессах не являются единственными и по мере совершенствования методики и экспериментальных средств диагностики они будут и расширяться, и углубляться.

Исследование температурной зависимости состава газообразных и твердых продуктов синтеза основывалось на зондовом отборе проб конденсата и газовой фазы из различных зон реактора. Отбор проб осуществлялся металлическим интенсивно охлаждаемым (расход воды 0,045 кг/с) зондом, выполненным в виде трубки с внутренним диам. 0,003 и длиной 0,5 м, соединенным с консольно-вакуумным насосом КВН-8, создающим разрежение 10 – 20 кПа. При этом конденсированные продукты синтеза улавливали при помощи фильтра из стальной сетки саржевого плетения марки С – 120, а газообразные отбирали в пипетку. Фильтр и пипетку устанавливали между зондом и вакуумным насосом. При зондировании реактора скорость закалки продуктов синтеза составляла 10<sup>4</sup> – 10<sup>5</sup> °C/с. Отбор проб проводился с интервалом 250 °C. Температура продуктов синтеза в различных зонах реактора принималась равной среднемассовой температуре потока. При каждой температуре пробы отбирали из центральной зоны плазменного потока, т.е. по оси реактора, трижды с интервалом 10 мин, а результаты количественных определений усредняли. Твердые продукты синтеза исследовали рентгеновским методом и о соотношении фаз судили по относительной интенсивности характерных линий. Состав газообразных продуктов синтеза исследовали с помошью хроматографического анализа. Концентрацию в газовой фазе бора, связанного в бороводороды, определяли пропусканием отобранных для анализа газовых проб через поглотитель, содержащий этиловый спирт.

Состав газообразных и твердых продуктов синтеза исследовали в интервале температур 2000 – 4000 К при массовом соотношении Cr/B «на борид CrB<sub>2</sub>» и Cr/CH<sub>4</sub> «на карбид Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>». Температурные зависимости газообразных и фазового составов твердых продуктов синтеза борида и карбонитрида хрома приведены на рис. 4. Кривые В\* и HCN\* соответствуют 1,5-кратному избытку бора и углерода. Характер изменения концентраций веществ В\* и HCN\* в зависимости от температуры свидетельствует об устойчивости бороводородов и циановодорода в достаточно широком интервале температур. Основываясь на полученных результатах и морфологических особенностях наноразмерных порошков борида и карбонитрида хрома, осаждаемых в виде частиц шаровидной формы, процессы синтеза этих соединений можно представить в виде обобщенных гипотетических схем (рис. 5). Для анализа представляется целесообразным выделение в плазменном потоке пространственно-разделенных зон, отличающихся по температурным условиям и, следовательно, по типу процессов, получающих в них преимущественное развитие.

В первой, наиболее высокотемпературной зоне, ограниченной сверху начальной температурой плазменного потока, протекают следующие обеспечиваюа



$\overline{a} \pm \Delta a$	Значения $\overline{a} \pm \Delta a$ для <i>T</i> , К					
	2000	2500	3000	4000		
$H_2$	$19,\!86\pm0,\!82$	$17,\!62 \pm 0,\!71$	$16,21 \pm 0,68$	$15,21 \pm 0,61$		
В	$4,16 \pm 0,18$	$6{,}72\pm0{,}29$	$13,82 \pm 0,41$	$14,31 \pm 0,92$		
$B^*$	$8,25 \pm 0,46$	$14,\!18\pm0,\!52$	$26,01 \pm 0,97$	37,01 ± 1,02		
CO	$0,\!92\pm0,\!04$	$0,\!93\pm0,\!05$	$0,\!94\pm0,\!04$	$0,\!91\pm0,\!04$		

<u>_</u> 1 A ~		Значения $\overline{a}$ ±	=∆ <i>а</i> для <i>Т</i> , К	
$a \pm \Delta a$	2000	2500	3000	4000
H <sub>2</sub>	$7,84 \pm 0,36$	$7,11 \pm 0,32$	$6,82 \pm 0,31$	6,21 ± 0,26
HCN	$0,52 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,10$	$3,13 \pm 0,17$
HCN*	$1,\!67\pm0,\!08$	$1,85 \pm 0,09$	$4,05 \pm 0,21$	$4,26 \pm 0,22$
СО	$1,01 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,04$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$0,\!48 \pm 0,\!04$	$0,40 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,02$

Рис. 4. Температурная зависимость состава газообразных и фазового составов твердых продуктов взаимодействия хрома с бором (*a*) и метаном (*δ*) в потоке азотной плазмы (*ā* ± Δ*a* – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций)

б



Рис. 5. Предполагаемые схемы взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы

щие формирование реакционной смеси необходимого состава процессы: испарение хрома и бора; пиролиз метана; газификация углерода в циановодород, бора в бороводороды.

Во второй, более низкотемпературной зоне, ограниченной температурным интервалом 2800 – 2000 К, внутри которого происходит значительное снижение концентрации основного поставщика бора (бороводородов) и основного карбидизатора (цианистого водорода), с достаточно большой вероятностью можно предполагать протекание процессов образования борида и карбонитрида хрома при кристаллизации расплавов хром – бор и хром – углерод, образующихся при борировании бороводородами и науглероживании циановодородом металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров хрома. Наряду с этим в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся наночастиц борида и карбонитрида хрома активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза.

**Выводы.** Для условий азотного плазменного потока исследованы особенности образования борида и карбонитрида хрома. Выявлен и описан одноканальный механизм процессов с участием парообразного хрома, продуктов его конденсации, боро- и циановодородов, реализуемый по схеме пар – расплав – кристалл. Определены температурные зоны, в которых происходят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования. © 2013 г. И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский Поступила 4 декабря 2012 г.

УДК 669.017:544

#### А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев

Сибирский государственный индустриальный университет

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> В СОСТОЯНИИ ЧЕТЫРЕХФАЗНОГО ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ\*

Аннотация. Выполнен анализ системы CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>. Термодинамический анализ процессов моновариантной и инвариантной кристаллизации показал, что при инвариантном равновесии и при кристаллизации вдоль пограничной кривой, разделяющей поля кристаллизации анортита и сфена, кристаллизация осуществляется по перитектическим реакциям. Определены параметры инвариантного состояния системы (t = 1513 K,  $a_{CaO} = 0,0407$ ,  $a_{SiO_2} = 0,5268$ ,  $a_{Al_2O_3} = 0,00003$ ,  $a_{TiO_2} = 0,005$ ). Представлен исправленный вариант диаграммы состояния системы.

Ключевые слова: термодинамический анализ, кристаллизация, параметры инвариантного состояния системы.

## DETERMINATION OF THERMODYNAMIC ACTIVITY OF LIQUID PHASE COMPONENTS OF CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> SYSTEM

*Abstract.* The analysis of the CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> system is carried out. Thermodynamic analysis of univariant and invariant crystallization processes showed that at invariant equilibrium and crystallization along the boundary curve separating the field of crystallization of anorthite and sphene crystallization is carried out by peritectic reactions. The parameters of the invariant state of the system are determined as follows (t = 1513 K,  $a_{CaO} = 0,0407$ ,  $a_{SiO_2} = 0,5268$ ,  $a_{Al_2O_3} = 0,00003$ ,  $a_{TiO_2} = 0,005$ ). Presented is the revised version of the system diagram.

Keywords: thermodynamic analysis, crystallization, parameters of the invariant state of the system.

Смеси четырехкомпонентной системы  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  широко используются во многих технологических процессах, например таких, как изготовление покрытий сварочных электродов, производство эмалей, стекол, керамики, огнеупоров; такие смеси образуются в качестве попутных (иногда нежелательных) продуктов при плавке и кристаллизации титанистых шлаковых расплавов, электрокорундов.

Физико-химические свойства четырехкомпонентных систем изучены очень слабо. В лучшем случае сведения о них представлены в виде объемных геометрических образов – элементарных фазных тетраэдров, суммарный объем которых составляет общий объем тетраэдра системы. Тетраэдрация системы позволяет выделить из общего объема наиболее интересующую часть (элементарный фазный тетраэдр), что значительно облегчает физико-химический анализ.

В системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  выделено 23 элементарных фазных тетраэдра (рис. 1) [1]:  $I - CaO - 3CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 3CaO \cdot 2TiO_2;$ 

$$\begin{array}{rcl} 2-3{\rm CaO}\cdot{\rm SiO}_2 & -& 2{\rm CaO}\cdot{\rm SiO}_2 & -& 3{\rm CaO}\cdot{\rm Al}_2{\rm O}_3 & -\\ -& 3{\rm CaO}\cdot{\rm 2TiO}_2; & & & \\ & & 3-2{\rm CaO}\cdot{\rm SiO}_2 & -& 3{\rm CaO}\cdot{\rm Al}_2{\rm O}_3 & -& 3{\rm CaO}\cdot{\rm 2TiO}_2 & -\\ -& 4{\rm CaO}\cdot{\rm 3TiO}_2; & & & \end{array}$$



Рис. 1. Элементарные тетраэдры в системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ 

<sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011.

 $4 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 4CaO \cdot 3TiO_2 -$ CaO·TiO<sub>2</sub>;  $5 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3 CaO \cdot TiO_2$ ;  $6 - 2\tilde{CaO} \cdot SiO_2 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3 -$ CaO. TiO, ;  $7 - 2CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 - CaO - Ca$  $-CaO \cdot TiO_2$  $8 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot 2SiO_2 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 -$  $- CaO \cdot TiO_2;$  $9 - 3CaO \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 -$  $- CaO \cdot TiO_2$  $10 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 -$  $- CaO \cdot TiO_2$  $11 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 -$  $- CaO \cdot TiO_2;$  $12^*$  - CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> - CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> - $-CaO \cdot TiO_2$  $13 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_$  $-CaO \cdot TiO_2$  $14 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 -$  $- CaO \cdot TiO_2;$  $15 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times$  $\times 2SiO_{2} - CaO \cdot TiO_{2};$  $16 - CaO \cdot 6Al_2O_3 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 - CaO - CaO - CaO - CaO$  $-Al_2O_2$ ;  $\overline{17}$  – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub> –  $-Al_2O_2$ ;  $18 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 \cdot TiO_2 - Al_2O_3 \cdot TiO_$  $-Al_2O_3;$  $19 - Al_2O_3 \cdot TiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 - TiO_2;$  $20 - Al_2O_3 \cdot TiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 - TiO_2 - SiO_2;$  $2l^* - Al_2O_3 \cdot TiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 -SiO_2$ ;  $22 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 \cdot TiO_2 - Al_2O_3 \cdot TiO_$  $-SiO_2;$  $23 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 -$  $-SiO_{2}$ .

В системе имеются два вставных элементарных тетраэдра  $12^*$  и  $21^*$ , все грани которых расположены внутри объема тетраэдра четырехкомпонентной системы.

Каждому элементарному фазному тетраэдру соответствует своя инвариантная смесь (эвтектика или перитектика), в которой из жидкой фазы происходит кристаллизация четырех фаз, образующих этот тетраэдр.

Все смеси, точки составов которых располагаются внутри элементарного фазного тетраэдра, заканчивают кристаллизацию (начинают плавиться) при температуре, соответствующей инвариантному пятифазному состоянию системы, составляющей этот тетраэдр.

Поверхности ликвидуса, разделяющие внутри тетраэдра объемы первично кристаллизующихся фаз, при своем пересечении образуют кривые инвариантного четырехфазного равновесия (жидкость +3 твердые фазы), при этом в некоторых случаях (при наличии на кривых точек минимакса) логично выделить сечения, образующие истинно тройную систему из минералов, фактически включающих в свой состав четыре исходных компонента.

При анализе системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> выделена тройная система CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> (псевдовалостанит – анортит – сфен). По данным работы [2] в этой системе имеется тройная эвтектика состава точки *E*: 37,5 % CaO·SiO<sub>2</sub>, 25 % CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> и 37,5 % CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> ( $t_E$  = 1240 °C) и три двойных эвтектики:  $e_1$  ( $t_{e_1}$  = 1304 °C) – 52,5 % CaO·SiO<sub>2</sub>, 47,5 % CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>;  $e_2$  ( $t_e$  = 1301 °C) – 63 % CaO× ×Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 37 % CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>;  $e_3$  ( $t_{e_3}$  = 1353 °C) – 42 % CaO·SiO<sub>2</sub>, 58 % CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> (рис. 2).

Представленная система является гранью элементарного фазного тетраэдра II: CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub> (рис. 3) и одновременно гранью фазного тетраэдра I3: CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, внутри которого расположена наиболее легкоплавкая смесь состава точки *O* системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> c t = 1157 °C, состава 27,5 % CaO·SiO<sub>2</sub>, 38,3 % CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 9,3 % CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>, 24,9 % SiO<sub>2</sub>.

На рис. З представлена схема фазово-химических равновесий, протекающих в объеме элементарного фазного тетраэдра  $SiO_2 - CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ .

На плоскости элементарного фазного треугольника CaO·SiO<sub>2</sub> (CS) – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> (CAS<sub>2</sub>) – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> (CTS) поля кристаллизации фаз разделены пограничными кривыми  $e_1E$  (CS – CAS<sub>2</sub>),  $e_2E$  (CTS – CAS<sub>2</sub>) и  $e_3E$  (CS – CTS); здесь для сокращения написания принято С – это CaO, S – SiO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T – TiO<sub>2</sub>. Двойная эвтектика  $e_1$  лежит на соединительной прямой CS – CAS<sub>2</sub>, принадлежащей грани CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> основного тетраэдра (С – A – T – S), точки состава эвтектики  $e_3$  лежат на соединительной прямой CS – CTS, принадлежащей грани CaO – SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>



Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ 



Рис. 3. Схема расположения поверхностей бивариантных фазовых равновесий и пограничных кривых моновариантных равновесий в элементарном тетраэдре CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>3</sub>:

<b>—</b> ————, <b>—</b> —————— — линии, соот-
ветствующие грани CaO –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> тетраэдра CaO·SiO <sub>2</sub>
-CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> $-$ CaO·TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> $-$ SiO <sub>2</sub> ;,
, – линии, соответствующие грани СаО –
TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> тетраэдра CaO·SiO <sub>2</sub> - CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> - CaO·TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>
- SiO <sub>2</sub> ;,,, линии,
соответствующие грани $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ тетраэдра CaO·SiO <sub>2</sub> -
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 - SiO_2;>,>,>,>$
<ul> <li>– направления кристаллизации на бивариантных поверхностях</li> </ul>
фазовых равновесий

основного тетраэдра, а точка состава  $e_2$  лежит на соединительной прямой CTS – CAS<sub>2</sub>, проходящей внутри объема основного тетраэдра.

В системе CaO –  $Al_2O_3$  – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> по данным работы [3] наиболее легкоплавкая смесь состава точки O (t = 1157 °C), содержащая 27,5 % CaSiO<sub>3</sub>; 38,3 % CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>; 9,3 % CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>; 31,5 % SiO<sub>2</sub> (здесь % мольный), принадлежит элементарному фазному тетраэдру CS - CTS - CAS<sub>2</sub> - S, следовательно она может быть образована при добавлении SiO, к смесям системы CS - CTS - CAS2 и лежать на пограничной кривой ОЕ, характеризующей моновариантное четырехфазное равновесие жидкой фазы с тремя конденсированными (CS, CTS, CAS<sub>2</sub>). Эта кривая образуется при пересечении бивариантных поверхностей, разделяющих кристаллизационные объемы двух твердых фаз, сосуществующих с жидкой фазой:  $e_1e'_1OE$ ; EOKL и  $e_3SOE$ . Пересечение кривой OE с поверхностью  $Pe'_1SF$ , отделяющей объем кристаллизации SiO<sub>2</sub> от других кристаллизационных объемов, дает точку О пятифазного инвариантного равновесия, а пересечение с этой поверхностью бивариантных поверхностей  $Ee_1e'_1O$ ,  $Ee_3SO$ и ELKO показывает на ней линии четырехфазных моновариантных равновесий *Oe*<sub>1</sub>, *OK* и *SO*.

Поскольку наиболее легкоплавкие смеси часто определяют технологические параметры ряда процессов (особенно в процессе проплавления или спекания твердых шихтовых смесей) или характеризуют конечные параметры кристаллизации расплавов, представляет значительный интерес определение химической активности компонентов в таких расплавах.

Для определения активностей компонентов в инвариантных состояниях трехкомпонентных систем успешно используется метод, в котором кристаллизация в инвариантных состояниях рассматривается в виде химических реакций

или

$$\mathcal{K} \to A_{\mathrm{TB}} + B_{\mathrm{TB}} + C_{\mathrm{TB}} \tag{1}$$

$$\mathcal{K} + A_{\rm TB} \to A_{\rm H} B_{\rm K TB} + C_{\rm TB} + A_{\rm TB}'; \tag{2}$$

здесь  $A'_{\rm TB}$  – избыточная (нерастворившаяся) часть (твердого «тв») вещества  $A_{\rm TB}$ ; индекс «к» обозначает «кристаллический».

При необходимости определения активности трех компонентов дополнительно рассматриваются уравнения, характеризующие процесс кристаллизации на пограничных кривых, сходящихся в инвариантной точке [5, 6].

Для четырехкомпонентной системы аналогичный расчет может быть использован для определения активностей  $a_i$  четырех компонентов в точках монвариантных равновесий (например в точке E), а в случаях, когда один из компонентов, составляющих четырех-компонентную систему, кристаллизуется в чистом виде  $(a_i = 1)$ , расчет возможен также и для пятифазного инвариантного состояния (например в точке O).

Исходные данные, принятые для расчета, приведены в табл. 1. Состав расчетных смесей показан в табл. 2. Значения активностей компонентов в точках  $e_1$ ,  $e'_1$ , CAS<sub>2</sub>, CTS приняты по данным работ [5, 6] (табл. 3).

Эвтектические точки  $e_1$  и  $e_3$  расположены соответственно на гранях CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> и CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> основного тетраэдра и пограничных кривых  $e_1E$  и  $e_3E$ , лежащих в плоскости рассматриваемой тройной системы  $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$  и уходящих от точек  $e_1$  и  $e_3$  внутрь тетраэдра с понижением температур с 1307 и 1353 до 1240 °C; кристаллизация вдоль этих пограничных кривых протекает конгруентно с выделением двух кристаллических фаз. Этого нельзя сказать однозначно о пограничной кривой  $e_2 E$ , которая целиком располагается внутри основного тетраэдра и в плоскости CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – – CaO·TiO, SiO, и уходит от точки  $e_2$  внутрь тетраэдра  $12^*$  (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> – - CaO·TiO<sub>2</sub>) с понижением температур кристаллизации и повышением концентрации TiO<sub>2</sub>. Поскольку температура инвариантной точки О ниже таковой для точки Е, т.е. температуры вдоль моновариантной пограничной

#### Таблица 1

$\Delta G^{\circ}_{298}$ ,	$\Delta G_{298}^{\circ}, \qquad \Delta S_{298}^{\circ},$		$C_{\rm p} = A + BT + CT_2$ , Дж/(моль·К)			11	
кДж/моль	кДж/моль	A	В	С	$I_m, \mathbf{K}$	источник	
	·	Ca	aO·SiO <sub>2</sub>				
00 /	87,36	108,05	16,47	-23,62	1012	[1], [5], [9],	
-88,4	81,93	111,36	15,05	-27,25	1815	[12]	
		CaO·A	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$				
-920,96	202,31	269,28	57,27	-70,60	1826	[1], [5], [12]	
-939,89	_	_	_	_			
-956,48	214,81	_	_	_			
$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$							
-579,45	129,16	177,19	23,16	-40,25	1655	[1]	

#### Значения термодинамических параметров химических соединений

#### Таблица 2

	Мицера	п. н. й со	тар % (п	о массе)		Компонентный состав, %						
Точка состава смеси	С				T, °C	C.O.	SiO	A1.0	TiO			
	S	CS	CAS <sub>2</sub>	CTS		CaO	5102	$AI_2O_3$	1102			
SiO <sub>2</sub>	100	_	_	_	1723	_	<u>100,00</u> 1,000	_	_			
CaO·SiO <sub>2</sub>	_	100,0	_	_	1544	<u>48,28</u> 0,500	<u>51,72</u> 0,500	<u>51,72</u> 0,500 –				
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	_	_	100,0	_	1557	<u>20,14</u> 0,250	$\frac{43,16}{0,500}$	43,16         36,70           0,500         0,250				
CaO·TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	_	_	_	100,0	1382	<u>28,57</u> 0,333	<u>- 30,61</u> 0,333 -		<u>40,81</u> 0,334			
e <sub>1</sub>	_	52,5	47,5	_	1307	<u>34,92</u> 0,393	<u>47,66</u> 0,500	<u>17,42</u> 0,107	_			
e <sub>2</sub>	_	_	37,0	63,0	1301	<u>25,45</u> 0,304	<u>35,26</u> 0,393	<u>25,71</u> 0,214	<u>13,58</u> 0,089			
e <sub>3</sub>	-	42,0	_	58,0	1353	<u>36,85</u> 0,412	39,48 0,402	-	<u>23,67</u> 0,185			
$e_1'$	37,13	62,87	_	_	1435	<u>37,00</u> 0,386	<u>63,00</u> 0,614	_	-			
E	-	37,5	37,5	25,0	1240	<u>32,79</u> 0,373	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		<u>10,20</u> 0,086			
0	24,9	27,5	38,3	9,3	1157	<u>23,65</u> 0,267	<u>58,50</u> 0,616	$\frac{14,05}{0,087}$	<u>3,79</u> 0,030			
Примечание. К	омпонент	ный соста	в приведе	н в % (по	массе) –	числитель	и в % (мол	ь·10 <sup>-2</sup> ) — зна	менатель.			

#### Состав расчетных смесей

кривой *EO* снижаются от точки *E* к точке *O* и далее аналогично по всем путям кристаллизации (*EO'*, *EO''* и т.д.), расположенными на бивариантной поверхности *EOKL*, в том числе, очевидно, и на пограничной кривой  $Ee_2$ . В этом случае на пограничной кривой  $Ee_2$  должна протекать инконгруентная кристаллизация, а инвариантная точка *E* также не является точкой тройной эвтектики, и кристаллизация расплава состава точки *E* должна протекать по перитектической реакции. Этот вывод, корректирующий диаграмму состояния системы  $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ , может быть дополнительно подтвержден неправильным положением изотермы 1300 °С (в поле кристаллизации анортита), дающую незакономерную «волну» на поверхности ликвидуса вблизи точки *E*.

В связи с вышеизложенным расчет активностей компонентов жидкой фазы в инвариантной точке *E* проведен по двум вариантам

#### Таблица З

Deerver		Соде	ержание к	омпонентс	)B, %	Активности компонентов								
Расплав	<i>I<sub>i</sub></i> , К	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	a <sub>caO</sub>	$a_{\rm SiO_2}$	$a_{Al_2O_3}$	a <sub>TiO2</sub>					
$CaO \cdot SiO_2$	1996	48,28	51,72	_	_	0,0070	0,500	-	-					
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	1830	20,14	43,16	36,70	-	0,0013	0,59	0,7	-					
$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	1655	28,57	30,61	_	40,81			-	-					
$e_1$	1580	34,92	47,66	17,42	_	0,0013	0,73	0,025	-					
e <sub>2</sub>	1574	25,45	35,26	25,71	13,58	-	-	-	-					
<i>e</i> <sub>3</sub>	1626	36,85	39,48	_	23,67	-	-	-	-					
$e'_1$	1708	63,00	37,00	_	_	0,0019	1,00	-	-					
E	1513	32,79	43,24	,24 13,76 1		0,04071	0,5268	0,00003	0,005					
0	1430	23,65	58,50	14,05	3,80	_	_	-	-					

Активности компонентов в расплавах при Т,

**Вариант 1.** В точке *E* кристаллизация протекает по эвтектической реакции (1), а по пограничным кривым  $e_1E$ ,  $e_2E$  и  $e_3E$  расплавы кристаллизуются конгруентно по реакциям

$$\mathcal{K} \to \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{2\text{ tb}} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_{2}\text{O}_{3} \cdot 2\text{SiO}_{2\text{ tb}}; \qquad (3)$$

$$\mathcal{K} \to \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_{2\text{ TB}} + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_{2\text{ TB}}; \quad (4)$$

$$\mathcal{K} \to \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_{2_{\text{TB}}} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{2_{\text{TB}}}.$$
 (5)

**Вариант 2.** В точке E(G) кристаллизация протекает по инконгруентной реакции

$$\mathcal{K} + \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{SiO}_{2_{\mathsf{TB}}} \to \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \cdot 2\operatorname{SiO}_{2_{\mathsf{TB}}} + \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{TiO}_2 \cdot \operatorname{SiO}_{2_{\mathsf{TB}}}.$$
(6)

По пограничным кривым  $Ge_1(e_1E)$  и  $Ge_3(e_3E)$  расплавы кристаллизуются конгруентно по реакциям (3) и (5), а по пограничной кривой  $Ge_2$  расплавы кристаллизуются инконгруентно по реакции

$$\mathcal{K} + \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{TiO}_2 \cdot \operatorname{SiO}_{2 \operatorname{TB}} \to \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \cdot 2\operatorname{SiO}_2 + \mathcal{K}' \quad (7)$$

или

$$\mathcal{K} + \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \cdot 2\operatorname{SiO}_{2^{\mathsf{TB}}} \to \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{TiO}_2 \cdot \operatorname{SiO}_2 + \mathcal{K}'.$$
(8)

Составы расплавов в точках E', E'', E''', G' принимались на соответствующих пограничных кривых с учетом изменения содержания компонентов вдоль пограничной кривой. Они незначительно, на 1 - 3 % (отн.), отличались от состава точки E(G), так что активности компонентов и температуры в принятых интервалах составов практически не изменялись. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Корректные результаты получены при расчете по второму варианту, что подтверждает предположение

о возможности перитектической реакции в инвариантной точке четырехфазного равновесия и инконгруентной реакции на пограничной кривой G - u ( $E - e_2$ ). Исправленный вариант диаграммы состояния системы CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> представлен на рис. 4.

**Выводы.** Выполнен критический анализ диаграммы состояния CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>. Показано, что кристаллизация в инвариантной точке четырехфазного равновесия и по пограничной кривой, разделяющей поле кристаллизации анортита и сфена, протекает по перитектической реакции. Рассчитаны активности компонентов жидкой фазы, сосуществующей с тремя твердыми фазами (CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), которые при температуре кристаллизации 1240 °C составляют:  $a_{CaO} = 0,0407$ ,  $a_{SiO_2} = 0,5268$ ,  $a_{Al_2O_3} = 0,0003$ ,  $a_{TiO_2} = 0,005$ . Предложен исправленный вариант диаграммы состояния системы CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>



Рис. 4. Исправленный вариант диаграммы состояния системы CaO·SiO<sub>2</sub> – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>

	Hower	Doowyg					
Схема кристаллизации	номер	Реакция	1, К				
	Вариа	HT $I: a_{CaO} = 2 \cdot 10^{-4}, a_{SiO_2} = 3 \cdot 10^{-4}, a_{TiO_2} = 9 \cdot 10^5, a_{Al_2O_3} = 10^{15}$					
<i>E</i> ′(3) <i>E</i> (1)	1	0,3734 CaO + 0,4593 SiO <sub>2</sub> + 0,0813 TiO <sub>2</sub> + 0,0860 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\rightarrow$ 0,2061 CaO·SiO <sub>2 тв</sub> + 0,0860 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2 тв</sub> + 0,0813 CaO·TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2 тв</sub>	1513				
	3	$ \begin{array}{l} 0,3735 \text{ CaO} + 0,4602 \text{ SiO}_2 + 0,0797 \text{ TiO}_2 + 0,0867 \text{ Al}_2 \text{O}_3 \rightarrow \\ 0,0052 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,0024 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,97*(0,3734 \text{CaO} + \\ + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,0860 \text{ Al}_2 \text{O}_3) \ _{\text{\tiny W}} \end{array} $	1523				
(5) <i>E'''</i>	4	$\begin{array}{l} 0,3729 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,0865 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \\ 0,0002 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,0002 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,997*(0,3734 \text{ CaO} + \\ + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3) \ _{\text{\tiny W}} \end{array}$	1523				
λ	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$						
	Вариант 2:	$a_{\text{CaO}} = 4,07 \cdot 10^{-4}, a_{\text{SiO}_2} = 5,268 \cdot 10^{-4}, a_{\text{TiO}_2} = 3 \cdot 10^{-5}, a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5 \cdot 10^{-3}$					
	6	$\begin{array}{c} 0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2 \text{O}_3 + 0,2061 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_{2 \text{ TB}} \rightarrow \\ 0,0860 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_{2 \text{ TB}} + 0,0813 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_{2 \text{ TB}} \end{array} \rightarrow $	1513				
E'(3) $G$ $G'$	3	$ \begin{array}{c} 0,3735 \text{ CaO} + 0,4602 \text{ SiO}_2 + 0,0797 \text{ TiO}_2 + 0,0867 \text{ Al}_2 \text{O}_3 \rightarrow \\ 0,0052 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,0024 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \ _{\text{TB}} + 0,98*(0,3734 \text{ CaO} + \\ + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2 \text{O}_3) \ _{\text{\tiny W}} \end{array} $	1523				
(5) <i>E'''</i> (8)	5	$ \begin{array}{l} 0,3733 \text{ CaO} + 0,4589 \text{ SiO}_2 + 0,0823 \text{ TiO}_2 + 0,0855 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \\ 0,0005 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 _{\text{TB}} + 0,0014 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 _{\text{TB}} + 0,995*(0,3734 \text{ CaO} + \\ + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086\text{Al}_2\text{O}_3) _{\text{\tiny \ensuremath{\mathcal{K}}}} \end{array} $	1523				
١	8	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1523				

# Исходные данные и результаты расчета активностей компонентов жидкой фазы в точке инвариантного равновесия системы CaO·SiO, – CaO·Al,O,·2SiO, – CaO·TiO,·SiO,

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- **1.** Бережной А.С. Вкн.: Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. С. 291, 292.
- Nisioka U. // Sci. Rept. Tôhoku Imp. Univ. 1935/6. № 1. Vol. 24. P. 707.
- **3.** I w a s e K., N i s i o k a U. // Sci. Rept. Tôhoku Imp. Univ., ser. 1, Honda Anniv. 1936. № 1. Vol. 1. P. 536.
- 4. Prince A.T. // J. Geol. 1943. Vol 51. № 1. P. 37 41.
- 5. Якушевич Н.Ф., Кондратьев Д.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 4 9.
- **6.** Якушевич Н.Ф., Кавешников А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 6. С. 7 11.
- Минералы: Диаграммы фазовых равновесий. Справочник. Вып. 1 и 2. – М.: Наука, 1974. С. 514; С. 490.

- 8. Элерс Э.Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. – 348 с.
- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
- Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
- 11. База данных ТКВ. Поиск по брутто-формуле [электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv2.pl.
- Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.

© 2013 г. А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев Поступила 18 марта 2013 г.

#### УДК 621.791:624

#### Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, А.В. Роор

Сибирский государственный индустриальный университет

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ВО ФЛЮС АН-67 НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ СТАЛИ 09Г2С\*

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования влияния углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 при сварке стали 09Г2С. Показано, что при использовании добавки уменьшается общее содержание кислорода в металле шва, снижаются загрязненность оксидными неметаллическими включениями и уровень газонасыщенности металла шва, увеличиваются значения требуемых механических свойств и ударная вязкость металла сварных соединений, при этом концентрация углерода в металле сварных швов остается на том же уровне, что и у основного металла.

Ключевые слова: дуговая сварка, флюс, углеродфторсодержащая добавка, сварной шов.

## INFLUENCE OF INTRODUCTION OF CARBON-FLUORINE CONTAINING ADDITIVES IN AN-67 FLUX ON PROPERTIES OF METAL WELDS IN 09G2S STEEL

*Abstract.* Experimental study of the effect of introduction of carbon-fluorine containing additives in AN-67 flux welding of 09G2S steel. It is shown that the use of supplements reduces the total oxygen content in the weld, reduces pollution by oxide non-metallic inclusions and the level of gas saturation of the weld metal, increases required mechanical properties and toughness of the weld. The concentration of carbon in the weld remains at the base metal.

Keywords: arc welding, flux, carbon-fluorine content, weld seam.

В работах [1-3] были проведены исследования влияния введения углеродфторсодержащей добавки в плавленые окислительные флюсы на свойства металла сварных швов. Показано, что образующиеся с участием углерода соединения СО и СО<sub>2</sub> находятся в газообразном состоянии и не загрязняют металл шва неметаллическими включениями. Однако использование углерода в качестве раскислителя может привести к науглероживанию металла, что, в свою очередь, ухудшает механические свойства и структуру металла сварных швов. Эти процессы неразрывно связаны с окисленностью и основностью шлаковых систем, образующихся при плавлении применяемых при сварке флюсов.

В настоящей работе проведены исследования по влиянию углеродфторсодержащей добавки в слабоокислительный флюс АН-67. Использовали добавку, содержащую металлургические отходы следующего состава:  $21 - 46 \% \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $18 - 27 \% \text{F}^+$ ;  $8 - 15 \% \text{Na}_2\text{O}$ ;  $0,4 - 6,0 \% \text{K}_2\text{O}$ ; 0,7 - 2,3 % CaO;  $0,5 - 2,5 \% \text{SiO}_2$ ;  $2,1 - 3,3 \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $12,5 - 30,2 \% \text{C}_{\text{общ}}$ ; 0,07 - 0,90 % MnO; 0,06 - 0,90 % MgO; 0,09 - 0,19 % S; 0,10 - 0,18 % P; 10 - 12 % жидкого стекла (по массе). Углеродфторсодержащую добавку вводили во флюс в количестве 2 - 8 %. За базовый вариант был принят образец, сварку которого производили под флюсом АН-67 без добавки.

Сварку двусторонних стыковых швов без разделки кромок на образцах размером 200×500 мм из стали 09Г2С (ГОСТ 19282 – 73), толщиной 16 мм, проводили сварочным трактором ASAW-1250 с использованием сварочной проволоки марки Св-08ГА (ГОСТ 2246 – 70) при следующем режиме: сварочный ток 650 А, напряжение на дуге 36 В, скорость сварки 20,5 м/ч, диаметр проволоки 4 мм.

Определение содержания углерода, серы и фосфора в металле сварных швов проводили химическими методами по ГОСТ 12344 – 2003, ГОСТ 12345 – 2001, ГОСТ 12347 – 77 соответственно. Определение содержания марганца, кремния, хрома, никеля, меди в металле и оксидов кальция, кремния, магния, алюминия, марганца, железа, калия, натрия, фтора во флюсах с добавками и в полученных шлаках проводили на рентгенофлюоресцентном спектрометре XRF-1800 (фирмы SHIMADZU). Химический состав металла сварных швов, а так же флюсов и шлаков приведен соответственно в таблицах 1 – 3.

Определение содержания кислорода в металле шва по ГОСТ 17745 – 90 методом восстановительного плавления на газоанализаторе фирмы «LECO» TC-600 показало, что массовая доля кислорода с повышением содержания добавки во флюсе понижалась в пределах от 520 (базовый вариант) до 348 ppm (при введении добавки в количестве 8 %), что со-

<sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011.

#### Таблица 1

Количество	Содержание, %, элементов												
добавки, %	С	S	Р	Si	Mn	Al							
0	0,092	0,011	0,011	0,55	1,01	0,034							
2	0,096	0,012	0,011	0,50	0,88	0,029							
4	0,108	0,013	0,014	0,56	0,94	0,031							
6	0,115	0,014	0,012	0,50	0,90	0,028							
8	0,107	0,015	0,013	0,52	0,98	0,026							

# Химический состав металла сварных швов, выполненных под флюсом АН-67 с углеродфторсодержащей добавкой

Таблица 2

#### Химический состав флюсов с углеродфторсодержащей добавкой

Количество добавки, %		Содержание, %, элемента														
	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F <sup>+</sup>	S	Р					
0	0,56	15,28	17,75	14,81	36,09	1,58	1,11	0,46	8,47	0,04	0,01					
2	0,76	14,95	17,22	14,74	34,69	1,51	1,48	0,44	8,72	0,09	0,02					
4	0,71	14,50	16,30	14,68	32,70	1,38	2,10	0,45	9,28	0,18	0,02					
6	0,81	14,44	16,20	15,44	32,63	1,36	2,52	0,43	9,44	0,23	0,02					
8	0,94	14,33	16,03	15,81	32,93	1,35	2,87	0,44	9,76	0,26	0,02					

Таблица З

	-														
Количество добавки, %	Содержание, %, элемента														
	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	S	Р				
0	2,19	13,52	16,89	14,33	30,58	1,28	0,50	0,41	7,77	0,03	0,01				
2	2,43	13,43	16,93	15,95	32,46	1,32	1,31	0,42	9,28	0,05	0,01				
4	2,51	13,03	16,72	15,37	32,33	1,30	1,30	0,41	9,24	0,07	0,01				
6	2,51	13,11	16,33	15,40	31,64	1,27	1,27	0,39	9,06	0,09	0,01				
8	2,72	12,72	16,41	16,04	33,61	1,33	1,33	0,40	10,36	0,11	0,01				

#### Химический состав шлаков

ставляет 33 % (рис. 1). Эксперименты показали, что массовая доля кислорода в силикатах снизилась с 328 до 132 ppm, при этом изменения доли кислорода в алюминатах, алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и магниевых шпинелях были несущественными. Вероятно, уменьшение количества кислорода в металле шва вызвано снижением его количества именно в силикатах.

Значительных изменений содержания азота не наблюдалось, оно осталось на уровне базового варианта в количестве 70 ppm, а содержание водорода несколько снизилось (с 1,1 до 0,8 - 0,9 см<sup>3</sup>/100 г).

Металлографические исследования, проведенные на полированных микрошлифах с помощью оптичес-



Рис. 1. Изменение общего содержания кислорода в металле шва в зависимости от количества углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 кого микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле при увеличении 100 и 200 крат, показали, что введение углеродфторсодержащей добавки во флюс AH-67 в количестве до 8 % не приводит к структурным изменениям. В микроструктуре всех проб наблюдается схожее зонное строение – область сварного шва, переходная зона, основной металл. Структура металла удовлетворительная, зерно оценивается баллом 7 – 8 по ГОСТ 5639 – 82. В микроструктуре сварного шва присутствуют ферритные зерна, вытянутые в направлении отвода тепла. В структуре всех проб наблюдаются точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся баллом 1 – 2 по шкале ГОСТ 1778 – 70.

Испытания по разрушению образцов проведены по ГОСТ 6996 – 66 (табл. 4). Результаты испытаний показали, что применение углеродфторсодержащей добавки повышает ударную вязкость при отрицательных температурах (рис. 2), что, по-видимому, связано с изменением морфологии оксидных включений и со снижением содержания кислорода в металле сварного шва.

Таблица 4

Характеристики металла сварного шва

Количество добавки, %	σ <sub>в</sub> , Н/мм <sup>2</sup>	σ <sub>т</sub> , Н/мм <sup>2</sup>	Δ, %	КСV (-20 °С), Дж/см <sup>2</sup>
0	536,0	382,0	31,5	28,7
2	562,0	386,5	28,5	43,0
4	574,0	395,0	30,0	39,3
6	579,0	406,5	28,5	40,3
8	594,5	410,0	27,0	38,3

П р и м е ч а н и е. Приведены средние значения механических характеристик; при испытании на растяжение было два образца, при испытании на ударную вязкость три образца.

 $\sigma_{\rm B}, \sigma_{\rm T}, \Delta, {\rm KCV}$  – предел прочности, предел текучести, относительное удлинение, удельная вязкость.



Рис. 2. Изменение ударной вязкости металла шва при –20 °С (—) в зависимости от количества углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 и требуемая по ПБ-03-605-03, ГОСТ 31385 – 2008 ударная вязкость (---)

Определено, что при использовании исследуемой добавки во флюс АН-67 в количестве до 6 % концентрация углерода в металле сварных швов не превышает концентрации углерода в основном металле (рис. 3). Дальнейшее увеличение количества добавки во флюс приводит к повышению содержания углерода в металле сварного шва по сравнению с основным металлом. Таким образом, с точки зрения изменения содержания углерода в металле сварного шва оптимальным является присадка добавки в количестве 4 – 6 %.

Изменение количества углерода в металле сварного шва напрямую влияет на изменение такого свойства сварного соединения, как твердость. Измерения твердости осуществляли согласно схемы (рис. 4) в основном металле, на границе сплавления и в металле сварного шва. Введение углеродфторсодержащей добавки во флюс не привело к повышению значений твердости (табл. 5).

**Выводы.** При использовании исследуемой углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 в количестве 4 – 6 % уменьшается общее содержание кислорода в металле шва, снижаются загрязненность оксидными неметаллическими включениями и газонасыщенность металла шва, повышаются значения требуемых механических характеристик и ударная вязкость металла сварных соединений. При этом концентрация углерода в металле сварных швов остается на уровне концентрации углерода в основном металле.



Рис. 3. Влияние количества углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 на содержание углерода в основном металле (□) и в металле сварного шва (O)



Рис. 4. Схема расположения точек измерения твердости

Таблица 5

								Тв	ердост	гь НВ	в точн	cax							
Количество	основного металла				зоны термического влияния								сварного шва						
дооавки, 70	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
0	209	214	211	216	182	172	183	172	173	175	170	175	181	181	177	175	173	180	181
0		212	2,5*					175	,3*							178,3*	:		
2 -	216	222	207	220	179	178	181	176	173	179	176	174	185	181	180	178	183	183	190
	216,3*				177,0*								182,9*						
4	222	208	211	208	185	183	181	177	176	182	177	181	185	186	185	177	166	180	183
4	212,3*				180,3*							180,3*							
(	213	213	214	198	188	162	178	180	183	182	170	180	198	205	199	184	176	198	198
6	209,5*				177,9*							194,0*							
0	220	205	226	220	183	175	183	179	178	180	179	180	193	195	192	184	210	214	213
8		217	7,8*		179,6*							200,1*							
Примеч	ани	Примечание Звезлочкой обозначено среднее значение																	

## Твердость

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В. и др. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2012. № 10. С. 35 – 38.
- 2. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Старовацкая С.Н. и др. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2012. № 6. С. 26 29.
- **3.** Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Сварочное производство. 2012. № 12. С. 3 6.

© 2013 г. Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, А.В. Роор Поступила 22 апреля 2013 г.
УДК 669.046:533.9

Г.В. Шляхова<sup>1, 2</sup>, С.А. Баранникова<sup>1, 3, 4</sup>, Л.Б. Зуев<sup>1, 3</sup>, Д.А. Косинов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)
 <sup>2</sup> Северский технологический институт НИЯУ МИФИ (г. Северск)
 <sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск)
 <sup>4</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет (г. Томск)
 <sup>5</sup> Сибирский государственный индустриальный университет (г. Новокузнецк)

# ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЛЕГИРОВАННОГО у-ЖЕЛЕЗА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ<sup>\*</sup>

*Аннотация*. На монокристаллах хромоникелевого γ-железа, ориентированных вдоль направления [111], с низкой энергией дефекта упаковки проведены исследования картин локализации пластического течения при электролитическом насыщении водородом в трехэлектродной электрохимической ячейке при постоянном контролируемом катодном потенциале. На кривой пластического течения при растяжении монокристаллов в исходном состоянии (без водорода) после переходного участка от упругости к развитому пластическому течению наблюдается стадия линейного деформационного упрочнения и стадия параболического (тейлоровского) деформационного упрочнения. На кривой пластического течения монокристаллов аустенитной стали, насыщенных водородом, наблюдаются небольшой зуб и площадка текучести, стадия линейного деформационного упрочнения, далее стадия параболического деформационного упрочнения и стадия переразушения. Насыщение водородом [111] монокристаллов привело к уменьшению предела текучести, увеличению пластичности до разрушения в 1,3 раза и подавлению образования шейки в кристаллах, ориентированных для множественного скольжения. С помощью метода двухэкспозиционной спекл-фотографии определены основные типы и параметры локализации пластического течения на разных стадиях деформационного упрочнения в исходном состоянии без водорода и после насыщения водородом. Установлено, что наводороживание образцов хромоникелевого γ-железа усиливает локализацию деформации на разных хадитабных уровнях, приводит к значительным перестройкам в масштабах характерных расстояний между полосами пластических сдвигов и зон локализованной деформации.

Ключевые слова: пластическая деформация, локализация, спекл-фотография.

# PLASTIC STRAIN LOCALIZATION IN ALLOYED γ-Fe SINGLE CRYSTALS ELECTROLYTICALLY SATURATED WITH HYDROGEN

Abstract. The effect of interstitial hydrogen atoms on mechanical properties and plastic strain localization patterns in tensile tested alloyed  $\gamma$ -Fe single crystals of austenite steel with low stacking-fault energy has been studied using a double-exposure speckle photography technique. The hydrogenation of [111] oriented single crystals of Fe–18Cr–12Ni–2Mo steel led to decrease in the yield stress, 1,3 times increase in plasticity (strain at break), and suppression of the neck formation in single crystals oriented for the multiple slippage. On the stress-strain curve of plastic flow measured in tension in the initial (hydrogen free) state, the transition from elasticity to developed plastic flow is followed by the stages of linear deformation hardening, and parabolic hardening. The stress-strain curve of single crystals saturated with hydrogen exhibit a small tooth and a flow trough and is followed by the stages of linear deformation hardening; parabolic hardening and prefracture. The main parameters of plastic-flow localization at various stages of the deformation hardening of crystals have been determined in single crystals of steel electrolytically saturated with hydrogen in a three-electrode electrochemical cell at controlled constant cathode potential. It is established that hydrogenation of alloyed  $\gamma$ -Fe specimens enhances the localization of straining, leads to significant changes in the characteristics distances between plastic shear bands and local straining zones in all scale levels.

Keywords: plastic deformation, localization, speckle photography.

Исследование влияния водорода в металлах представляет значительный интерес, что объясняется широким спектром задач, решаемых в этой области. Проблемы, связанные с накоплением водорода в металле, рассматриваются как с точки зрения материаловедения, так и энергетики. Применение металлов в активных средах способствует накоплению водорода в этих металлах, что вызывает необходимость оценки их стойкости при взаимодействии с водородом. Растворенный водород приводит к существенному изменению механических и физико-химических свойств материала благодаря образованию дефектной структуры.

В работах [1-3] показано, что пластическая деформация твердых тел развивается локализованно на всем протяжении процесса течения. Особенно эффектно она проявляется на макроскопическом масштабном уровне, когда локализация определяется законом деформационного упрочнения  $\theta(\varepsilon)$ , действующим на соответствующей стадии процесса. В этом случае картины локализации принимают форму автоволн разных типов, и существует взаимно однозначное соответствие между

<sup>\*</sup> Работа выполнена по проекту в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. по мероприятию «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области создания и обработки кристаллических материалов» (ГК № 14.740.11.0037 от 01.09.2010).

типом картины локализации и законом деформационного упрочнения, действующим на этой стадии процесса течения.

Твердые растворы на основе ГЦК железа составляют основу нержавеющих сталей, часто используемых в качестве конструкционных материалов. Наводороживание поликристаллов аустенитных сталей приводит к хрупкому разрушению [4]. Это обстоятельство является серьезной практической проблемой, от решения которой зависит безопасность работы конструкций.

В настоящем исследовании предпринята попытка выяснить влияние водорода на макроскопическую локализацию пластического течения и разрушение монокристаллов хромоникелевого аустенита в условиях, не осложненных присутствием границ зерен.

В работе использованы монокристаллы хромоникелевой аустенитной стали, содержащей 0.013 % С. 18,0 % Cr, 12,4 % Ni, 2,3 % Mo, 1,2 % Mn. Монокристаллы выращивали по методу Бриджмена<sup>1</sup>. После гомогенизации полученного монокристаллического слитка в течение 50 ч при 1473 К образцы в форме двойной лопатки вырезали на электроэрозионном станке, закаливали в воде после выдержки в атмосфере гелия в течение 1 ч при 1373 К. Размеры рабочей части образцов ориентации составляли 25×5×1 мм; их широкая грань совпадала с плоскостью (110), а продольная ось с направлением [111]. При ориентации продольной оси [111] в использованных монокристаллах шесть систем скольжения <110>{111} имеют одинаковый фактор Шмида *m* ≈ 0,27. Дислокации в кристаллах такого состава характеризуются низкой энергией дефекта упаковки  $\gamma_0 = 0.02 \ \text{Дж/м}^2 \ [5].$ 

Образцы растягивали при 300 К на испытательной машине Instron-1185 при скорости перемещения подвижного захвата 3,3·10<sup>-6</sup> м/с. Распределения компонент тензора пластической дисторсии для всех точек наблюдаемой поверхности образца производили с использованием метода двухэкспозиционной спекл-фотографии [3]. Такая техника [1, 3] сочетает в себе возможности наблюдения всего деформируемого образца в целом (характерный размер поля зрения порядка 100×100 мм) с разрешающей способностью на уровне оптического микроскопа (приблизительно 1 мкм). С этой целью для анализа полей векторов смещений применяли автоматизированный лазерный измерительный комплекс ALMEC и его электронно-оптическую телевизионную модификацию ALMEC-TV. Пакет специально разработанных программ для ЭВМ, предназначенных для вычисления всех компонент тензора пластической дисторсии и их визуализации в различной форме, позволил получать количественные данные о полях векторов смещений по его поверхности R(x, y), вычислять компоненты тензора пластической дисторсии  $\beta_{ii} = \nabla R(x, y)$  (удлинение  $\varepsilon_{xx}$ , сдвиг  $\varepsilon_{xy}$  и поворот  $\omega_z$ ) для плоского напряженного состояния одновременно с растяжением образца и получать картины распределения указанных компонент по образцу [1]. Структуру монокристаллов исследовали на оптическом микроскопе Neophot-21 и атомно-силовом микроскопе Solver PH47-PRO.

Электролитическое насыщение водородом подготовленных монокристаллов осуществляли в термостатической трехэлектродной электрохимической ячейке с графитовым анодом при постоянном контролируемом катодном потенциале U = -500 мB, задаваемом относительно хлорсеребряного электрода сравнения, в 1Н (однонормальном) растворе серной кислоты с добавлением 20 мг/л тиомочевины при температуре 323 К в течение 70 ч с предварительной продувкой азотом. Вольт-амперные кривые фиксировали с помощью потенциостата IPC-Compact. Оценку концентрации водорода (приблизительно 50 ppm) осуществляли с учетом условий потенциостатического электролитического наводороживания (величины катодного сверхпотенциала, температуры и времени водородного насыщения образца и последующего отжига), толщины образца и коэффициента диффузии в аустенитной нержавеющей стали с помощью эмпирической зависимости по методике, описанной в работе [6]. До испытаний наводороженные образцы хранили в жидком азоте.

В настоящей работе проведены исследования эволюции картин макролокализации пластического течения на разных стадиях деформационного упрочнения монокристаллов аустенитной нержавеющей стали в исходном состоянии и в результате электролитического насыщения водородом. В ориентированных вдоль оси [111] монокристаллах пластическое течение реализуется дислокационными сдвигами, и при указанной ориентации следует ожидать развития множественного скольжения.

На кривой пластического течения  $\sigma(\varepsilon)$  при растяжении монокристаллов в исходном состоянии (без водорода) после переходного участка от упругости к развитому пластическому течению наблюдается стадия линейного деформационного упрочнения (стадия II) с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta \approx 960$  МПа протяженностью общей деформации  $\varepsilon_{tot} = 0.03 \div 0.14$  и стадия параболического (тейлоровского) деформационного упрочнения (стадия III) с показателем параболичности n = 1/2 протяженностью до 0.4 общей деформации. Разрушение происходит срезом с образованием шейки в средней части образца. Основным механизмом пластической деформации в [111] кристаллах без водорода является множественное скольжение, которое определяет стадийность кривых течения [5].

На кривой пластического течения  $\sigma(\varepsilon)$  монокристаллов аустенитной стали, насыщенных водородом до 50 ppm, наблюдаются небольшой зуб и площадка текучести (стадия *I*) протяженностью до 0,01 об-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Авторы благодарны профессору Ю.И. Чумлякову (Томский государственный университет) за предоставление монокристаллов.

щей деформации, стадия линейного деформационного упрочнения (стадия II) с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta \approx 1000$  МПа протяженностью  $\varepsilon_{tot} = 0.02 \div 0.17$ , далее стадия параболического деформационного упрочнения (III) с показателем параболичности n = 1/2 протяженностью  $\varepsilon_{tot} = 0,18 \div 0,40$  и стадия предразрушения (IV) с показателем параболичности n < 1/2 протяженностью до 0,55 общей деформации. Разрушение при этом происходит без образования шейки, и трещина развивается перпендикулярно оси растяжения. Кривая пластического течения смещается вниз относительно кривой σ(ε) монокристаллов аустенитной нержавеющей стали в исходном состоянии без водорода. Насыщение водородом [111] монокристаллов привело к уменьшению предела текучести, увеличению пластичности до разрушения в 1,3 раза и подавлению образования шейки в кристаллах, ориентированных для множественного скольжения. Влияние водорода на пластичность монокристаллов и характер их разрушения зависит от ориентации оси растяжения [7].

Наводороживание уменьшает энергию дефекта упаковки в исследуемом сплаве [7]. Это приводит к увеличению величины расщепления дислокаций для ориентации кристаллов вблизи полюса [111] элементарного стереографического треугольника при деформации растяжением [5, 7]. Это обстоятельство способствует развитию неустойчивости пластического сдвига и его локализации в одной из шести равноправных систем скольжения <110>{111}. Это, по-видимому, является причиной появления на кривой пластического течения наводороженного кристалла небольшого зуба и площадки текучести. Насыщение водородом почти не изменяет коэффициент деформационного упрочнения на стадии линейного деформационного упрочнения, что характерно для ГЦК материалов при дополнительном легировании [8]. Это связано с тем, что в исходном состоянии без водорода развивается планарная дислокационная структура, состоящая из плоских скоплений, и наводороживание не приводит к ее значительному изменению [7].

Измерения локальных деформаций, выполненные методом спекл-фотографии, показали, что деформация макроскопически локализована на всех стадиях пластического течения монокристаллов аустенитной стали. Из анализа картин локализации деформации следует, что при растяжении кристаллов в исходном состоянии без насыщения водорода на стадии линейного деформационного упрочнения (II) пластическая деформация сосредоточена в равноотстоящих друг от друга на расстоянии  $\lambda = 4 \pm 1$  мм зонах локализованной деформации (рис. 1, *a*), движущихся со скоростью  $V_{aw} = 3,5 \cdot 10^{-1}$ <sup>5</sup> м/с. На стадии параболического упрочнения (*III*) сформировавшаяся ранее система эквидистантных зон локализации деформации становится стационарной (рис. 1, в), затем неподвижные очаги локализации пластической деформации начинают согласованное движение с тенденцией к их слиянию в средней части образца (рис. 1, *д*), где происходит разрушение.

Анализ распределений локальных деформаций є, при растяжении монокристаллов аустенитной нержавеющей стали, электролитически насыщенных водородом в течение 70 ч, показал, что на площадке текучести (стадия І) сформировалась одиночная зона локализованной деформации, разделяющая деформированную и недеформированную части материала. На стадии линейного деформационного упрочнения (II) картина локализации пластической деформации представляет собой совокупность широких зон. Каждая из таких зон локализованной деформации состоит из двух – трех связанных очагов локализованной деформации с характерным расстоянием между ними  $\lambda = 6.5 \pm 1$  мм (рис. 1, б). Положение зон локализованной деформации во времени меняется, т.е. зоны движутся со скоростью  $V_{av} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  м/с. На стадии параболического деформационного упрочнения (III) система широких зон локализации деформации становится стационарной (рис. 1, г). На стадии предразрушения (IV) неподвижные очаги локализованной пластической деформации (как и в случае использования образца без насыщения водородом) начинают согласованное движение с тенденцией к их слиянию (рис. 1, е) в высокоамплитудных очагах локализации деформации в средней части образца, где происходит уменьшение размеров поперечного сечения, подобное шейке. Затем после достижения предела прочности сформировавшийся одиночный очаг начинает двигаться со скоростью  $V_{av} = 3,0.10^{-5}$  м/с в направлении подвижного захвата испытательной машины. Трещина зарождается в наводороженном образце вблизи подвижного захвата. Такой характер развития макролокализации деформации на стадии предразрушения наблюдался впервые. Ранее [1] движение одиночной зоны локализации наблюдалось только на начальных стадиях деформационного упрочнения ГЦК монокристаллов, например на площадке текучести или стадии легкого скольжения, когда пластическое течение осуществлялось в первичной системе скольжения/двойникования. Можно предположить, что легирование водородом [111] стали Х18Н12М2 привело к усилению локализованной деформации скольжением в одной из шести систем скольжения <110>{111} и подавлению шейки, сформировавшейся первоначально в средней части образца.

Металлографический анализ макроструктуры на стадии предразрушения показал, что на всей поверхности монокристаллов образуются деформационные полосы (рис. 2). Средний размер ширины деформационных полос, определяемый методом секущих [9], составил 490  $\pm$  190 мкм для образцов в исходном состоянии и 700  $\pm$  210 мкм для образцов, подвергнутых электролитическому насыщению водородом.

Для анализа формирующегося деформационного рельефа на мезоскопическом уровне использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ). Изучение топо-



Рис. 1. Распределение локальных деформаций в виде компоненты локальных удлинений вдоль оси растяжения ε<sub>xt</sub>(x) на стадиях линейного деформационного упрочнения (*a*, *б*), параболического упрочнения (*b*, *c*) и предразрушения (*d*, *e*) [111] монокристалла: *a*, *b* и *d* − в исходном состоянии без атомов внедрения; *б*, *c* и *e* − в результате электролитического насыщения водородом в течение 70 ч при *T* = 323 К

графии поверхности монокристаллов проводили на атомно-силовом микроскопе Solver PRO-47 с помощью специальных зондов, имеющих форму иглы, контактным и полуконтактным методом. Рабочая зона зонда (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в атомно-силовом микроскопе по порядку величин составляет 0,1 – 10,0 нм.

Изучение тонкого строения структурных составляющих деформационного рельефа в [111] монокристаллах стали X18H12M2 выявило, что линии скольжения по всей поверхности имеют изогнутый вид в исходном состоянии без насыщения водородом и прямолинейный характер в насыщенных водородом образцах (рис. 3). Средний размер ширины деформационных полос составил 0,8 мкм для образцов в исходном состоянии и



Рис. 2. Оптическая микроскопия поверхности деформированного [111] монокристалла на стадии разрушения: *a* – в исходном состоянии без атомов внедрения; *б* – в результате электролитического насыщения водородом в течение 70 ч при *T* = 323 К

1,5 мкм для образцов, подвергнутых электролитическому насыщению водородом. Такое различие в структуре полос деформации можно рассматривать как косвенное доказательство развития двойникования в [111] кристаллах стали X18H12M2. В работе [10] показано, что в аустенитных хромоникелевых сталях водород способствует смене механизма деформации от скольжения к двойникованию при комнатной температуре, в микроструктуре наблюдаются плоские скопления расщепленных дислокаций, дефекты упаковки и двойники.

Сравним данные настоящего исследования и работы [1] по влиянию атомов внедрения на картины локализации деформации в аустенитной нержавеющей стали X18H12M2. В работе [1] показано, что азот в количестве 0,35 или 0,50 % (по массе) присутствовал в этой стали как примесь внедрения в  $\gamma$ -твердом растворе, не создавая нитридов. В материалах этого типа на микроскопическом уровне пластическое течение реализуется дислокационными сдвигами, и при ориентации образцов [111] для растяжения следует ожидать развития множественного скольжения. Легирование азотом [111] монокристаллов также снижает энергию дефекта упаковки и приводит к увеличению величины расщепления дислокаций при деформации растяжением [5, 7]. Это обстоятельство способствует развитию



Рис. 3. Атомно-силовая микроскопия [111] монокристаллов стали X18H12M2:

a-в исходном состоянии без атомов внедрения; <br/>б-в результате электролитического насыщения водородом при  $U=-500~{\rm mB}$ в 1<br/>Н растворе ${\rm H_2SO_4}$ в течение 70 ч при  $T=323~{\rm K}$ 

неустойчивости пластического сдвига и его локализации в одной из шести равноправных систем скольжения <110>{111}. Это явилось причиной появления на кривой пластического течения монокристалла стали X18H12M2 зуба текучести и стадии легкого скольжения [1]. Картина локализации деформации в случае содержания азота 0,35 % в [111] монокристаллах на стадии легкого скольжения с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения ( $\theta \approx 220 \text{ M}\Pi a$ ) в интервале деформаций от 0,02 до 0,04 представляют три деформационные зоны, из которых одна двигается с постоянной скоростью  $V_{aw} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  м/с, а две другие с течением времени останавливаются. Пространственный период картины составляет приблизительно 6,5 ± 1 мм. На стадии линейного деформационного упрочнения с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения ( $\theta \approx 1200 \text{ M}\Pi a$ ) в интервале деформаций от 0,05 до 0,08 зафиксирована картина из трех движущихся равноотстоящих локальных деформационных зон с характерным расстоянием между ними до  $7.0 \pm 1.0$  мм.

Скорость перемещения локализованных зон составила  $V_{aw} = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ м/c.}$ 

В случае содержания азота 0,5 % в [111] кристаллах на деформационных кривых не выявлено стадии легкого скольжения, после предела текучести наблюдается стадия линейного деформационного упрочнения, состоящая из двух участков с высокими коэффициентами деформационного упрочнения и затем стадия параболического деформационного упрочнения. Распределения локальных деформаций на первом линейном участке с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения ( $\theta \approx 1500 \text{ M}\Pi a$ ) в интервале деформаций от 0,02 до 0,04 представляет собой пару деформационных фронтов, которые, двигаясь со скоростью  $V_{aw} = 5,0.10^{-5}$  м/с, последовательно останавливаются в одном и том же месте образца с координатой приблизительно 10 мм, а затем возобновляют движение с прежней скоростью. Далее на втором линейном участке с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения ( $\theta \approx 2000 \text{ M}\Pi a$ ) в интервале деформаций от 0,04 до 0,07 формируется другая пара фронтов деформации, которые перемещаются с меньшей скоростью  $V_{aw} = 6,6 \cdot 10^{-5}$  м/с и без остановок. Расстояние между соседними зонами локализованной деформации в целом сохраняется равным  $7.0 \pm 1.0$  мм [1]. Скорости перемещения зон локализации деформации для исследованных [111] монокристаллов, дополнительно легированных как азотом, так и водородом, имеют одинаковый порядок  $V_{aw} \approx 10^{-5}$  м/с и на порядок выше скорости подвижного захвата нагружающего устройства. Однако установлено, что увеличение концентрации водорода и азота в у-твердом растворе приводит к уменьшению скорости перемещения зон локализованной пластичности на стадиях линейного деформационного упрочнения. Этот факт связан с ростом коэффициента деформационного упрочнения при легировании и подтверждает обнаруженную ранее [1] обратно пропорциональную зависимость скорости перемещения зон локализации от коэффициента деформационного упрочнения.

**Выводы.** Установлено на разных масштабных уровнях влияние водорода на картины локализации пластического течения [111] монокристаллов аустенитной стали X18H12M2 при растяжении. Наводороживание образцов усиливает локализацию деформации, при-

водит к значительным перестройкам в масштабах характерных расстояний между полосами пластических сдвигов и зон локализованной деформации, и может быть результатом междислокационных взаимодействий и генерации точечных дефектов [6, 11]. К настоящему времени остается дискуссионным вопрос о механизме локализации пластической деформации, стимулированной водородом [12]. В условиях плоской деформации наличие водорода вызывает переход от гомогенного пластического течения к локализации деформации в полосах интенсивного сдвига. Авторы работы [13] высказали идею о том, что локализация пластического течения, стимулированная водородом, может быть связана с локализацией пор в некотором слое материала.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 327 с.
- 2. Zuev L.B. // Annalen der Physik. 2007. Vol. 16. P. 286 310.
- Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Polyakov S.N. // Proc. SPIE "The International Society for Optical Engineering". 2002. Vol. 4900. Part 2. P. 1197 – 1208.
- 4. Sofronis P., Liang Y., Aravas N. // J. Mech. A. Solids. 2001. Vol. 20. P. 857 872.
- Киреева И.В., Чумляков Ю.И. // ФММ. 2009. Т. 108. № 3. С. 313 – 324.
- Yagodzinskyy Yu., Tarasenko O., Smuk S., Aaltonen P. and Hänninem H. // Physica Scripta. 2001. Vol. 94. P. 11 – 120.
- 7. Купрекова Е.И., Чумляков Ю.И., Чернов И.П. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 6 (636). С. 24 – 30.
- 8. Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. М.: Мир, 1969. 268 с.
- Салтыков С.Л. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. – 375 с.
- Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Тверсков А.В., Маіег Н. // ПЖТФ. 2011. Т. 37. № 11. С. 65 – 72.
- Гаврилюк В.Г., Шиванюк В.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 6 (636). С. 11 – 15.
- Birnbaum H.K., Sofronis P. // Mater. Sci. & Eng. A. 1994. Vol. 176. P. 191 – 202.
- 13. Terlink D., Zok F., Embry J.D., Ashby M.F. // Acta Met. 1988. Vol. 36. P. 1213 – 1228.

© 2013 г. Г.В. Шляхова, С.А. Баранникова, Л.Б. Зуев, Д.А. Косинов Поступила 6 сентября 2012 г. УДК 669.295-15:621.7.072

### С.Г. Молотков<sup>1</sup>, Л.П. Бащенко<sup>2</sup>, Е.А. Будовских<sup>2</sup>, В.Е Громов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кузбасская государственная педагогическая академия <sup>2</sup>Сибирский государственный индустриальный университет

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ, ПРИ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ<sup>\*</sup>

- Аннотация. Рассмотрена модель нагрева поверхности титана, подвергнутого электровзрывному науглероживанию, при последующей электронно-пучковой обработке. Модель учитывает импульсно-периодический характер обработки и позволяет рассчитывать поле температуры на поверхности с учетом плотности мощности электронного пучка, длительности импульсов и частоты их следования. Проведена оценка времени растворения частиц углеродных волокон при электронно-пучковой обработке, внесенных в оплавляемый поверхностный слой при электронно-пучковой обработке, внесенных в оплавляемый поверхностный слой при электровзрывном науглероживании.
- *Ключевые слова*: электровзрывное легирование, электронно-пучковая обработка, модель нагрева поверхности, углеродное волокно, титан, карбид титана.

### MODELING OF SURFACE HEATING OF METAL AFTER ELECTROEXPLOSIVE ALLOYING AT THE SUBSEQUENT ELECTRON-BEAM TREATMENT

*Abstract.* A model of heating of titanium surface subjected to electroexplosive carburization at subsequent electron-beam treatment is considered. The model takes into account the pulse-periodic nature of treatment and allows to calculate the temperature field on the surface when accounting density of electron beam power, pulse duration and their frequency. The estimation of time of dissolution of particles of carbon fibers by electron-beam treatment is made for melted surface layer.

Keywords: electroexplosive alloying, electron-beam treatment, model, heating of the surface metal, carbon fiber, titanium, titanium carbide.

Одним из перспективных методов упрочнения поверхности металлов и сплавов является электровзрывное легирование (ЭВЛ) [1], которое проводится с оплавлением поверхности основы. В работе [2] рассмотрено моделирование нагрева поверхности металла при электровзрывном легировании с учетом формы теплового импульса. При науглероживании титана с использованием электрического взрыва углеродных волокон упрочнение достигается при образовании в зоне оплавления и легирования частиц второй фазы (карбида титана). Вследствие импульсного характера обработки конденсированные частицы продуктов взрыва углеродных волокон, проникающие в расплав, не успевают полностью раствориться в нем и образуют одну из фаз зоны легирования. Уменьшить содержание структурно-свободного углерода и повысить объемное содержание карбида титана в зоне легирования возможно при использовании последующей импульсно-периодической обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (при электронно-пучковой обработке (ЭПО)) [3].

Целью настоящей работы явился анализ режимов и особенностей электронно-пучковой обработки зоны электровзрывного науглероживания поверхности титана. При ЭПО основную роль играет диффузия; параметры, описывающие этот процесс, имеют большой разброс значений, поэтому температурное поле основы анализировали при следующих условиях.

1. Суммарный тепловой эффект энергии теплового излучения с поверхности основы, энергии экзотермической реакции, выделяющейся при взаимодействии титана с углеродом, и скрытой теплоты плавления, выделяющейся при кристаллизации, равен нулю.

2. Диаметр зоны электронного облучения поверхности титановой основы много больше глубины слоя расплава.

3. Растворение частиц непрореагировавшего с титаном углерода происходит в объеме расплавленного слоя при каждом импульсе ЭПО.

Учет первого условия приводит к однородному дифференциальному уравнению теплопроводности, а второго – к случаю нагрева одномерного полубесконечного объема плоским тепловым источником.

Уравнение теплопроводности, граничное условие второго рода для плотности мощности и начальное условие для температуры облучаемой поверхности имеют следующий вид:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - a\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)T = 0; \tag{1}$$

$$q(T) = \lambda \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0}, \ T(x,0) = 300 \text{ K},$$
 (2)

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа выполнена при поддержке госзадания Минобрнауки № 2.4807.2011.

где  $a = \lambda/(c\rho)$  – температуропроводность;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности; с – удельная теплоемкость;  $\rho$  – плотность.

В расчетах использованы следующие параметры для титана [4]:  $\lambda = 24$  Вт/(м·К); c = 700 Дж/(кг·К);  $\rho = 4320$  кг/м<sup>3</sup>;  $T_{nn} = 1944$  К – температура плавления.

Решение одномерного уравнения (1) с условиями (2) для полубесконечной среды ( $0 \le x < \infty$ ) может быть записано в следующем виде [5]:

$$T(x,t) = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{0}^{t} \frac{q(t-\xi)}{\sqrt{\xi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\xi}\right) d\xi, \qquad (3)$$

где  $\xi$  – переменная интегрирования.

Рассмотрим решение (3) уравнений (1), (2) в частном случае, когда плотность мощности имеет вид (рис. 1):

$$q(t) = E_s \sum_{i=1}^{N} p_i(t);$$

$$p_i(t) = \begin{cases} 1, \ (\tau + t_1)(i-1) \le t < \tau + (\tau + t_1)(i-1); \\ 0, \ \tau + (\tau + t_1)(i-1) \le t < (\tau + t_1)i, \end{cases}$$
(4)

где т = 200 мкс – время одного импульса;  $t_i = 1/f$  – время между импульсами;  $E_s = 2,25 \cdot 10^9$  Вт/м<sup>2</sup> – максимальная плотность мощности; f = 0,3 Гц – частота следования импульсов; i – номер текущего импульса; N = 20 – общее число импульсов ЭПО.

На рис. 2 показано поле температуры поверхности основы в зависимости от координаты и от времени. Вследствие большой разницы между временем импульса (200 мкс) и временем между импульсами (3,3 с) на одном графике невозможно увидеть форму поля температуры основы после каждого импульса ЭПО, поэтому максимальная температура в импульсах не показана. Видно, что несмотря на большую скважность импульсов, общее повышение температуры пропорционально величине  $\sqrt{t}$ , как и показано в работе [6].

На рис. 3 представлена структура поля температуры основы после первого импульса ЭПО. Структура поля температуры после остальных импульсов имеет аналогичный вид, различие (согласно рис. 2) заключается в начальной температуре каждого импульса.



Рис. 1. Плотность мощности при электронно-пучковой обработке поверхности титановой основы

На рис. 4 показано поле температуры подложки, превышающей температуру плавления.

Согласно данным, приведенным в работах [7, 8], образование фазы ТіС начинается при диффузии углерода в титане при достижении температуры 1173 К.



Рис. 2. Поле температуры основы в зависимости от координаты x и от времени t



Рис. 3. Поле температуры основы после первого импульса ЭПО (плоскость соответствует температуре плавления титана)



Рис. 4. Поле температуры, превышающей температуру плавления титана, после последнего импульса облучения

На рис. 5 показано поле температуры, превышающей температуру начала образования фазы TiC.

Для оценки времени растворения частицы углеродного волокна в расплаве титана воспользуемся формулой [8] для диффузионного режима, при котором время растворения обусловлено временем подвода титана к поверхности частицы посредством диффузии:

$$t = \frac{4\rho_{\rm C}r^2}{3\rho D},$$

где  $\rho_{\rm C} = 2,66 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> – плотность углерода; D – коэффициент диффузии углерода в титане, значение которого в предельном случае диффузионного режима принималось равным  $D_0$ ;  $D_0 = 2,08 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с [4] – предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии углерода в титане; r = 20 мкм – линейный размер частицы углеродного волокна.

По оценке время растворения этой частицы углерода составляет 7,8 мкс. Сравнение этого времени с характерными временами процессов, представленных на рис. 4, 5, показывает, что при данных условиях ЭПО частицы углеродных волокон размерами менее 20 мкм полностью растворяются. Толщину *h* диффузионного слоя можно оценить как  $h \approx \sqrt{Dt} = 1,5$  мкм. Примерно такие же величины времени и размеров можно получить, пользуясь соотношениями из работы [9].

**Выводы.** Проведен анализ модели одномерного нагрева поверхности титана, содержащего частицы структурно-свободного углерода вследствие электровзрывного науглероживания, при импульсно-периодической электронно-пучковой обработке. Показано, что зависимость температуры основы от времени подчиняется закону  $\sqrt{t}$ . Показана структура поля температуры каждого единичного импульса и поле температуры, превышающей температуру начала образования карбида титана вследствие диффузии углерода в титан. Проведены оценки времени растворения частиц структурно-свободного углерода в титане и характерного размера диффузионного слоя.



Рис. 5. Поле температуры после последнего импульса облучения (температура, превышающая температуру начала образования фазы TiC, показана темным цветом). Начало отсчета времени ведется от момента начала последнего импульса

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. – 301 с.
- Молотков С.Г., Бащенко Л.П., Будовских Е.А., Громов В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 6. С. 44-46.
- Иванов Ю.Ф., Коваль Н.И. Структура и свойства перспективных металлических материалов / Под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: изд. НТД, 2007. – 580 с.
- Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1984. – 671 с.
- Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. – 488 с.
- Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
- Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
- Пашков Л.Т. Основы теории горения. Учебное пособие. М.: изд. МЭИ (ТУ), 2002. – 137 с.
- 9. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Лапшин О.В., Колобова Е.Г. // Изв. Томского политех. ун-та. 2004. Т. 307. № 6. С. 75 – 80.

© 2013 г. С.Г. Молотков, Л.П. Бащенко, Е.А. Будовских, В.Е. Громов Поступила 30 апреля 2013 г. УДК 621.9.048

### С.В. Панин<sup>1, 2</sup>, М.А. Полтаранин<sup>1, 2</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>3</sup>, Ю.И. Почивалов<sup>1</sup>, Б.Б. Овечкин<sup>2</sup>, В.Е. Панин<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) <sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет <sup>3</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

# ИЗНАШИВАНИЕ СТАЛИ 110Г13 С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ. СООБЩЕНИЕ 2. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ<sup>\*</sup>

Аннотация. Исследованы закономерности модификации структуры при трении в условиях граничной смазки образцов стали 110Г13 в состоянии поставки и после обработки ударным ультразвуком. По данным просвечивающей электронной микроскопии анализируются изменения тонкой структуры поверхностного и приповерхностного слоев и интерпретировано выявленное различие в характере изнашивания образцов обоих типов.

Ключевые слова: поверхностный слой, наноструктура, сталь 110Г13, ультразвуковая поверхностная обработка.

# EFFECT OF NANOSTRUCTURING SURFACE LAYER IN TRIBOCONTACT UNDER WEARING OF 110MN13 STEEL SUBJECTED TO ULTRASONIC SURFACE STRAINING. PART 2. STRUCTURAL INVESTIGATIONS

Abstract. Regularities of structure modification under boundary lubrication friction of 110Mn13 steel in as supplied condition and after impact ultrasonic treatment were studied. Based on results of transmission electron microscopy the peculiarities of changing fine structure in surface and subsurface layer are analyzed. On the basis of obtained data the revealed difference in wear pattern of specimens of both types are interpreted.

Keywords: surface layer, nanostructure, 110Mn13 steel, ultrasonic surface straining.

Высокомарганцовистая сталь 110Г13 является одной из наиболее известных упрочняемых в процессе эксплуатации сталей [1]. Упрочнение рабочих поверхностей деталей, изготовленных из стали 110Г13, в процессе взаимодействия с изнашивающей средой обусловливает значительное повышение износостойкости и срока службы таких деталей, особенно, если рабочие нагрузки являются ударными [2]. В предыдущей работе исследованы изменения механических свойств и сопротивления изнашиванию при трении в условиях граничной смазки образцов стали 110Г13 в состоянии поставки и после обработки ударным ультразвуком (УУО). Полученные данные согласуются с результатами работы [3], где отмечалось, что воздействие упругих колебаний индентора ультразвуковой частоты идентично таковому, возникающему в процессе трибосопряжения. В настоящей работе прослежена кинетика изнашивания образцов обоих типов, а также сопоставлены

структурные изменения, происходящие при УУО и на поверхности трибоконтакта.

#### Материал и методика исследований

Данные о режимах ультразвуковой обработки образцов изложены в предыдущей работе. Дефектную субструктуру стали 110Г13 до и после ультразвуковой обработки исследовали с использованием оптических микроскопов Neophot 2 и Axoivert 25 CA. Изображения получали на оптическом интерференционном профилометре белого света New View 6200. Тонкую структуру приповерхностного слоя изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Р-125. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактомере XDR-6000 на медном Кα-излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проведен с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Подробности

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ОЭМППУ РАН № 12.3, проекта г/б исследований СО РАН № III. 23.1.3.

проведения триботехнических испытаний также приведены в предыдущей работе.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Исследование деформационного рельефа на боковой грани в процессе трения. В процессе трения фотографировали боковую грань образцов, чтобы оценить происходящие в нем изменения деформационного рельефа. Эти эксперименты были более продолжительными, что связано с тем, что при выбранной величине нагрузки фиксируемый рельеф формировался в незначительной степени. Представляло интерес проследить его развитие в течение более длительного по времени нагружения. Общее время испытаний составило T = 160 мин. Нагрузка составляла 50 кг. Съемка боковой грани производилась через каждые 5 мин.

Образец в исходном состоянии. Анализировали оптические изображения боковой грани во время испытаний. Выявлено, что на протяжении 0,4 T испытаний, пока дорожка трения «не достигает» края образца, на боковой грани не выявляются признаки формирования деформационного рельефа. После 0,4 T испытаний дорожка трения формируется вдоль всей грани образца, что после 0,43 T приводит к формированию на боковой грани деформационного рельефа, который на протяжении оставшегося времени (до 0,6 T) практически не менялся. Так же, за это время (0,43 T – 0,6 T) указанная область не увеличивалась в размере путем «разрастания» в глубь образца.

Образец после ультразвуковой ударной обработки. Регистрировали и анализировали оптические изображения боковой грани образца после УУО во время испытаний. На образцах после УУО на протяжении всего времени испытания на боковой грани не было замечено каких-либо существенных изменений, даже после 0,6 *T* испытаний признаки формирования деформационного рельефа не наблюдаются. Результаты хорошо согласуются с данными испытаний образцов на сжатие (см. Сообщение 1).

Исследование поверхностей трения. После окончания триботехнических испытаний при постоянной величине нагрузки Р = 50 кг были проанализированы поверхности трения образцов в исходном состоянии и после УУО. Топография поверхности трения необработанного образца менее однородная и представляет собой набор фрагментов, в различной степени «выступающих» над поверхностью, в то время как поверхность образца после УУО преимущественно содержит совокупность параллельных «микроборозд», ориентированных вдоль направления скольжения контртела. Это не является свидетельством различия характера их изнашивания, но, по всей видимости, показывает, что способность эффективно сопротивляться трению скольжения в образце без УУО выше.

Проведен анализ изображений различных фрагментов поверхности трения образцов. Выявлено, что на границах дорожки трения образца в исходном состоянии четко выявляются «рваные» края: на дорожке проявляются царапины, проходящие от одного ее края до противоположного. Края дорожки трения у образца после УУО более гладкие, царапины на поверхности неглубокие, также встречаются отполированные участки на поверхности трения, что свидетельствует о деформационной компоненте в характере их изнашивания.

Образец в исходном состоянии. Изображения, снятые с помощью оптического микроскопа и профилометра NewView на поверхности трения образца в исходном состоянии, приведены на рис. 1, *а* – *в*. Видно, что помимо микроборозд на поверхности трения содержатся поперечные мезоскладки, ориентированные перпендикулярно направлению скольжения контртела, длина их может быть сопоставима с шириной дорожки трения (и образца в целом). При большем увеличении (×200) на поверхности трения также выявляются дефекты в виде мезополос в форме «зацепок» длиной до 2 мм и шириной около 70 - 100 мкм (рис. 1,  $\delta$ ). На изображении, полученном с помощью профилометра NewView (рис. 1, в), видно, что эти мезополосы имеют структуру в виде совокупности выступов высотой около 4 – 6 мкм и расстоянием между ними около 30 – 50 мкм. Можно предположить, что одним из механизмов их формирования является stick-slip движение контртела по поверхности образца.

Образец после УУО. Изображения, снятые с помощью оптического микроскопа и профилометра NewView на поверхности трения образца после УУО, приведены на рис. 1, z - e. Видно (рис. 1, z), что в отличие от образца без обработки на дорожке трения образца после УУО не обнаруживаются поперечные мезоскладки. В то же время, при 200-кратном увеличении на поверхности также видны мезополосы в форме «зацепок» длиной до 2 мм и шириной около 70 – 100 мкм (рис. 1, d). На изображении, полученном с помощью системы NewView (рис. 1, e), видно, что на образце, подвергнутом УУО, не образуется глубокого деформационного дефекта, соизмеримого с таковыми для образца в исходном состоянии.

Непрерывное истирание в течение двух часов. По причине того, что процесс трибонагружения может оказывать существенное влияние на структуру и свойства приповерхностного слоя образцов (о чем свидетельствует формирование специфических деформационных дефектов на поверхности трения), были проведены измерения микротвердости в дорожке трения образцов обоих типов после непрерывного испытания в течение двух часов при постоянной нагрузке 50 кг. Показано, что микротвердость на поверхности трения образцов в исходном состоянии выросла почти в 2,5 раза и составила  $H_{\mu} \approx 7240$  МПа, что сопоставимо с микротвер-



Рис. 1. Изображения поверхности трения образца в исходном состоянии (*a* – *в*) и после УУО (*c* – *e*): *a*, *c* – оптическая микроскопия; *б*, *d* – участок, снятый на микроскопе NewView; *в* – *e* – оптическая профилометрия. Стрелкой указано направление вращения вала

достью на поверхности стали 110Г13 после ультразвуковой ударной обработки ( $H_{\mu} \approx 8200$  МПа). В то же время микротвердость на поверхности трения образца после УУО наоборот снизилась до  $H_{\mu} \approx 3210$  МПа, что сопоставимо с микротвердостью образцов в исходном состоянии ( $H_{\mu} \approx 3200$  МПа). Таким образом, в процессе трибоиспытаний произошло разупрочнение поверхности образца, подвергнутого предварительной УУО. Наиболее вероятно это связано с действием в области трибоконтакта высоких температур. Таким образом, снижение износостойкости образца, подвергнутого УУО, может быть объяснено, в том числе, снижением микротвердости приповерхностного слоя.

С другой стороны, практически двухкратное увеличение микротвердости в дорожке трения образца без обработки является следствием деформационного упрочнения. На сегодняшний день остается непонятным, почему действие высоких температур в трибоконтакте не оказывает на него разупрочняющего воздействия; по всей видимости, локальный разогрев оказывается не столь существенным. Другим важным вопросом, требующим ответа, является сопоставление закономерностей изменения структуры приповерхностного слоя при ультразвуковой обработке и сухом трении скольжения, что будет проанализировано в разделе, посвященном электронно-микроскопическим исследованиям.

Рентгенографические исследования. В таблице приведены данные рентгенографических исследований образцов. Обнаружено, что образец в исходном состоянии преимущественно представляет собой структуру аустенита  $\gamma$ -Fe. После обработки образцов УУО доля  $\gamma$ -Fe уменьшается до 94 %, и на поверхности выделяется новая фаза  $\alpha$ -Fe в количестве примерно 6 %. При этом параметр решетки и ОКР для  $\gamma$ -Fe увеличиваются, напряжения в свою очередь вырастают на порядок. Новая образовавшаяся фаза  $\alpha$ -Fe характеризуется меньшим параметром решетки по сравнению с фазой  $\gamma$ -Fe, но большим размером ОКР и более высокими на-

Образец	Обнаруженные фазы	Параметры решетки, <i>а</i> , нм	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d$
Исходное состояние	99 % γ-Fe	3,6264	24	5,9.10-4
	<1 % α-Fe	2,9787	_	-
После УУО	94 % γ-Fe	3,6281	29	$4 \cdot 10^{-3}$
	6 % α-Fe	2,9316	6 ÷ 7	$5 \cdot 10^{-3}$
Исходное состояние после трения	84 % γ-Fe	3,6275	33	3.10-3
	16 % α-Fe	2,9058	8	4·10 <sup>-3</sup>
После УУО и трения	91 % γ-Fe	3,6232	33	4,7.10-3
	9 % α-Fe	2,9163	13	4,2.10-3

Сводные данные рентгенографических исследований

пряжениями. Аналогичная картина наблюдается и при исследовании образцов в исходном состоянии после испытаний на трение: параметры решетки и размеры ОКР изменяются незначительно. Разница наблюдается лишь в том, что количество выделившейся фазы  $\alpha$ -Fe значительно больше, чем при УУО, а искажения (деформации) в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах меньше, чем соответствующие деформации после УУО.

Совершенно иная картина наблюдается на образцах, обработанных УУО, после их испытаний на трение. После трибонагружения размер ОКР для  $\alpha$ -Fe увеличивается вдвое по сравнению с образцами после УУО, а также не подвергавшихся ультразвуковой обработке. Деформации в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах сопоставимы между собой. Кроме того, деформации в  $\gamma$ -фазе превышают таковые для  $\alpha$ -фазы, что не наблюдалось на всех остальных образцах.

Электронно-микроскопические исследования. Исходное состояние. В исходном состоянии сталь 110Г13 является поликристаллическим агрегатом. В объеме зерен присутствует дислокационная субструктура в виде сеток и хаоса (рис. 2, *a*). Скалярная плотность дислокаций составляет примерно  $1,5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>. Микроэлектронограмма представляет набор выраженных четко разделенных между собой рефлексов (рис. 2, *б*).

Структура стали после УУО. Ультразвуковая обработка приводит к формированию в поверхностном слое неоднородной структуры (рис. 2, *в* – *д*). Во-первых, присутствуют области с ярко выраженной двой-

никовой структурой. Пространство между двойниками фрагментировано. Азимутальная составляющая угла полной разориентации фрагментов составляет примерно 6 градусов. Во-вторых, присутствуют области, в которых пространство между двойниками разбито на субзерна с размерами, изменяющимися в пределах от 60 до 200 нм. Азимутальная составляющая угла полной разориентации субзерен составляет примерно 13 градусов. В-третьих, в областях, в которых двойниковая структура не выявляется, также наблюдается субзеренная структура. Размеры субзерен изменяются в пределах от 70 до 100 нм. Азимутальная составляющая угла полной разориентации субзерен составляет около 7-9 градусов. Таким образом, высокоэнергетическая механическая обработка приводит к существенному измельчению размера структурных элементов, фрагментации и возникновению существенных по величине внутренних напряжений (рис. 2,  $\partial$ ).

Структура стали в дорожке трения в образце без обработки. В условиях трения в поверхностном слое стали 110Г13 формируется преимущественно нанокристаллическая структура (рис. 3, a - 6). Размер кристаллитов изменяется в пределах 30 – 50 нм. Как правило, области материала с нанокристаллической структурой являются многофазными. Практически на всех полученных с таких областей фольги микроэлектронограммах присутствуют рефлексы вторых фаз. Индицирование микроэлектронограмм выявляет рефлексы оксида железа. Размеры частиц оксидной фазы изменяются в



Рис. 2. Тонкая структура стали Гадфильда в исходном состоянии (*a*) и соответствующая микроэлектронограмма (б); структура поверхностного слоя стали после УУО (*в* – *d*):

в – светлое поле; г – темное поле, полученное в рефлексе [111]ү-Fe; д – микроэлектронограмма (здесь и на рис. 3, 4 стрелкой указан рефлекс темного поля)



Рис. 3. Структура поверхностного слоя в дорожке трения образца без обработки (*a* – *в*) и после УУО (*c* – *e*); *a*, *c* – светлое поле; б и *d* – темное поле, полученное в рефлексах [111] γ-Fe и [022]γ-Fe; *в*, *e* – микроэлектронограммы

пределах 10-20 нм. В отдельных случаях на фоне нанокристаллической структуры просматриваются микродвойники одной или нескольких систем. Микродвойники разбиты на фрагменты, размеры которых изменяются в пределах 20 – 30 нм. Следует отметить, что на микроэлектронограммах, полученных с областей материала с микродвойниковой структурой, рефлексы оксидной фазы выявляются редко и имеют низкую интенсивность, что указывает на сравнительно малую объемную долю данных включений. Последнее позволяет предположить, что области с многофазной нанокристаллической структурой формируются на поверхности трения, а области с микродвойниковой структурой располагаются в подповерхностном слое. Таким образом, динамическое деформационное воздействие на материал в области трибоконтакта приводит к его фрагментации и формированию деформационных наноструктур, что также подтверждается наличием кольцевых рефлексов на микроэлектронограмме (рис. 3, в). Это означает, что с точки зрения модификации структуры многократное динамическое воздействие контртела в значительно большей степени модифицирует структуру тонкого приповерхностного слоя нежели обработка ударным ультразвуком.

Структура стали в дорожке трения образца после УУО. В дорожке трения образца, подвергнутого ультразвуковой обработке, так же, как и в таковой исходного образца стали Гадфильда (как уже отмечалось выше), в поверхностном слое наблюдается формирование весьма неоднородной структуры. Во-первых, присутствуют области с ярко выраженной нанокристаллической структурой (рис. 3, г). Размеры кристаллитов изменяются в пределах от 30 до 60 нм. О том, что в этом объеме стали образуется нанокристаллическая структура, свидетельствует кольцевая микроэлектронограмма (рис. 3, *e*). Во-вторых, присутствуют области, в которых в той или иной степени прослеживается двойниковая структура. Микродвойники фрагментированы; средние размеры фрагментов изменяются в пределах от 50 до 150 нм. При этом, чем ярче выявляется двойниковая структура, тем больше размеры фрагментов. Следует также обратить внимание на практически полное отсутствие в анализируемом образце частиц вторых фаз – практически на всех полученных с данного слоя стали микроэлектронограммах выявляются лишь рефлексы γ-железа.

Структура стали на глубине примерно 15 мкм от поверхности дорожки трения в образце без обработки. Внутризеренная структура слоя стали 110Г13, расположенного на расстоянии примерно 15 мкм от поверхности дорожки трения, сформирована микродвойниками и дислокациями (рис. 4, a - e). В зависимости от ориентации зерна по отношению к действующему напряжению наблюдается двойникование по одной или нескольким кристаллографическим системам. Микродвойники фрагментированы; азимутальная составляющая угла полной разориентации фрагментов составляет 1-2 градуса. В промежутках между микродвойниками наблюдается ячеистая неразориентированная дислокационная субструктура. Размеры дислокационных ячеек изменяются в пределах от 100 до 150 нм. Таким образом, наблюдается заметное снижение деформации уже на удалении 15 мкм от поверхности дорожки трения и, несмотря на существенные внутренние напряжения в



Рис. 4. Структура, формирующаяся на расстоянии примерно 15 мкм от поверхности дорожки трения стали 110Г13 в исходном состоянии (*a* – *в*) и после УЗО (*c* – *e*); *a*, *c* – светлое поле; *б*, *d* – темное поле, полученное в рефлексе [111] γ-Fe; *в*, *e* – микроэлектронограммы

этом слое (рис. 4, *в*), степень его фрагментации существенно снижается.

Структура стали на глубине примерно 15 мкм от поверхности дорожки трения в образце после УЗО поликристаллическая зеренного типа (рис. 4, z-e). В объеме зерен присутствуют микродвойники и дислокации. В зависимости от ориентации зерна по отношению к действующему напряжению наблюдается двойникование по одной или нескольким кристаллографическим системам. Микродвойники фрагментированы. Размеры фрагментов изменяются в пределах от 50 до 200 нм; азимутальная составляющая угла полной разориентации фрагментов достигает 8 градусов. В промежутках между микродвойниками наблюдается ячеистая слабо разориентированная дислокационная субструктура. Размеры дислокационных ячеек изменяются в пределах 100 – 130 нм.

**Выводы.** Проведенные исследования показывают, что как при ультразвуковой обработке, так и при испытаниях на трение происходит существенная фрагментация исходной структуры. При этом в поверхностном и подповерхностном слоях образуются области с ярко выраженной двойниковой структурой. На образцах без обработки после испытаний на трение обнаружены области с выраженной дислокационной субструктурой, что свидетельствует в пользу активной роли деформационных процессов. В то же время на образцах, подвергнутых УЗО, после трибоиспытаний формирование дислокационных структур проявляется в меньшей степени, что свидетельствует о том, что в процессе предварительной УУО запас пластичности материала был исчерпан, а его деформация в процессе трибонагружения развивается за счет механизмов двойникования либо фрагментации. Это является менее эффективным механизмом аккомодации, что может явиться причиной снижения износостойкости таких образцов на второй подстадии изнашивания. Проведенный анализ рентгенограмм всех исследовавшихся образцов выявил характер структурных превращений, протекающих как при обработке ультразвуком, так и при испытаниях на трение, которые хорошо согласуются с результатами триботехнических испытаний.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. М.: Металлургия, 1966. 344 с.
- Клушанцев Б.В. Щековые дробилки. Сб. Оборудование для промышленности строительных материалов «Сер. П». – М.: ЦНИИТЭ строймаш, 1972. – 44 с.
- Колубаев Е.А., Колубаев А.В., Сизова О.В. и др. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 4. С. 49 – 57.

© 2013 г. С.В. Панин, М.А. Полтаранин, Ю.Ф. Иванов, Ю.И. Почивалов, Б.Б. Овечкин, В.Е. Панин Поступила 29 декабря 2012 г. УДК 620.22:66.040.3:533.92

### Ю.Ф. Иванов<sup>1, 2</sup>, Ю.А. Денисова<sup>1</sup>, О.С. Толкачев<sup>2</sup>, А.Д. Тересов<sup>1</sup>, Е.А. Петрикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) <sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ , СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ЕВ-РVD\*

*Аннотация*. Осуществлена обработка высокоинтенсивным электронным пучком поверхности покрытия ZrO<sub>2</sub> + (6 – 8) % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированного на сплаве GH33 методом EB-PVD. Показано, что электронно-пучковое воздействие приводит к выглаживанию поверхности покрытия и формированию наноразмерной структуры, способствующей кратному (более полутора раз) повышению микротвердости модифицированного слоя.

*Ключевые слова*: покрытие ZrO<sub>2</sub> + (6 – 8) % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, электронный пучок, наноразмерная структура, микротвердость.

# NANOSTRUCTURING OF $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ COATING FORMED BY EB-PVD

Abstract. High-intensity electron beam treatment of  $ZrO_2 + (6-8)$  %  $Y_2O_3$  coating surface synthesized on GH33 alloy by EB-PVD was done. It is shown that the electron-beam exposure leads to smoothing of the coating surface and formation of nanoscale structures conducive to multiple (more than one and a half times) increasing of modified layer microhardness.

*Keywords*:  $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$  coating, electron beam, nanoscale structures, microhardness.

Перевод в субмикро- и нанокристаллическое состояние является одним из наиболее универсальных и высокоэффективных способов качественного изменения структуры и эксплуатационных характеристик металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов [1]. Перспективным способом наноструктурирования приповерхностного слоя материалов (в том числе и покрытий) с целью повышения их служебных характеристик является электронно-пучковая импульсная обработка [2, 3].

В настоящей работе анализируются результаты, полученные при изучении закономерностей изменения структурно-фазового состояния покрытия на основе диоксида циркония, подвергнутого обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Электронно-пучковую модификацию поверхностного слоя покрытия осуществляли на установке «СОЛО» [4, 5]. Покрытия состава  $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$  наносили на поверхность сплава GH33 (который содержит 19,0-22,0 % Cr; 69,1 – 73,9 % Ni; 0,6 – 1,0 % Al; 2,4 – 2,8 % Ti; 4,0 % Fe (по массе)) методом EB-PVD (электронно-лучевое нанесение покрытий методом осаждения из паровой фазы). Исследования фазового состава и дефектной структуры покрытия проводили методами оптической, сканирующей (прибор SEM-515 Philips) и дифракционной (прибор ЭМ-125) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000, съемку осуществляли в медном отфильтрованном  $K_{a1}$ -излучении, монохроматор CM-3121). Изменения механических характеристик покрытия анализировали путем определения микротвердости (прибор ПМТ-3).

Исследования состояния поверхности покрытия до электронно-пучковой обработки (в исходном состоянии) и после воздействия электронного пучка проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1, *a*, *б* приведены характерные изображения структуры излома и поверхности покрытия в исходном состоянии. Отчетливо видно, что покрытие имеет столбчатое строение, поперечные размеры кристаллитов (столбиков) изменяются в пределах 2-5 мкм. Столбики группируются в блоки, разделенные микропустотами; размеры блоков составляют 10-30 мкм (рис. 1, *б*).

Облучение покрытия высокоинтенсивным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя приводит к выглаживанию рельефа (коэффициент шероховатости  $R_a$  покрытия в исходном состоянии составляет 9,7 мкм, после облучения электронным пучком 0,18 мкм); покрытие приобретает зеркальный блеск. Исследования модифицированной поверхности, выполненные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, позволили выявить на поверхности облученных образцов сетку мелких трещин, разделяющих покрытие на фрагменты размерами приблизительно 20 – 40 мкм (рис. 2, *a*). Внутри фрагментов выявляется структура кристаллизации, размеры кристаллитов 2 – 4 мкм (рис. 2, *б*).

Варьируя плотность энергии электронного пучка  $(E_s)$ , падающего на образец, можно проследить за изме-

<sup>\*</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 11-08-98020, р\_сибирь\_а – Региональный конкурс СИБИРЬ) и государственного задания в рамках выполнения проекта «Наука».



Рис. 1. Структура покрытия состава ZrO<sub>2</sub> + (6 – 8) % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированного на сплаве GH33 методом EB-PVD (исходное состояние – перед облучением электронным пучком, толщина покрытия 120 – 150 мкм): *a* – поперечный излом; *б* – поверхность покрытия

нением структуры поверхности покрытия. В предплавильном режиме блочная структура покрытия проявляется весьма отчетливо. На начальной стадии плавления покрытия ( $E_s = 4,5$  Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульса  $\tau = 50$  мкс; количество импульсов N = 15 имп.) разрушается структура внутри блоков, не происходит уничтожения микропор и микропустот (рис. 3, *a*); внутри блоков формируется сглаженная поверхность, однако микропоры и микропустоты, разделяющие блоки кристаллитов покрытия, сохраняются.

При плотности энергии пучка электронов 8,0 Дж/см<sup>2</sup> ( $\tau = 50$  мкс; N = 15 имп.) микропоры и микропустоты практически полностью закрываются, однако блочная структура покрытия сохраняется (рис. 3,  $\delta$ ).

Модификация покрытия в режиме плавления приводит к формированию поверхностного слоя, излом которого является гладким, что позволяет говорить о его нанокристаллической структуре; столбчатая структура и микропоры в этом слое не обнаруживаются (рис. 4). Модифицированный электронным пучком поверхностный слой плавно переходит в столбчатую структуру исходного состояния. Граница раздела структуры исходного состояния и состояния после модификации на сколах не содержит микропор и микротрещин. Последнее позволяет говорить о высоком уровне связи исходного и модифицированного электронным пучком слоев покрытия.



Рис. 2. Структура покрытия ZrO<sub>2</sub> + (6 – 8) % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутого импульсной электронно-пучковой обработке (сканирующая электронная микроскопия)





Рис. 3. Структура (сканирующая электронная микроскопия) поверхности покрытия состава  $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$  после импульсной электронно-пучковой обработки при  $\tau = 50$  мкс; N = 15 имп.:  $a - E_s = 4.5 \ Дж/см^2; \ \delta - E_s = 8.0 \ Дж/см^2$ 





Рис. 4. Структура поверхности хрупкого скола покрытия ZrO<sub>2</sub> + (6 – 8) % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после импульсной электронно-пучковой обработки (сканирующая электронная микроскопия, стрелками показан слой покрытия, формирующийся в результате электронно-пучковой обработки)

Исследования фазового состояния модифицированного слоя покрытия проводили методами дифракции рентгеновских лучей. Выполненные исследования показали, что перед облучением электронным пучком (исходное состояние) покрытие имело преимущественно кубическую кристаллическую решетку (высокотемпературная модификация); параметр решетки a = 5,1396 Å. Облучение покрытия электронным пучком сопровождается замещением кубической модификации диоксида циркония тетрагональной, объемная доля которой увеличивается с ростом плотности мощности пучка электронов ( $W_s$ ).

Фазовый состав поверхностного слоя покрытия  $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$  после импульсной электроннопучковой обработки приведен ниже:

$W = M D m/a x^2$	Объемная доля, %			
$W_S$ , MID1/CM <sup>-</sup>	t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	
0,06	41	59	-	
0,17	48	52	_	
0,25	62	18	20	

При плотности мощности пучка электронов 0,25 МВт/см<sup>2</sup> ( $E_s = 50 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\tau = 200 \text{ мкс}$ , N = 100 имп.)

в поверхностном слое фиксируется моноклинная модификация диоксида циркония.

Параметры структуры тетрагональной модификации диоксида циркония, формирующейся в покрытии  $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$  после импульсной электроннопучковой обработки, приведены ниже:

Пара-	Значения і	параметра при W	<sub>у</sub> , МВт/см <sup>2</sup>
метр	0,06	0,17	0,25
<i>a</i> , Å	$5{,}149 \pm 0{,}001$	$5,133 \pm 0,001$	$5,130 \pm 0,001$
<i>c</i> , Å	$5,\!248 \pm 0,\!001$	$5,240 \pm 0,001$	$5,\!245 \pm 0,\!001$
c/a	1,019227	1,020845	1,022417
<i>D</i> , Å	800	700	600
$\Delta d/d$	$0,0020 \pm 0,0005$	$0,0010 \pm 0,0005$	$0,0005 \pm 0,0001$

Примечание. a, c – параметр кристаллической решетки;  $\Delta d/d$  – искажение кристаллической решетки; D – размер областей когерентного рассеяния.

Анализируя эти результаты, можно отметить, что увеличение плотности мощности пучка электронов, воздействующего на покрытие, сопровождается ростом степени тетрагональности кристаллической решетки (c/a), уменьшением размеров областей когерентного рассеяния и искажения кристаллической решетки тетрагональной модификации диоксида циркония.

Подобные закономерности выявляются и для кубической модификации диоксида циркония, а именно, с ростом плотности мощности пучка электронов, воздействующего на покрытие, увеличивается параметр *а* кристаллической решетки, незначительно снижаются размеры областей когерентного рассеяния и величина искажения кристаллической решетки.

Параметры структуры кубической модификации диоксида циркония, формирующейся в покрытии  $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$  после импульсной электронно-пучковой обработки, приведены ниже:

$W_s$ , MBT/cm <sup>2</sup>	<i>a</i> , Å	$\Delta d/d$	D, Å
0,06	$5,093 \pm 0,001$	$0,\!0017\pm0,\!0005$	1000
0,17	$5,\!109\pm0,\!001$	$0,\!0005\pm0,\!0001$	700
0,25	$5,120 \pm 0,001$	$0,0015 \pm 0,0005$	750

В работе [6] показано, что растворение оксида иттрия  $Y_2O_3$  в диоксиде циркония сопровождается линейным изменением параметров кристаллической решетки кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония. А именно, с ростом концентрации  $Y_2O_3$  параметр кристаллической решетки кубической модификации диоксида циркония увеличивается, а параметр кристаллической решетки тетрагональной модификаций уменьшается. Используя концентрационные зависимости параметров решетки твердых растворов на основе кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , приведенные

в работе [6], и значения параметров решетки, полученные в настоящем исследовании, проведена оценка концентрации оксида иттрия  $Y_2O_3$  в диоксиде циркония. Выполненные оценки показали, что в поверхностном слое (толщиной примерно 8 мкм) исходного покрытия концентрация  $\delta$  оксида иттрия  $Y_2O_3$  составляет примерно 15 % (мольн.); в состоянии после электроннопучковой обработки (при  $E_s = 50$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс, N = 100 имп.)  $\delta = 3$  %.

Состояние дефектной субструктуры и фазовый состав модифицированного электронным пучком слоя покрытия анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. В результате выполненных исследований выявлены две морфологические разновидности структуры покрытия. Преобладающим типом является столбчатая структура; поперечный размер столбиков составляет примерно 10 нм (рис. 5, а). Столбики фрагментированы, т.е. разбиты на слаборазориентированные области, размеры которых совпадают с поперечными размерами столбиков (рис. 5, в). Столбики, расположенные параллельно друг другу, формируют структуру более грубого (субмикронного и микронного) масштабов, и, очевидно, являются субструктурой кристаллитов, выявляемых методами сканирующей микроскопии (рис. 2, б). Вторым морфологическим типом структуры модифицированного слоя, присутствующим в сравнительно малом количестве, являются кристаллиты глобулярной формы, размеры которых изменяются в пределах 150 - 450 нм (рис. 5, г). Анализ микроэлектронограмм, соответствующих столбчатой и глобулярной структурам (рис. 5, б, д), позволил заключить, что в первом случае (структура столбчатого типа) наблюдается высокотемпературная (кубическая или тетрагональная) модификации диоксида циркония; во втором случае (структура глобулярного типа) – низкотемпературная (моноклинная) модификация диоксида циркония. Следует еще раз отметить, что основным типом модифицированного слоя покрытия является высокотемпературная модификация диоксида циркония.

**Выводы.** Методами оптической, сканирующей и электронной дифракционной микроскопии, рентгеноструктурного анализа проведены исследования фазового состава и дефектной субструктуры покрытия  $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ , подвергнутого электронно-пучковой обработке. Показано, что в исходном состоянии покрытие, сформированное на поверхности сплава GH33 методом EB-PVD, имеет столбчатую структуру (поперечные размеры столбиков 2 – 5 мкм); содержит большое количество микропор и микропустот. Электронно-



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, модифицированного электронным пучком: *a*, *b*, *c* – светлое поле; *б*, *д* – микроэлектронограмма

пучковая модификация в режиме плавления приводит к формированию на поверхности слоя толщиной 3 – 5 мкм с зеркальным блеском; структура поверхностного слоя плавно переходит в столбчатую структуру исходного состояния. Наблюдается структура кристаллизации модифицированного слоя (размеры кристаллитов 2 – 4 мкм); нанокристаллическая субструктура (размеры кристаллитов 20 – 40 нм) сформирована в виде наностолбиков высокоскоростной кристаллизации. Наноструктуризация поверхностного слоя покрытия способствует увеличению его микротвердости до полутора раз по сравнению с микротвердостью покрытия в исходном состоянии.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hocking M.G., Vasantasree V., Sidky P.S. Metallic and Ceramic Coatings. Production, High Temperature Properties

УДК 669.14.018.29:539.4.016

and Applications. – New York: Longman Group UK Limited, 1989. – 518 p.

- Perry A., Matossian J., Bull S. et al. // Metallurgical and materials transactions A. 1999. Vol. 30A. P. 2931 – 2939.
- Ivanov Yu.F., Rotshtein V.P., Proskurovsky D.I. et al. // Surface and coating technology. 2000. Vol. 125. P. 255 – 256.
- Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M. et al. // Laser and Particle Beams. 2003. Vol. 21. P. 243 – 248.
- Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M. et al.. Installation for Treatment of Metal Surfaces by Low Energy Electron Beam. – In book: Proc. 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk. 2004. P. 43 – 46.
- 6. Scott N.G. // J. Mater. Sci. 1975. Vol. 10. P. 1527 1535.

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Денисова, О.С. Толкачев, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова Поступила 17 декабря 2012 г.

### А.М. Иванов, П.П. Петров, А.А. Платонов, Е.С. Лукин, Н.Д. Петрова

#### Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск)

# ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ И ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОКАТКЕ

Аннотация. Рассматриваются вопросы исследования микроструктуры и дефектной структуры низкоуглеродистой стали ВСт3сп после комбинированного воздействия равноканальным угловым прессованием и электропластической прокаткой. Показано влияние комбинирования методов обработки на микротвердость и ударную вязкость стали.

*Ключевые слова*: сталь, микроструктура, дефектная структура, микротвердость, ударная вязкость, равноканальное угловое прессование, электропластическая прокатка, металлография, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская дифракция, плотность дислокаций.

# DEFECT STRUCTURE AND TOUGHNESS OF LOW-CARBON STEEL SUBJECTED TO EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING AND ELECTROPLASTIC ROLLING

Abstract. The questions of microstructure and defect structure of lowcarbon BCr3cn (Russian grade) steel after combined impact of equal-channel angular pressing and electroplastic rolling are considered. Shown is the effect of combination of treatment methods on micro-hardness and toughness of steel.

*Keywords*: steel, microstructure, defect structure, micro-hardness, toughness, equal-channel angular pressing, electroplastic rolling, metallography, X-ray analysis, X-ray diffraction, dislocation density.

Обработка металлов давлением является неотъемлемой частью различных отраслей промышленности. Решение задач ОМД связано с необходимостью повышения технологичности производства, качества изделий, экономии металла, потребностью улучшения эксплуатационных характеристик (прочности, износостойкости, хладостойкости и др.). Теоретические аспекты обработки металлов давлением, основы которой были заложены М.В. Ломоносовым, Д.К. Черновым и Н.С. Курнаковым, нашли свое развитие в работах других исследователей.

В последнее время к изделиям и деталям машин предъявляются определенные требования по микроструктуре, а также одновременно необходимо обеспечить высокие прочность и пластичность. В этой связи весьма актуальными являются разработка и развитие комбинированных методов обработки металлов. Для выбора оптимальных режимов комбинированной обработки необходимо проведение исследований физико-механических свойств, в том числе прочностных, пластических свойств, хладостойкости, дефектной структуры металлов.

Методы обработки металлов давлением, основанные на их пластическом деформировании, широко применяются в машиностроительном производстве. В работах многих авторов нашло свое отражение развитие различных методов обработки: прокатки [1], ковки [2], прессования [3], штамповки [4] и др. Технология обра-



Рис. 1. Микроструктура стали ВСт3сп в состоянии поставки (*a*), после пластической прокатки без тока (*б*), после ЭПП (*в*), после закалки, РКУП и ЭПП (*г*), после закалки, РКУП, отжига и ЭПП (*д*)

ботки материалов давлением, основанная на электропластическом эффекте (ЭПЭ), эффективно используется для интенсификации процесса [5]. Одним из технологических применений ЭПЭ является электропластическая прокатка (ЭПП), которая позволяет прокатывать ленты и пластины без заметного нагрева материала [6].

В решении задач управления структурой и свойствами металлов весьма перспективными являются методы интенсивной пластической деформации, в частности, равноканальное угловое прессование (РКУП), в котором реализуется простой сдвиг [7, 8]. При продавливании металлической заготовки вдоль линии пересечения каналов развивается процесс интенсивной сдвиговой деформации, в результате которого происходит пластическая деформация и измельчение зерна металла.

Целью настоящей работы являются определение ударной вязкости и микротвердости, исследование микроструктуры и дефектной структуры низкоуглеродистой стали ВСт3сп после комбинированного воздействия равноканальным угловым прессованием и электропластической прокаткой.

В настоящей работе исследована конструкционная сталь ВСт3сп, содержащая 0,17 % С, 0,2 % Si, 0,54 % Mn, 0,14 % Cr, 0,14 % Ni и 0,25 % Cu, остальное железо (по массе). Химический анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Foundry-Master» фирмы «Worldwide Analytical Systems AG (WAS AG)». Сталь ВСт3сп имеет феррито-перлитную структуру, средний размер зерен составляет приблизительно 17 мкм (рис. 1).

В технологической оснастке с углом пересечения каналов 120° выполняли РКУП заготовок с помощью гидравлического пресса «ПСУ-125» типа ЗИМ с максимальным усилием 1250 кН. Для снижения трения заготовки о стенки каналов использовали технологическую смазку «Росойл-Ангелина». Прокатку<sup>1</sup> осуществляли на портативных валках фирмы «Open Automation Machinery» (модель 0120Е6, Италия).

Сталь ВСт3сп обрабатывали по схемам, представленным в табл. 1. Прокатке (одинаковая степень деформации) были подвергнуты заготовки размером  $60 \times 40 \times 100$  мм. Параметры ЭПП: плотность тока j = 120 А/мм<sup>2</sup>, длительность импульса тока  $\tau = 120$  мкс, частота следования импульсов тока F = 825 Гц. Закалку заготовок в воде осуществляли от температуры 1153 К (время выдержки в печи 1 ч), а отжиг при температуре 673 К. Равноканальное угловое прессование в два прохода выполняли по маршруту «*C*» (поворот заготовки на угол 180°) при температуре 673 К.

Металлографические наблюдения проводили на инвертированном исследовательском металлографическом микроскопе «Axio Observer D1». Средний размер структурных элементов определяли методом секущих по оптическим снимкам усреднением результатов для более чем 20 зерен. Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса на микротвердомере LM-700 при нагрузке 0,1 H и времени выдержки 15 с. Испытания образцов Менаже на ударную вязкость проводили на копре «Amsler RKP-450» при температуре 233 К.

Методом рентгеновской дифракции определены изменения плотности дислокаций в зависимости от способа обработки стальных образцов пластической и электропластической прокаткой. Исследовали образцы, которые до прокатки не обрабатывали (в состоянии поставки), а также образцы, подвергнутые предварительной термомеханической обработке (ТМО), включающей закалку и РКУП (табл. 1).

Рентгенографический метод определения плотности дислокаций ρ основан на анализе уширения дифракционных пиков β [9]. Инструментальное уширение

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Прокатка выполнена У.Х. Угурчиевым.

### Таблица 1

Состояние материала	<i>d</i> , мкм	НV, МПа	КСU·10 <sup>4</sup> , Дж/м <sup>2</sup>	
Состояние поставки	17,0	1369	96,6	
Пластическая прокатка без тока	4,0-5,0	2271	68,86	
ЭПП ( $j = 120 \text{ А/мм}^2$ , $\tau = 120 \text{ мкс}$ , $F = 825 \text{ Гц}$ )	4,0-5,0	2231	66,98	
Закалка в воде от 1153 К и РКУП «С» (673 К, n = 2)	-	-	59,96	
Закалка в воде от 1153 К, РКУП «С» (673 К, <i>n</i> = 2) и отжиг при 673 К	-	-	106,63	
Закалка в воде от 1153 К, РКУП «С» (673 К, $n = 2$ ), ЭПП ( $j = 120$ А/мм <sup>2</sup> , $\tau = 120$ мкс, $F = 825$ Гц)	1,7	3372	77,49	
Закалка в воде от 1153 К, РКУП « <i>C</i> » (673 К, <i>n</i> = 2), отжиг при 673 К, ЭПП ( <i>j</i> = 120 А/мм <sup>2</sup> , τ = 120 мкс, <i>F</i> = 825 Гц)	1,6	3695	81,54	
Применание $d_{-}$ средний размер зерен: $i_{-}$ плотность тока: $\tau_{-}$ плительность импульса тока: $F_{-}$ настота				

Микротвердость HV и ударная вязкость KCU стали ВСт3сп в различных состояниях

П р и м е ч а н и е. d – средний размер зерен; j – плотность тока;  $\tau$  – длительность импульса тока; F – частота следования импульсов тока; n – количество проходов.

регистрировали экспериментально с помощью съемки эталонного образца в тех же условиях, в которых физическое уширение близко к нулю (средний размер субзерен или блоков, характеризующих субструктуру образца из массивного материала [10], D > 0,15 мкм,  $\rho < 10^{12}$  м<sup>-2</sup>). Эталон был изготовлен из материала рабочих образцов путем рекристаллизационной обработки.

Исследования проводили с помощью высокоточного порошкового рентгеновского дифрактометра «Ultima IV» фирмы «Rigaku». Излучение кобальтовое,  $K_a = 1,790255$  Å. Съемку проводили по схеме Брегга-Брентано с сцинтилляционным детектором. Ширина щели, ограничивающей падающий пучок по горизонтали, равна 10 мм, по вертикали  $0,5^\circ$ ; ширина щели Соллера на падающем и дифрагированном пучке  $5^\circ$ ; ширина щели, ограничивающей дифрагированный пучок по вертикали перед приемной щелью,  $0,5^\circ$ . Рабочий режим: напряжение U = 40 кВ, сила тока I = 40 мА; скорость сканирования  $0,1^\circ$ /мин; шаг  $0,01^\circ$ ; ось сканирования  $2\theta/\theta$ . Дифракционный профиль рентгеновской линии получали от атомных плоскостей отражения (110) и (220).

Для исключения влияния на результаты исследований структурных искажений, неизбежно возникающих в процессе изготовления, обработки и эксплуатации изделия, были использованы эталонные образцы (отжиг в вакуумной печи при 873 К в течение 1 ч с последующим остыванием в печи). Плотность дислокаций рассчитывали по уширению дифракционного профиля линии (220) согласно данным работ [10, 11]. Использование величины физического уширения рентгеновских профилей линий, которое обуславливается плотностью и характером распределения дислокаций в металле, обосновано в качестве объективной оценки дефектности кристаллической решетки [9, 10].

На рис. 1 представлена оптическая металлография образцов стали ВСт3сп при разных режимах обработки. Обработка пластической прокаткой без тока и ЭПП приводит к равномерному распределению перлита по всему объему образца и уменьшению размера зерен примерно до 4-5 мкм. Также формируется текстура структуры вдоль направления прокатки (рис. 1,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ).

Структура стали, подвергнутой комбинированной обработке (закалке, РКУП и ЭПП), сопровождается образованием мелкодисперсного феррита, выделением цементита вдоль границ остаточного аустенита (рис. 1, *г*). Средний размер зерен феррито-перлитных составляющих – приблизительно 1,7 мкм. Обработка по режиму «закалка, РКУП, отжиг, ЭПП» приводит к уменьшению количества остаточного аустенита и преобладанию феррито-перлитной структуры (рис. 1, *д*) со средним размером зерен приблизительно 1,6 мкм. Такое изменение структуры стали ВСт3сп, по-видимому, является результатом совместного действия интенсивной пластической деформации и импульсного тока.

Получение таких видов структур приводит к росту микротвердости до 2,7 раза по сравнению с микротвердостью стали в исходном состоянии (табл. 1). Ранее в работе [12] было показано, что повышается прочность и снижается пластичность стали 09Г2С, подвергнутой комбинированному воздействию РКУП и ЭПП. Повышение микротвердости стали ВСт3сп связано как с дисперсионным, так и деформационным упрочнениями. Значения ударной вязкости КСU стали ВСт3сп при прокатке с использованием импульсного тока и без него практически не отличаются и на 30 % ниже, чем для стали в состоянии поставки (табл. 1).

Повышенное значение плотности дислокаций в стали ВСт3сп, подвергнутой пластической прокатке без тока в состоянии поставки, обусловлено исходной структурой материала и протеканием значительных пластических деформаций в поверхностном слое при прокатке (табл. 2).

Отжиг стали при температуре 673 К после закалки и РКУП значительно повышает ударную вязкость по срав-

#### Таблица 2

#### Данные рентгеноструктурного анализа стали ВСт3сп

Способ термомеханической обработки	β·10 <sup>-3</sup> , рад	ρ·10 <sup>14</sup> , м <sup>-2</sup>
Эталон	0,255	_
Состояние поставки → пластическая прокатка без тока	1,670	79,57
Состояние поставки — ЭПП	1,300	40,08
Закалка в воде от 1153 К, РКУП («С», 673 К, $n = 2$ ), ЭПП	1,400	47,57
Закалка в воде от 1153 К, РКУП («С», (673 К, <i>n</i> = 2), отжиг при 673 К, ЭПП	1,420	52,26

П р и м е ч а н и е. β – физическое уширение профиля линий на рентгенограмме образца; ρ – относительная плотность дислокаций, вычисленная по уширению профиля рентгеновских линий.

нению с ударной вязкостью этой стали в исходном состоянии. Предварительное упрочнение (закалка и РКУП) обеспечивает значительный рост ударной вязкости стали после ЭПП. Но вместе с тем дополнительный отжиг перед ЭПП способствует большему росту ударной вязкости, чем без него. Рост микротвердости стали на 10 % при комбинированной обработке с промежуточным отжигом по сравнению с комбинированным режимом без отжига связан с уменьшением среднего размера зерен. Отжиг приводит к перераспределению дислокаций и снижению остаточных напряжений, что при комбинированной обработке способствует увеличению ударной вязкости.

При анализе рентгеноструктурных экспериментальных данных по плотности дислокаций для образцов в режиме «закалка, РКУП, ЭПП» наблюдается снижение плотности дислокаций, что характеризует стесненность протекания пластической деформации при такой термомеханической обработке (табл. 2). Незначительное увеличение плотности дислокаций в режиме «закалка, РКУП, отжиг, ЭПП» обусловлено сложными физикохимическими процессами, протекающими в дефектном строении материала. Анализ дифрактограмм выявил, что на всех образцах интенсивность линии α-Fe (220) уменьшилась в четыре раза, а интегральная полуширина линии увеличилась в шесть раз, смещение максимума дифракционной линии ( $\Delta 2\theta_{max}$ ) достигает 0,84° относительно линии эталонного образца, что можно объяснить возникновением текстуры (преимущественной ориентировки кристаллов-зерен) и протеканием значительных пластических деформаций (рис. 2).

**Выводы.** Различные виды комбинированной термомеханической обработки оказывают существенное влияние на упрочнение низкоуглеродистой стали, основным микромеханизмом которого является измельчение зерен (дисперсионное упрочнение и повышение плотности дислокаций). Режим обработки стали ВСт3сп,



Рис. 2. Дифрактограмма стали ВСтЗсп после ЭПП (*a*), после закалки, РКУП и ЭПП (*б*), а также дифрактограмма эталонного образца (*в*)

включающий закалку, РКУП и отжиг, обеспечивает более высокую ударную вязкость по сравнению с вязкостью стали в состоянии поставки. Ударная вязкость стали ВСтЗсп после комбинированного воздействия (закалка, РКУП, ЭПП) выше, чем просто после прокатки без тока и ЭПП. Но вместе с тем дополнительный отжиг перед ЭПП способствует получению более высокой ударной вязкости, чем без такого отжига.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Грудев А.П. Теория прокатки. М.: Металлургия, 1988. 240 с.
- Теория ковки и штамповки: Учеб. пособие для студентов машиностроительных и металлургических специальностей вузов / Е.П. Унксов, У. Джонсон, В.Л. Колмогоров и др. Под общ. ред. Е.П. Унксова, А.Г. Овчинникова. – М.: Машиностроение, 1992. – 720 с.
- Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. Справочник. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
- Попов Е.А. Основы теории листовой штамповки. М.: Машиностроение, 1968. – 280 с.
- Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория, технология, структура и свойства) / О.А. Троицкий, Ю.В. Баранов, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. В 2-х т. Т. 1. – М. – Ижевск: изд. ин-та компьютерных исследований, 2004. – 590 с.
- Столяров В.В., Угурчиев У.Х., Гуртовая И.Б., Прокошкин С.Д. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 3. С. 40 – 43.
- Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. – Минск: Наука и техника, 1994. – 231 с.

- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
- Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
- Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

УДК 669.295:54-116

 Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: изд. МИСиС, 2002. – 360 с.

 Иванов А.М., Угурчиев У.Х., Столяров В.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 54 – 57.

> © 2013 г. А.М. Иванов, П.П. Петров, А.А. Платонов, Е.С. Лукин, Н.Д. Петрова Поступила 17 декабря 2012 г.

### Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, С.В. Фортуна, А.И. Толмачев, Т.А. Финк

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

# МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИОБИЕМ, ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ<sup>\*</sup>

- Аннотация. Представлены результаты исследования эволюции микроструктуры, фазового состава и механических свойств циркония, легированного ниобием в количестве 1 % (по массе), после интенсивной пластической деформации методом *abc*-прессования. Предлагаемые в работе деформационные режимы *abc*-прессования с различной степенью деформации позволяют формировать в заготовках циркония ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов структуры в диапазоне 0,55 0,28 мкм. Дополнительная прокатка обеспечивает формирование ультрамелкозернистой структуры с характерным размером структурных элементов циркония 0,2 мкм и микротвердостью до 2800 МПа. Между микротвердостью и величиной *d*<sup>-1/2</sup> наблюдается линейная зависимость, свидетельствующая о выполнении соотношения Холла-Петча. Увеличение микротвердости циркония достигается за счет измельчения элементов структуры и формирования мелкодисперсной оксидной фазы.
- Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, *abc*-прессование, многоходовая прокатка, ультрамелкозернистый цирконий, микроструктура, микротвердость.

### STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRA-GRAINED ZIRCONIUM ALLOYED WITH NIOBIUM UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

*Abstract.* The results of comparative investigation of microstructure and mechanical properties are presented for zirconium alloyed with niobium (1 mass. % Nb). Zirconium was obtained by *abc*-pressing method. *ABC*-pressing method allows to produce ultrafine grained structure with the decreasing average size of the zirconium matrix elements in range from 0,55  $\mu$ m to 0,28  $\mu$ m. The rolling provides the formation of ultrafine-grained states with the zirconium structural elements size equal to 0,2  $\mu$ m and the microhardness is equaled to 2800 MPa. Between the microhardness and the value of  $d^{-1/2}$  (*d* is the average size of the structural elements) linear dependence was found. It indicates a Hall-Petch ratio. The increase of microhardness of ultrafine zirconium alloy is attained by reducing of structure elements and formation of ultra-grained oxides.

Keywords: severe plastic deformation, abc-pressing, multiple rolling, ultrafine-grained zirconium, microstructure, microhardness.

Интерес к цирконию и его сплавам насчитывает десятки лет. Сплавы циркония имеют различное применение, в том числе в атомной энергетике [1]. В настоящее время из циркония, легированного ниобием, наряду с титаном и титановыми сплавами изготавливают медицинские имплантаты и инструмент [2]. Цирконий и его сплавы (как титан и титановые сплавы) обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и значительной биоинертностью [3]. Методы интенсивной пластической деформации, такие как равноканальное угловое прессование и его различные модификации, кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка (*abc*-прессование), экструзия т.д. [4], – это специальные деформационные обработки, позволяющие получать заготовки и изделия со значительно более высокими механическими свойствами. Рост прежде всего механических свойств при интенсивной пластической деформации обусловлен формированием в объеме материала наноструктурированного или ультрамелкозернистого состояния. Как правило, наноструктурированного состояния в металлах и сплавах удается достичь за счет комбинированных методов интенсивной пластической деформации, например, таких, как равноканальное угловое прессование, *abc*-прессование и т.п. в сочетании с другими

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 5ФНМ-45), программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013 – 2016 гг. (проект № III.20), программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (соглашение № 8036).

технологическим методами, например, с прокаткой и/или термической обработкой [4 – 7]. При этом характер формирующейся структуры и ее стабильность зависят от применяемого метода или сочетания методов и деформационно-температурных режимов.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный опыт, свидетельствующий об эффективном использовании различных методов интенсивной пластической деформации с целью формирования ультрамелкозернистого (наноструктурированного) состояния по всему объему заготовки для широкого круга металлических материалов с размерами, необходимыми для изготовления изделий различной номенклатуры. Вместе с тем закономерности формирования микроструктуры циркония и его сплавов при различных температурно-деформационных режимах интенсивной пластической деформации остаются недостаточно изученными. В связи с этим актуальными являются задачи, посвященные формированию ультрамелкозернистого (наноструктурированного) состояния циркония и его сплавов с целью повышения прочностных и усталостных свойств и определению области практического применения циркония в медицине и технике.

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры и механических свойств циркония, легированного ниобием, в ультрамелкозернистом состоянии, сформированном в результате интенсивной пластической деформации при различных деформационных режимах.

В качестве материала исследования выбран цирконий, легированный ниобием, следующего состава: 96,54 % Zr, 1,01 % Nb, 0,48 % Si, 0,32 % Mo, 0,1 % W, 0,29 % Fe, 0,88 % Ті (по массе). Для получения ультрамелкозернистого состояния в образцах циркония применяли метод *abc*-прессования [7, 8]. Предварительно перед проведением прессования образцы циркония подвергали отжигу при температуре 580 °С в течение 3 ч в вакууме. Многоцикловое *abc*-прессование заготовок проводили на гидравлическом прессе со скоростью 10-3 с-1 при поэтапном понижении температуры в интервале 500 – 400 °C. Каждый цикл при постоянной заданной температуре включал двух- или трехэтапное прессование со сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на 90°. Величина деформации образца на каждом этапе прессования не превышала 50 %. Количество прессований составило 3, 5 и 9; накопленная логарифмическая деформация е оказалась равной 1,5, 2,6 и 4,6 соответственно. Суммарную (логарифмическую) деформацию рассчитывали как сумму натуральных логарифмов отношений начальной и конечной высоты образца на каждом этапе прессования [6] по зависимости

1

$$\sum_{i=1}^{n} e = \sum_{i=1}^{n} \int_{h_0}^{n} \frac{dh}{h} = \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{h}{h_0},$$
(1)

где  $h_0$  и h – высота заготовок до и после прессования; i – число циклов прессования.

После этапа прессования получали заготовки в виде параллелепипедов размерами 23×23×38 мм.

В ряде экспериментов полученные заготовки циркония деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых и гладких валках при комнатной температуре. Степень деформации при прокатке составила 75 и 90 %. Относительную степень деформации є при прокатке определяли по формуле [8]:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_{\kappa}}{h_0}; \tag{2}$$

здесь  $h_0$  – начальная высота образца до прокатки;  $h_{\kappa}$  – конечная высота образца после прокатки.

После прокатки получали образцы в виде прутков размерами  $6 \times 6 \times 500$  мм и пластин размерами  $2,0 \times 1,5 \times 500$  мм. Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер элементов структуры рассчитывали как средний размер (зерен, субзерен, фрагментов) методом секущей [9]. В качестве механической характеристики была выбрана микротвердость материала. Измерения микротвердости  $H_{\mu}$  проводили на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке на индентор 0,98 Н. Микроструктурные исследования и измерения микротвердости после *аbc*-прессования проводили в поперечном сечении заготовок, а после прокатки – в продольном сечении прутков.

На рис. 1, *а* приведена микроструктура циркония в исходном рекристаллизованном состоянии после отжига в вакууме при 580 °С в течение 3 ч. В исходном состоянии микроструктура и фазовый состав циркония, легированного ниобием, представлены равноосными зернами  $\alpha$ - и  $\beta$ -циркония, а также мелкодисперсными неравноосными выделениями ниобия, расположенными по границам и в теле зерен циркония. В структуре большую (около 65 %) часть объема занимают зерна циркония размерами 2 – 3 мкм. Однако наблюдаются зерна размерами менее 2 мкм (около 10 %) и более 3 мкм (около 25 %). Средний размер зерен циркония в рекристализованном состоянии составляет 2,8 мкм, а средний размер выделений ниобия – 0,4 мкм.

На рис. 1,  $\delta - e$  представлена микроструктура циркония, подвергнутого *abc*-прессованию до деформации 1,5, 2,6 и 4,6, достигнутой после третьего, пятого и девятого этапов прессования соответственно. В связи с измельчением зерен и формированием субзерен и фрагментов средний размер зерен циркония (основная фаза) после деформации оценивали как средний размер элементов структуры (т.е. зерен, фрагментов и субзерен). После первого цикла *abc*-прессования, включающего три этапа прессования (температура прессования 500 °C, накопленная деформация e = 1,5) зерна циркония оказались вытянутыми вдоль направления течения материала при



Рис. 1. Светлопольные электронно-микроскопические изображения и соответствующие микрофракционные картины циркония, легированного ниобием, после интенсивной пластической деформации:

*а* – исходное состояние;  $\delta - e = 1,5$  (500 °C); e - e = 2,6 (500 – 450 °C); e - e = 4,6 (500 – 400 °C);  $\partial - e = 1,5$  (500 – 400 °C); e - e = 1,5 (500 – 400 °C) с прокаткой до 75 %;  $\mathcal{H} - e = 1,5$  (500 – 400 °C) с прокаткой до 90 %

последнем прессовании, что хорошо видно на ПЭМ изображении (рис. 1, б). Внутри деформированных зерен циркония наблюдаются мелкие субзерна, границы между которыми часто слабо различимы. Наличие экстинкционных контуров свидетельствует о высоком уровне внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. Средний размер элементов структуры циркония составил 0,6 мкм, что соответствует (согласно масштабной классификации, предложенной в работе [10]) ультрамелкозернистому состоянию. На светлопольных изображениях отчетливо различимы выделения ниобия (рис. 1, б и рис. 2). Средний размер зерен этой фазы уменьшился по сравнению с исходным состоянием до 0,2 мкм; это может свидетельствовать о частичном растворении выделений ниобия при интенсивной пластической деформации в зернах циркония.

Характер микроструктуры циркония, формирующейся после пятого этапа прессования (температура процесса 500 - 450 °C, e = 2,6), в целом не меняется (рис. 1, *в*). Однако наблюдается уменьшение размера структурных элементов циркония. В основном микроструктура представлена вытянутыми фрагментами –

субзернами. Средний размер элементов структуры α-циркония после пяти прессований составил 0,44 мкм, а ниобия - 0,28 мкм. Увеличение количества этапов прессования до девяти при температуре процесса 500 - 400 °C и накопленной деформации e = 4.6 приводит к дальнейшему измельчению элементов структуры и формированию более однородной микроструктуры (рис. 1, в, г). При этом характерные особенности микроструктуры сохраняются. Средний размер структурных элементов матрицы составил 0,28 мкм, а средний размер частиц ниобия – 0,2 мкм. Анализ фазового состава по результатам расшифровки микродифракционных картин показал, что в структуре циркония после девяти этапов *abc*-прессования кроме основных фаз в виде ниобия, α- и β-циркония выявлено наличие оксида циркония ZrO<sub>2</sub>. Очевидно, что фаза ZrO<sub>2</sub> образуется в результате проведенной многоэтапной термомеханической обработки сплава.

В работе изучали дальнейшую эволюцию структуры и механических свойств (на примере микротвердости) циркониевого сплава, формирующихся после *abc*прессования в процессе дополнительной прокатки,



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение выделений ниобия  $(a, \delta)$  и рентгеновский спектр от одного из зерен выделения (в)

для этого использовали заготовки, полученные после трехкратного *abc*-прессования при понижении температуры в интервале 500 - 400 °C. Суммарная степень деформации *e* составляла 1,5. При этом средний размер элементов микроструктуры оказался равным 0,34 мкм (рис. 1, *d*), что значительно меньше, чем после *abc*прессования при постоянной температуре 500 °C, когда средний размер элементов микроструктуры достигал 0,6 мкм (рис. 1, *б*). Очевидно, что прессование при одинаковом значении накопленной деформации с понижением температуры более эффективно для интенсивного измельчения зерен по сравнению с прессованием при одной и той же температуре.

На рис. 1, е представлена микроструктура в продольном сечении заготовки циркониевого сплава, подвергнутого *abc*-прессованию и дополнительной прокатке до 75 % в ручьевых валках. Микроструктура материала выглядит неоднородной и представлена как равноосными элементами размерами 0,2 - 0,4 мкм, так и вытянутыми в направлении прокатки элементами размерами 0,6 - 1,2 мкм, коэффициент неравноосности приблизительно 2. Средний размер элементов структуры составил 0,30 мкм. Микродифракционная картина имеет вид квазикольцевой. В результате расшифровки микродифракционной картины в материале образца выявлено наличие (кроме основных фаз  $\alpha$ -циркония и ниобия) фазы оксида циркония ZrO<sub>2</sub>.

На рис. 1, ж представлена микроструктура циркониевого сплава после *abc*-прессования и дополнительной прокатки до 90 %. Средний размер структурных элементов циркония составил 0,2 мкм, тогда как средний размер выделений ниобия оказался равным 0,12 мкм. Отметим следующую особенность микродифракционных картин: в кольцевых рефлексах наблюдается перераспределение интенсивности с явно вы-

#### Характеристики циркония, деформированного по различным схемам

dH., Состояние е мкм МΠ́а 1540 Исходное (рекристаллизовованное) 0 2,80 После *аbc*-прессования 1,5 1900 0,60 (3 прессования 500 °С) После abc-прессования 2,6 0,44 2000 (5 прессований 500 - 450 °С) После *аbc*-прессования 4.6 0.28 2150 (9 прессований 500 - 400 °С) После аbс-прессования 1,5 0,34 2000 (3 прессования 500 – 400 °С) После *аbс*-прессования (3 прессования 500 - 400 °С) 0,30 1,5 2600 и прокатки 75 % После *аbc*-прессования 0,20 2800 1,5 (500 - 400 °С) и прокатки 90 %

раженной симметрией, что может свидетельствовать о наличии текстуры. Расшифровка микродифракционной картины выявила рефлексы основных фаз α-циркония и ниобия и вторичного оксида циркония Zr<sub>2</sub>O, как и в случае после прокатки в ручьевых валках до 75 %.

В таблице приведены средние размеры *d* зерен сплава системы Zr – Nb, деформированного по различным схемам. Видно, что наиболее эффективное измельчение структуры наблюдается на первых этапах деформации. С увеличением накопленной деформации интенсивность диспергирования элементов структуры снижается. Микротвердость исходного циркониевого сплава увеличивается после деформации *abc*-прессования с 1540 до 2150 МПа. Дополнительная прокатка до 75 и 90 % деформации дает более существенный прирост уровня микротвердости до 2600 и 2800 МПа соответственно.

Полученные данные о средних размерах элементов структуры и микротвердости позволяют построить корреляционную зависимость между микротвердостью и средним размером элементов структуры циркония, деформированного при *abc*-прессовании (рис. 3). Между микротвердостью и величиной  $d^{-1/2}$  (здесь d – средний размер элементов структуры) наблюдается линейная зависимость, что свидетельствует о выполнении соотношения Холла-Петча.

**Выводы.** Предлагаемые температурно-деформационные режимы свободного *abc*-прессования позволяют формировать в заготовках циркония, легированного ниобием, ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов структуры 0,55 – 0,28 мкм в зависимости от величины накопленной деформации. Изменение числа прессований с трех до девяти увеличивает однородность микроструктуры. Микротвердость циркония с увеличением накопленной деформации при *abc*-прессовании возрастает. Дополнительная деформационная обработка прокаткой позволяет получить более эффективное измельчение зерна и значительное повышение микротвердости. В результате интенсивной пластической деформации, включающей *abc*-прессова-



Рис. 3. Зависимость микротвердости от размера элементов структуры, иллюстрирующая соотношение Холла-Петча

ние и прокатку, в цирконии происходит перераспределение фазового состава с уменьшением среднего размера выделений ниобия и образованием оксида  $ZrO_2$ . Между микротвердостью и величиной  $d^{-1/2}$  наблюдается линейная зависимость, свидетельствующая о выполнении соотношения Холла-Петча.

Авторы признательны профессору М. Эппле и О. Примак (Университет Дуйсбурга–Эссена, Германия) за плодотворное обсуждение результатов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
- 2. Hernigon Ph., Mathieu G., Poignard A. et al. // Eur. J. Orthop Surg Traumatol. 2007. Vol. 17. C. 243 246.
- 3. Иванова М.С., Пирожкова М.А. // Российский стоматологический журнал. 2008. № 3. С. 40 – 44.

УДК 669.131.6:621.74

- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
- Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. – Минск: Навука і тэхнша, 1994. – 232 с.
- Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. // МиТОМ. 2006. № 2. С. 19-26.
- Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu. et al. // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16 P. 535 – 546.
- Патент № 2243835 РФ. Способ получения высокопрочной фольги из титана / Ю.Р. Колобов, Г.П. Грабовецкая, Н.В. Гирсова и др. Заявл. 17.07.2003. Опубл. 10.01.2005.
- **9.** Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 271 с.
- 10. Kozlov E.V., Koneva N.A., Trishkina L.I., Zhdanov A.N. // Russian metallurgy (Metally). 2010. № 4. P. 264 – 267.

© 2013 г. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, С.В. Фортуна, А.И. Толмачев, Т.А. Финк Поступила 17 декабря 2012 г.

# А.П. Зыкова<sup>1, 2</sup>, И.А. Курзина<sup>1, 2</sup>, Д.В. Лычагин<sup>3</sup>, А.А. Никулина<sup>4</sup>, М.Ю. Новомейский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>3</sup> Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета <sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРА-И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУГУНА МАРКИ ИЧХ28Н2\*

- Аннотация. Методами спектрального, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии проведено исследование чугуна марки ИЧХ28Н2 в двух состояниях: без добавления и после введения модифицирующей смеси (смеси ультра- и нанодисперсных порошков оксидов *d*-металлов) с восстановителем криолит (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Определены элементный и фазовый составы, изучена микроструктура металлической матрицы и эвтектики. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> приводит к изменению морфологической структуры, изменению соотношения количества основных фаз, а также снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость.
- *Ключевые слова*: модифицирование, ультрадисперсные порошки, нанодисперсные порошки, микроструктура, фазовый состав, коррозионная стойкость.

# INFLUENCE OF MODIFYING MIXTURE BASED ON ULTRA- AND NANOPOWDER METAL OXIDES ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRADE IRON

*Abstract.* Using methods of spectral, X-ray diffraction and scanning electron microscopy study of ИЧХ28H2 (Russian grade) brand iron in two conditions was conducted: without the addition of modifying mixture, and after the introduction of mixture of ultra- and nanopowder *d*-metal oxides with reductant cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). The element composition, phase composition, microstructure of metal matrix and eutectic are studied. It was established that addition of modifying mixture with reducing agent (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) changes morphological structure, ratio of main phases, decreases rate of corrosion and increases corrosion resistance by 15 %.

Keywords: modification, ultra-dispersed powder, nanodispersed powder, microstructure, phase composition, corrosion stability.

Износостойкий чугун широко применяется во многих отраслях промышленности при добыче и обогащении различных руд, угля, цементного сырья, камня, песка и т.д. Во многих случаях, когда абразивная масса находится в виде водных суспензий и пульп, износ сопровождается коррозионным воздействием, так как в процессе обогащения пульпы насыщаются сульфатами, хлоридами, кислотами, а также реагентами, способст-

<sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гос. Контракта № 11.519.11.6025 от 28.10.2011 г. и гранта РФФИ № 13-02-98034.

вующими обогащению [1]. Поэтому ответственные детали оборудования должны обладать достаточной твердостью, запасом пластичности, а также коррозионной стойкостью. Такие свойства можно обеспечить путем оптимизации характеристик упрочняющей фазы, матрицы и микроструктуры сплава [2]. Добиться оптимальных характеристик литого материала можно путем целенаправленного воздействия на его структуру: это может быть морфологическая и кристаллографическая модификация основных фаз материала и межфазового пространства (границ), дисперсное упрочнение и т.п.

В настоящее время большое внимание уделяется использованию ультрадисперсных порошков химических соединений при получении изделий из черного и цветного литья [3, 4]. При таком модифицировании частицы порошка, благодаря малому размеру, хорошо «усваиваются» расплавом и равномерно распределяются по его объему [3]. Однако подбор модификаторов применительно к конкретному материалу и механизмы влияния модификаторов на изменение структуры и свойств материала требуют дальнейшего изучения. В частности, отсутствуют сведения о влиянии модифицирующих добавок на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов на механизм фазовых превращений и микроструктуру износостойких чугунов [4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов металлов на микроструктуру, фазовый состав и коррозионные свойства износостойкого чугуна марки ИЧХ28Н2.

В работе исследовали чугун указанной марки, отливки которого были получены на ОАО «Металлист» (г. Качканар). В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из ультра- и нанодисперсных порошков оксидов циркония, титана, ниобия, гафния, ванадия, тантала, меди и алюминия; в качестве восстановителя использовали криолит Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (технические условия 1760-001-64101572 – 2011). Порошок модификатора в количестве 0,2 – 0,3 % (по массе) вводили в виде брикетов под струю металла во время разливки. Чугун марки ИЧХ28H2 до введения модифицирующей смеси (МС) содержал 2,86 % C, 26,6 % Cr, 1,68 % Ni, 0,41 % Si, 0,30 % S; после введения МС чугун содержал 2,82 % C, 27,88 % Cr, 1,48 % Ni, 0,23 % Si, 0,032 % S, 0,079 % P, 0,08 % Cu, 0,03 % Mo.

Спектральный анализ чугуна марки ИЧХ28Н2 проводили на оптическом эмиссионном спектрометре ARL-4460. Исследования рентгенофазового анализа (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (ЦКП ТГУ, г. Томск) при напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА, с использованием Си $K_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1,5418$  Å). Для расшифровки использовали базы данных PDF-4.

Микроструктуру шлифов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP (НОЦ «Нанотехнологии» НГТУ, г. Новосибирск) с функцией определения химического состава.

Испытания образцов на коррозионную устойчивость проводили при температуре 28 °C в растворах кислот заданной концентрации: серная (5 %), азотная (5 %) и соляная (25 %). Измерение потери массы проводили после 24 ч выдержки образцов в кислотах.

Методом растровой электронной микроскопии получены данные о влиянии модифицирующей смеси с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. На рис. 1 представлены изображения РЭМ во вторичных электронах одного и того же чугуна, полученного в одинаковых условиях: без МС (образец *1*, рис. 1, *a*, *б*) и после введения МС (образец 2, рис. 1, *в*, *г*). Уже при увеличении 2500 крат видно, что структуры образцов *1* и *2* резко отличаются.

Анализ микроструктуры образцов 1 и 2 проводили с сопоставлением данных рентгенофазового анализа (РФА), при проведении которого установлено, что матрицей образцов 1 и 2 чугуна марки ИЧХ28Н2 являются твердые растворы фазы α-(Ni-Cr-Fe) с ОЦК решеткой и аустенита с растворенным в нем углеродом (фаза ү-(Fe, C)) (рис. 2). Образцы содержат большое количество хрома, который оказывает значительное влияние на формирование структуры, связывая углерод и железо в сложные карбиды. По данным РФА в исследуемых образцах формируется фаза (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис. 1,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , и рис. 2), характеризующаяся тетрагональной структурой. Фаза (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> представляет собой вытянутые включения сложной формы размером приблизительно 20 - 60 мкм (рис. 1, б, г); эти данные также подтверждаются результатами, полученными при проведении картирования и химического анализа. Из рентгенограммы (рис. 2, а) видно, что в образце І наибольшее содержание имеют фазы α-(Ni-Cr-Fe) и (Cr, Fe)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, при этом не обнаружена фаза цементита (Fe<sub>3</sub>C). Это указывает либо на то, что содержание Fe<sub>2</sub>C в образце мало и сравнимо с фоном, либо на то, что цементит (Fe<sub>2</sub>C), присоединяя хром, находится в системе (Fe-Cr-C) и образует карбидную фазу (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. При проведении химического анализа поверхности установлено, что большая часть углерода находится в областях формирования карбидной фазы (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, и лишь незначительная его часть равномерно распределена в аустените, образуя фазу у-(Fe, C) (рис. 2, a).

После введения модифицирующей смеси с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> микроструктура образца 2 изменилась. Карбидная фаза (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> стала мелкодисперсной с размерами включений 5 – 10 мкм (рис. 1, *в*, *г*). Основное влияние МС проявляется на стадии роста зерен при кристаллизации из расплава. Этим объясняется более высокая дисперсность эвтектики (рис. 1, *в*), когда при одной и той же скорости кристаллизации скорость миграции границ в модифицирующем сплаве оказывается ниже за счет их торможения при введении в расплав ниобия. Известно, что ниобий в легированных сталях



Рис. 1. Микроструктура чугуна марки ИЧХ28Н2 без добавления MC ( $a, \delta$ ) и после введения MC с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (b, z)



Рис. 2. Рентгенограмма чугуна марки ИЧХ28Н2 без добавления MC (*a*) и после введения MC с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> ( $\delta$ ):  $\Delta - \alpha$ -(Ni–Cr–Fe);  $\bullet -$  (Fe, C);  $\times -$  (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

позволяет получать наследственно мелкозернистые материалы [2]. Однако изменение формы может быть связано с направлением сечения плоскости наблюдения относительно роста эвтектики в чугуне (рис. 1, a,  $\delta$ ). Введение МС также повлияло на содержание основных фаз в образце 2 (рис. 2, б). Из рентгенограммы видно, что содержание аустенита с растворенным в нем углеродом (фаза ү-(Fe, C)) значительно увеличилось, при этом содержание фазы α-(Ni-Cr-Fe) и фазы (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> уменьшилось. Таким образом, структуру эвтектики составляют две фазы: ү-(Fe, C) и (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис. 1, *в*, *г*). При проведении картирования установлено, что в образце 2 (также, как и в образце 1) большая часть углерода находится в областях формирования карбидной фазы (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Химический анализ области формирования карбидной фазы (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и матричной основы образца 2 (рис. 1, г) представлен ниже:

Область	Сод	Содержание, %, химического элемента					
	С	Fe	Cr	Ni	0	Si	
Спектр 1	12,85	28,48	58,67	_	_	_	
Спектр 2	5,91	71,34	18,57	1,63	1,99	0,56	

Износостойкость и устойчивость к коррозии чугуна марки ИЧХ28Н2 связана с прочностью его металлической основы. По данным работы [5] присутствие остаточного аустенита препятствует выкрошиванию карбидов, усиливая прочность отливки. Данные о влиянии остаточного аустенита противоречивы. По некоторым данным наличие остаточного аустенита улучшает износостойкость, по другим данным присутствие остаточного аустенита мало меняет твердость и износостойкость; некоторые авторы считают, что небольшое увеличение содержания остаточного аустенита приводит к снижению износостойкости и т.д. [1].

Для оценки влияния аустенита на физико-химические характеристики отливок образцы 1 и 2 исследовали на коррозионную устойчивость. Относительная потеря массы образца 1 при выдержке в течение 24 ч при комнатной температуре в 5 %-ом растворе  $H_2SO_4$ , в 5 %-ом растворе HNO<sub>3</sub> и в 25 %-ом растворе HCl составила 12,40, 6,36 и 8,25 % соответственно, а относительная потеря массы образца 2 составила 6,55, 3,31 и 2,59 %. Установлено, что коррозионная стойкость образца 2 в 2 - 4 раза выше по сравнению со стойкостью образца 1. Модифицирующая смесь с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость на 15 %.

**Выводы.** Исследован чугун марки ИЧХ28Н2 в двух состояниях: без добавления модифицирующей смеси и после введения модифицирующей смеси с восстановителем криолит (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Установлено, что в образцах присутствуют три основные фазы:  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe),  $\gamma$ -(Fe, C), (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Образец без использования модифицирующей смеси характеризуется грубодисперсной эвтектикой с наибольшим содержанием фазы  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) и карбидной фазы (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> повлияло на

соотношение количества основных фаз и структуру чугуна. Наблюдается формирование мелкодисперсной эвтектики, с размерами карбидных включений 5 – 10 мкм. Показано, что после введения модифицирующей смеси в образце увеличилось содержание аустенита (фаза  $\gamma$ -(Fe, C)), что способствовало увеличению коррозионной стойкости. Модифицирующая смесь на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов с восстановителем Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость на 15 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Гарбер М.Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. – М.: Машиностроение, 2010. – 280 с.
- Мальцев В.М. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 214 с.
- Семенихин Б.А., Петридис А.В., Куприянова И.Ю. – В кн.: Новые материалы и технологии в машиностроении – 2005». Материалы IV международной научно-технической конф. «Новые материалы и технологии в машиностроении». – Курск: изд. КГТУ, 2005. С. 30 – 35.
- Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Калинина А.П., Коротаева З.А. // Материаловедение. 2000. № 10. С. 45 – 53.
- Лившиц Л.С. Основы легирования наплавленного металла. – М.: Машиностроение, 1969. – 188 с.

© 2013 г. А.П. Зыкова, И.А. Курзина, Д.В. Лычагин, А.А. Никулина, М.Ю. Новомейский Поступила 19 декабря 2012 г.

УДК 669.295:621.771.016

#### У.Х. Угурчиев, В.В. Столяров

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (г. Москва)

# ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА Ті́́́Ni ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ТОКОМ

Аннотация. Изучено влияние импульсного тока на деформационное поведение при одноосном растяжении при комнатной температуре наноструктурного сплава TiNi с памятью формы. Показано, что направление и величина скачков напряжения в исследуемом материале резко отличаются от скачков, наблюдаемых в чистых металлах и сплавах без фазовых превращений при электропластическом эффекте.

Ключевые слова: импульсный ток, наноструктура, деформируемость, растяжение, память формы.

### DEFORMATION BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED TINI ALLOY AT TENSION WITH CURRENT

*Abstract.* Influence of a pulse current on deformation behavior is studied at tension and a room temperature of nanostructured shape memory TiNi alloy. The direction and amplitude of stress jumps in investigated material sharply differ from those, observed in pure metals and alloys without phase transformations.

Keywords: pulse current, nanostructure, deformability, tension, shape memory.

Известно, что в металлах и сплавах (Al, Cu, Ni, Fe, Nb, W, Ti, Zr, нержавеющая сталь) при растяжении и одновременном воздействии одиночными импульсами

тока плотностью примерно 10<sup>3</sup> А/мм<sup>2</sup> и длительностью 10<sup>-4</sup> с наблюдается электропластический эффект (ЭПЭ) [1 – 3]. Этот эффект проявляется в скачкообразных уд-

линениях и соответствующих им сбросам напряжений на кривой растяжения при прохождении по образцу одиночного импульса тока без существенного теплового эффекта и тепловой дилатации образцов. Электропластический эффект существует лишь во время пластической деформации материала, а его величина по отношению к напряжению течения варьируется от нескольких процентов (для поликристаллов) до десятков процентов (для монокристаллов). Предполагается, что в основе ЭПЭ лежит ускорение пластического течения металла потоком электронов проводимости, которые помимо джоулевого эффекта способны оказывать особое специфическое электропластическое действие на металл, находящийся под механическим напряжением выше предела текучести. Для рассматриваемых металлов и сплавов фазовые превращения в интервале исследованных температур 77 – 300 К отсутствуют или наблюдаются при более высоких температурах, поэтому в литературе отсутствуют данные по влиянию фазовых превращений на ЭПЭ.

Однако в ряде материалов, например в сплавах TiNi с памятью формы, обратимые мартенситные превращения наблюдаются при комнатной и более низких температурах, что может влиять на их деформационное поведение как под воздействием тока, так и без тока. В титановых сплавах BT1-0, BT6 и TiNi установлено положительное влияние импульсного тока на деформируемость [4] и формирование наноструктуры при холодной прокатке [5], поэтому важно понять механизм этого влияния при деформационном поведении. Целью настоящей работы является исследование деформационного поведения наноструктурного сплава TiNi с памятью формы при растяжении и одновременном действии импульсного тока.

Объектом исследования являлся наноструктурный сплав Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub> в форме полосы размерами 0,35×8,0×80 мм, полученной методом электропластической прокатки (ЭПП) со степенью истиной деформации 1,81 [5]. Вид наноструктуры со средним размером зерен менее 100 нм показан на рис. 1, *а*.

Полосы исследовали в двух состояниях: исходнодеформированном и после отжига при 450 °С в течение 1 ч. Температуры мартенситных превращений измерены на приборе NETZSCH DSC204 при скорости нагрева (охлаждения) 10 °С/мин (рис. 1, б). Деформационное поведение сплава изучали при растяжении и одновременном наложении импульсного тока на горизонтальной машине ИР-5081 при скорости испытания 0,5 мм/мин на образцах общей длиной 20 мм и размерами рабочей части 0,35×2,5×1,0 мм. От генератора импульсный ток частотой 10<sup>3</sup> Гц, длительностью одиночных импульсов 80 мкс, плотностью около 10<sup>3</sup> А/мм<sup>2</sup> подавали на стадии пластической деформации образца через захваты машины. Время воздействия тока составляло 0,5 с. Ток подавали при напряжениях течения выше напряжения превращения А → М.

На рис. 2 представлены кривые растяжения без тока и с током для ЭПП сплава  ${\rm Ti}_{49,3}{\rm Ni}_{50,7}$  после отжига. На



Рис. 1. Микроструктура (*a*) и термограммы (б) при охлаждении (—) и нагреве (---) при ЭПП сплава Ті<sub>49 3</sub>Ni<sub>50 7</sub> после отжига



Рис. 2. Кривые растяжения без тока (a) и с током ( $\delta$ ) при ЭПП сплава Ті<sub>49 3</sub>Ni<sub>50 7</sub> после отжига

стадии деформации мартенсита после горизонтального плато в случае растяжения с током появляются значительные (до 500 МПа) скачки напряжения, соответствующие кратковременному включению генератора (рис. 2,  $\delta$ ). При растяжении без тока пики отсутствуют (рис. 2, *a*). При ЭПП сплава Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub> без отжига скачки напряжения также наблюдаются, но их величина не превышает 200 МПа (рис. 3, *a*).

В нержавеющей стали импульсный ток также вызывает появление пиков, однако их направление противоположно пикам на диаграмме сплава Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub>. Относительная амплитуда пиков напряжения уменьшается со временем воздействия тока до 10 % и может быть сравнима с величиной ЭПЭ.

Анализ полученных данных показывает, что природа скачков напряжения в наноструктурном сплаве  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  не связана с ЭПЭ, так как их величина и знак не соответствуют наблюдаемым скачкам в работах [1-3]. Вероятной причиной скачков напряжения в сплаве  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  является тепловой эффект от импульсного тока, при котором имеет место прямое фазовое превращение мартенсита в аустенит и связанное с ним сокращение длины образца. Отжиг сплава после ЭПП увеличивает этот эффект.

**Выводы.** Импульсный ток плотностью около  $10^3$  А/мм<sup>2</sup> длительностью менее 1 с при растяжении образца наноструктурного сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  вызывает скачки напряжения, природа которых не связана с ЭПЭ. Предполагается, что сильное повышение напряжения обусловлено обратным превращением М  $\rightarrow$  А, вызванным тепловым эффектом импульсного тока. Отжиг ЭПП сплава снимает внутренние напряжения, облегчает мартенситное превращение и увеличивает амплитуду скачков напряжения почти в два раза.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Троицкий О.А. // Письма в ЖЭТФ. 1969. № 10. С. 18 – 22.



Рис. 3. Кривые растяжения с током сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}(a)$  и нержавеющей стали после ЭПП ( $\delta$ )

- Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. // Scr. Metallurgica. 1978. Vol. 12. № 11. P. 1063 – 1068; 1979. Vol. 13. № 4. P. 277 – 280; 1979. Vol. 13. № 6. P. 473 – 477.
- 3. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. // Materials Science and Engineering. 1980. Vol. 45. № 2. P. 109 116.
- 4. Столяров В.В., Угурчиев У.Х. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2012. № 5. С. 66 – 69.
- Столяров В.В., Угурчиев У.Х., Трубицына И.Б. и др. // ФТВД. 2006. № 4. Вып. 16. С. 48 – 51.

© 2013 г. У. Х. Угурчиев, В. В. Столяров Поступила 5 февраля 2013 г.

# К 75-ЛЕТИЮ БОРИСА МИХАЙЛОВИЧА БОЙЧЕНКО



7 августа 2013 г. исполняется 75 лет заведующему кафедрой металлургии стали Национальной металлургической академии Украины, доктору технических наук, лауреату премии Совета Министров СССР, академику Академии наук высшей школы Украины, члену-корреспонденту Инженерной Академии Украины, лауреату награды им. Ярослава Мудрого профессору Борису Михайловичу Бойченко.

Закончив Днепропетровский металлургический институт по специализации «Металлургия стали», Б.М. Бойченко совершенствовал свою практическую подготовку в качестве сталевара мартеновского цеха крупного металлургического завода, инженера-конструктора Украинского Государственного института по проектированию металлургических заводов, но тяга к науке вернула его на родную кафедру, где он прошел путь от старшего инженера до доктора технических наук, профессора. В 1991 г. он возглавил кафедру. У Б.М. Бойченко были хорошие учителя во главе с академиком НАН Украины, профессором В.И. Баптизманским, и он оправдал их надежды.

Вся профессиональная деятельность Бориса Михайловича посвящена развитию и совершенствованию металлургии стали. Им созданы условия для преподавания металлургам профессиональных дисциплин на высоком научно-техническом уровне. Так, в частности, были написаны заложенные в основу высшего металлургического образования учебники «Сталеплавильное производство» (1996 г.), «Конвертерное производство стали: теория, технология, качество стали, конструкции агрегатов, рециркуляция материалов и экология» (три издания: на русском (2004 г.), украинском (2006 г.) и английском языках (2008 г.), «Теория и практика сталеплавильных технологий» (2012 г.), десятки учебных пособий, две монографии, свыше 600 статей в научно-технических журналах, получено более 100 авторских свидетельств и патентов на изобретения, в том числе 25 в странах с передовой черной металлургией. Организовал и провел 15 Международных научных конференций с главной тематикой «Теория и практика сталеплавильного производства».

Основные научные направления исследований Б.М. Бойченко в последние годы: разработка энерго-, ресурсозберегающих и экологически безопасных технологий производства в массовых объемах и назначениях высокопрочных экономнолегированных хладо- и коррозионностойких сталей; создание технологий получения новых видов сталей и сплавов, имеющих максимально высокие технологические и эксплуатационные свойства применительно к конкретным условиям их службы; создание модели высокостойкой футеровки сталеплавильных агрегатов; обеспечение стабильно низкого содержания водорода в флокеночувствительных стальных изделиях для машиностроения. Возглавляемая им кафедра многократно занимала первые места в рейтинге профилирующих подразделений академии. Он дал путевку в высокую науку 16 кандидатам и докторам наук. За время педагогической деятельности Бориса Михайловича кафедрой подготовлен большой отряд инженеров и магистров - сталеплавильщиков, многие из которых стали руководящими работниками промышленности, бизнеса и науки и с благодарностью вспоминают его большой вклад в их подготовку.

Б.М. Бойченко является инициатором интеграционных связей по педагогической деятельности с Королевской Высшей Технической школой (г. Стокгольм, Швеция), участвует в развитии контактов по научной деятельности с Техническим университетом «Фрайберская горная академия» (Германия), Горно-металлургической академией (г. Краков, Польша), Аньшанским металлургическим институтом (Китай), Северо-Восточным университетом (г. Шеньян, Китай), Сибирским государственным индустриальным университетом и др. Профессор Б.М. Бойченко разработал и экспериментально подтвердил оригинальную теорию ассимиляции твердых материалов жидкими фазами сталеплавильных ванн. С соавторами создал и внедрил в производство в большинстве конвертерных цехов стран СНГ комплекс энергосберегающих технологий со сниженным расходом энергоемкого и дефицитного жидкого чугуна.

Б.М. Бойченко входит в состав редакционных коллегий научно-технических журналов «Теория и практика металлургии», «Металл и литье Украины», «Научные труды ДонНТУ» (серия «Металлургия»), специализированных Советов по защите диссертаций, межведомственного Научно-технического Совета НАН Украины по проблемам внепечной обработки и непрерывной разливки стали, экспертного Совета Министерства образования и науки по вопросам экспертизы диссертационных работ, Президиума Научно-технического общества черной металлургии Украины, председатель Экспертной комиссии академии.

Редакция журнала, коллеги и друзья поздравляют Бориса Михайловича с юбилеем, желают ему надолго сохранить свою энергию и неутомимость, крепкого сибирского здоровья, ведь недаром он родился в Сибири, огромного человеческого счастья.

#### СОДЕРЖАНИЕ

#### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Амдур А.М., Лхамсурен М., Благин Д.В., Павлов В.В. Поведение серы при металлизации железорудных концентратов углем ...... 8

- Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е., Роор А.В. Исследование влияния введения углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 на свойства металла сварных швов стали 09Г2С .... 33

#### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

 

#### Тематическая подборка статей «НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» (продолжение, начало в №№ 4, 6 – 2013 г.)

Панин С.В., Полтаранин М.А., Иванов Ю.Ф., Почивалов Ю.И.,
Овечкин Б.Б., Панин В.Е. Изнашивание стали 110Г13Л с
наноструктурированным ультразвуковой обработкой поверх-
ностным слоем. Сообщение 2. Структурные исследования 46
Иванов Ю.Ф., Денисова Ю.А., Толкачев О.С., Тересов А.Д.,
Петрикова Е.А. Наноструктурирование покрытия ZrO <sub>2</sub> +
+ (6 – 8) % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , сформированного методом EB-PVD 52
Иванов А.М., Петров П.П., Платонов А.А., Лукин Е.С., Петро-
ва Н.Д. Дефектная структура и ударная вязкость низкоугле-
родистой стали, подвергнутой равноканальному угловому
прессованию и электропластической прокатке 56
Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Фортуна С.В., Толмачев А.И.,
Финк Т.А. Микроструктура и механические свойства цирко-
ния, легированного ниобием, после интенсивной пластичес-
кой деформации 60
Зыкова А.П., Курзина И.А., Лычагин Д.В., Никулина А.А., Но-
вомейский М.Ю. Влияние модифицирующей смеси на осно-
ве ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов на
физико-химические характеристики чугуна марки ИЧХ28Н2 64
Угурчиев У.Х., Столяров В.В. Деформационное поведение нано-
структурного сплава TiNi при растяжении с током

К 75-летию Бориса Михайловича Бойченко ...... 70

#### CONTENS

#### METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Lonchakov S.Z., Muravvev V.I., Dolotov B.I., Bahmatov P.V. Influence of intensification of process of hashing of melted metal in welding bathtub on gas-saturation and properties of titanic struc-Amdur A.M., Lkhamsuren M., Blagin D.V., Pavlov V.V. The behaviour of sulfur during metallization of iron-ore concentrates by coal ..... 8 Ri Hosen, Ri E.H., Ermakov M.A., Knyazev G.A., Bao Liaozhou, Ri V.E. Crystallization, structure and properties of gray low-silicon cast iron under the influence of nanosecond electromagnetic pulses on the melt ..... 11 Bazajkina O.L., Bobrov B.Y. Estimation of thermal pressure arising at hot hammer forging of the forge ingot ...... 14 Selyanin I.F., Feoktistov A.V., Bedarev S.A., Nikolayev A.S. Calculation method designed of air consumption estimation in cupola by Nozdrin I.V., Shiryaeva L.S., Rudneva V.V., Galevsky G.V. Features of the formation of boride and chromium carbonitride in the plas-Provodova A.A., Yakushevich N.F., Kozyrev N.A. Determination of thermodynamic activity of the components of liquid phase of  $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$  system in inva-Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Roor A.V. Influence of introduction of carbon-fluorine containing additives in AN-67 flux MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

Shlyakhova G.V., Barannikova S.A., Zuev L.B., Kosinov D.A Plastic	
strain localization in alloyed $\gamma$ -Fe single crystals electrolytically	
saturated with hydrogen	37

#### Topical collection of articles «NANOSTRUCTURED MATERIAL SCIENCE» (continuation, beginning in the journals №№ 4, 6 – 2013)

Panin S.V., Poltaranin M.A., IvanovYu.F., PochvalovYu.I., Ovech-	
kin B.B., Panin V.E. Wearing of 110Mn13 steel with surface	
layer nanostructured by ultrasonic straining. Part 2. Structural in-	
vestigations	46
Ivanov Yu.F., Denisova Yu.A., Tolkachev O.S., Teresov A.D., Pet-	
<b>rikova E.A.</b> Nanostructuring of $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ coating	
formed by EB-PVD	52
Ivanov A.M., Petrov P.P., Platonov A.A., Lukin E.S., Petrova N.D.	
Defect structure and toughness of low-carbon steel subjected to	
equal-channel angular pressing and electroplastic rolling	56
Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Fortuna S.V., Tolmachev A.I.,	
Fink T.A. Microstructure and mechanical properties of ultra-	
grained zirconium alloyed with niobium under severe plastic de-	
formation	. 60
Zykova A.P., Kurzina I.A., Lychagin D.V., Nikulina A.A., Novo-	
mejsky M.Yu. Influence of modifying mixture based on ultra-	
and nanopowder metal oxides on physico-chemical properties of	
grade iron	. 64
Ugurchiev U.Kh., Stolyarov V.V. Deformation behavior of nanostruc-	
tured TiNi alloy at tension with current	. 67
To the 75th anniversary of Boris Mikhailovich Boichenko	70

Подписано в печать 26.04.2013. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бум. Офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 3975.

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